

ENEA

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



MINISTERO DELLA TRANSIZIONE ECOLOGICA



Ricerca di Sistema elettrico

Caratterizzazione magnetica avanzata di nanocompositi ibridi per la separazione di miscele gassose

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



Report RdS/PTR2021/169

CARATTERIZZAZIONE MAGNETICA AVANZATA DI NANOCOMPOSITI IBRIDI PER LA SEPARAZIONE DI MISCELE GASSOSE

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

Dicembre 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 - III 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 3.5 - Caratterizzazione magnetica dei materiali da testare in sistema prototipo

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 Università di Firenze: Prof. Roberta Sessoli



Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 PRODUZIONE DI CALORE PER IPERtermIA MAGNETICA.....	5
2.1 NANOPARTICELLE DI OSSIDI A SPINELLO PER IPERtermIA MAGNETICA.....	5
2.2 INTERAZIONI MAGNETICHE IN MATERIALI NANOSTRUTTURATI E LORO EFFETTO SULLE PROPRIETÀ IPERtermICHE	7
3 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI.....	9
3.1 STRUMENTAZIONE E METODI	9
3.2 STUDIO DELLE INTERAZIONI MAGNETICHE IN MATERIALI NANOSTRUTTURATI.....	10
3.2.1 STUDIO DELLE INTERAZIONI MAGNETICHE TRAMITE MISURE DI RIMANENZA	10
3.2.2 STUDIO DELLE INTERAZIONI MAGNETICHE TRAMITE MISURE DI RILASSAMENTO DELLA MAGNETIZZAZIONE IN FUNZIONE DEL TEMPO ..	12
3.3 SINTESI E CARATTERIZZAZIONE DEL NUCLEO MAGNETICO	13
3.4 NANOCOMPOSITO IBRIDO MOF- NANOPARTICELLE MAGNETICHE.....	18
3.5 APPROCCI SINTETICI SCALABILI PER LA PRODUZIONE DI NANOPARTICELLE MAGNETICHE	22
4 CONCLUSIONI.....	25
5 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	27
6 ABBREVIAZIONI ED ACROINIMI.....	30
7 PROFILO SCIENTIFICO DEL GRUPPO DI LAVORO DCUF	31

Sommario

L'attività di ricerca svolta dal Dipartimento di Chimica dell'Università di Firenze (DCUF) nel terzo anno del progetto è stata principalmente rivolta alla caratterizzazione magnetica e di conversione energetica dei nanocompositi a base di nanoparticelle di magnetite inglobate nel Metal Organic Framework (MOF) realizzati all'interno del progetto. La ricerca svolta da DCUF si è focalizzata sulla sintesi e la caratterizzazione chimico-fisica di due diversi campioni di nanoparticelle (NP) di magnetite che sono stati successivamente funzionalizzati con acido trimesico e forniti ai partner partecipanti al progetto per lo sviluppo dei nanocompositi di interesse a base di Cu^{2+} . L'attività di ricerca è proseguita con lo studio delle proprietà magnetiche dei campioni, con particolare attenzione all'effetto delle interazioni magnetiche interparticella sull'efficienza ipertermica dei materiali. In particolare, attraverso misure di rimanenza (IRM/ DCD) e di rilassamento è stato possibile mostrare come un aumento delle interazioni interparticellare produce un incremento dell'efficienza ipertermica del campione. In seguito, l'attività si è incentrata sullo studio delle proprietà magnetiche ed ipertermiche dei nanocompositi NPM/MOF realizzati con i materiali magnetici nanostrutturati forniti da DCUF. Lo studio calorimetrico ha mostrato una maggiore efficienza ipertermica di MFC UNISAM (6.3 W/gMOF) rispetto a MFC UNIFI (5.2 W/gMOF). Anche in questo caso l'aumento delle prestazioni ipertermiche è stato collegato, attraverso un accurato studio delle proprietà magnetiche, all'aumento delle interazioni interparticellari. Questi risultati sono inoltre confermati dai cicli minori registrati nell'intervallo di campo ± 200 Oe e a temperature crescenti nell'intervallo 300-380 K. Infine DCUF si è occupato della messa a punto di un processo sintetico facilmente scalabile alla produzione industriale, a basso costo e a basso impatto ambientale. A tal fine sono state investigate due tecniche di sintesi, la co-precipitazione in soluzione acquosa e un metodo sol-gel di autocombustione. I risultati preliminari (decine di grammi di prodotto con elevato grado di cristallinità e buone proprietà magnetiche) hanno dimostrato che entrambe queste tecniche sono promettenti per l'ottenimento di NPM di ferrite, anche con stechiometria complessa, con proprietà chimico-fisiche ottimizzate per l'applicazione desiderata.

1 Introduzione

In linea con quanto svolto nella annualità precedente, l'attività di ricerca svolta dal Dipartimento di Chimica dell'Università di Firenze (DCUF) nel terzo anno del progetto è stata principalmente rivolta alla caratterizzazione magnetica e di conversione energetica dei nanocompositi a base di nanoparticelle (NP) di magnetite inglobate nel Metal Organic Framework (MOF) realizzati dagli altri partner partecipanti al progetto, con l'obiettivo di massimizzare la capacità della matrice metallo-organica di assorbire CO₂ e rilasciarla in seguito a un aumento di temperatura del materiale indotto dall'applicazione di un campo magnetico alternato a radiofrequenza (ipertermia magnetica). Infatti, le nanoparticelle magnetiche (NPM) 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. Pertanto, l'efficienza del nanocomposito NP/MOF di convertire l'energia assorbita dal campo magnetico alternato in calore dipende esclusivamente dalle caratteristiche magnetiche delle nanoparticelle di ossido di ferro, le quali sono a loro volta controllate da dimensioni, forma e cristallinità dei grani e soprattutto dalle mutue interazioni, dipolari o di scambio. Quindi, per massimizzare l'efficienza di rilascio di calore del composito è necessario da un lato disporre di una tecnica di sintesi capace di fornire un nanomateriale magnetico con proprietà fisiche e morfo-strutturali riproducibili e analoghe a quelle individuate come ottimali, dall'altro verificare che durante il processo di inglobamento queste caratteristiche siano preservate, se non addirittura amplificate tramite la corretta scelta dell'assemblaggio delle nanoparticelle.

In quest'ottica, l'attività del DCUF si è dapprima incentrata sulla sintesi del materiale magnetico da inglobare nel MOF, avente proprietà confrontabili con quelle scelte nel corso della seconda annualità del progetto (campione Fe₃O₄-UNIFI). In seguito, l'attenzione si è rivolta alla caratterizzazione delle proprietà magnetiche e di conversione energetica dei nanocompositi, misurandone i valori di magnetizzazione di saturazione (M_s), magnetizzazione rimanente (M_r) e campo coercitivo (H_c) sia a temperatura ambiente sia alla temperatura di esercizio, mediante applicazione di un campo magnetico statico (DC), valutando la dinamica di rilassamento della magnetizzazione e studiando in dettaglio il ruolo delle interazioni magnetiche inter-particella attraverso misure di magnetizzazione rimanente (protocolli DCD e IRM) e di rilassamento della magnetizzazione in funzione del tempo. Queste proprietà sono state quindi correlate con le caratteristiche del nanocomposito e con la sua capacità di rilascio di calore, misurata sotto l'azione di un campo magnetico alternato di frequenza di 183 kHz.

Infine, nell'ottica di una possibile applicazione estesa del materiale parte dell'attività del DCUF è stata focalizzata sullo sviluppo di tecniche di sintesi della componente magnetica economicamente sostenibili, a basso impatto ambientale e scalabili alla produzione industriale, ma capaci allo stesso tempo di preservarne le caratteristiche ottimali individuate nel corso del progetto. A tal fine sono stati investigati processi di sintesi sulla co-precipitazione mediante aggiunta di basi in fase acquosa e sul sol-gel di autocombustione. Tutte le attività di ricerca del DCUF sono state svolte in stretta sinergia con le altre unità di ricerca al fine di ottimizzare la rigenerazione del nanocomposito e l'efficienza energetica del processo.

2 Produzione di calore per ipertermia magnetica

2.1 Nanoparticelle di ossidi a spinello per ipertermia magnetica

Nella materia condensata, i momenti magnetici atomici possono interagire tra loro (magnetismo cooperativo) portando ad un comportamento diverso da quello che si osserverebbe se tutti i momenti magnetici fossero reciprocamente isolati (magnetismo non cooperativo). Nel magnetismo cooperativo, le interazioni tra momenti magnetici adiacenti determinano l'ordine magnetico nel materiale. Si possono distinguere due classi di interazioni: interazione di scambio diretto e interazione di scambio indiretto. Lo scambio diretto è dovuto alla sovrapposizione delle funzioni d'onda degli atomi magnetici più vicini, mentre lo scambio indiretto si verifica quando i momenti magnetici atomici sono accoppiati su distanze

relativamente grandi; può anche essere mediato da uno ione non magnetico che si trova tra gli ioni magnetici (es. atomi di ossigeno negli ossidi) e in questo caso si chiama super scambio. Quindi, le proprietà magnetiche nella materia condensata possono essere comprese e controllate attraverso l'accoppiamento magnetico che è strettamente correlato alla composizione chimica e alla struttura cristallina del materiale. La minimizzazione dell'energia fornisce una base per prevedere la direzione degli eventi nell'universo. Ecco perché un ferromagnete, per minimizzare la sua energia magnetostatica, si organizza in piccole regioni, di dimensione e forma diverse, dette domini (cioè regioni uniformemente magnetizzate con momento magnetico atomico orientato nella stessa direzione). I domini magnetici hanno direzioni casuali in modo che la somma dei momenti complessivi del dominio sia essenzialmente zero. Due domini adiacenti sono separati da una regione di transizione, chiamata parete di dominio, in cui la direzione dei momenti ruota gradualmente, da un dominio all'altro[1,2]. 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. Appare chiaro, quindi, che la riduzione in dimensione dei costituenti un materiale induce forti variazioni nella proprietà magnetiche del materiale stesso[3]. Ad esempio il valore del campo coercitivo, H_c , cresce al diminuire delle dimensioni sino a raggiungere un valore massimo dovuto a fenomeni di inversione di magnetizzazione per rotazione coerente degli spin. Quindi, il campo coercitivo diventa nullo quando il diametro diventa inferiore ad un valore specifico, a causa di fenomeni di rilassamento magnetico (superparamagnetismo). 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. 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).

Questo progetto prevede l'uso di nanoparticelle magnetiche (NPM) a singolo dominio per le quali il meccanismo di rilassamento è predominante. Nel caso di nanoparticelle non libere di ruotare il rilassamento è descritto dal tempo di rilassamento di Néel, τ_N , mentre nel caso di particelle non supportate, cioè libere di muoversi, è necessario considerare anche 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 (i.e., 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. La descrizione dettagliata del meccanismo di rilassamento è riportata nel report della seconda annualità [4] 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. È importante sottolineare che la SAR aumenta linearmente con la frequenza del campo.

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. Per soddisfare questi requisiti, 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 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). 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 [3,5]. L'ordine magnetico di questa classe di

composti è governato dalle interazioni di superscambio esistenti tra cationi metallici che sono responsabili della formazione di due sottoreticoli ferromagnetici, accoppiati fra loro antiferromagneticamente. 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 [6,7].

2.2 Interazioni magnetiche in materiali nanostrutturati e loro effetto sulle proprietà ipertermiche

Il comportamento magnetico di un insieme di superspin è fortemente influenzato da diversi tipi di interazioni magnetiche inter-particella esistenti tra di loro. La loro fisica è governata da leggi simili a quelle che regolano le interazioni di spin in un campione massivo, ma su una scala diversa. Il momento magnetico del singolo spin è sostituito dal momento gigante del superspin e a seconda della distanza tra le particelle (d_i), entrano in gioco diversi meccanismi di interazione. Qui verrà data una breve descrizione qualitativa di alcuni tipi di interazioni magnetiche, con particolare attenzione alle interazioni più importanti su scala nanometrica. Una trattazione completa delle interazioni magnetiche nei sistemi bulk e nanostrutturati può essere trovata altrove[1,8,9]. Se le particelle sono in stretto contatto, le interazioni di scambio tra gli atomi superficiali delle particelle vicine (scambio diretto) possono essere significative. Le interazioni di scambio inter-particella, che possono essere descritte utilizzando l'Hamiltoniano di spin di Heisenberg, sono responsabili dell'ordine magnetico a lungo raggio[1]. Per un sistema di superspin accoppiati da interazione di scambio è previsto un comportamento di tipo superferromagnetico. Per evitare fenomeni di aggregazione e per controllare le proprietà morfo-strutturali, le nanoparticelle sono spesso disperse in una matrice ospite. Se sia la matrice che le particelle sono metalliche, le interazioni RKKY (Ruderman–Kittel–Kasuya–Yosida)[10–12] tra le nanoparticelle sono mediate dalla polarizzazione di spin dell'elettrone di conduzione nella matrice ospite e dipendono da $1/d^3$. Se la matrice ospite è isolante, possono verificarsi interazioni di super scambio tramite atomi o ioni intermedi (es. ossigeno) a seconda della struttura e della natura della matrice e del legame all'interfaccia particella-matrice[1].

Nei sistemi reali di nanoparticelle, anche le interazioni dipolari sono molto importanti poiché ne influenzano il comportamento magnetico [13–15]. L'energia di interazione dipolare (E_d) tra due dipoli magnetici μ_i and μ_j è data da:

$$E_d = \frac{\mu_0}{4\pi} \left[\frac{(\vec{\mu}_i \cdot \vec{\mu}_j)}{r_{ij}^3} - \frac{3(\vec{\mu}_i \cdot \vec{r}_{ij})(\vec{\mu}_j \cdot \vec{r}_{ij})}{r_{ij}^5} \right] \quad (1)$$

dove r_{ij} è il vettore che collega i centri dei due dipoli e μ_0 è la permeabilità del vuoto. In un insieme di nanoparticelle con distribuzione casuale di asse facile con momento magnetico medio $\langle \mu_n \rangle$ e distanza media $\langle d_i \rangle$, l' E_d della particella è dell'ordine di

$$\langle E_d \rangle \cong \frac{\mu_0 \langle \mu^2 \rangle}{4\pi d^3} \quad (2)$$

L'ordine di grandezza dell' E_d per due atomi magnetici, con momenti magnetici di pochi μ_B , in un reticolo cristallino, separati da una distanza compresa tra 0,1 – 1 nm, sarà di circa 10^{-23} J ($\cong 1$ K). Appare chiaro che l'interazione dipolare sia troppo debole per giustificare l'ordinamento *FM* o *AFM* nella maggior parte dei materiali magnetici, poiché questi hanno una temperatura di ordinamento molto più elevata. D'altra parte, in un insieme di superspin in cui ogni nanoparticella ha un momento $\approx 10^3 - 10^5 \mu_B$ e la distanza inter-particella è maggiore di 1 nm, E_d è dell'ordine di centinaia di Kelvin, giocando così un ruolo chiave nell'ordinamento magnetico di materiali a base di nanoparticelle.

I modelli teorici basati sulla cosiddetta risposta lineare della magnetizzazione in funzione del campo magnetico descrivono in modo semplice la dipendenza della potenza assorbita da nanoparticelle superparamagnetiche dalle loro proprietà intrinseche (dimensioni, momento magnetico ed anisotropia) ed estrinseche (temperatura, viscosità del mezzo disperdente), considerando le fluttuazioni del momento magnetico all'interno del reticolo cristallino (rilassamento di Néel) e il moto browniano delle NPM stesse

(rilassamento di Brown).[16] Se questa descrizione è abbastanza soddisfacente per NPM a singolo dominio non interagenti o debolmente interagenti, soprattutto nel range di dimensioni 5 -18 nm[17,18], diventa inefficace quando le interazioni interparticelle (tipicamente interazioni dipolari) si fanno più forti e dinamiche complesse danno luogo alla formazione di aggregati il cui comportamento non è più riconducibile alle proprietà individuali delle NPM che li compongono. Sebbene sia stato evidenziato che l'interazione interparticelle e l'eventuale formazione di aggregati può modificare profondamente il comportamento magnetico ed ipertermico, l'influenza di un ordine magnetico interno all'insieme di NPM non è ancora stata compresa a fondo. In particolare, a causa delle contrastanti evidenze sperimentali e/o teoriche[19–23] non è ancora stato chiarito se e in quali condizioni specifiche gli effetti di questo tipo di interazione amplificano o inibiscono la capacità ipertermica del materiale. In primo luogo, le interazioni dipolari possono avere un effetto sui processi dinamici. Quando l'energia di interazione del dipolo diventa maggiore di quella termica, le interazioni dipolari possono dar luogo ad un allineamento dei momenti magnetici delle singole NPM. L'organizzazione successiva e il comportamento magnetico collettivo possono variare a seconda che i singoli nuclei possano muoversi liberamente o meno. In alcuni casi, come per i magnetosomi nei batteri, si osserva la tendenza a formare catene lineari di NPM con i momenti magnetici orientati lungo la direzione della catena; in altri si osservano cluster isotropi più o meno compatti. In generale, l'allineamento magnetico dei momenti all'interno della struttura tende a generare prestazioni ipertermiche migliori rispetto al caso random, a cui viene spesso associata una perdita di magnetizzazione per unità di volume. Recentemente, l'attenzione si è concentrata su agglomerati di NPM (i.e., multi-core), dove le interazioni dipolari nella prima fase della loro formazione unite all'interazione di scambio tra gli spin di interfaccia una volta formatosi l'aggregato inducono effetti magnetici cooperativi che amplificano notevolmente le proprietà ipertermiche[24,25]. Di particolare interesse in quest'ambito risulta il lavoro di Lartigue *et al.* [25], dove si dimostra che NPM di ossido di ferro possono creare cluster multi-core in cui entrambi ordine magnetico e cristallografico si propagano attraverso l'interfaccia per interazione di scambio, portando a una maggiore suscettibilità e magnetizzazione per unità di massa e alla diminuzione dei difetti superficiali e dell'anisotropia. Interazioni dipolari più deboli o NPM immobilizzate in una matrice, possono dare luogo a comportamenti magnetici assimilabili a quelli di uno "spin glass"[26,27], inducendo frustrazione nella mobilità dei singoli momenti e sopprimendo parzialmente il rilassamento superparamagnetico [27]. Simulazioni numeriche indicano che, in questo caso, la magnetizzazione totale dell'agglomerato viene diminuita [28] e tale comportamento è stato sperimentalmente osservato in NPM incorporate in rivestimenti di destrano o di amido[29].

In un recente modello teorico[30], l'interazione dipolare è stata rappresentata mediante un potenziamento della barriera energetica delle NPM viste come sistemi classici a doppio pozzo. La relativa semplicità del metodo consente di spiegare i risultati in termini delle proprietà magnetiche delle MNP e dalla loro interdistanza, considerando il caso di distribuzione uniforme. Il calore rilasciato nel mezzo dispersivo (soluzione, matrice) da un insieme di NPM con assi semplici orientati casualmente risulta essere fortemente dipendente dalla distanza media interparticellare, cioè dalla frazione di volume di particelle f_v . In particolare, si mostra che la potenza effettiva è una funzione decisamente non monotona di f_v , che presenta uno spiccato massimo la cui posizione dipende delle dimensioni delle particelle. Tale massimo si verifica quando il tempo di rilassamento tipico di superamento della barriera energetica, la cui altezza è linearmente dipendente da f_v , diventa confrontabile con l'inverso della frequenza del campo applicato. Dalla frazione di volume dipende anche l'insorgenza di un possibile effetto inibitore sul processo di riscaldamento. Si dimostra infatti che un'interazione dipolare forte (corrispondente a una breve distanza interparticellare e un f_v elevato) dà luogo ad un'isteresi più stretta e minore efficienza di riscaldamento rispetto al caso non interagente. Dall'analisi dell'apertura dei cicli di isteresi in funzione dei parametri del campo, è stato inoltre previsto un *cut-off* della distanza alla quale l'effetto dell'interazione interparticellare risulta trascurabile, il cui valore è funzione della frequenza stessa. Un effetto importante è infine da attribuirsi alla distribuzione delle dimensioni delle NPM, in quanto NPM interagenti con un'appropriata distribuzione di dimensioni possono riscaldare un campione in modo più efficiente rispetto alla stessa frazione di particelle monodisperse. In quest'ultimo caso, infatti, si prevede che l'eventuale effetto cooperativo si verifichi solo quando la distanza tra nanoparticelle raggiunge un valore critico (effetto soglia), rendendo inefficace o più lento il processo di riscaldamento.

3 Descrizione delle attività svolte e risultati

I risultati sperimentali conseguiti nella seconda annualità del progetto hanno dimostrato come nanoparticelle ottaedriche di magnetite di dimensioni medie di 25-30 nm, sintetizzate presso il DCUF mediante decomposizione termica di precursori metallo-organici in solventi altobollenti ed in presenza di tensioattivi, ed opportunamente funzionalizzate con acido trimesico (TMA), siano degli ottimi mediatori di calore. Inoltre, anche i compositi realizzati presso ENEA mediante l'incorporazione di queste NP magnetiche in matrici a base di *Metal Organic Framework* (MOF) hanno mostrato un'elevata efficienza ipertermica in seguito all'applicazione di campi magnetici alternati di intensità e frequenze adeguate agli scopi del progetto. Infatti, nel "set-up" di misura ENEA sono stati raggiunti e superati i 100 °C. Sulla base di questi risultati e seguendo le linee progettuali stabilite, la ricerca svolta da DCUF è proseguita con la sintesi e la caratterizzazione chimico-fisica di due diversi campioni di NP di magnetite (MA-57 e MA-73) che sono stati successivamente funzionalizzati con acido trimesico (MA-57 TMA e MA-73 TMA) e forniti ai partner (ENEA e Uniroma1) per lo sviluppo dei compositi di interesse a base di Cu²⁺. L'attività di ricerca si è quindi concentrata sullo studio delle proprietà magnetiche dei nanocompositi, con particolare attenzione all'effetto delle interazioni tra particelle sull'efficienza ipertermica.

3.1 Strumentazione e metodi

La dimensione media delle nanoparticelle magnetiche, la loro distribuzione dimensionale e la morfologia sono state valutate mediante microscopia elettronica a trasmissione (TEM) utilizzando un microscopio PHILIPS CM12 equipaggiato con un filamento al tungsteno ed operante a 100 kV. I campioni sono stati preparati depositando una goccia di una sospensione diluita di NP su un apposito retino di rame rivestito di carbonio amorfo (200 mesh) e le immagini registrate sono state analizzate con il software ImageJ. Le misure di diffrazione di raggi X su polvere (XRD) sono state effettuate utilizzando un diffrattometro Bruker D8 Advance equipaggiato con la sorgente di raggi X Cu K α ($\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$) ed operante a 40 kV e 40 mA in geometria $\theta-\theta$. Il parametro reticolare, a , ed il diametro medio dei cristalliti, d_{XRD} , sono stati valutati utilizzando il software TOPAS[®] (Bruker) considerando un gruppo spaziale cubico Fd-3m. La percentuale di tensioattivo legata alla superficie delle NP è stata determinata mediante analisi CHN eseguita da un analizzatore elementare Thermofinnigan CHN-S Flash E1112. La composizione metallica dei compositi è stata determinata mediante uno spettrofotometro di emissione atomica con plasma induttivamente accoppiato con configurazione assiale Varian 720-ES. La caratterizzazione magnetica è stata effettuata utilizzando un magnetometro SQUID (Quantum Design MPMS) operante nell'intervallo di temperatura 1,8 K – 400 K con un campo applicato fino a 5T. Le misure magnetiche sono state effettuate su campioni di polvere pressata con teflon in modo da impedire l'orientazione preferenziale dei nanocristalli sotto l'azione del campo magnetico. Le misure calorimetriche di SAR (*Specific Absorption Rate*) sono state eseguite utilizzando un generatore di campo magnetico alternato CELES[®] MP3 da 100 kW. Le misure sono state effettuate applicando un campo magnetico alternato di ampiezza $H_0 = 17 \text{ kA/m}$ e di frequenza $f = 183 \text{ kHz}$ su una dispersione del nanocomposito NPM/MOF in 100 μL di toluene al fine di garantire un adeguato contatto termico con la sonda di temperatura a fibra ottica (OPTOCON-FOTEMP). Le *vials* contenenti le sospensioni sono state circondate da polistirolo e alloggiate in un Dewar termostattizzato, in modo da isolare termicamente il campione dall'ambiente circostante. I valori SAR sono stati determinati utilizzando l'equazione,

$$SAR = \frac{\sum_i m_i c_{pi} \Delta T}{m_{NPM} \Delta t} \quad (3)$$

dove ΔT è l'aumento di temperatura nell'intervallo di tempo Δt , m_{NP} è la massa delle NP, m_i è la massa della specie i e C_{pi} il suo calore specifico. La somma è estesa a tutte le i specie coinvolte nello scambio termico. Poiché le misure sono effettuate in condizioni non adiabatiche, i valori $\Delta T / \Delta t$ sono stati estrapolati per $t \rightarrow 0$ considerando la pendenza iniziale delle curve cinetiche.

3.2 Studio delle Interazioni magnetiche in materiali nanostrutturati

Lo studio della natura e della forza delle interazioni interparticellari è un punto chiave nella comprensione della fisica dei materiali magnetici nanostrutturati e a questo scopo sono stati proposti diversi approcci sperimentali. Questo paragrafo si concentrerà su due approcci sperimentali basati sulla misura della magnetizzazione rimanente e della dipendenza temporale della magnetizzazione che, in prima approssimazione, permettono di dare un'indicazione sulla natura delle interazioni interparticellari e forniscono informazioni semi-quantitative sulla loro forza.

3.2.1 Studio delle Interazioni magnetiche tramite misure di rimanenza

Gli effetti di interazione in insiemi di nano-oggetti possono essere stimati da misure della dipendenza della magnetizzazione residua dal campo applicato. La tecnica si basa sul confronto tra la curva isoterma di magnetizzazione residua, IRM , e la curva di rimanenza di demagnetizzazione DC, DCD . La curva IRM si ottiene partendo da uno stato totalmente demagnetizzato applicando un campo magnetico positivo, che viene poi rimosso, e misurando quindi la rimanenza $M_r^{IRM}(H)$ a campo zero; il processo viene ripetuto aumentando il campo H fino a quando il campione non raggiunge la saturazione e la rimanenza assume il valore di saturazione $M_r^{IRM}(\infty)$ (figura 1a). Un esperimento DCD è sostanzialmente simile a quello IRM . I campioni vengono saturati, quindi viene applicato un piccolo campo esterno nella direzione opposta alla magnetizzazione che, dopo poco tempo, viene spento e viene misurata la magnetizzazione rimanente, $M_r^{DCD}(H)$. Questo ciclo viene ripetuto aumentando il campo fino a raggiungere la saturazione nella direzione opposta (figura 1b). La curva di rimanenza differenziata consiste nella derivata di M_r rispetto ad H e quindi è definita come suscettibilità della magnetizzazione irreversibile ($\chi_{irr}=dm_r/dH$). Questa quantità può essere considerata come una misura della distribuzione della barriera energetica. In un sistema di nanoparticelle la distribuzione della barriera energetica è associata ad una distribuzione della coercitività delle particelle ed è generalmente chiamata distribuzione del campo di *switching*[31]. Nelle curve di rimanenza IRM e DCD è possibile definire un campo coercitivo rimanente, equivalente al campo cui la M_{DCD} è uguale a zero (H_{cr}^{DCD}) e al campo dove la IRM (H_{cr}^{IRM}) raggiunge la metà del suo valore massimo[31]. Queste quantità sono spesso assunte come il massimo della corrispondente distribuzione del campo di *switching* [32]. Per un insieme ideale di particelle a dominio singolo, non interagenti, con anisotropia uniassiale, e la cui inversione avviene per rotazione coerente, $M_r^{IRM}(H)$ e $M_r^{DCD}(H)$ rappresentano le stesse barriere energetiche, come chiaramente espresso dalla cosiddetta relazione di Wohlfarth[33]

$$m_r^{DCD}(H) = 1 - 2m_r^{IRM}(H) \quad (4)$$

dove $m_r^{DCD}(H)$ e $m_r^{IRM}(H)$ denotano rispettivamente i termini ridotti $M_r^{DCD}(H)/M_r^{DCD}(\infty)$ e $M_r^{IRM}(H)/M_r^{IRM}(\infty)$. Dall'equazione (4), deriva che le due suscettibilità irreversibili sono correlate come

$$\left| \frac{dm_r^{DCD}}{dH} \right| = 2 \frac{dm_r^{IRM}}{dH} \quad (5)$$

e quindi hanno un massimo allo stesso campo di inversione. Qualsiasi deviazione da tale comportamento può essere imputata all'effetto di interazioni quantificabili nei termini del cosiddetto campo di interazione[32]:

$$H_{int} = \frac{H_{cr}^{DCD} - H_{cr}^{IRM}}{2} \quad (6)$$

Dove H_{cr}^{DCD} e H_{cr}^{IRM} sono stati precedentemente definiti.

Kelly[34] ha riscritto la relazione di Wohlfarth per mostrare più chiaramente la deviazione di un sistema reale dal caso non-interagente:

$$\Delta m(H) = m_r^{DCD} - [1 - 2m_r^{IRM}] \quad (7)$$

essendo il parametro Δm uguale a zero in assenza di interazioni. I valori positivi di δm sono dovuti alle interazioni che promuovono lo stato magnetizzato (interazioni di scambio e positive), mentre i valori negativi di δm sono dovuti alle interazioni demagnetizzanti (es. interazioni dipolo-dipolo). Un metodo alternativo per evidenziare la natura delle interazioni consiste nel tracciare $m_r^{DCD}(H)$ in funzione di $m_r^{IRM}(H)$ (*diagramma di Henkel*)[35]. Una curvatura negativa indica interazioni demagnetizzanti mentre una curvatura positiva può essere attribuita a interazioni che promuovono lo stato magnetizzato.

È importante sottolineare che mediante l'analisi del diagramma Δm /Henkel è possibile determinare solo quali tipi di interazioni sono predominanti e influenzano il comportamento magnetico del sistema. Infatti nel caso in cui le interazioni magnetizzanti e demagnetizzanti sono presenti contemporaneamente e hanno intensità simile, contribuiscono in modo opposto alla forma della curva, determinando così un equilibrio tra i due termini.

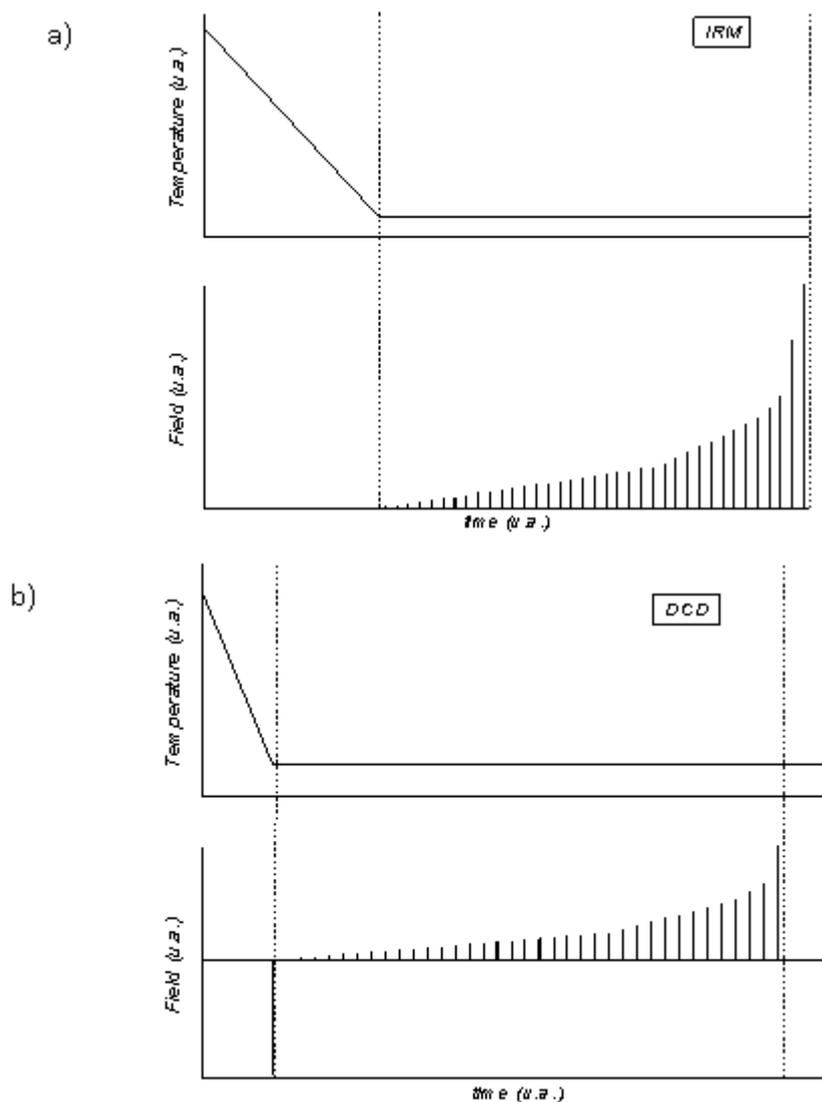


Figura 1. Schema dei protocolli IRM (a) e DCD (b). [Riprodotti con il permesso di G. Muscas, Supermagnetismo in Ossidi Ferritici Nanostrutturati, Tesi Magistrale in Scienza dei Materiali all' Università di Cagliari]

3.2.2 Studio delle Interazioni magnetiche tramite misure di rilassamento della magnetizzazione in funzione del tempo

Per avere una visione più approfondita della natura delle interazioni inter-particella, la determinazione del cosiddetto “volume di attivazione” (V_{act}) rappresenta uno studio complementare all'analisi IRM/DCD perché permette di discriminare tra interazioni dipolari e di scambio. Il volume di attivazione è definito come il volume di un materiale coinvolto nel processo di superamento della barriera energetica; in altre parole, è l'unità più piccola che inverte la sua magnetizzazione durante un processo di inversione. V_{act} può essere calcolato misurando la dipendenza della magnetizzazione dal tempo.

Il rilassamento temporale della magnetizzazione è un fenomeno ben noto osservato in molti sistemi e deriva dal decadimento attivato termicamente di stati metastabili al di sopra delle barriere energetiche. Per un insieme di particelle, caratterizzato da una distribuzione di barriere energetiche (o energie di attivazione), il decadimento di $M(t)$ è spesso descritto in forma logaritmica,

$$M(t) = const. \pm S \ln\left(\frac{t}{t_0}\right) \quad (8)$$

dove S è il coefficiente dipendente dal tempo (o coefficiente di viscosità) e il segno più o meno descrive se M aumenti o diminuisca nel tempo. In generale, la viscosità di un sistema reale di particelle dipende da una serie di parametri, come il meccanismo di inversione, le interazioni inter-particella, il volume delle particelle, il campo di anisotropia e le distribuzioni degli assi facili di magnetizzazione[36,37]. Inoltre, è una funzione del campo applicato H e della temperatura T . A temperatura costante, S aumenta con H fino a un massimo in corrispondenza del campo coercitivo, seguito da una diminuzione monotona all'aumentare di H .

In un insieme di nanoparticelle la dipendenza della viscosità magnetica dal campo viene registrata a bassa temperatura, al fine di evitare il rilassamento superparamagnetico e consentire di ottenere informazioni interessanti sul processo di inversione della magnetizzazione delle nanoparticelle. In un tipico esperimento il campione viene saturato in un campo negativo; poi viene applicato un campo inverso e viene misurata la dipendenza della magnetizzazione dal tempo. Questo esperimento viene ripetuto per diversi campi inversi, attorno al valore della coercitività, al fine di determinare il valore massimo di viscosità (S_{max}).

S_{max} è correlato al campo di fluttuazione H_f definito come

$$H_f = \frac{S_{max}}{\chi_{irr}} \quad (9)$$

dove χ_{irr} è la suscettibilità irreversibile del materiale.

Il campo di fluttuazione, suggerito per la prima volta da Néel[38] viene utilizzato per descrivere gli effetti dell'attivazione termica sui processi di inversione della magnetizzazione, ovvero una descrizione di $k_B T$ correlata al campo. Il campo di fluttuazione H_f permette di calcolare il volume di attivazione, V_{act} , che, per una particella a singolo dominio con anisotropia uniaassiale, è dato dalla seguente espressione[39],

$$V_{act} = \frac{k_B T}{M_s H_f} \quad (10)$$

dove M_s è la magnetizzazione di saturazione.

Nel caso di nanoparticelle con anisotropia cubica la barriera energetica è ridotta rispetto al caso di anisotropia uniaassiale di un fattore che dipende dal segno della costante di anisotropia. Il confronto tra il volume di attivazione e il volume fisico V fornisce informazioni sulle interazioni. Per piccole nanoparticelle a dominio singolo che interagiscono debolmente il volume di attivazione corrisponde all'intero volume fisico della particella V ($V_{act}(u) = V$), mentre sono previsti valori maggiori ($V_{act}(u) > V$) se sono presenti interazioni di scambio positive; pertanto, la determinazione del volume di attivazione mediante misurazioni della dipendenza dal tempo della magnetizzazione fornisce informazioni sulle interazioni negli insiemi di nano-oggetti.

3.3 Sintesi e caratterizzazione del nucleo magnetico

Analogamente al campione Fe₃O₄-UNIFI preparato presso il Dipartimento di Chimica dell'Università degli studi di Firenze nella seconda annualità, i campioni MA-57 ed MA-73 sono stati sintetizzati per decomposizione termica di acetilacetato di ferro (Fe(acac)₃), in benziletere ed in presenza di tensioattivi (acido oleico, OA e oleilamina, OAM). Poiché le NPM sintetizzate presentano un ricoprimento superficiale idrofobico (acido oleico), è stato necessario modificarne la superficie così da facilitare la successiva incorporazione nei MOF a base di rame. La funzionalizzazione è stata effettuata mediante scambio di legante con acido trimesico (TMA). Per quanto riguarda la sintesi, Fe(acac)₃ (2.83 g, 8 mmol, MA-57; 4.94 g, 14 mmol, MA-73), OAM (8.56 g, 32 mmol, MA-57; 11.2 g, 42 mmol, MA-73) e OA (9.04 g, 32 mmol, MA-57; 11.2 g, 42 mmol, MA-73) sono stati disciolti in benziletere (80 mL, MA-57; 120 mL, MA-73) tramite agitazione magnetica sotto flusso di azoto in un pallone a tre colli (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 sotto vigorosa agitazione. La miscela di color marrone scuro è stata poi raffreddata a temperatura ambiente ed addizionata di etanolo (60 mL) per far precipitare le NP magnetiche.

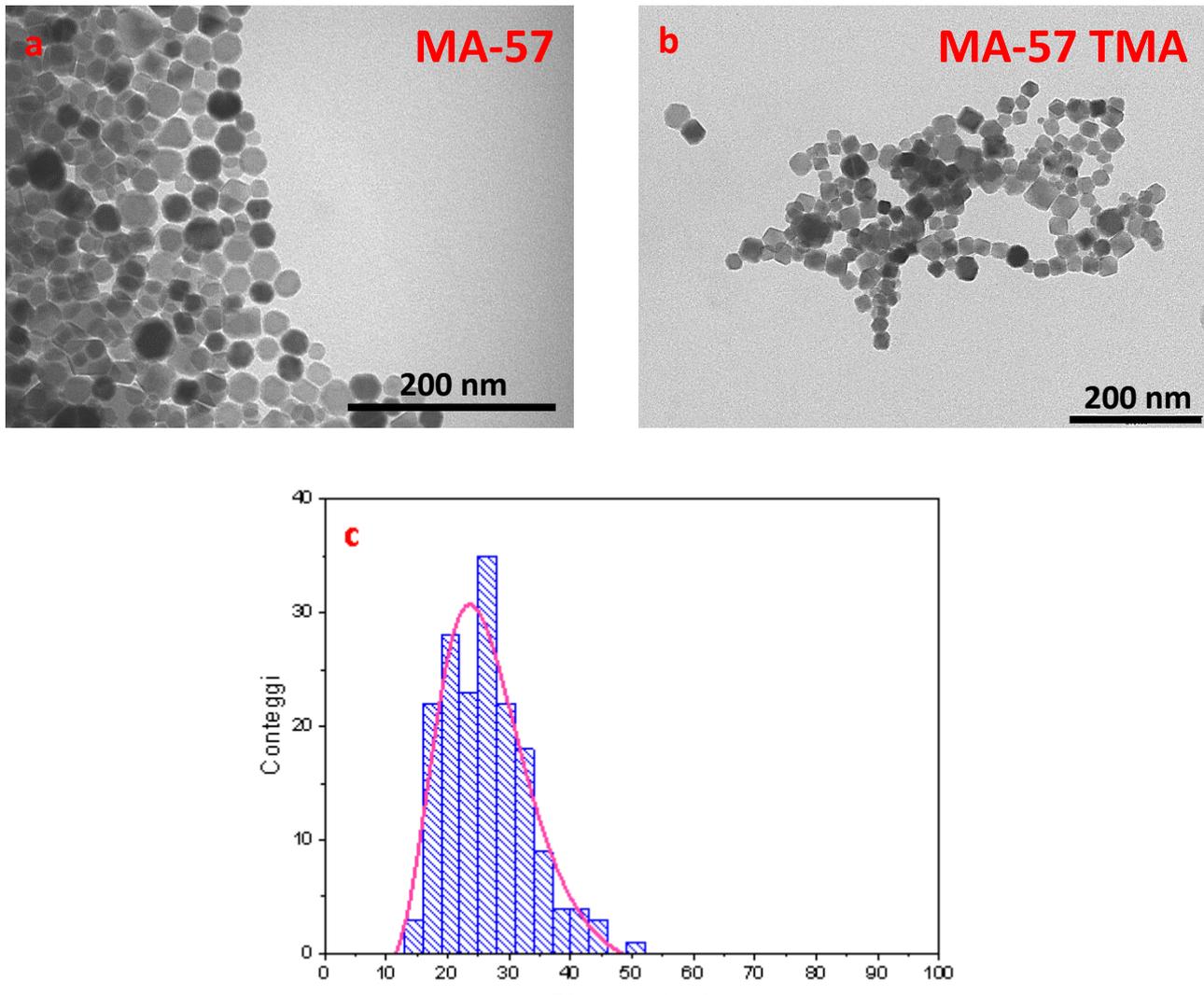


Figura 2. Immagini TEM dei campioni MA-57 (a), MA-57 TMA (b) e relativa distribuzione dimensionale (c).

Il prodotto finale è stato quindi separato con un magnete permanente, lavato più volte con etanolo ed infine disperso in toluene. Per quanto riguarda lo scambio di legante, ad una dispersione di NP in CHCl_3 (500 mg in 90 mL, MA-57; 1 g in 200 ml, MA-73) è stata aggiunta una soluzione di TMA (600 mg, MA-57; 1.2 g MA-73) in dimetilsolfossido (DMSO, 18 mL, MA-57; 30 mL, MA-73). La miscela è stata sonicata per 1 ora ed infine incubata per 12 ore a temperatura ambiente sotto blanda agitazione. Il precipitato è stato quindi separato con un magnete permanente, lavato prima con DMSO e poi con etanolo ed infine essiccato sotto flusso di azoto. Il campione MA-57 TMA (4 vials contenenti ciascuna 120 mg di NP in 6 ml di H_2O) è stato quindi spedito ad Uniroma1 mentre il campione MA-73 TMA (900 mg di NP in polvere) ad ENEA per lo sviluppo dei compositi di interesse a base di Cu^{2+}

I campioni ottenuti sono stati quindi caratterizzati mediante TEM e XRD con lo scopo di indagare dimensioni, morfologia e natura cristallografica delle NP. Nelle **Figure 2a, 2b, 3a e 3b** sono mostrate, rispettivamente, le immagini TEM dei campioni MA-57, MA-57 TMA, MA-73 e MA-73 TMA e nelle **Figure 2c e 3c** le relative distribuzioni dimensionali.

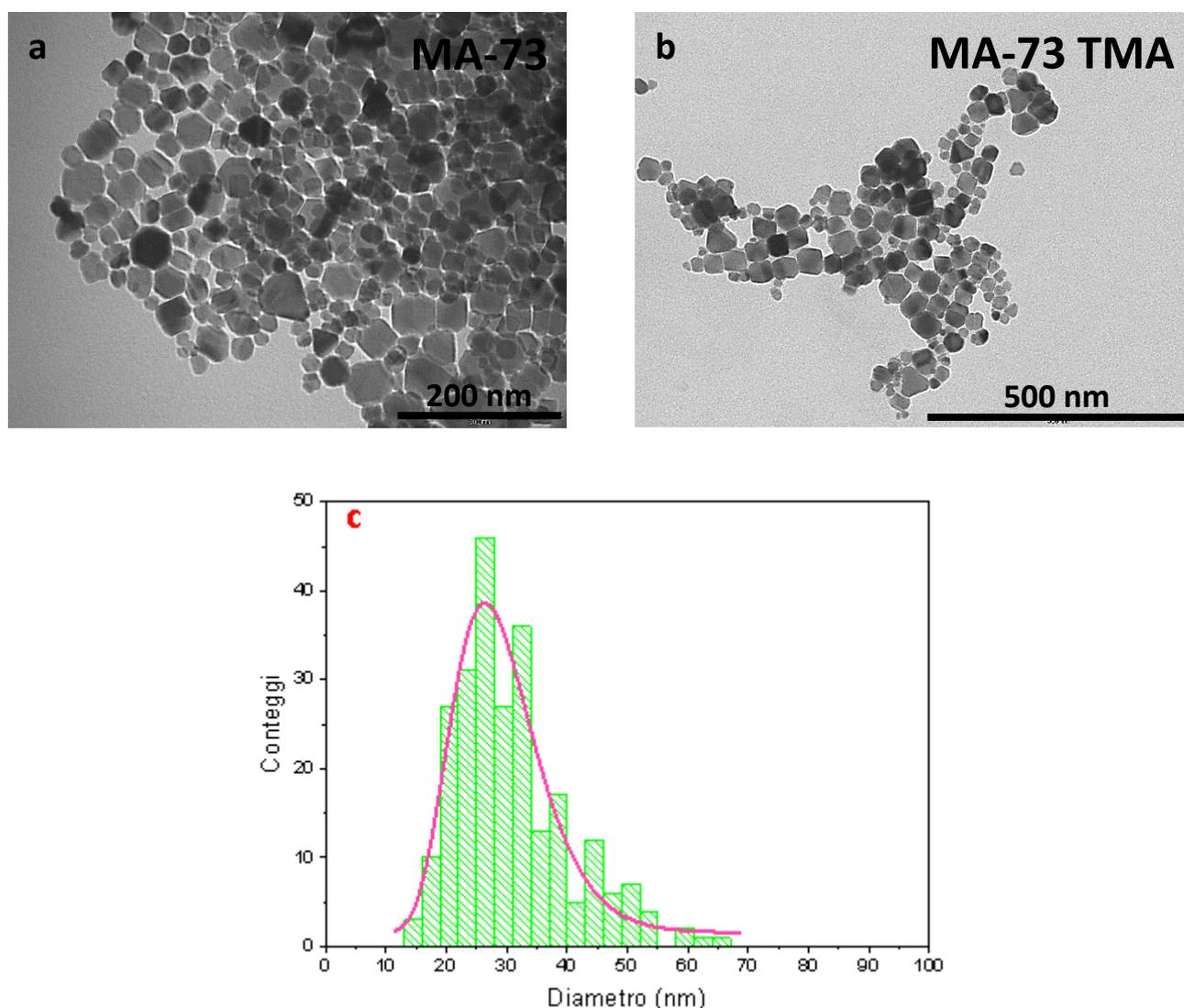


Figura 3. Immagini TEM dei campioni MA-73 **(a)**, MA-73 TMA **(b)** e relativa distribuzione dimensionale **(c)**.

Dalle **Figure 2 e 3** risulta che entrambi i campioni sono costituiti da NP ottaedriche con diametro medio di 26.4 ± 6.7 nm (MA-57) e di 30.7 ± 9.4 nm (MA-73). I pattern di diffrazione di raggi X dei campioni MA-57 e MA-73, riportati in **Figura 4**, mostrano che è presente una singola fase cristallina compatibile con la struttura cubica dello spinello inverso caratteristica della magnetite. Tutti i picchi corrispondono infatti per posizione e intensità a quelli del pattern di riferimento (JCPDS 19-0629). I parametri reticolari ($a = 8.3884(6)$ Å, MA-57;

$a = 8.3843(3) \text{ \AA}$, MA-73) sono simili a quello previsto per la magnetite massiva (8.396 \AA) confermando che il campione è costituito da NP di magnetite. Il diametro medio dei cristalliti ($d_{XRD} = 27.1(4) \text{ nm}$, MA-57; $d_{XRD} = 31.6(1) \text{ nm}$, MA-73) ottenuto dall'analisi Scherrer è paragonabile a quello ottenuto dalle analisi TEM quindi, le NP sintetizzate mostrano un elevato grado di cristallinità. Inoltre, entrambi i campioni presentano dimensioni paragonabili a quelle del campione Fe_3O_4 -UNIFI ($d_{TEM} = 28.4 \pm 6.5 \text{ nm}$; $d_{XRD} = 33.2(2) \text{ nm}$) confermando la buona riproducibilità del processo sintetico.

Dall'analisi CHN è risultata una percentuale di acido oleico pari a 3.41% p/p per il campione MA-57 e a 3.2% p/p per il campione MA-73 ed una percentuale di acido trimesico pari al 4.65% p/p per il campione MA-57 TMA e al 3% p/p per il campione MA-73 TMA confermando che le NP presentano un rivestimento superficiale che riduce le interazioni tra le particelle e ne garantisce la stabilità in sospensione.

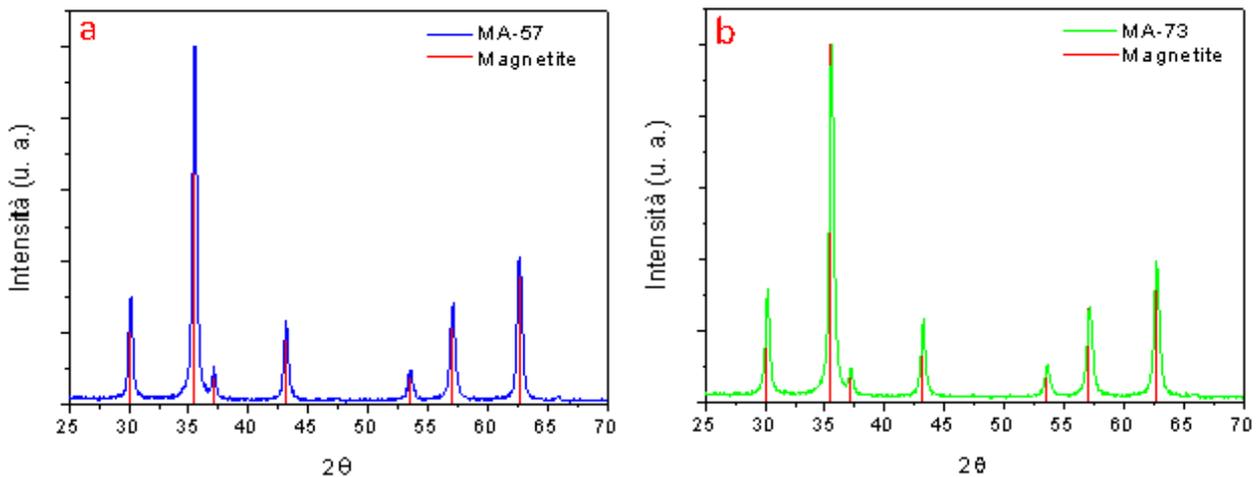


Figura 4. Diffrattogramma dei campioni MA-57 (a) e MA-73 (b) confrontato con il pattern di riferimento della magnetite (barre rosse; PDF 19-0629).

I campioni sintetizzati sono stati successivamente caratterizzati tramite magnetometria SQUID e confrontati con il campione Fe_3O_4 -UNIFI. I valori dei principali parametri magnetici estratti da queste misure sono riassunti in **Tabella 1**.

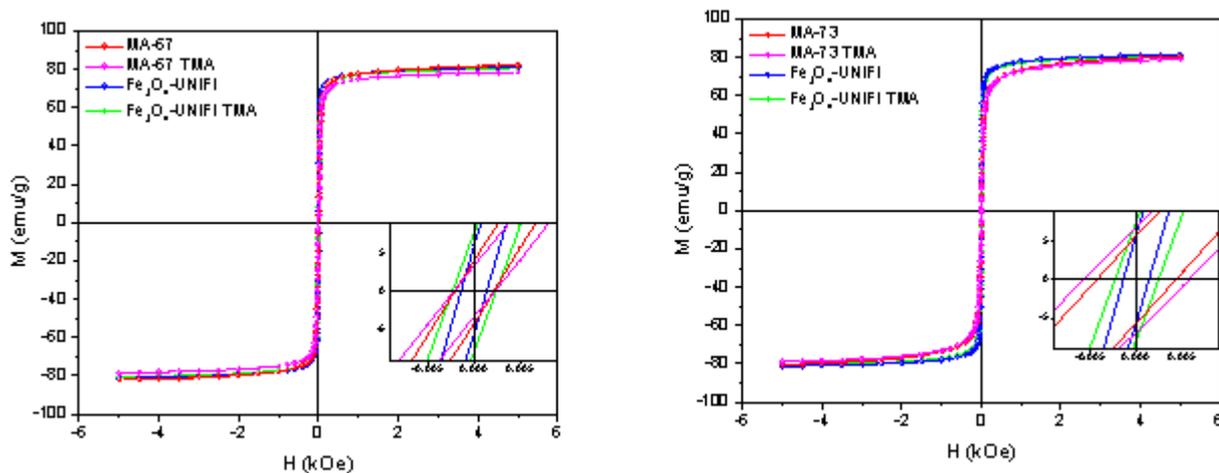


Figura 5. Curve di magnetizzazione registrate a 300 K nell'intervallo $\pm 5 \text{ T}$ dei campioni MA-57 e MA-57 TMA (a) e MA-73 e MA73 TMA (b) confrontate con i campioni Fe_3O_4 -UNIFI e Fe_3O_4 -UNIFI TMA. Il riquadro evidenzia l'ingrandimento della regione a bassi campi.

Dalle curve di magnetizzazione registrate a temperatura ambiente (Figure 5a e 5b) risulta che il campione MA-57 presenta una magnetizzazione di saturazione (M_s) di 82.2 emu/g ed un campo coercitivo (H_c) di 21 Oe mentre il campione MA-73 una $M_s = 80.5$ emu/g ed un $H_c = 42$ Oe. Inoltre, sia dalle curve nel loro complesso che dai parametri riportati si evince che le proprietà magnetiche rimangono pressoché inalterate in seguito alla funzionalizzazione con TMA (MA-57 TMA: $M_s = 78.5$ emu/g, $H_c = 22$ Oe; MA-73 TMA: $M_s = 79.1$ emu/g, $H_c = 57$ Oe). L'ingrandimento a bassi campi evidenzia che il campione MA-57, sia funzionalizzato con OA che con TMA, presenta una coercitività paragonabile a quella del campione Fe_3O_4 -UNIFI mentre il campione MA-73 e il campione MA-73 TMA presentano rispettivamente una coercitività doppia e 2.6 volte maggiore. Inoltre, i campioni MA-57 e MA-57 TMA presentano una magnetizzazione rimanente dimezzata rispetto al campione Fe_3O_4 -UNIFI ($M_R \sim 3.5$ emu/g rispetto a ~ 7 emu/g) mentre i campioni MA-73 e MA-73 TMA hanno una M_R simile.

Tabella 1. Principali parametri morfologici, magnetici e calorimetrici dei campioni preparati da DCUF e dei corrispondenti nanocompositi. Le grandezze riportate per unità di peso s'intendono per grammi di Fe_3O_4 per le NP o per grammi di nanocomposito (NP+MOF).

campione	d_{XRD} (nm)	d_{TEM} (nm)	M_s (emu/g)	M_R (emu/g)	M_R/M_s	H_c (Oe)	SAR (W/g)
MA-57	27.1(4)	24.4±6.7	82.5	4.0	0.05	21	
MA-57 TMA			78.5	3.4	0.04	22	72.4
MA-73	31.6(1)	30.7±9.4	80.5	5.8	0.07	42	
MA-73 TMA			79.1	6.8	0.08	57	17.3
Fe_3O_4-UNIFI	33.2(2)	28.4±6.5	81.3	6.1	0.08	14	
Fe_3O_4-UNIFI TMA			80.8	7.8	0.10	23	27.0
MFC UNISAM			11.6	1.3	0.11	65	6.3
MFC UNIFI			10.8	0.9	0.08	41	5.2

Al fine di valutare l'efficacia delle NP per l'applicazione proposta ne è stata valutata la capacità di produrre calore sotto l'azione di un campo magnetico alternato. L'efficienza ipertermica dei campioni sintetizzati è stata valutata tramite misure di SAR e confrontata con quella del campione Fe_3O_4 -UNIFI TMA (SAR = 27 W/g Fe_3O_4). Il valore di SAR è stato stimato dalla pendenza iniziale delle curve cinetiche mostrate in Figura 6. Dalle misure di ipertermia effettuate risulta che il campione MA-57 TMA presenta una SAR di 72.4 W/g Fe_3O_4 mentre il campione MA-73 di 17.3 W/g Fe_3O_4 .

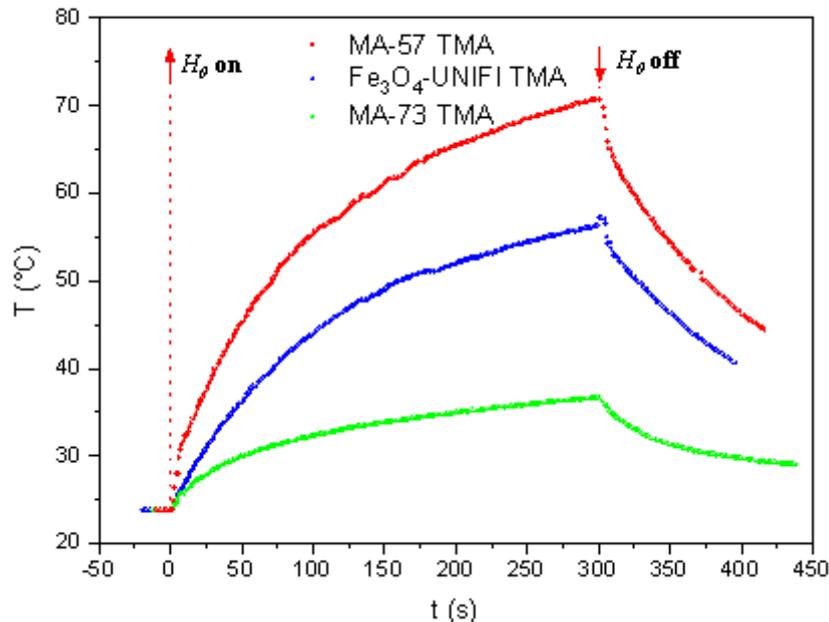


Figura 6. Curve cinetiche di riscaldamento dei campioni MA-57 TMA e MA-73 TMA acquisite applicando per 300 s un campo magnetico alternato di ampiezza $H_0 = 17$ kA/m e di frequenza $f = 183$ kHz su una dispersione di NP in 100 μ l di toluene (MA-57 TMA, 2.07 mg; MA-73 TMA, 1.99) confrontate con quella del campione Fe₃O₄-UNIFI (2 mg in 100 μ l di toluene). Le frecce rosse indicano l'applicazione/interruzione del campo alternato esterno.

Concentrando l'attenzione sui campioni MA57 TMA e Fe₃O₄ UNIFI TMA che sono quelli utilizzati per il successivo ricoprimento con MOF, si osserva che il primo esibisce un'efficienza ipertermica decisamente superiore. Per spiegare la differenza nella capacità ipertermiche dei due campioni è stata effettuata uno studio delle interazioni interparticellari. In particolare è stata misurata la magnetizzazione rimanente, sia con il protocollo DCD che con il protocollo IRM (vd. paragrafo 3.2.1). IL ΔM plot ottenuto dalle misure di rimanenza (Figura 7) mostra che per entrambi i campioni vi è una netta prevalenza delle interazioni dipolari. Questo scenario è stato confermato dalla misure di rilassamento che hanno consentito di determinare un volume di attivazione (vedi paragrafo 3.2.2) intorno ai 30 nm per entrambi i campioni, di fatto confermando l'assenza di interazioni di scambio[14]. Entrambi i ΔM plot mostrano un andamento complesso, in cui sono evidenti due contributi per ciascun campione ascrivibili a fenomeni di aggregazione dovuti al coating molecolare, come già osservati in altri sistemi[40,41]. Le misure mostrano chiaramente un incremento delle interazioni del campione MA57 TMA, da ritenersi ragionevolmente correlate all'aumento dell'efficienza ipertermica di queste NPM.

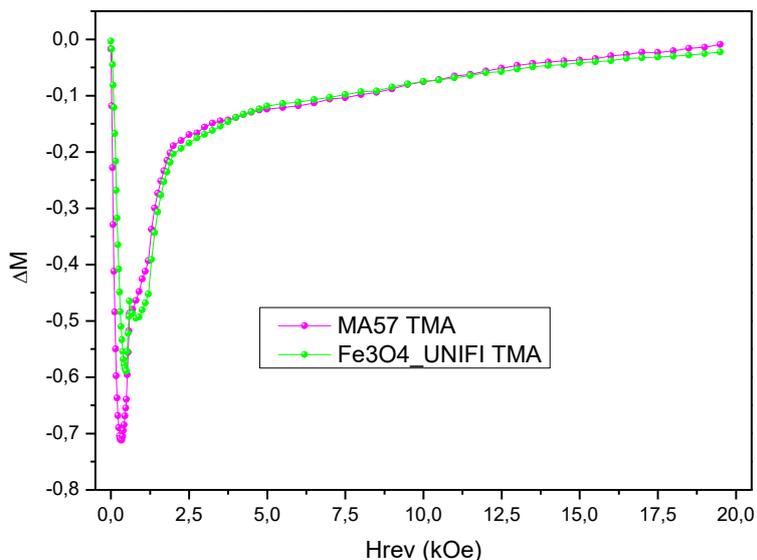


Figura 7: ΔM plot registrati a 300 K per i campioni MA-57 TMA e Fe_3O_4 -UNIFI_TMA

3.4 Nanocomposito Ibrido MOF- Nanoparticelle Magnetiche

Dopo essere stati caratterizzati, i campioni funzionalizzati con acido trimesico sono stati forniti ai partner (ENEA e Uniroma1) per lo sviluppo dei compositi di interesse a base di Cu^{2+} (MFC UNIFI e MFC UNISAM). La componente magnetica permette di trasferire calore al MOF in seguito all'applicazione di un campo magnetico alternato, inducendo così il rilascio del gas adsorbito in modo controllato.

Le immagini TEM del composito MFC UNISAM, mostrate in **Figura 8**, hanno confermato la presenza di NP di magnetite ben distribuite nel MOF, come già osservato nel composito MFC UNIFI preparato nella scorsa annualità. Inoltre, il processo di incorporazione utilizzato da Uniroma1 non sembra aver alterato le caratteristiche morfologiche delle nanoparticelle.

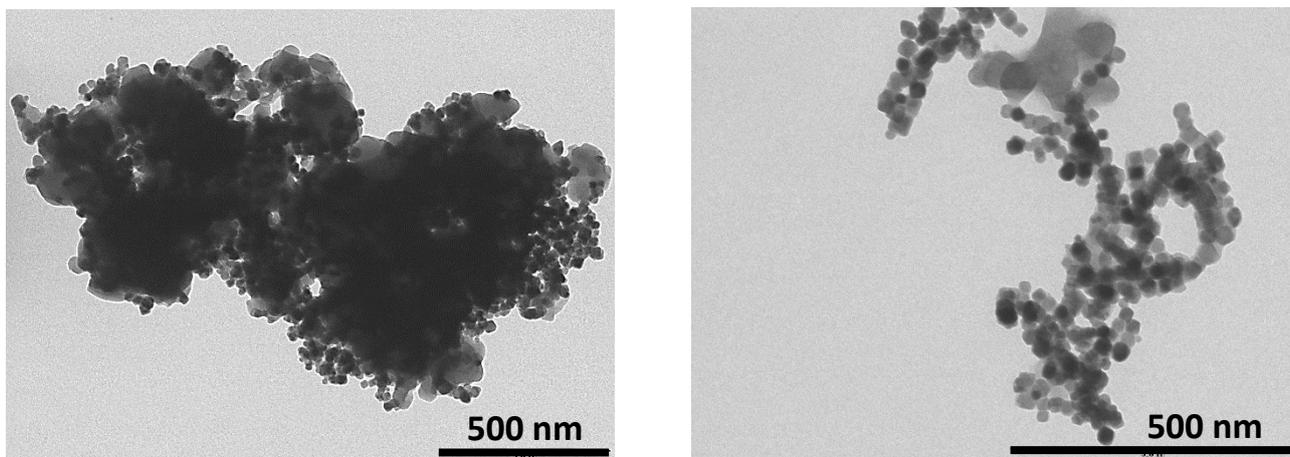


Figura 8. Immagini TEM del composito MFC UNISAM.

Dalla curva di magnetizzazione registrata a 300 K (**Figura 9**) risulta che il campione MFC UNISAM presenta $M_s = 11.6$ emu/g ed $H_c = 65$ Oe, paragonabili a quelli ottenuti per il campione MFC UNIFI ($M_s = 10.8$ emu/g, $H_c =$

41 Oe). Per entrambi i campioni l'inglobamento nella matrice metallo-organica porta ad un aumento del campo coercitivo rispetto alla NP ricoperte dal solo TMA, conseguente alla diminuzione della forza di interazione tra particelle. La composizione metallica del composito, determinata tramite analisi elementare ICP-AES, ha mostrato la presenza di una quantità di rame pari al 16.3 % p/p e di magnetite pari al 13.5 % p/p, valori confrontabili con quelli ottenuti per il campione MFC -UNIFI.

Tabella 2. Composizione metallica del composito ottenuta mediante analisi ICP-AES.

ICP-AES	Cu % p/p	Cu % atomica	Fe % p/p	Fe % atomica	Cu/Fe peso	Cu/Fe atomico	Fe ₃ O ₄ %
MFC UNISAM	16.3	0.257	9.8	0.175	1.66	1.47	13.5 %
MFC UNIFI	19.0	0.299	9.3	0.166	2.04	1.80	12.9 %

La quantità di magnetite presente nel MOF, stimata dal rapporto $M_s(\text{MOF})/ M_s(\text{MA-57})$, risulta pari al 14.1 % p/p quindi in buon accordo con le misure ICP. Si noti che il contributo paramagnetico del Cu^{2+} presente nel MOF, stimato a partire dalla sua suscettività magnetica per uno spin $S = \frac{1}{2}$ ed assumendo $g = 2,17$, come spesso osservato in questo genere di composti[42] contribuisce alla magnetizzazione di saturazione in modo trascurabile, essendo inferiore al 3 %.

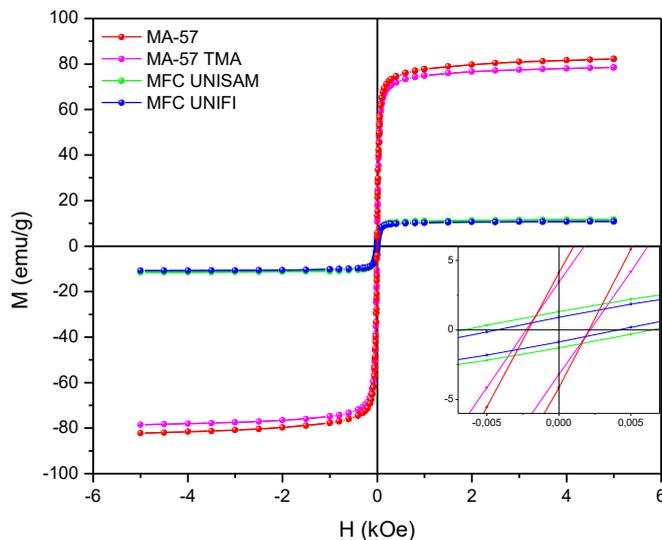


Figura 9. Curva di magnetizzazione registrata a 300 K nell'intervallo ± 5 T del campione MFC UNISAM confrontata con quelle dei campioni MA-57, MA-57 TMA e MFC UNIFI. Il riquadro evidenzia l'ingrandimento della regione a bassi campi.

Al fine di valutare l'efficacia del MOF per l'applicazione proposta ne è stata valutata la capacità di produrre calore sotto l'azione di un campo magnetico alternato. La SAR del campione MFC UNISAM, stimata dalla pendenza iniziale della curva cinetica mostrata in **Figura 10**, risulta essere pari a 6.3 W/g_{MOF}, un valore leggermente superiore rispetto a quella del campione MFC-UNIFI (5.2 W/g_{MOF})

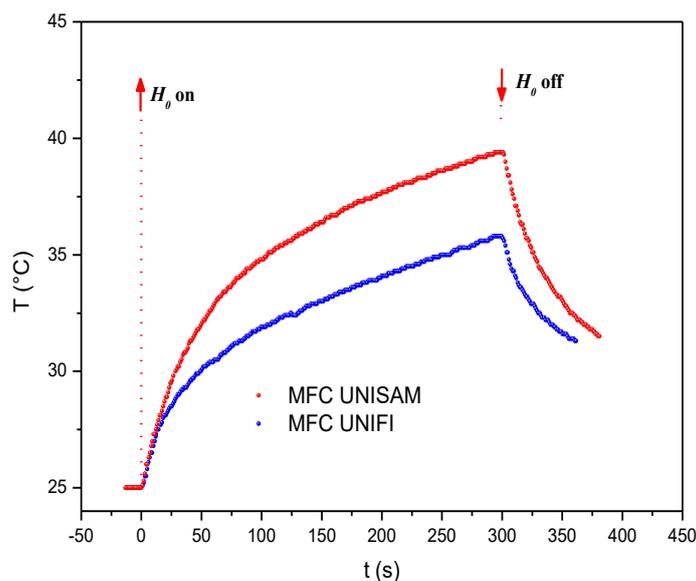


Figura 10. Curva della cinetica di riscaldamento del campione MFC UNISAM acquisita applicando per 300 s un campo magnetico alternato di ampiezza $H_0 = 17$ kA/m e di frequenza $f = 183$ kHz su una dispersione di composito (10.61 mg in 200 μ l di toluene) confrontata con quella del campione MFC UNIFI (10.62 mg in 200 μ l di toluene). Le frecce rosse indicano l'applicazione/interruzione del campo alternato esterno.

Con un approccio assolutamente analogo a quello utilizzato per i campioni ricoperti con acido trimesico, sono state studiate le interazioni interparticellari nei due campioni della serie MFC. I DM plots riportati in figura 11 confermano la prevalenza delle interazioni dipolari in entrambi i campioni e un andamento delle curve complesso, qualitativamente simile a quello mostrato da campioni ricoperti solamente con acido trimesico. Le misure di rilassamento indicano un volume di attivazione ancora una volta intorno ai 30 nm indicando che il processo di inversione della magnetizzazione non è influenzato dalla presenza di interazioni di scambio. I DM plot indicano un chiaro aumento delle interazioni nel campione MFC UNISAM, che, coerentemente con il caso precedente, può essere messo in relazione con l'aumento della efficienza ipertermica.

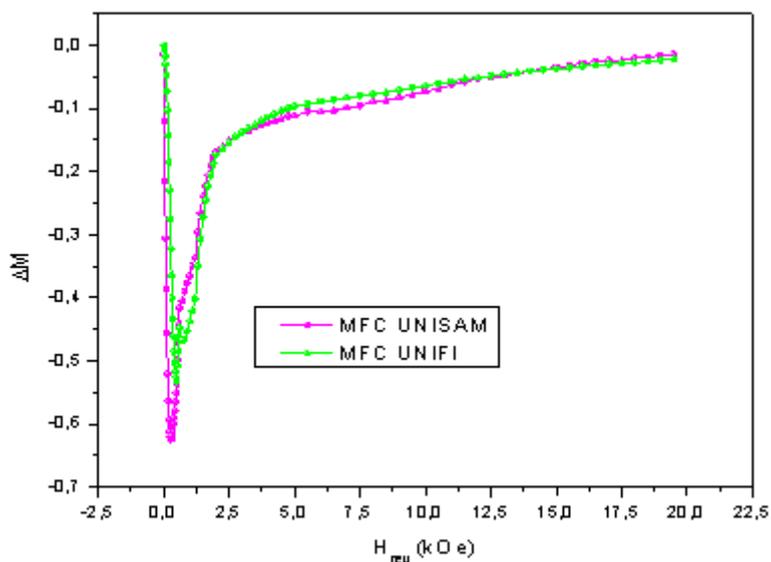


Figura 11: ΔM plot registrati a 300 K per i campioni MFC UNISAM e MFC UNIFI

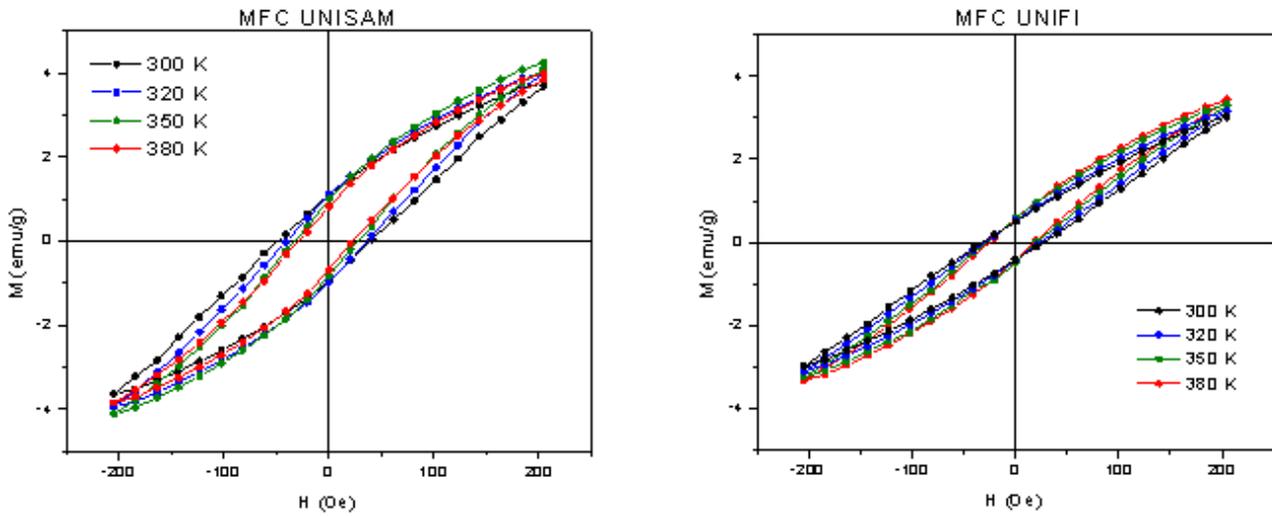


Figura 12: cicli minori tra +200 e -200 Oe per i due nanocompositi MFC UNISAM e MFC UNIFI a temperature crescenti, $T= 300, 320, 350$ e 380 K

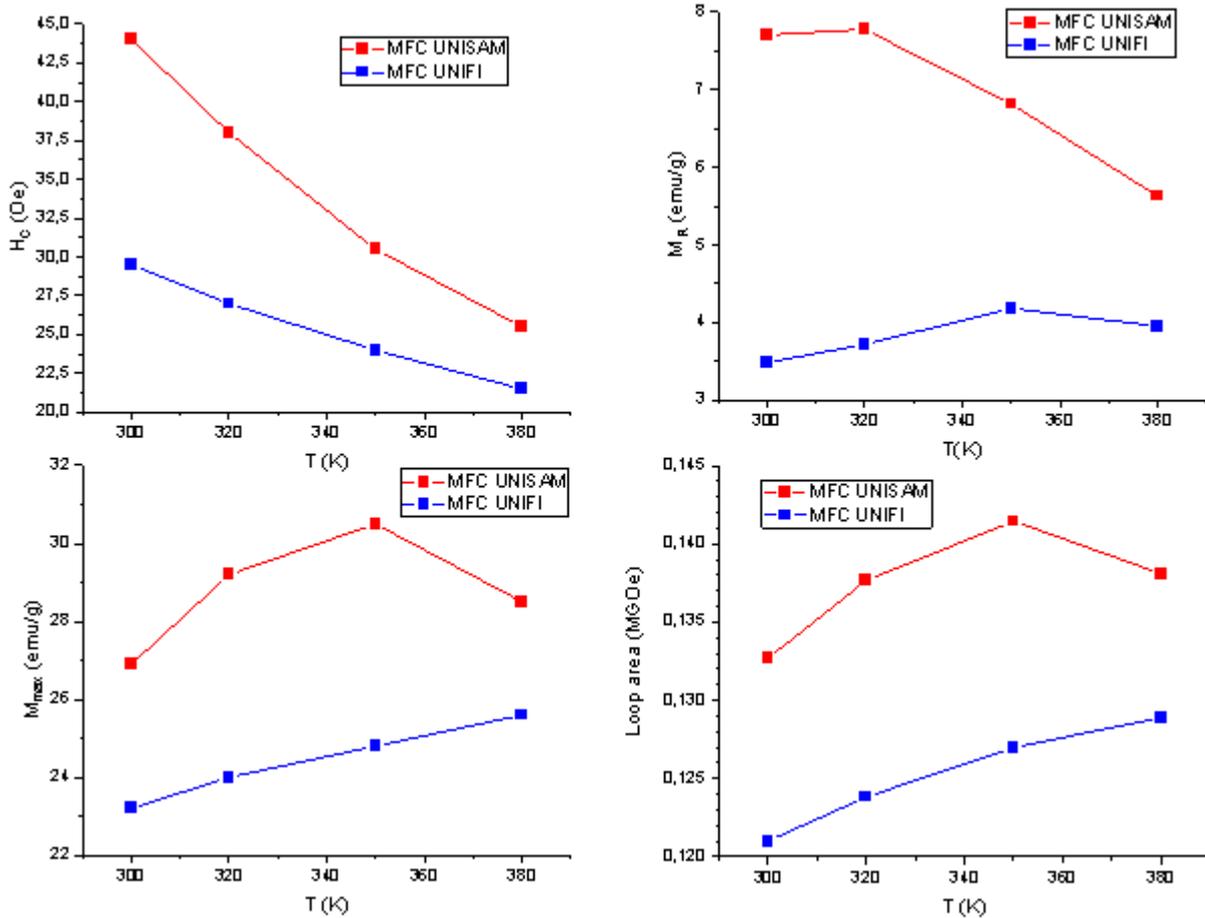


Figure 13 Parametri estratti dalle curve in (a) in funzione di T : campo coercitivo, H_c ; magnetizzazione massima a 200 Oe, M_{max} ; magnetizzazione rimanente, M_R e area del ciclo B-H.

In **Figura 12** sono riportati i cicli minori registrati nell'intervallo di campo ± 200 Oe per i due compositi per temperature crescenti nell'intervallo 300-380 K. Come descritto nel precedente rapporto[4] si ricorda che i cicli minori, misurati fino ad un campo massimo pari all'ampiezza del campo alternato usato per il test di riscaldamento, rappresentano un'indicazione qualitativa dell'andamento dell'energia immagazzinata nel sistema di NP in funzione della temperatura.

La **Figura 13** mostra l'andamento dei principali parametri estratti dalle curve (H_C , M_R , $M_{max} = M(200 \text{ Oe})$) e l'area del ciclo B-H, che, fornisce una stima approssimata della capacità del nanocomposito di scambiare energia. Questi dati confermano che la maggiore efficienza ipertermica osservata a temperatura ambiente per il campione MFC UNISAM trae origine dalle sue proprietà magnetiche intrinseche. Questo campione presenta infatti valori di area del ciclo e di suscettività chiaramente maggiori rispetto a MFC UNIFI (vedi M_{max} in **Figura 11b**). Inoltre, l'area del ciclo e la suscettività di MFC UNISAM rimangono superiori almeno fino a 380 K, indicando che questo campione risulterà più efficiente in tutto l'intervallo di temperatura considerato. Tuttavia, poiché i due campioni presentano una diversa tendenza in funzione di T non è possibile prevedere quale campione sarà più efficiente a temperature superiori a quelle considerate.

3.5 Approcci sintetici scalabili per la produzione di nanoparticelle magnetiche

Risultati preliminari sono stati ottenuti sullo sviluppo di approcci sintetici scalabili per la produzione di nanoparticelle magnetiche con proprietà chimico-fisiche ottimizzate. Oltre a focalizzarci sulla magnetite, che è il materiale studiato nel corso di questa annualità, è stata valutata la possibilità di estendere il procedimento di sintesi alla larga scala anche alla classe generale degli ossidi con struttura a spinello, che, come suggerito dai risultati precedentemente ottenuti in questo progetto, potrebbero avere una maggiore efficienza [4]. In particolare, l'attenzione è stata rivolta a tecniche di coprecipitazione in soluzione acquosa e di sol-gel autocombustione. Entrambi i processi sono di semplice realizzazione, a basso costo, a basso impatto ambientale e possono essere facilmente scalati alla produzione industriale. Infatti su scala di laboratorio è già possibile produrre diverse decine di grammi di campione. Un insieme di nanoparticelle di ossido di ferro con struttura a spinello, anche con stechiometria complessa ($MeFe_2O_4$; Me: Fe^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+}), è stato ottenuto con il metodo della co-precipitazione. Una tipica sintesi è stata realizzata secondo la seguente procedura sperimentale: a 60 °C, una miscela di 6,21 mol di $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ (>99%, Sigma-Aldrich,) e 3,15 mol di $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ (>99%, Sigma-Aldrich,) è stata disciolta in 1000 mL di soluzione di HCl 0,01 M (Analysis iso, 37%, Carlo Erba) precedentemente purificata alternando cicli di vuoto e gas azoto per tre volte. L'atmosfera di N_2 è stata mantenuta, e la soluzione è stata alcalinizzata con idrossido di ammonio 30% (ACS, $NH_3 \cdot H_2O$ 30%, Carlo Erba).

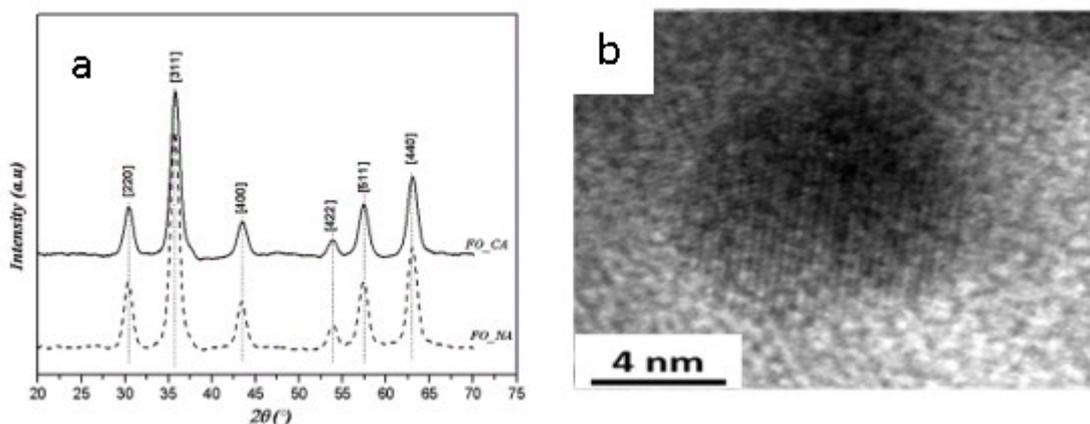


Figura 14: (a) Pattern XRD di campioni di magnetite sintetizzati in atmosfera di azoto (FO_CA, linea continua) e in atmosfera d'aria (FO_NA, linea tratteggiata). (b) immagine da microscopia elettronica di trasmissione ad alta risoluzione del campione FO_CA.

Dopo due ore, il precipitato risultante è stato lavato con acqua distillata in diversi cicli assistiti da centrifugazione, poi essiccato per una notte a 60 °C. Cambiando la temperatura di reazione, l'atmosfera e la concentrazione di precursore/base sono state ottenute nanoparticelle con dimensioni nell'intervallo 8 - 30 nm. I pattern XRD di tutti i campioni sono stati indicizzati in accordo alla struttura dell'ossido di ferro spinello (FO) (JCPDS card No.75-449) e non è stata rilevata alcuna fase extra. A titolo di esempio, i pattern XRD di due campioni sintetizzati in diverse atmosfere di reazione sono riportati in **Figura 14** insieme ad un'immagine TEM ad alta risoluzione di nanoparticelle di ossido di ferro rappresentativa del campione che ne conferma l'elevata cristallinità. La dipendenza dal campo della magnetizzazione è stata studiata a 300 K e 5 K. A 300 K, i risultati mostrano un comportamento superparamagnetico per entrambi i campioni. (**Tabella 3**).

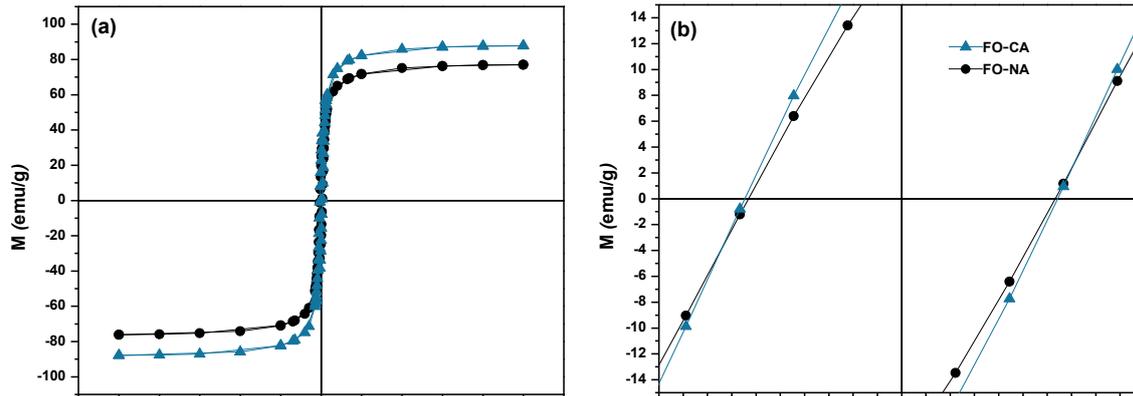


Figura 15: Cicli di isteresi registrati a 5 K (a) e dettaglio dei cicli a campi bassi (b)

Tabella 3. magnetizzazione di saturazione (M_s) e campo coercitivo (H_c) a 5K e 300 K, per i campioni FO-CA e FO-NA.

Sample	$M_{s-300\text{ K}}$ (emu g^{-1})	$H_{c-300\text{ K}}$ (nm)	$M_{s-5\text{ K}}$ (emu g^{-1})	H_c (Oe)
FO-CA	70.9(7)	25(1)	88(3)	290(3)
FO-NA	69.4(1)	20(1)	77(3)	280(3)

Una seconda serie di spinello-ferriti con stechiometria complessa (MeFe_2O_4 ; Me: Fe^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+}) e' stata sintetizzata da processo di autocombustione sol-gel. In una tipica sintesi di maghemite e cobalto ferrite $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich, 98%), $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Aldrich, 98%) e acido citrico (Aldrich, 99.5%) sono stati utilizzati rispettivamente come fonti di ioni metallici e agente chelante/combustibile. Le corrispondenti soluzioni acquose sono state miscelate in un becher Pyrex con un rapporto molare metalli/acido citrico di 1:1. Il corrispondente rapporto nitrato/citrato ottenuto era di 0.33 per il nitrato di ferro e 0.37 per quello di ferro-cobalto. Le soluzioni limpide di colore arancione-marrone (citrato di ferro) o viola (citrato di cobalto di ferro) così ottenute possedevano un pH < 1. È stata quindi aggiunta goccia a goccia sotto costante agitazione la soluzione acquosa di ammoniaca (NH_4OH 30%) per regolare il valore del pH a 7. Le soluzioni marrone scuro sono state lasciate evaporare su una piastra riscaldata, mantenendo la temperatura della soluzione a 80–90°C. Come risultato dell'aumento della concentrazione, la viscosità è aumentata a causa della reticolazione dei complessi carbossilato-metallo in una struttura tridimensionale, con legami ionici carbossile-metallo e ammonio-carbossile, o legami idrogeno, e, dopo un'ulteriore disidratazione, si e' formato un gel. Sulla base dell'analisi termica (qui non riportata) il gel è stato sottoposto ad un improvviso innalzamento della temperatura fino a 250–300°C, che ha determinato l'ebollizione ed il rigonfiamento del gel con sviluppo di una grande quantità di gas non tossici (CO_2 , H_2O , N_2). La combustione senza fiamma è iniziata nelle zone più

calde del becher e si è propagata dal basso verso l'alto come l'eruzione di un vulcano. L'autocombustione si completa in pochi secondi dando origine a voluminose polveri ramificate grigio-blu (maghemite) o grigio scuro (cobalto ferrite) che riempiono quasi completamente il reattore.

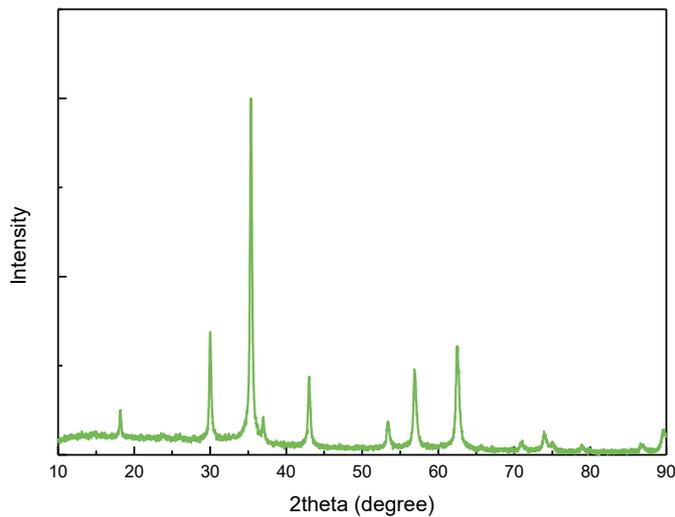


Figura 16: Diffratogramma di nanoparticelle di ossido di ferro con struttura a spinello preparato con metodo di autocombustione.

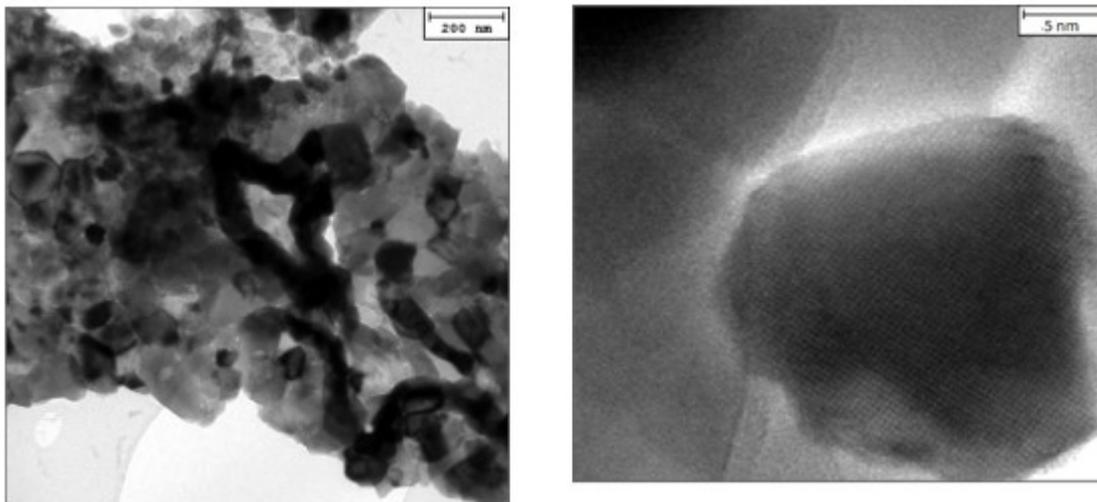


Figura 17: Immagine TEM in campo chiaro di nanoparticelle di ossidi di ferro con struttura a spinello preparate con il metodo di autocombustione sol-gel: (lato sinistro) basso ingrandimento e (lato destro) maggiore ingrandimento delle diverse aree dello stesso campione.

I diffratogrammi hanno mostrato la presenza di struttura cubica a spinello per tutti i campioni e nessuna altra fase è stata rilevata. A titolo di esempio in [Figura 16](#) è mostrato il diffratogramma del campione di NP di ossido di ferro, mentre in [Figura 17](#) sono riportate le immagini TEM a basso ed alto ingrandimento dello

stesso campione, che evidenziano una forma non regolare delle particelle e una distribuzione relativamente ampia (10-30 nm) che copre l'intervallo desiderato. I bordi di grano ben definiti confermano la natura cristallina delle particelle. In accordo con queste osservazioni, il campione mostra a 300 K valori di M_s e H_c rispettivamente di 75 emu/g e 20 Oe, comparabili a quelli mostrati dai campioni ottimizzati per l'applicazione in questo progetto, indicando che il metodo qui proposto è adatto per la produzione in larga scala del materiale desiderato.

4 Conclusioni

Sulla base dei risultati conseguiti nel corso dell'anno precedente e seguendo le linee progettuali stabilite, la ricerca svolta da DCUF è proseguita con la sintesi e la caratterizzazione chimico-fisica di due campioni di NP di magnetite (MA-57 e MA-73) che sono stati successivamente funzionalizzati con acido trimesico (MA-57 TMA e MA-73 TMA) e forniti ai partner partecipanti al progetto, ENEA e Uniroma1, per lo sviluppo dei nanocompositi di interesse a base di Cu^{2+} .

Le analisi TEM e XRD hanno mostrato che i due nuovi campioni presentano delle caratteristiche morfologiche paragonabili a quelle del campione selezionato come il più adatto nel corso della seconda annualità del progetto, MFC-UNIFI, confermando la buona riproducibilità del processo sintetico.

L'attività di ricerca è proseguita quindi con lo studio delle proprietà magnetiche, con particolare attenzione all'effetto delle interazioni tra particelle sull'efficienza ipertermica dei materiali. Dalle curve di magnetizzazione risulta che i campioni hanno proprietà magnetiche simili fatta eccezione per il campo coercitivo che è maggiore per MA-57. Nonostante queste similitudini, MA-57 presenta un'efficienza ipertermica molto maggiore ($SAR = 72.4 \text{ W/g}_{Fe_3O_4}$) di Fe_3O_4 -UNIFI ($SAR = 27 \text{ W/g}_{Fe_3O_4}$). Per spiegare questo comportamento è stato quindi effettuato uno studio molto approfondito mediante misure di rimanenza IRM e DCD che hanno dimostrato come queste proprietà siano ascrivibili alla maggiore intensità delle interazioni presenti nel campione MA-57.

In seguito, l'attività si è incentrata sullo studio delle proprietà magnetiche ed ipertermiche dei nanocompositi NP/MOF realizzati dai partner ENEA e Uniroma1 con i materiali forniti da DCUF. Le immagini TEM del composito MFC UNISAM, preparato da Uniroma1, hanno confermato la presenza di NPM di magnetite ben distribuite nel MOF. Inoltre, il processo di incorporazione utilizzato non sembra aver alterato le caratteristiche morfologiche delle nanoparticelle. L'analisi ICP ha mostrato che il contenuto in fase magnetica è ca. il 13.5 %, in buon accordo con le stime fatte utilizzando i dati magnetici (14.1 %). Analogamente a quanto osservato per il composito MFC UNIFI, l'inglobamento delle NPM nella matrice metallo-organica non ne altera significativamente le proprietà magnetiche. Lo studio calorimetrico ha mostrato una maggiore efficienza ipertermica di MFC UNISAM (6.3 W/g_{MOF}) rispetto a MFC UNIFI (5.2 W/g_{MOF}). Questo comportamento, come evidenziato dalle misure di rimanenza in funzione del campo, è attribuito all'aumento delle interazioni dipolari interparticellari nel campione MFC UNISAM. Inoltre, le misure di rilassamento hanno indicato che il processo di inversione della magnetizzazione non è influenzato dalla presenza di interazioni di scambio. Questi risultati sono inoltre confermati dai cicli minori registrati nell'intervallo di campo ± 200 Oe e a temperature crescenti nell'intervallo 300-380 K. La maggiore efficienza ipertermica osservata a temperatura ambiente per il composito MFC UNISAM è dovuta sia ad una maggior area del ciclo (maggiore energia immagazzinata nel sistema) che ad una maggiore suscettività rispetto a MFC UNIFI. Inoltre, questi parametri rimangono superiori almeno fino a 380 K, indicando che il campione MFC UNISAM risulterà più efficiente in tutto l'intervallo di temperatura considerato. I risultati ottenuti mostrano chiaramente come l'efficienza di rilascio di calore del nanocomposito dipenda in maniera cruciale dalle interazioni tra particelle, suggerendo pertanto che il controllo di quest'ultime durante il processo di inglobamento sia un parametro fondamentale per l'ottimizzazione delle prestazioni del materiale finale. Infine DCUF si è occupato della messa a punto di un processo sintetico facilmente scalabile alla produzione industriale, a basso costo e a basso impatto ambientale. A tal fine sono state investigate due tecniche di sintesi, la co-precipitazione in soluzione acquosa e l'autocombustione sol-gel. I risultati preliminari (decine di grammi di prodotto con

elevato grado di cristallinità e buone proprietà magnetiche) hanno dimostrato che entrambe queste tecniche, con particolare riguardo all'autocombustione sol-gel, sono promettenti per l'ottenimento di NPM di ferrite con proprietà chimico-fisiche ottimizzate per l'applicazione desiderata.

5 Riferimenti Bibliografici

- [1] S. Bedanta, W. Kleemann, *Supermagnetism*, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 42 (2009) 013001. doi:<http://stacks.iop.org/0022-3727/42/i=1/a=013001?key=crossref.96a342154bce14a85809837e0b3127d7>.
- [2] D. Peddis, P.E. Jönsson, S. Laureti, G. Varvaro, *Magnetic interactions: A tool to modify the magnetic properties of materials based on nanoparticles*, in: C. Binns (Ed.), *Front. Nanosci.*, Elsevier, 2014.
- [3] D. Peddis, *Magnetic Properties of Spinel Ferrite Nanoparticles : Influence of the Magnetic Structure*, in: K.N. Trohidou (Ed.), *Magn. Nanoparticle Assem.*, Pan Stanford Publishing, Singapore, 2014: pp. 978–981.
- [4] 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, *SVILUPPO E CARATTERIZZAZIONE DI NANOCOMPOSITI MAGNETICI IBRIDI PER LA SEPARAZIONE DI MISCELE GASSOSE* Report RdS 076, (2020).
- [5] A.R. West, *Solid State Chemistry and its applications*, New York, 1984.
- [6] L. Suber, D. Peddis, *Approaches to Synthesis and Characterization of Spherical and Anisometric Metal Oxide Magnetic Nanomaterials*, in: C.S.S.R. Kumar (Ed.), *Nanomater. Life Sci.*, Wiley, Wiley, Weinheim, 2010: p. 431475.
- [7] C. Liu, B. Zou, A.J. Rondinone, Z.J. Zhang, *Chemical Control of Superparamagnetic Properties of Magnesium and Cobalt Spinel Ferrite Nanoparticles through Atomic Level Magnetic Couplings*, *J. Am. Chem. Soc.* 122 (2000) 6263–6267. doi:http://pubs3.acs.org/acs/journals/doilookup?in_doi=10.1021/ja000784g.
- [8] S. Mørup, C. Frandsen, M.F. Hansen, *Magnetic Properties of nanoparticles*, in: 2007.
- [9] S. Mørup, M.F. Hansen, C. Frandsen, *Magnetic interactions between nanoparticles.*, *Beilstein J. Nanotechnol.* 1 (2010) 182–90. doi:<http://www.pubmedcentral.nih.gov/articlerender.fcgi?artid=3045912&tool=pmcentrez&rendertype=abstract>.
- [10] M.A. Ruderman, C. Kittel, *Indirect exchange coupling of nuclear magnetic moments by conduction electrons*, *Phys. Rev.* 96 (1954) 99–102.
- [11] K. Yosida, *Magnetic properties of Cu-Mn alloys*, *Phys. Rev.* 106 (1957) 893–898.
- [12] T. Kasuya, *A Theory of Metallic Ferro- and Antiferromagnetism on Zener’s Model*, *Prog. Theor. Phys.* 16 (1956) 45–57.
- [13] J.L. Dormann, D. Fiorani, E. Tronc, *Magnetic relaxation in fine-particle systems.*, *Adv. Chem. Phys. Vol. XCVIII (n.d.)* 283–494.
- [14] S. Laureti, G. Varvaro, a M. Testa, D. Fiorani, E. Agostinelli, G. Piccaluga, A. Musinu, A. Ardu, D. Peddis, *Magnetic interactions in silica coated nanoporous assemblies of CoFe₂O₄ nanoparticles with cubic magnetic anisotropy.*, *Nanotechnology.* 21 (2010) 315701.
- [15] D. Fiorani, J.L. Dormann, R. Cherkaoui, E. Tronc, F. Lucari, F. D’Orazio, L. Spinu, M. Nogues, A. Garcia, A.M. Testa, *Collective magnetic state in nanoparticles systems*, *J. Magn. Mater.* 196–197 (1999) 143–147.
- [16] R.E.E. Rosensweig, *Heating magnetic fluid with alternating magnetic field*, *J. Magn. Mater.* 252 (2002) 370–374. doi:<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304885302007060%5Cnhttp://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304885302007060%5Cnhttp://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304885302007060>.
- [17] J.-P. Fortin, C. Wilhelm, J. Servais, C. Ménager, J.-C. Bacri, F. Gazeau, *Size-Sorted Anionic Iron Oxide Nanomagnets as Colloidal Mediators for Magnetic Hyperthermia*, *J. Am. Chem. Soc.* 129 (2007) 2628–2635.
- [18] L. Lartigue, C. Innocenti, T. Kalaivani, A. Awwad, M. Sanchez, Y. Guari, J. Larionova, C. Gu, J.G. Montero, P. Arosio, A. Lascialfari, D. Gatteschi, C. Sangregorio, S.F. Firenze, *Water-Dispersible Sugar-Coated Iron Oxide Nanoparticles . An Evaluation of their Relaxometric and Magnetic Hyperthermia Properties*, (2011) 10459–10472.

- [19] S. Ruta, R. Chantrell, O. Hovorka, Unified model of hyperthermia via hysteresis heating in systems of interacting magnetic nanoparticles, *Sci. Rep.* 5 (2015) 9090.
- [20] D. Niculaes, A. Lak, G.C. Anyfantis, S. Marras, O. Laslett, S.K. Avugadda, M. Cassani, D. Serantes, O. Hovorka, R. Chantrell, T. Pellegrino, Asymmetric Assembling of Iron Oxide Nanocubes for Improving Magnetic Hyperthermia Performance, *ACS Nano.* 11 (2017) 12121–12133.
- [21] D.P. Valdés, E. Lima, R.D. Zysler, E. De Biasi, Modeling the Magnetic-Hyperthermia Response of Linear Chains of Nanoparticles with Low Anisotropy: A Key to Improving Specific Power Absorption, *Phys. Rev. Appl.* 14 (2020) 014023.
- [22] D. Serantes, D. Baldomir, C. Martinez-Boubeta, K. Simeonidis, M. Angelakeris, E. Natividad, M. Castro, A. Mediano, D.-X. Chen, A. Sanchez, L. Balcells, B. Martínez, Influence of dipolar interactions on hyperthermia properties of ferromagnetic particles, *J. Appl. Phys.* 108 (2010) 073918.
- [23] B. Mehdaoui, R.P. Tan, A. Meffre, J. Carrey, S. Lachaize, B. Chaudret, M. Respaud, Increase of magnetic hyperthermia efficiency due to dipolar interactions in low-anisotropy magnetic nanoparticles: Theoretical and experimental results, *Phys. Rev. B.* 87 (2013) 174419.
- [24] J.G. Ovejero, D. Cabrera, J. Carrey, T. Valdivielso, G. Salas, F.J. Teran, Effects of inter- and intra-aggregate magnetic dipolar interactions on the magnetic heating efficiency of iron oxide nanoparticles, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 18 (2016) 10954–10963.
- [25] P. Hugounenq, D. Alloyeau, S.P. Clarke, M. Le, R. Bazzi, D.F. Brougham, C. Wilhelm, F. Gazeau, Cooperative Organization in Iron Oxide Multi-Core Nanoparticles Potentiates Their Efficiency as Heating Mediators and MRI Contrast Agents, *ACS Nano.* (2012) 10935–10949.
- [26] H. Mamiya, I. Nakatani, T. Furubayashi, Blocking and Freezing of Magnetic Moments for Iron Nitride Fine Particle Systems, *Phys. Rev. Lett.* 80 (1998) 177–180. doi:<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.80.177>.
- [27] D. Parker, F. Ladieu, E. Vincent, G. Mériduet, E. Dubois, V. Dupuis, R. Perzynski, Experimental investigation of superspin glass dynamics, *J. Appl. Phys.* 97 (2005) 10A502.
- [28] M. Lévy, F. Gazeau, J.-C. Bacri, C. Wilhelm, M. Devaud, Modeling magnetic nanoparticle dipole-dipole interactions inside living cells, *Phys. Rev. B.* 84 (2011) 075480.
- [29] S. Dutz, J.H. Clement, D. Eberbeck, T. Gelbrich, R. Hergt, R. Müller, J. Wotschadlo, M. Zeisberger, Ferrofluids of magnetic multicore nanoparticles for biomedical applications, *J. Magn. Magn. Mater.* 321 (2009) 1501–1504.
- [30] G. Barrera, P. Allia, P. Tiberto, Dipolar interactions among magnetite nanoparticles for magnetic hyperthermia: a rate-equation approach, *Nanoscale.* 13 (2021) 4103–4121.
- [31] K. O’Grady, R.W. Chantrell, *Remanence Curves of Fine particles Systems I: Experimental Studies*, (1992).
- [32] X. Batlle, M. García del Muro, A. Labarta, Interaction effects and energy barrier distribution on the magnetic relaxation of nanocrystalline hexagonal ferrites, *Phys. Rev. B.* 55 (1997) 6440. doi:<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.55.6440>.
- [33] E.P. Wohlfarth, Relations between Different Modes of Acquisition of the Remanent Magnetization of Ferromagnetic Particles, *J. Appl. Phys.* 29 (1958) 595–596. doi:<http://link.aip.org/link/?JAP/29/595/2>.
- [34] P.E. Kelly, K. O’Grady, P.L. Mayo, R.W. Chantrell, Switching mechanisms in cobalt-phosphorus thin films, *IEEE Trans. Magn.* 25 (1989) 3881–3883.
- [35] O. Henkel, Remanenzverhalten und Wechselwirkungen in hartmagnetischen Teilchenkollektiven, *Phys. Status Solid.* 7 (1964) 919–929.
- [36] R. Street, S.D. Brown, Magnetic viscosity, fluctuation fields, and activation energies (invited), *J. Appl. Phys.* 76 (1994) 6386–6390. doi:<http://link.aip.org/link/?JAP/76/6386/1>.
- [37] and E.L.V. Keith D. Humfeld, Anit K. Giri, Sara A. Majetich, Time Dependent Properties of Iron Nanoparticles, *IEEE Trans. Magn.* (2001).
- [38] L. Néel, Le traînage magnétique, *J. Phys. Le Radium.* 12 (1951) 339–351.
- [39] M. Walker, P.I. Majo, K. O’Grady, S.W. Charles, R.W. Chantrell, The magnetic properties of single-domain particles with cubic anisotropy. I. Hysteresis loops, *J. Phys. Condens. Matter.* 5 (1993) 2779. doi:<http://stacks.iop.org/0953-8984/5/i=17/a=012>.

- [40] M. Abdolrahimi, M. Vasilakaki, S. Slimani, N. Ntallis, G. Varvaro, S. Laureti, C. Meneghini, K.N. Trohidou, D. Fiorani, D. Peddis, Magnetism of nanoparticles: Effect of the organic coating, *Nanomaterials*. 11 (2021).
- [41] M. Vasilakaki, N. Ntallis, M. Bellusci, D. Peddis, K.N. Trohidou, Effect of albumin mediated clustering on the magnetic behavior of MnFe₂O₄ nanoparticles : experimental and theoretical modeling study, *Nanotechnology*. 31 (2019).
- [42] M. Taddei, F. Costantino, R. Vivani, C. Sangregorio, L. Sorace, L. Castelli, Influence of π - π Stacking interactions on the assembly of layered copper phosphonate coordination polymers: Combined powder diffraction and electron paramagnetic resonance study, *Cryst. Growth Des.* 12 (2012) 2327–2335.

6 Abbreviazioni Ed acronimi

NP: nanoparticelle
NPM: Nanoparticelle Magnetiche
MOF: Metal-Organic-Framework
H: campo magnetico
 M_s : Magnetizzazione di saturazione
 M_r : Magnetizzazione Rimante
 M_r/M_s : Magnetizzazione rimanente ridotta
 H_c : Campo coercitivo
DCD: Direct current Demagnetization
IRM: Isothermal remanent Magnetization
AMF: Campo magnetico alternato
SAR: Specific Assorbition rate
SLP: Specific Loss Power
TMA: Acido Trimesico
 d_i : distanza interparticella
 d_{TEM} : diametro delle nanoparticelle misurato con la microscopia elettronica in trasmissione
 d_{XRD} : diametro delle nanoparticelle misurato con i raggi X
 E_d : Energia dipolare
 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_{np} : Massa delle nanoparticelle
 M_{DCD} : Magnetizzazione rimanente misura con il protocollo DCD
 M_{IRM} : Magnetizzazione rimanente misura con il protocollo IRM
 V_{act} : Volume di attivazione
 k_B = costante di Boltzmann (1.38×10^{-23} J k^{-1})
 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_n : tempo di rilassamento di Néel

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 e chimica industriale, Università di Genova), dalla Dott.ssa Claudia Innocenti (RTD, Dip. 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 (Prof. Associato, Dipartimento di Chimica, Università di Firenze), da Sawssen Slimani, (dottoranda, Dipartimento di Chimica e Chimica Industriale, Università di Genova), da Alexander Omelyanchik (dottorando, Imanuel Kant Baltic Federal University, Kaliningrad, Russia), da Piefrancesco Maltoni (dottorando, Uppsala University, Uppsala, Svezia) e da Maryam Abdolrahimi (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 240 articoli pubblicati su qualificate riviste internazionali (h-index=66, n. citazioni senza autocitazioni > 12.000). 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, H2020, HFuture), 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 (. 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, "extended guest lecturer" presso l'Università di Uppsala e visiting scholar presso l'Università di Delaware. 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 150 pubblicazioni (scopus: citazioni:~ 3200; h-index, 33), 6 capitoli di libri e più di 250 comunicazioni, tra cui presentazioni invitate (58 tenute personalmente) e orali (25 tenute personalmente), a conferenze nazionali/internazionali e a istituzioni scientifiche riconosciute. DP è co-editore di un libro intitolato "New Trends of Nanoparticles Magnetism" (Springer, 2021). DP è stato co-supervisore di 5 studenti di master, 5 studenti di dottorato, 3 post-doc, 5 ricercatori in formazione ed è stato anche nominato per tre commissioni internazionali di dottorato (febbraio 2015, novembre 2017 Uppsala University, 2020, Basel University). Davide Peddis è stato personalmente responsabile di oltre 1.3 milione di euro ad oggi, per progetti nazionali e internazionali.