

Ricerca di Sistema elettrico



Sintesi e funzionalizzazione della componente magnetica
del MFCs e sua caratterizzazione magnetica ed ipertermica
(LA 2.17)

M. Albino, M. Ferraroni, D. Peddis, L. Sorace, C. Sangregorio

Sintesi e funzionalizzazione della componente magnetica del MFCs e sua caratterizzazione magnetica ed ipertermica (LA 2.17)

M. Albino,^{a,b} M. Ferraroni,^b D. Peddis,^c L. Sorace,^b C. Sangregorio^{a,b}

^aIstituto di Chimica dei Composti OrganoMetallici ICCOM – CNR

^bDip. di Chimica Ugo Schiff – Univ. degli Studi di Firenze

^cDip. di Chimica e Chimica Industriale – Univ. degli Studi di Genova

Dicembre 2024

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dell'Ambiente e della Sicurezza Energetica -ENEA Piano Triennale di Realizzazione 2022-2024

Obiettivo: *Decarbonizzazione*

Progetto: *Tema 1.6. Efficienza energetica dei prodotti e dei processi industriali*

Linea di attività: *LA 2.17*

Responsabile del Progetto: Miriam Benedetti, ENEA

Responsabile del Work Package: Miriam Benedetti, ENEA

Responsabile Linea di Attività: UNIFLDCUS

Mese inizio previsto: 13

Mese inizio effettivo: 13

Mese fine previsto: 36

Mese fine effettivo: 36

Indice

Sommario

1	Risultati attesi.....	4
2	Risultati ottenuti	5
3	Prodotti attesi.....	7
4	Analisi degli scostamenti su attività e risultati	8
5	Sintesi delle attività svolte.....	9
6	Dettaglio delle attività svolte	10
6.1	Caratterizzazione del MFC CALF20-Fe ₃ O ₄ -MW ottenuto tramite microonde	10
6.2	Caratterizzazione del MFC CALF20-Fe ₃ O ₄ -BM ottenuto tramite <i>ball milling</i>	12
6.3	Sintesi e caratterizzazione di NPM di magnetite funzionalizzate con acido ossalico (Fe ₃ O ₄ @OXA).....	13
6.4	Caratterizzazione del MFC CALF20-Fe ₃ O ₄ @OXA-BM ottenuto tramite <i>ball milling</i> dal partner ENEA	17
6.5	Sintesi idrotermale di NPM in autoclave	21
7	Pubblicazioni scientifiche	23
8	Eventi di disseminazione	24

Indice delle figure

- Figura 1.** Immagini TEM del MFC CALF20-Fe₃O₄-MW..... **Errore. Il segnalibro non è definito.**
- Figura 2.** Curva di magnetizzazione registrata a 300 K nell'intervallo ± 5 T del MFC CALF20-Fe₃O₄-MW. Il riquadro evidenzia l'ingrandimento della regione a bassi campi. 11
- Figura 3.** Immagini TEM del MFC CALF20-Fe₃O₄-BM..... **Errore. Il segnalibro non è definito.**
- Figura 4.** Curva di magnetizzazione registrata a 300 K nell'intervallo ± 5 T del MFC CALF20-Fe₃O₄-BM (nero) confrontata con quella del MFC CALF20-Fe₃O₄-MW (verde) . Il riquadro evidenzia l'ingrandimento della regione a bassi campi.13
- Figura 5.** Immagini TEM del campione Fe₃O₄@OA e relativa distribuzione dimensionale ottenuta da un'analisi statistica su ca. 200 NPM. La linea rossa continua rappresenta il miglior fit con una distribuzione log-normale..... 14
- Figura 6.** Diffrattogramma del campione Fe₃O₄@OA confrontato con il pattern di riferimento della magnetite (barre rosse; JCPDS 19-0629).15
- Figura 7.** Curva di magnetizzazione registrata a 300 K nell'intervallo ± 5 T del campione Fe₃O₄@OXA. Il riquadro evidenzia l'ingrandimento della regione a bassi campi.....16
- Figura 8.** Cinetica di riscaldamento del campione Fe₃O₄@OXA acquisita applicando per 300 s un AFM (ampiezza $H_0 = 17$ kA/m, frequenza $f = 183$ kHz) su una dispersione acquosa di NPM (0.96 ml, 1.75 mg/ml). Le frecce rosse indicano l'applicazione/interruzione dell'AFM. 17
- Figura 9.** Immagini STEM del MOF CALF20 e mappe STEM-EDX con distribuzioni degli elementi O, N e Zn nel campione.18
- Figura 10.** Immagini STEM del MFC CALF20-Fe₃O₄@OXA-BM e mappe STEM-EDX con le distribuzioni degli elementi O, N, Zn e Fe. **Errore. Il segnalibro non è definito.**
- Figura 11.** Curva di magnetizzazione registrata a 300 K nell'intervallo ± 5 T del MFC CALF20-Fe₃O₄@OXA-BM (verde) confrontata con quella del campione Fe₃O₄@OXA (blu). In rosa la curva di magnetizzazione del MFC CALF20-Fe₃O₄@OXA-BM scalata per il contenuto di Fe₃O₄ ricavato da ICP. Il riquadro evidenzia l'ingrandimento della regione a bassi campi.....20
- Figura 12.** Cinetica di riscaldamento del MFC CALF20-Fe₃O₄@OXA-BM acquisita applicando per 150 s un AMF ($H_0 = 17$ kA/m, $f = 183$ kHz) su 60 mg di MFC. Le frecce rosse indicano l'applicazione/interruzione dell'AMF.....21
- Figura 13.** Reattore utilizzato e relativo schema.22
- Figura 14.** Diffrattogrammi dei campioni di magnetite (sinistra) ed ematite (destra) ottenuti in condizioni sperimentali diverse; immagine TEM delle NPM di magnetite corrispondenti..... 22

1 Risultati attesi

- Sintesi e caratterizzazione morfo-strutturale delle nanoparticelle magnetiche (NPM).
- Selezione dei leganti più affini alle matrici organiche costituenti i Metal Organic Framework (MOF) prodotti/individuati dagli altri co-beneficiari e funzionalizzazione delle NPM più promettenti per un efficace inserimento nei MOF in termini di concentrazione, omogeneità e stabilità.
- Caratterizzazione delle proprietà magnetiche ed ipertermiche delle NPM e, successivamente, dei nanocompositi magnetici (MFCs) realizzati presso i partner ENEA e UNIROMA1_DC; determinazione della correlazione tra caratteristiche morfo-strutturali ed efficienza energetica.
- Ottimizzazione delle proprietà magnetiche di MFCs stabili in acqua per la separazione di miscele CO₂/N₂ mediante Magnetic Induction Swing Adsorption (MISA); rigenerazione del nanocomposito e ottimizzazione dell'efficienza energetica del processo.
- Individuazione di possibili processi sintetici alternativi, facilmente scalabili alla produzione industriale, a basso costo e a basso impatto ambientale per la produzione di ferriti con proprietà chimico-fisiche idonee al MISA.
- Report dei risultati ottenuti e dei relativi processi.

2 Risultati ottenuti

- Sintesi e caratterizzazione di NPM funzionalizzate con acido trimesico (TMA) da incorporare mediante microonde nel nuovo MOF CALF20 individuato da ENEA.
- Sintesi e caratterizzazione di NPM funzionalizzate con acido trimesico (TMA) da incorporare mediante *ball milling* nel nuovo MOF CALF20 individuato da ENEA.
- Selezione dei leganti più affini alla matrice organiche del MOF CALF20 al fine di promuovere un'incorporazione ed una dispersione più efficace in termini di concentrazione, stabilità ed omogeneità delle NPM nel MFC. Tra i vari leganti selezionati, la scelta è caduta sull'acido ossalico in quanto si tratta di una molecola polare semplice, a basso costo, che è strutturalmente già presente nella matrice del CALF20 e che possiede una spiccata facilità a legarsi a cationi metallici (es. Zn^{2+}).
- Sintesi e caratterizzazione morfo-strutturale, magnetica e calorimetrica di NPM di magnetite opportunamente funzionalizzate con acido ossalico. Viste le buone proprietà morfologiche, strutturali, magnetiche ed ipertermiche, il campione $Fe_3O_4@OXA$ è stato quindi spedito ai partner ENEA (polvere) ed Uniroma1 (dispersione acquosa) per lo sviluppo dei MFC di interesse a base di CALF20.
- Caratterizzazione morfo-strutturale e magnetica dei MFC preparati da ENEA a base di CALF20 e NPM di magnetite funzionalizzate con acido trimesico tramite microonde (CALF20- Fe_3O_4 -MW) e *ball milling* (CALF20- Fe_3O_4 -BM). Questi risultati suggeriscono che, anche se il processo di incorporazione tramite microonde utilizzato da ENEA non sembra alterare le proprietà magnetiche delle NPM, questa tecnica non permette di ottenere un MFC efficace in termini di concentrazione ed omogeneità. Anche il processo di incorporazione delle NPM funzionalizzate con TMA nel MOF CALF20 tramite *ball milling* non sembra alterare le proprietà magnetiche delle NPM. Inoltre, questa tecnica, a differenza delle microonde, permette di ottenere un MFC in cui le NPM sono distribuite in modo abbastanza omogeneo anche se sono ancora evidenti delle regioni ad alta concentrazione di aggregati di NPM.
- Caratterizzazione morfo-strutturale, magnetica ed ipertermica del MFC preparato da ENEA mediante *ball milling* a base di CALF20 e delle NPM $Fe_3O_4@OXA$ (CALF20- $Fe_3O_4@OXA$ -BM). L'analisi dei dati ha evidenziato che l'acido ossalico, data la sua spiccata affinità per la matrice triazolico-ossalica del CALF20, da un lato favorisce un'incorporazione ed una dispersione ottimale ed omogenea delle NPM nel MFC e dall'altro che il processo di incorporazione tramite *ball milling* non altera né le caratteristiche morfologiche, né le proprietà magnetiche delle NPM. Infine, questo MFC ha dimostrato di possedere un'elevata efficienza ipertermica per l'impiego nella tecnologia MISA (Magnetic Induction Swing Adsorption) in quanto 60 mg di MFC sottoposti ad un campo magnetico alternato (ampiezza $H_0 = 17$ kA/m, frequenza $f = 183$ kHz) hanno generato un rapido aumento della temperatura di 82 °C in 150 s.
- In accordo con le linee stabilite, parte dell'attività è stata inoltre rivolta alla sintesi idrotermale in autoclave di NPM di Fe_3O_4 , una tecnica alternativa alla decomposizione termica, ecosostenibile e facilmente scalabile, che ha permesso di ottenere NPM altamente cristalline e monodisperse. Le NPM sono state sintetizzate riducendo il cloruro ferrico in presenza di idrazina (riducente) e di polietilenglicole (templante) in condizioni sperimentali controllate (pH iniziale di 11, temperatura di reazione tra 120-160 °C, tempo di reazione di 4 ore). Queste condizioni hanno permesso di ottenere NPM di Fe_3O_4 monodisperse con lunghezze medie di 20-100 nm a seconda del trattamento termico. L'analisi XRD effettuata su NPM ottenute a

temperature superiori a 160 °C ha invece mostrato una conversione completa del materiale a maghemite o hematite.

3 Prodotti attesi

- NPM funzionalizzate con acido trimesico (TMA) da incorporare nel nuovo MOF CALF20 individuato da ENEA mediante microonde.
- NPM funzionalizzate con acido trimesico (TMA) da incorporare nel nuovo MOF CALF20 individuato da ENEA mediante *ball milling*.
- NPM funzionalizzate con acido ossalico (TMA) da incorporare nel nuovo MOF CALF20 individuato da ENEA mediante *ball milling*.
- NPM di Fe_3O_4 preparate mediante sintesi idrotermale in autoclave.
- Report dei risultati ottenuti e dei relativi processi.

4 Analisi degli scostamenti su attività e risultati

Per la LA 2.17 non ci sono stati discostamenti tecnici ed economici rispetto al preventivo, né sono state riscontrate criticità.

5 Sintesi delle attività svolte

In un primo momento il partner UNIFI ha avuto come obiettivo la sintesi e caratterizzazione di NPM funzionalizzate con TMA da incorporare nel nuovo MOF CALF20, con maggior stabilità in acqua rispetto al MOF HKUST-1 e con buone capacità separative di miscele CO₂/N₂, mediante microonde e *ball milling*.

Successivamente si è focalizzato sulla sintesi e caratterizzazione di NPM funzionalizzate con acido ossalico, un legante più affine del TMA alla matrice del CALF20 e alla caratterizzazione dei relativi MFC sviluppati da ENEA.

Parte dell'attività è stata rivolta alla sintesi idrotermale in autoclave di NPM di Fe₃O₄, una tecnica alternativa alla decomposizione termica, ecosostenibile e facilmente scalabile, che ha permesso di ottenere NPM altamente cristalline e monodisperse.

I risultati ottenuti hanno permesso di mettere a punto la preparazione di un nanocomposito magnetico omogeneo e con un'elevata capacità di riscaldamento sotto l'azione di un campo magnetico alternato.

6 Dettaglio delle attività svolte

L'esperienza acquisita dal partner UNIFI nel precedente triennio ha permesso di individuare ed ottimizzare sia la tipologia del materiale (magnetite, Fe_3O_4) sia il processo sintetico (decomposizione termica) per la preparazione della componente magnetica dei compositi (MFCs, Magnetic Frameworks Composites) da poter impiegare per la separazione di miscele CO_2/N_2 da post-combustione mediante tecnologia separativa MISA (Magnetic Induction Swing Adsorption).

In accordo con le linee stabilite, l'attività di UNIFI è stata inizialmente rivolta al consolidamento dei risultati precedentemente acquisiti sul MFC a base di HKUST-1 sia in termini di sintesi ed ottimizzazione delle dimensioni e delle proprietà magnetiche ed ipertermiche delle nanoparticelle magnetiche (NPM) di ferrite, che per quanto riguarda le tecniche di analisi morfo-strutturale, magnetica e calorimetrica del materiale.

6.1 Caratterizzazione del MFC CALF20- Fe_3O_4 -MW ottenuto tramite microonde

In seguito all'individuazione da parte di ENEA del MOF CALF-20, un MOF a base di zinco triazolato ossalato con una maggior stabilità in acqua rispetto al MOF HKUST-1 e con buone capacità separative di miscele CO_2/N_2 , il partner UNIFI ha quindi prima fornito ad ENEA un batch di NPM funzionalizzate con acido trimesico (TMA) da incorporare nel nuovo MOF mediante microonde e successivamente si è occupato della caratterizzazione morfologica, strutturale e magnetica del MFC così ottenuto.

In questa prima fase sono state utilizzate delle NPM rivestite con il legante idrofilo TMA in quanto nel triennio precedente hanno dato buoni risultati in termini di inglobamento nel MOF HKUST-1 che, seppur strutturalmente diverso dal MOF CALF-20, presenta comunque una matrice piuttosto polare.

Le immagini TEM del MFC CALF20- Fe_3O_4 -MW ottenuto dal partner ENEA (**Figura 1**) hanno evidenziato una ridotta efficacia del processo di incorporazione delle NPM nel MOF mediante microonde. Le NPM non risultano infatti omogeneamente distribuite nella matrice e si osservano degli aggregati di NPM in alcune zone del MFC. Il processo non sembra comunque aver alterato le caratteristiche morfologiche delle NPM.

L'analisi ICP-AES effettuata sul MFC ha mostrato la presenza di una quantità di magnetite pari al 7% p/p.

Dalla curva di magnetizzazione registrata a 300 K (**Figura 2**), scalata per il contenuto magnetico ricavato da ICP, risulta che il MFC CALF20- Fe_3O_4 -MW presenta una M_s di $85 \text{ Am}^2/\text{kg}$, un $\mu_0 H_c$ di 10 mT ed una M_R di $9.9 \text{ Am}^2/\text{kg}$, valori paragonabili a quelli ottenuti nel triennio precedente sui MFC a base di HKUST-1.

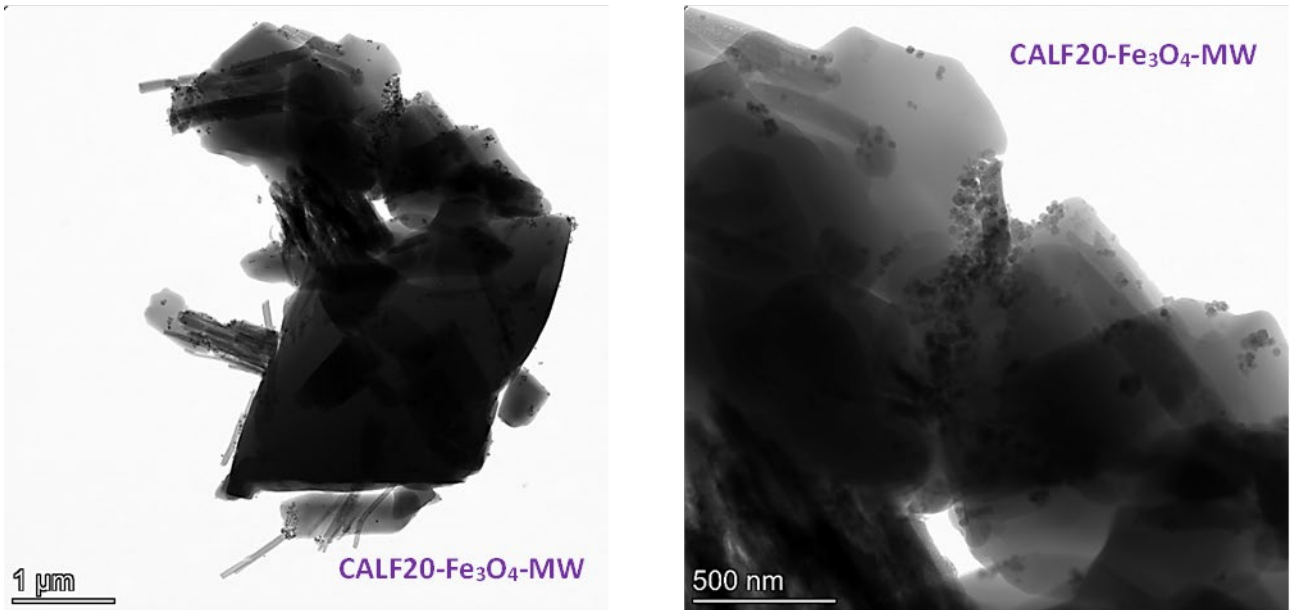


Figura 1. Immagini TEM del MFC CALF20-Fe₃O₄-MW.

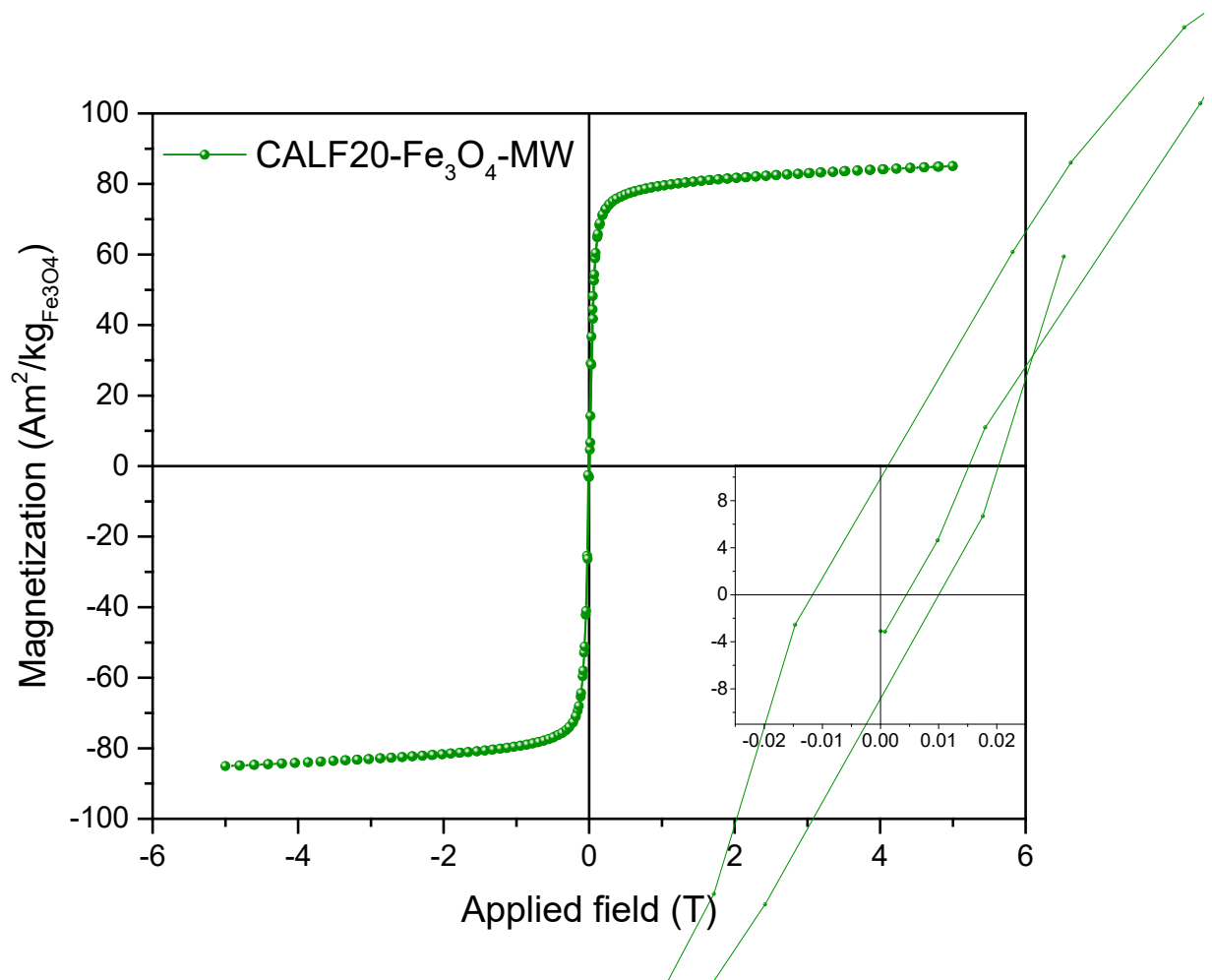


Figura 2. Curva di magnetizzazione registrata a 300 K nell'intervallo ± 5 T del MFC CALF20-Fe₃O₄-MW. Il riquadro evidenzia l'ingrandimento della regione a bassi campi.

Questi risultati suggeriscono quindi che sebbene il processo di incorporazione tramite microonde utilizzato da ENEA non sembri alterare le proprietà magnetiche delle NPM, questa tecnica non permette di ottenere un MFC efficace in termini di concentrazione ed omogeneità.

6.2 Caratterizzazione del MFC CALF20-Fe₃O₄-BM ottenuto tramite *ball milling*

In una seconda fase UNIFI ha quindi fornito ad ENEA un altro batch di NPM funzionalizzate con TMA da incorporare nel MOF CALF20 mediante *ball milling*. In seguito alla formulazione del nuovo MFC da parte di ENEA, il partner UNIFI si è occupato della relativa caratterizzazione morfologica, strutturale e magnetica.

A differenza di quanto osservato per il MFC ottenuto mediante microonde, le immagini TEM del MFC CALF20-Fe₃O₄-BM ottenuto per *ball milling* (**Figura 3**), hanno mostrato la presenza di NPM di magnetite abbastanza ben distribuite nel MOF anche se sono ancora presenti alcune zone in cui possono essere osservati degli aggregati di NPM. Inoltre, anche il processo di incorporazione per *ball milling* non sembra aver alterato le caratteristiche morfologiche delle NPM.

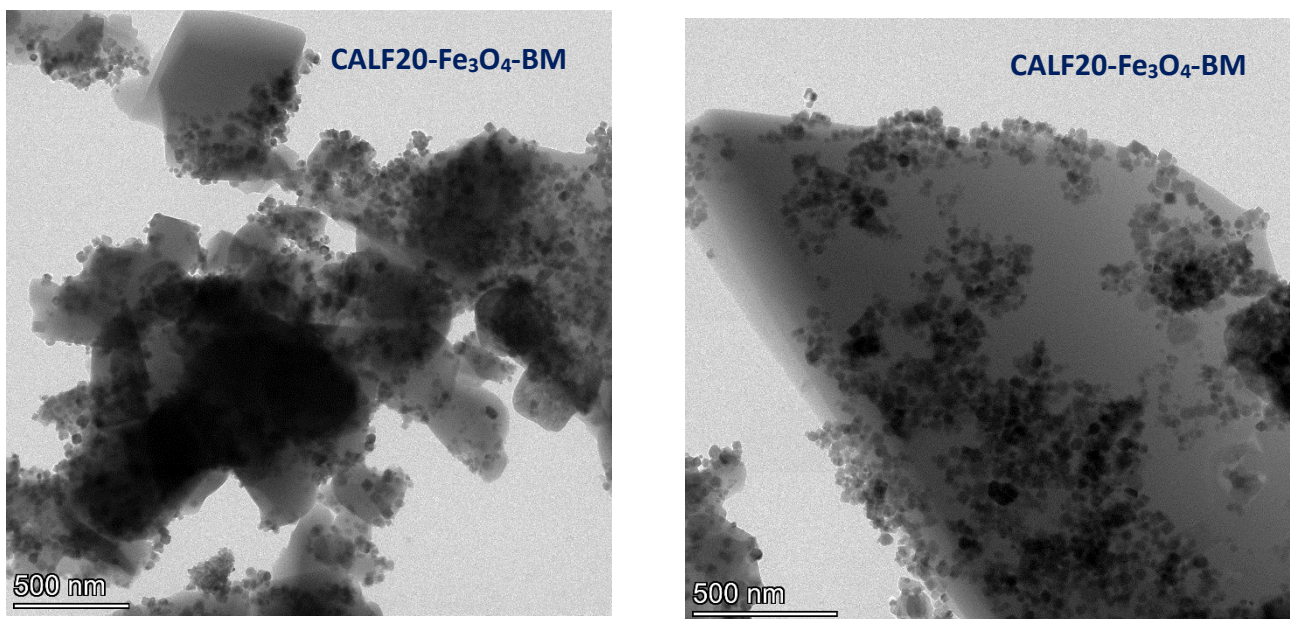


Figura 3. Immagini TEM del MFC CALF20-Fe₃O₄-BM.

L'analisi ICP-AES effettuata sul MFC CALF20-Fe₃O₄-BM ha mostrato la presenza di una quantità di Fe₃O₄ pari al 9.9% p/p.

Dalla curva di magnetizzazione registrata a 300 K (**Figura 4**), scalata per il contenuto magnetico ricavato da ICP, risulta che il MFC CALF20-Fe₃O₄-BM presenta una M_S di 84 Am²/kg, un $\mu_0 H_C$ di 9 mT ed una M_R di 11.9 Am²/kg, valori paragonabili a quelli ottenuti per il campione precedente CALF20-Fe₃O₄-MW.

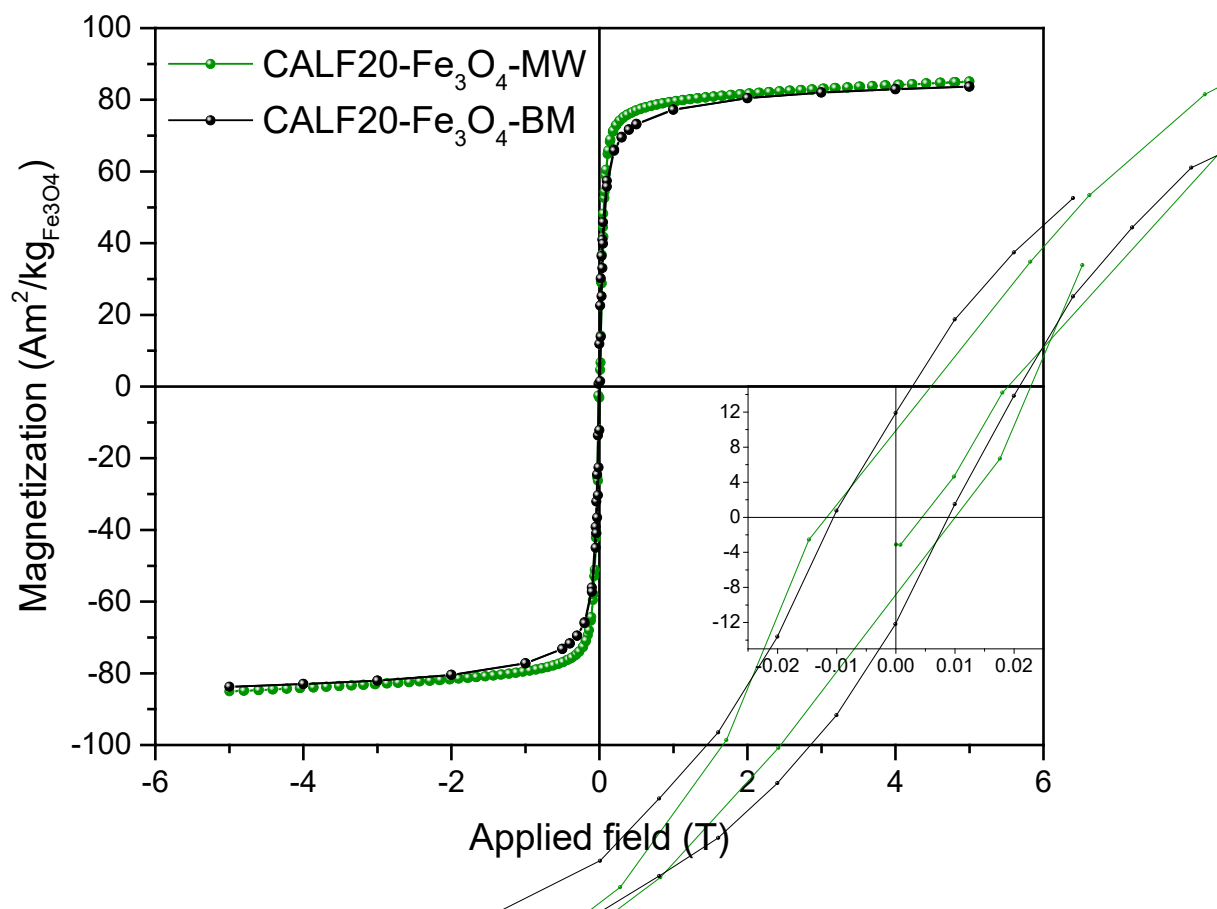


Figura 4. Curva di magnetizzazione registrata a 300 K nell'intervallo ± 5 T del MFC CALF20-Fe₃O₄-BM (nero) confrontata con quella del MFC CALF20-Fe₃O₄-MW (verde). Il riquadro evidenzia l'ingrandimento della regione a bassi campi.

Questi risultati suggeriscono quindi che anche il processo di incorporazione delle NPM nel MOF CALF20 tramite *ball milling* non sembra alterare le proprietà magnetiche delle NPM. Inoltre, possiamo concludere che questa tecnica, a differenza delle microonde, permette di ottenere un MFC in cui le NPM sono distribuite in modo abbastanza omogeneo anche se sono ancora evidenti delle regioni ad alta concentrazione di aggregati di NPM.

6.3 Sintesi e caratterizzazione di NPM di magnetite funzionalizzate con acido ossalico (Fe₃O₄@OXA)

Al fine di promuovere un'incorporazione ed una dispersione più efficace in termini di concentrazione, stabilità ed omogeneità delle NPM nel MFC, in accordo con il partner ENEA, l'attività di ricerca di UNIFI si è focalizzata sulla sintesi e caratterizzazione morfo-strutturale, magnetica e calorimetrica di NPM di magnetite opportunamente funzionalizzate con un legante più affine del TMA alla matrice del MOF CALF20. Tra i vari leganti selezionati, la scelta è caduta sull'acido ossalico in quanto si tratta di una molecola polare semplice, a basso costo, che è strutturalmente presente nella matrice del CALF20 e che possiede una spiccata facilità a legarsi a cationi metallici (es. Zn²⁺).

Poiché le NPM sintetizzate per decomposizione termica ($\text{Fe}_3\text{O}_4@0\text{A}$) presentano un ricoprimento superficiale idrofobico (acido oleico), è stato necessario modificarne la superficie mediante scambio di legante con acido ossalico ($\text{Fe}_3\text{O}_4@0\text{X}\text{A}$).

In **Figura 5** sono mostrate le immagini TEM del campione $\text{Fe}_3\text{O}_4@0\text{A}$. Dalle immagini risulta che il campione è costituito da NPM ottaedriche monodisperse con diametro medio di $21,6 \pm 4,7$ nm (dTEM).

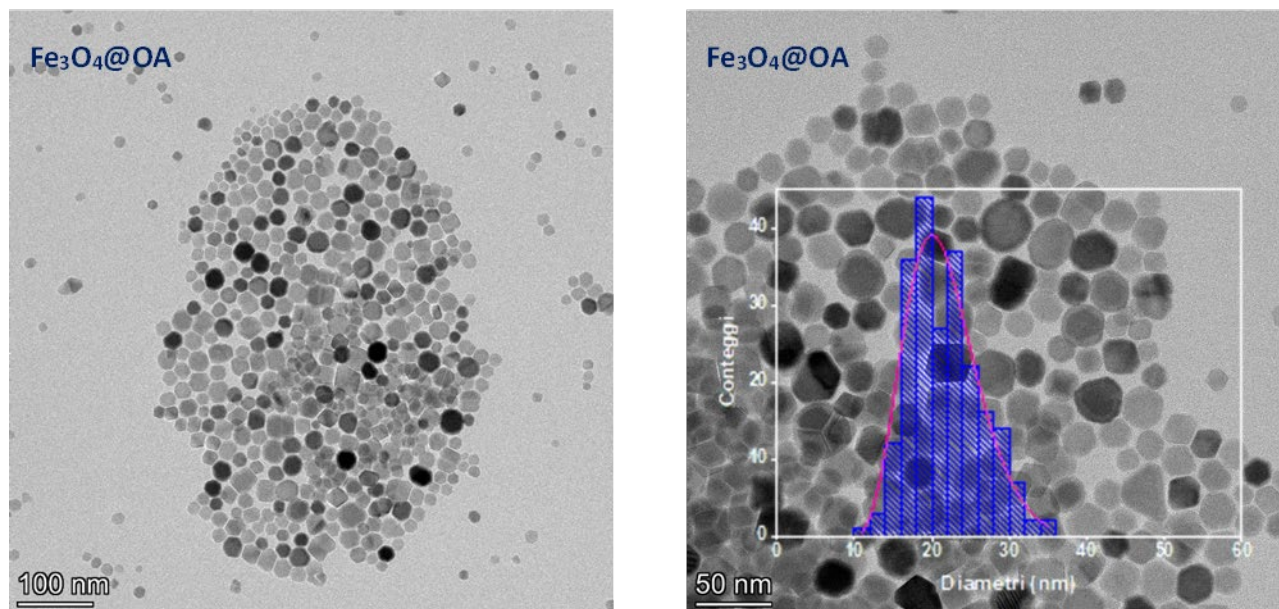


Figura 5. Immagini TEM del campione $\text{Fe}_3\text{O}_4@0\text{A}$ e relativa distribuzione dimensionale ottenuta da un'analisi statistica su ca. 200 NPM. La linea rossa continua rappresenta il miglior fit con una distribuzione log-normale.

Il pattern di diffrazione di raggi X del campione $\text{Fe}_3\text{O}_4@0\text{A}$, riportato in **Figura 6**, mostra la presenza di una singola fase cristallina compatibile con la struttura cubica dello spinello inverso caratteristica della magnetite. Il parametro reticolare ($a = 8.387(3)$ Å) risulta simile a quello della magnetite massiva (8.396 Å) confermando che il campione è costituito da NPM di magnetite. Il diametro medio dei cristalliti ($d_{\text{XRD}} = 22.3(2)$ nm) è paragonabile a quello ottenuto dalle analisi TEM, suggerendo che le NPM sintetizzate possono essere considerate dei monocristalli con un elevato grado di cristallinità.

Infine, il campione presenta dimensioni paragonabili a quelle dei campioni sintetizzati precedentemente confermando la buona riproducibilità del processo sintetico.

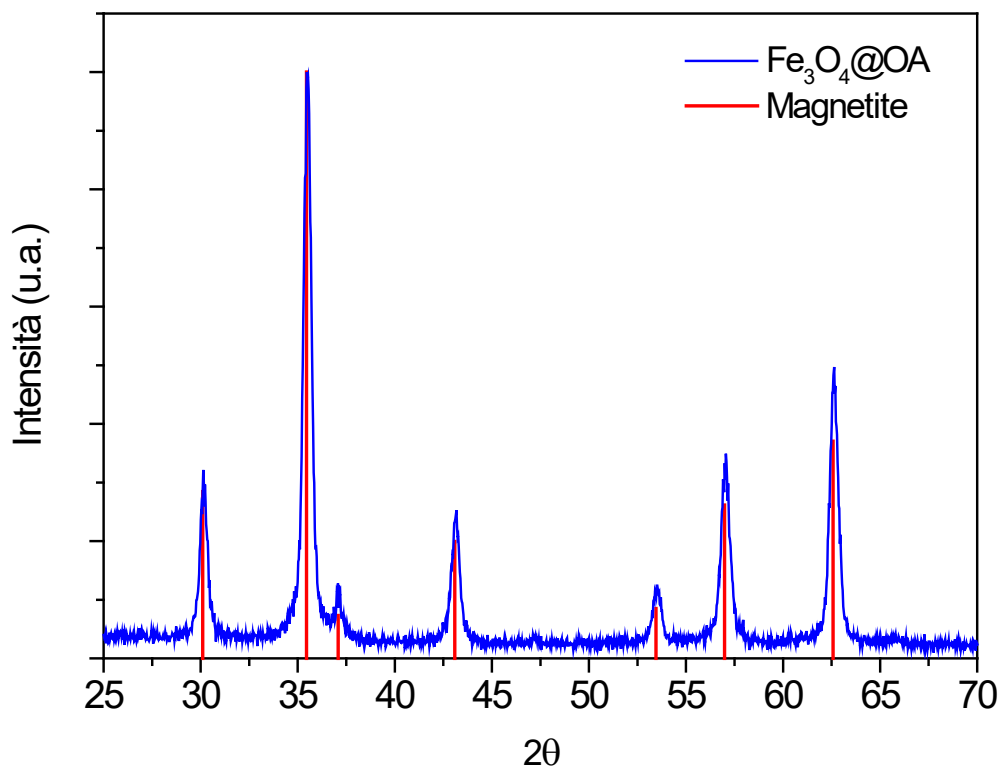


Figura 6. Diffattogramma del campione $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@OA}$ confrontato con il pattern di riferimento della magnetite (barre rosse; JCPDS 19-0629).

Dall'analisi CHN effettuata sul campione $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@OXA}$ è risultata una percentuale di acido ossalico pari al 3.6% p/p confermando che le NPM presentano un rivestimento superficiale che riduce le interazioni tra le particelle e ne garantisce la stabilità in sospensione acquosa.

Il campione $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@OXA}$ è stato quindi caratterizzato tramite un magnetometro PPMS equipaggiato con un VSM (*Vibrating Sample Motor*). La curva di magnetizzazione registrata a 300 K (**Figura 7**) ha mostrato che il campione presenta valori di coercività ($\mu_0 H_c = 2.1 \text{ mT}$) e di rimanenza ($M_R = 1.3 \text{ Am}^2/\text{kg}$) molto bassi. Pertanto, entro l'errore sperimentale (1-2 mT), non è stata osservata alcuna irreversibilità magnetica. La magnetizzazione di saturazione, M_s , è molto elevata ($73.9 \text{ Am}^2/\text{kg}$), simile a quella ottenuta per i campioni sintetizzati precedentemente e vicina ai valori della magnetite massiva, confermando l'elevata cristallinità del materiale magnetico.

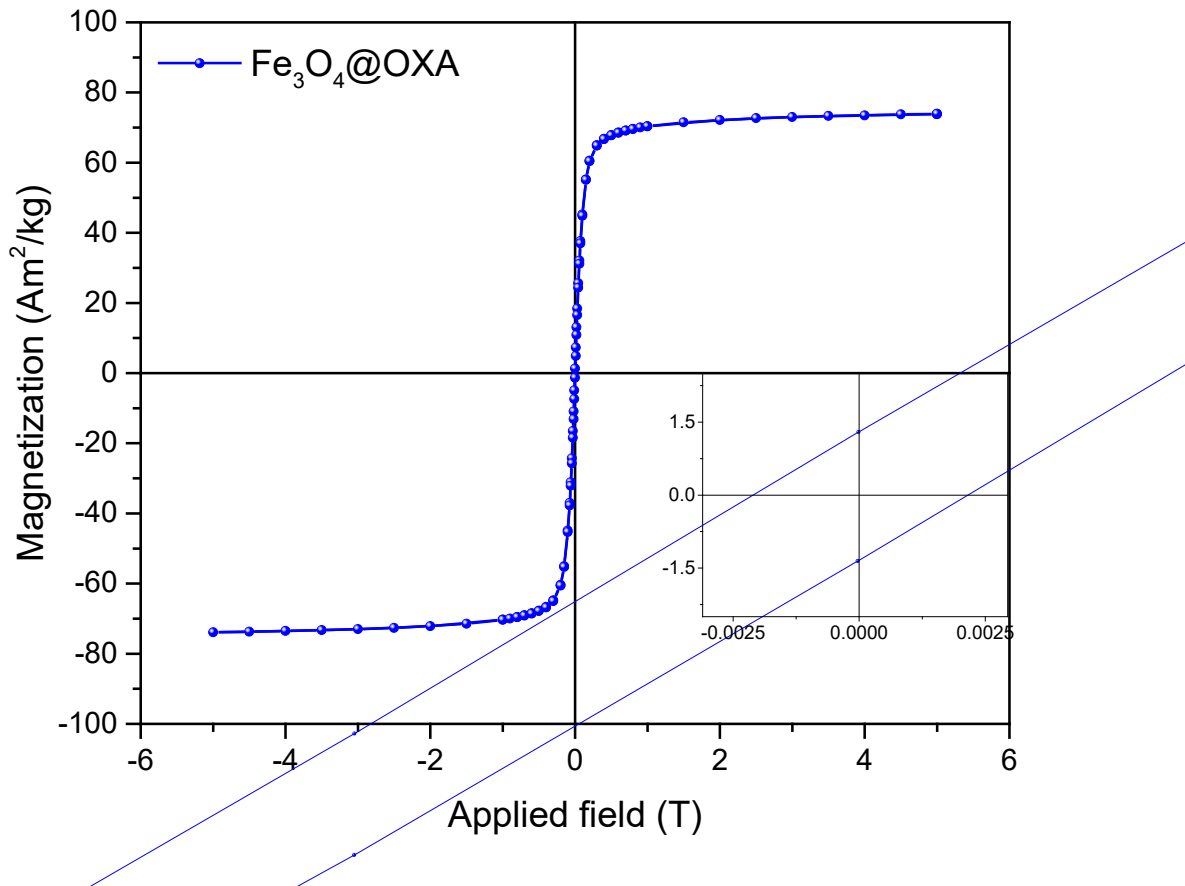


Figura 7. Curva di magnetizzazione registrata a 300 K nell'intervallo $\pm 5 \text{ T}$ del campione $\text{Fe}_3\text{O}_4@OXA$. Il riquadro evidenzia l'ingrandimento della regione a bassi campi.

Per valutare l'efficacia delle NPM come componente attivo nella produzione di calore del MFC impiegato nella tecnologia MISA, è stata valutata la capacità di produrre calore sotto l'azione di un campo magnetico alternato (AFM) tramite misure di SAR (Specific Absorption Rate). L'efficienza ipertermica di una sospensione acquosa del campione $\text{Fe}_3\text{O}_4@OXA$ è stata stimata dalla pendenza iniziale della curva cinetica mostrata in **Figura 8**. Dalla curva sperimentale è stato osservato un rapido aumento della temperatura da $25 \text{ }^\circ\text{C}$ a $41.4 \text{ }^\circ\text{C}$ in 300 s e il corrispondente valore SAR è stato di $195 \text{ W/g}_{\text{campione}}$. Questo elevato valore di SAR conferma la bontà delle proprietà strutturali e magnetiche del campione.

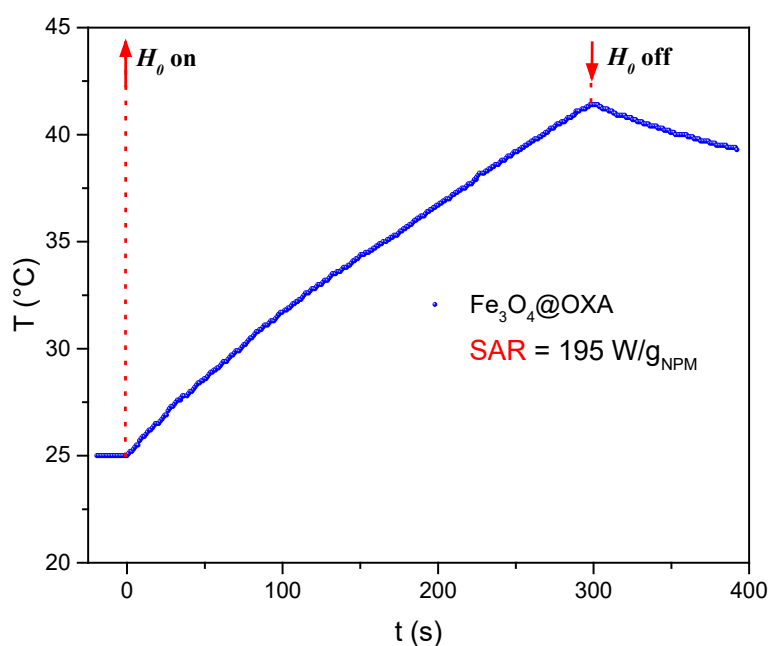


Figura 8. Cinetica di riscaldamento del campione $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@OXA}$ acquisita applicando per 300 s un AFM (ampiezza $H_0 = 17$ kA/m, frequenza $f = 183$ kHz) su una dispersione acquosa di NPM (0.96 ml, 1.75 mg/ml). Le frecce rosse indicano l'applicazione/interruzione dell'AFM.

6.4 Caratterizzazione del MFC CALF20- $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@OXA}$ -BM ottenuto tramite *ball milling* dal partner ENEA

Viste le buone proprietà morfologiche, strutturali, magnetiche ed ipertermiche, il campione $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@OXA}$ è stato quindi spedito ai partner ENEA (polvere) ed Uniroma1 (dispersione acquosa) per lo sviluppo dei MFC di interesse a base di CALF20.

Sulla base dei risultati ottenuti, il partner ENEA si è occupato quindi della preparazione mediante *ball milling* di un MFC a base di CALF20 e delle NPM $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@OXA}$ (CALF20- $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@OXA}$ -BM). Il MFC ottenuto è stato quindi inviato al partner UNIFI che si è occupato della sua caratterizzazione.

Le immagini STEM (Microscopia Elettronica in Trasmissione in modalità a Scansione) del MOF CALF20 e del MFC CALF20- $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@OXA}$ -BM e le mappe STEM-EDX (Spettroscopia a raggi X a Dispersione di Energia) con relative distribuzioni degli elementi O, N, Fe e Zn sono mostrate rispettivamente in **Figura 9** ed in **Figura 10**.

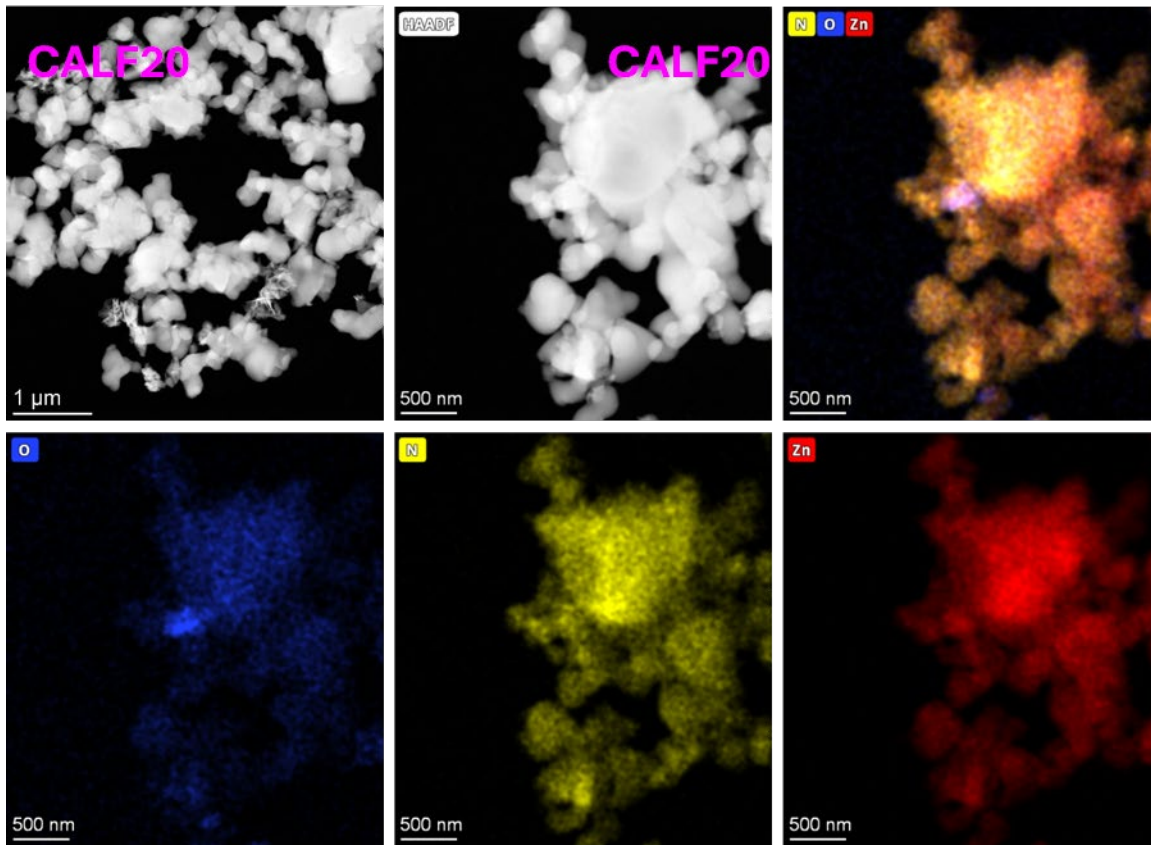


Figura 9. Immagini STEM del MOF CALF20 e mappe STEM-EDX con distribuzioni degli elementi O, N e Zn nel campione.

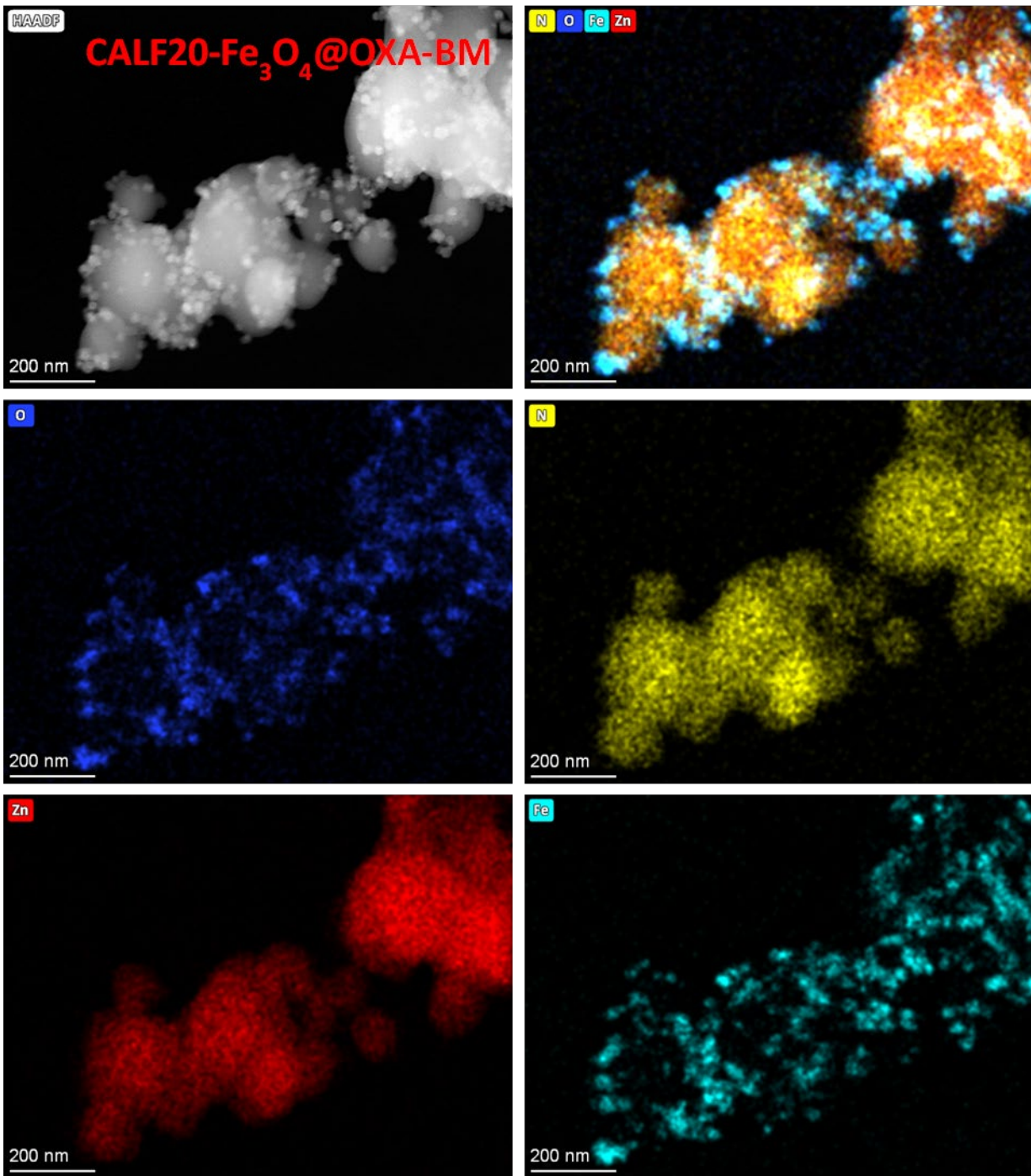


Figura 10. Immagini STEM del MFC CALF20-Fe₃O₄@OXA-BM e mappe STEM-EDX con le distribuzioni degli elementi O, N, Zn e Fe.

Dalle immagini STEM del MFC CALF20-Fe₃O₄@OXA-BM si nota la presenza di NPM molto ben distribuite nella matrice del CALF20. Inoltre, a differenza di quanto osservato nel MFC CALF20-Fe₃O₄-BM, ottenuto per *ball milling* a partire da NPM funzionalizzate con TMA, non sono visibili regioni ad alta concentrazione di aggregati di NPM. Infine, anche in questo caso, il processo di incorporazione non sembra aver alterato le caratteristiche morfologiche delle NPM.

Questi risultati suggeriscono quindi che l'acido ossalico, data la sua spiccata affinità per la matrice triazolico-ossalica del CALF20, essendone una molecola costituente, favorisce un'incorporazione ed una dispersione ottimale in termini di concentrazione, stabilità ed omogeneità delle NPM nel MFC e migliore rispetto a quella ottenuta con NPM funzionalizzate con TMA.

L'analisi ICP-AES effettuata sul MFC CALF20-Fe₃O₄@OXA-BM ha mostrato la presenza di una quantità di magnetite pari al 7.9% p/p.

Dalla curva di magnetizzazione registrata a 300 K (**Figura 11**), scalata per il contenuto magnetico ricavato dai dati ICP, risulta che il MFC CALF20-Fe₃O₄@OXA-BM presenta una M_S di 74.3 Am²/kg, un μ₀H_C di 1.3 mT ed una M_R di 2.4 Am²/kg, valori paragonabili a quelli ottenuti per il campione non inglobato nel MOF. Questi risultati suggeriscono quindi che il processo di incorporazione delle NPM nel MOF CALF20 tramite *ball milling* non sembra alterare le proprietà magnetiche delle NPM. Infine, la quantità di Fe₃O₄ presente nel MFC, stimata dal rapporto M_S MFC/ M_S Fe₃O₄@OXA, risulta pari al 8% p/p, quindi in buon accordo con le misure ICP.

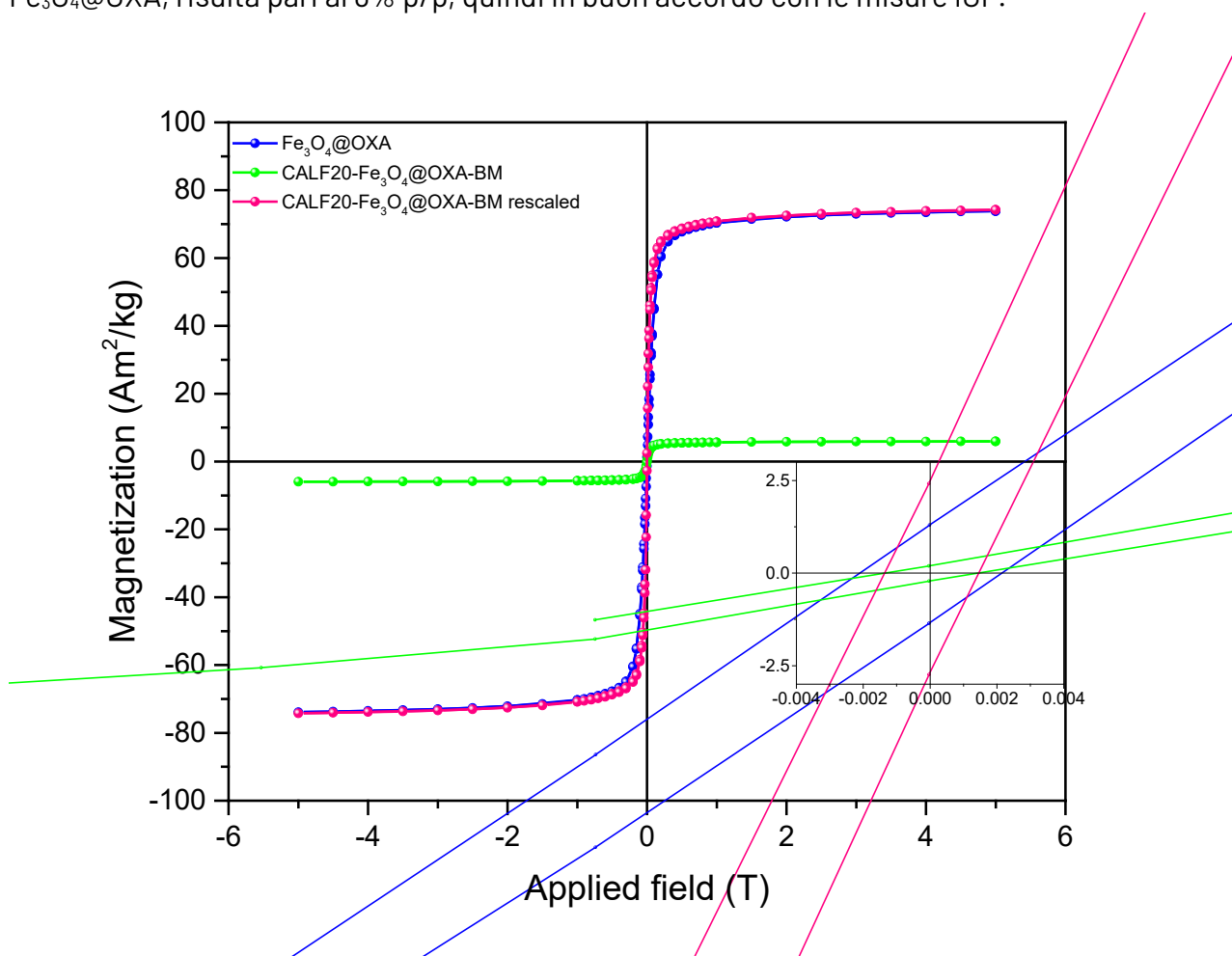


Figura 11. Curva di magnetizzazione registrata a 300 K nell'intervallo ± 5 T del MFC CALF20-Fe₃O₄@OXA-BM (verde) confrontata con quella del campione Fe₃O₄@OXA (blu). In rosa la curva di magnetizzazione del MFC CALF20-Fe₃O₄@OXA-BM scalata per il contenuto di Fe₃O₄ ricavato da ICP. Il riquadro evidenzia l'ingrandimento della regione a bassi campi.

Al fine di valutare l'efficacia del MFC per l'impiego nella tecnologia MISA, ne è stata valutata la capacità di produrre calore sotto l'azione di un AMF con modalità analoghe a quelle utilizzate per il campione $\text{Fe}_3\text{O}_4@OXA$ (**Figura 12**).

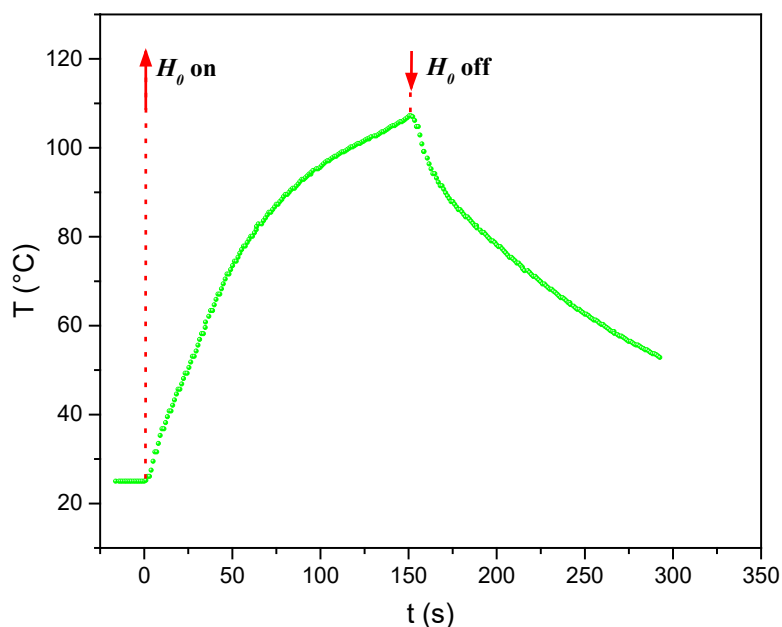


Figura 12. Cinetica di riscaldamento del MFC CALF20- $\text{Fe}_3\text{O}_4@OXA$ -BM acquisita applicando per 150 s un AMF ($H_0 = 17$ kA/m, $f = 183$ kHz) su 60 mg di MFC. Le frecce rosse indicano l'applicazione/interruzione dell'AMF.

Dalla curva sperimentale è stato osservato un rapido aumento della temperatura da 25°C a 107°C in 150 s e il corrispondente valore di SAR è stato di 16.7 W/g $_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$.

6.5 Sintesi idrotermale di NPM in autoclave

In accordo con le linee stabilite, parte dell'attività è stata rivolta all'individuazione di tecniche sintetiche alternative alla decomposizione termica ed economicamente sostenibili e scalabili alla produzione industriale. A tal fine è stata indagata la sintesi idrotermale in autoclave ad alta temperatura e pressione di NPM di Fe_3O_4 (**Figura 13**), che ha permesso di ottenere NPM altamente cristalline e morfologicamente omogenee.

La sintesi idrotermale, rispetto ad altre tecniche, offre un vantaggio significativo in termini di scalabilità. L'utilizzo di reattori con volumi maggiori consente infatti la produzione di NPM su scala semi-industriale (50 g/L) senza comprometterne la qualità strutturale o funzionale.

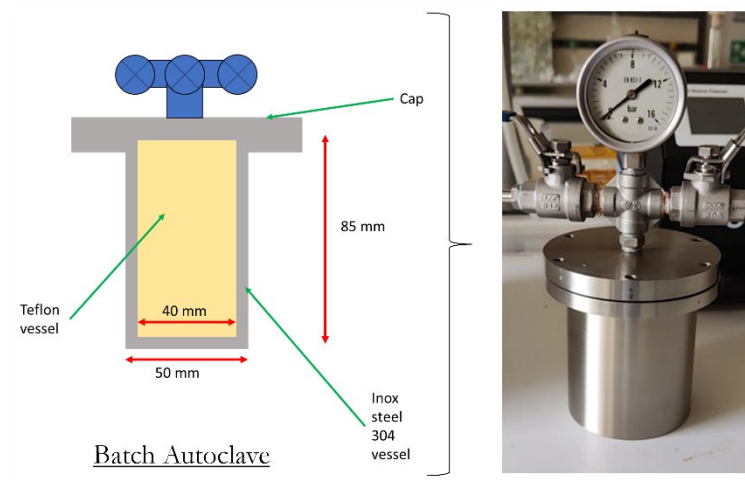


Figura 13. Reattore utilizzato e relativo schema.

Le NPM sono state sintetizzate riducendo il cloruro ferrico in presenza di idrazina (riducente) e di polietilenglicole (templante) in condizioni sperimentali controllate (pH iniziale di 11, temperatura di reazione tra 120-160 °C, tempo di reazione di 4 ore). Queste condizioni hanno permesso di ottenere NPM di Fe_3O_4 monodisperse con lunghezze medie di 20-100 nm a seconda del trattamento termico. L'analisi XRD effettuata su NPM ottenute a temperature superiori a 160 °C ha invece mostrato una conversione completa del materiale a maghemite o hematite (**Figura 14**).

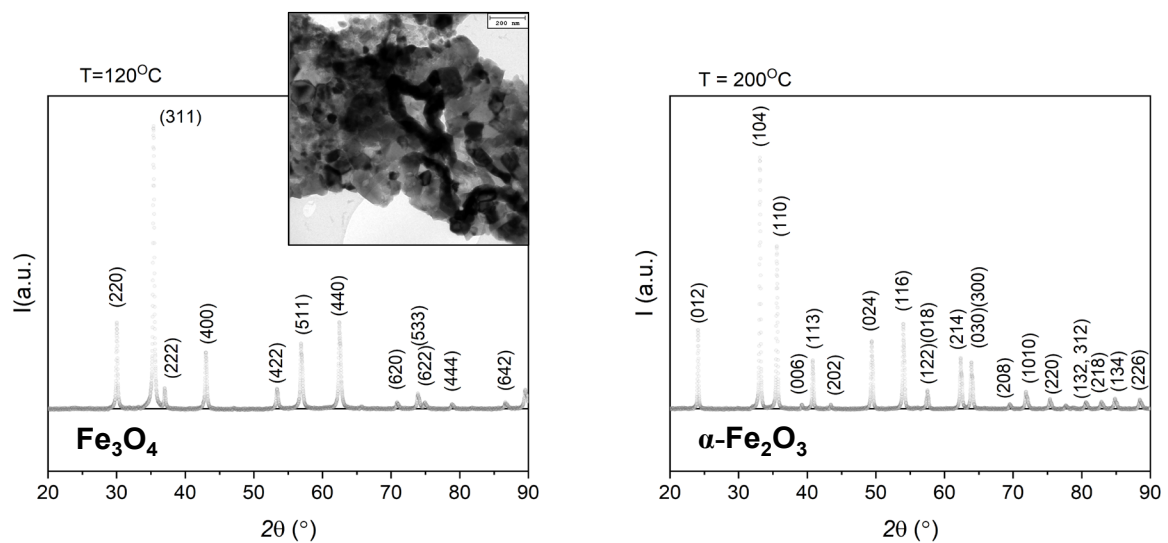


Figura 14. Diffratogrammi dei campioni di magnetite (sinistra) ed ematite (destra) ottenuti in condizioni sperimentali diverse; immagine TEM delle NPM di magnetite corrispondenti.

7 Pubblicazioni scientifiche

Una pubblicazione scientifica è in preparazione.

8 Eventi di disseminazione

Poster Conferenza Nanoinnovation 2024 Roma

Magnetic nanoparticles incorporated in CALF-20 MOF for MISA assisted separation of CO₂ /N₂ in post combustion mixtures

F. Leardi, M. Albino, C. Innocenti, D. Peddis, C. Sangregorio, G. Scipioni, F. Varsano, M. Bellusci.