

Ricerca di Sistema elettrico



**Materiali e componenti avanzati per impianti CSP -
Ottimizzazione dei metodi di fabbricazione di
nanocompositi ibridi a bagnabilità modulabile idonei
alla realizzazione di prototipi di specchi autopulenti di
dimensioni reali (LA1.7)**

A. Castaldo, E. Gambale, G. Vitiello

MATERIALI E COMPONENTI AVANZATI PER IMPIANTI CSP- OTTIMIZZAZIONE DEI METODI DI FABBRICAZIONE DI NANOCOMPOSITI IBRIDI A BAGNABILITÀ MODULABILE IDONEI ALLA REALIZZAZIONE DI PROTOTIPI DI SPECCHI AUTOPULENTI DI DIMENSIONI REALI (LA1.7)

A. Castaldo, E. Gambale, G. Vitiello (ENEA)

Dicembre 2022

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: 1.9 "Solare Termodinamico"

Linea di attività: LA1.7

Responsabile del Progetto: Antonio Guglielmo, ENEA

Responsabile Linea di Attività: Anna Castaldo, ENEA

Mese inizio previsto: 1

Mese inizio effettivo: 1

Mese fine previsto: 12

Mese fine effettivo: 12

Indice

1	RISULTATI ATTESI	3
2	RISULTATI OTTENUTI.....	4
3	PRODOTTI ATTESI.....	5
4	PRODOTTI SVILUPPATI	6
5	ANALISI DEGLI SCOSTAMENTI SU ATTIVITÀ E RISULTATI.....	7
6	SINTESI DELLE ATTIVITÀ SVOLTE	8
7	DETTAGLIO DELLE ATTIVITÀ SVOLTE.....	9
8	CONTRIBUTO DELLE EVENTUALI CONSULENZE ALLE ATTIVITÀ SOPRA DESCRITTE.....	21
9	PUBBLICAZIONI SCIENTIFICHE.....	22
10	EVENTI DI DISSEMINAZIONE	23

1 Risultati attesi

- Selezione di formulazioni nanocomposite ibride con proprietà autopulenti e antistatiche, idonee sia per specchi di vetro metallizzati (Back Surface Mirror, BSM), sia per specchi polimerici/metallici (Front Surface Mirror, FSM). Per ciascuna formulazione, si attende come risultato l'individuazione di condizioni operative di deposizione spray e/o di stampa e/o di sputtering passando da una scala laboratoriale ad una prototipale, al fine di predisporre l'attività della successiva linea LA1.8 finalizzata alla fabbricazione di un prototipo di superficie riflettente autopulente su scala reale, con caratteristiche dimensionali compatibili con impianti solari sperimentali e, nello specifico, con l'impianto sperimentale Fresnel "ENEA-SHIP" del C.R. ENEA di Casaccia, che è dotato di specchi di dimensioni 1250mmx625 mm.
- Individuazione dei principali passaggi per la fabbricazione di rivestimenti autopulenti nanocompositi ibridi su substrati di dimensioni significative al fine di soddisfare i target dimensionali e prestazionali. Complessivamente il risultato atteso è l'ottimizzazione dei processi di deposizione, al fine di fabbricare specchi di dimensioni reali garantendo le proprietà ottiche e di bagnabilità precedentemente ottenute sulla scala laboratoriale e del piccolo prototipo.

2 Risultati ottenuti

Nell'ambito della presente linea di attività LA1.7 sono state selezionate le formulazioni nanocomposite ibride con proprietà autopulenti e antistatiche, idonee sia per specchi di vetro metallizzati (BSM), sia per specchi polimerici/metallici (FSM), ed è stato elaborato un processo di deposizione idoneo al rivestimento di superfici di dimensione reale. In particolare, come rivestimenti autopulenti di interesse, sono stati selezionati sia i nitruri di alluminio opportunamente drogati (soluzione pensata come ideale per gli specchi BSM, nell'ottica di sostituire o integrare l'ultimo strato di allumina nella fase di trasferimento industriale), sia i nanocompositi ibridi costituiti da matrici polimeriche metacriliche contenenti come filler inorganici, i silsesquiossani (soluzione pensata come ideale per conferire alle pellicole polimeriche riflettenti dei FSM autopulenza e ulteriore stabilità termica grazie alla parte ceramica). Entrambi i materiali sono versatili, adatti sia a specchi BSM che FSM e possiedono le caratteristiche di autopulenza ($WCA > 90^\circ$), trasparenza, economicità e potenziale producibilità su larga scala (attraverso tecnica sputtering, Sol-Gel, o processing di polimeri). Per ciascuno dei rivestimenti selezionati sono state individuate le condizioni operative di deposizione.

In particolare, per quanto riguarda i nitruri di alluminio, la tecnica di elezione è lo sputtering reattivo, che è stato ottimizzato per produrre lastre di dimensioni fino a 500x400 mm.

Per quanto riguarda le formulazioni polimeriche, sono state prese in considerazione sia la tecnica spray che la tecnica di stampa drawdown, optando per la prima che consente, considerando la dotazione strumentale e le competenze maturate nell'ambito del Progetto, di rivestire specchi delle dimensioni 1250x625 mm in uso presso l'impianto sperimentale "ENEA-SHIP" del Centro Ricerche ENEA di Casaccia.

Dal punto di vista delle ricadute e dei benefici associati al presente lavoro, l'ottimizzazione dei processi di scaling up apre la strada alla fabbricazione di rivestimenti autopulenti per superfici riflettenti di dimensioni reali, consentendo, in prospettiva, di ridurre il costo delle operazioni di ordinaria manutenzione del campo solare (riduzione del consumo di acqua per singolo lavaggio e della frequenza dei cicli di pulizia) e, conseguentemente, del costo dell'energia prodotta mediante tecnologia CSP. Inoltre, il risparmio di acqua (specie in aree a bassa piovosità del territorio nazionale oppure in aree desertiche di taluni territori UE e, soprattutto, extra UE) potrà avere una ricaduta considerevole in termini di salvaguardia ambientale. Sono, altresì, da annoverare i benefici potenziali derivanti dalla possibilità di rivestire altre superfici esposte allo sporco, quali ad esempio i pannelli fotovoltaici.

3 Prodotti attesi

Nella presente linea di attività LA1.7 non è previsto lo sviluppo di prodotti hardware/software. È invece prevista l'elaborazione del report tecnico: "Materiali e componenti avanzati per impianti CSP - Ottimizzazione dei metodi di fabbricazione di nanocompositi ibridi a bagnabilità modulabile idonei alla realizzazione di prototipi di specchi autopulenti di dimensioni reali" (Dicembre 2022).

4 Prodotti sviluppati

Come atteso dalla linea di attività LA1.7 è stato prodotto il presente report tecnico RdS_PTR 22-24_PR 1.9_LA1.7_038, intitolato: “Materiali e componenti avanzati per impianti CSP - Ottimizzazione dei metodi di fabbricazione di nanocompositi ibridi a bagnabilità modulabile idonei alla realizzazione di prototipi di specchi autopulenti di dimensioni reali” (Dicembre 2022), che riassume i risultati delle attività sperimentali condotte nella presente annualità ai fini dell’ottimizzazione di procedure robuste per la fabbricazione su scala reale di specchi autopulenti predisposti all’integrazione di sensori da allocare nell’impianto di Fresnel “ENEA-SHIP” situato nel Centro di Ricerca ENEA Casaccia.

5 Analisi degli scostamenti su attività e risultati

Il rischio inizialmente preventivato rispetto agli obiettivi della linea di attività LA1.7, di impatto molto limitato e statisticamente improbabile, connesso alla difficoltà di scalare i processi di deposizione sulla scala dimensionale stabilita, non ha avuto riscontro pratico, anche grazie alle azioni di mitigazione predisposte. In particolare, fin dall'inizio del lavoro, sono state prese in considerazione soltanto le tecniche intrinsecamente scalabili, quali la deposizione per sputtering e la deposizione per spray con idonee pistole ed ugelli, sebbene esista anche la possibilità di "stampare" i rivestimenti polimerici attraverso la drawdown machine in dotazione al gruppo di ricerca ENEA che, nell'ambito del Progetto, lavora alla linea di ricerca sulle "superfici riflettenti autopulenti con sensoristica integrata per impianti CSP" (LA1.7, LA1.8, LA1.9). In merito alla tecnica di "stampa", con il dispositivo menzionato non è infatti possibile processare aree superiori ad un foglio A4 e quindi l'eventuale suo uso su scala reale presupporrebbe il coinvolgimento di aziende del settore.

In conclusione, si evidenzia che nell'ambito della linea di attività LA1.7, oltre a non essere stati riscontrati scostamenti tecnici su attività e risultati, non sono stati altresì riscontrati scostamenti economici, risultando i costi sostenuti e rendicontati per l'esecuzione della LA1.7 perfettamente in linea con quelli preventivati nel capitolato vigente di Progetto.

6 Sintesi delle attività svolte

Al fine di razionalizzare gli interventi di pulizia e ridurre i costi operativi del campo solare, sono stati ottimizzati metodi di fabbricazione (economici e scalabili) di rivestimenti autopulenti su specchi solari di dimensioni reali.

La linea di attività LA1.7 ha previsto:

- 1) la selezione di due tipologie di materiali autopulenti: i nitruri di alluminio auxetici e i nanocompositi metacrilici contenenti silsesquiossani entrambi potenzialmente applicabili su specchi BSM e FSM;
- 2) l'individuazione ed ottimizzazione sia in termini dimensionali che prestazionali delle tecniche di sputtering reattivo per i nitruri di alluminio, e di spray HVLP per i nanocompositi polimerici silsesquiossanic;
- 3) la risoluzione di criticità intrinseche associate allo scaling-up e pertanto alla fabbricazione, nel corso della successiva LA1.8, di specchi di dimensioni 1250x625 mm per l'impianto sperimentale Fresnel "ENEA-SHIP".
- 4) la predisposizione di schemi per integrare la sensoristica negli specchi.

7 Dettaglio delle attività svolte

La fabbricazione di un rivestimento autopulente richiede la progettazione del materiale con delle proprietà chimico-fisiche specifiche e la definizione della tecnica più appropriata che consenta di depositarlo sulla superficie riflettente anche su larga scala. A tal proposito, i materiali autopulenti sviluppati sulla scala laboratoriale nel precedente triennio afferiscono a due macro-categorie, ovvero i nano-compositi polimerici trasparenti e amorfi e alcuni cermet inorganici a matrice nitruca, che devono soddisfare i seguenti requisiti:

- 1) Trasparenza nel range solare per lasciare pressoché inalterata la riflettanza emisferica ponderata solare, requisito ottico fondamentale di uno specchio solare.
- 2) Bagnabilità differente da quella degli specchi di partenza e nella fattispecie maggiore di 90° WCA (Angolo di contatto) per rivestimenti idrofobici e inferiore a 20° WCA per rivestimenti idrofilici.
- 3) Processo produttivo economico, scalabile e potenzialmente compatibile con le linee industriali di fabbricazione di specchi solari.

Ottemperare simultaneamente alla trasparenza e alla modifica della bagnabilità richiede di trovare in primis un compromesso sullo spessore del rivestimento, che deve essere quello minimo sufficiente a modulare la bagnabilità senza inficiare la riflettanza speculare richiesta. Ciò comporta la scelta di materiali trasparenti ottenibili in film sottili possibilmente amorfi, con una strutturazione di dimensioni nanometriche (e non micrometriche) per promuovere la modifica della bagnabilità nella direzione di aumento dell'angolo di contatto (materiali idrofobici), in modo da non dare scattering della luce incidente; altra possibilità è la scelta di materiali con proprietà fotocatalitiche tali da garantire una foto-ossidazione e "pellicolare" l'acqua di lavaggio (idrofilici).

Le attività di ricerca svolte nell'ambito della LA1.7 sono prodromiche alla fabbricazione nella successiva LA1.8 di rivestimenti autopulenti per specchi solari di dimensioni reali, compatibili con i moduli specchianti in uso presso l'impianto sperimentale Fresnel "ENEA-SHIP" del C.R. ENEA Casaccia.

Nell'ambito dello screening dei diversi materiali considerati, sono stati selezionati come idonei per lo scaling-up i nitruri di alluminio (tra gli inorganici trasparenti) e i polimetacrilati contenenti filler silsesquiossani (tra i nanocompositi polimerici), riportati in Figura 1.

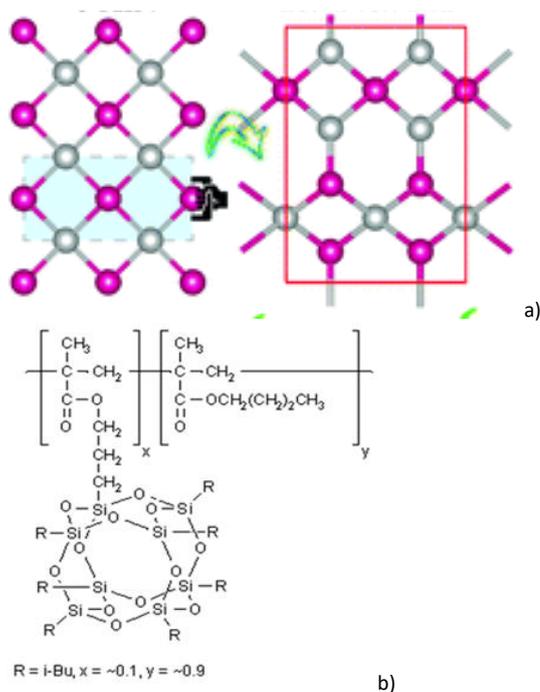


Figura 1: a) Struttura tetraesagonale del nitruro di AlN; b) formula di struttura del Poli [(propilmethacril-heptaisobutil-POSS)-co-(n-butilmethacrilato)].

Questi rivestimenti sono idonei sia a specchi BSM che a specchi FSM e sono stati fabbricati sulla scala laboratoriale attraverso lo spinning per i polimeri e lo sputtering per i nitruri di alluminio.

Inoltre, come caratteristiche prestazionali, sulla scala laboratoriale tali materiali hanno dimostrato di soddisfare i seguenti requisiti: incremento dell'angolo di contatto statico, WCA, da valori compresi tra 40° e 50° (tipici del vetro degli specchi) a valori di WCA > 90° e, in termini di trasparenza nel range spettrale solare, abbattimento della riflettanza inferiore all' 8% a $\lambda = 660$ nm.

Le tecniche prese in considerazione per lo scaling-up afferiscono a due categorie: il magnetron sputtering per la deposizione dei nitruri di alluminio su substrati rigidi e il processing via stampa o spray per la deposizione su larga area dei rivestimenti polimerici.

MAGNETRON SPUTTERING DI NITRURI DI ALLUMINIO AUXETICI - Nel caso del magnetron sputtering, la tecnica era stata selezionata nel corso del precedente triennio per la realizzazione di rivestimenti sulla scala laboratoriale. Pertanto, nell'ambito della presente annualità, sono state ottimizzate le condizioni di processo al fine di consentire la deposizione su scala reale. In generale, il processo di deposizione sputtering richiede il tuning di numerosi parametri, che introducono diverse complessità. Tenendo presente che l'impianto sperimentale ENEA 2 in dotazione presso ENEA consente il processing di specchi di dimensione non superiore a 500x400 mm, per ottenere uno specchio più grande è stato seguito un approccio modulare, realizzando più segmenti di caratteristiche omogenee (grazie ad un processo robusto e ripetibile) da integrare in lastre più grandi. A tal fine è stato sostituito l'alloggiamento del campione, rimuovendo il porta-campioni tubolare (progettato per fabbricare i tubi ricevitori) e procedendo ad uno sputtering frontale su lastra. Ciò ha richiesto la definizione di condizioni di processo tali che la deposizione su lastra piana riproduca le proprietà ottiche dei campioni ottenuti sui piccoli substrati piani rotanti, tipicamente alloggiati nei porta-campioni tubolari.

In termini generali, un processo di sputtering avviene in plasma e consiste nella deposizione su un substrato del materiale eiettato da un target; tale substrato è tipicamente alloggiato su un carrello (carrier) in movimento traslazionale iterato dinanzi al target.

Con riferimento al caso specifico, in Figura 2 è riportata l'immagine della lastra piana alloggiata sul carrier a seguito della modifica; tale modifica è stata accuratamente studiata per evitare la destabilizzazione del plasma generato durante il processo e l'innescò di scariche che possano inficiare l'uniformità e, in alcuni casi, determinare lo spegnimento della macchina. In particolare, in Figura 3 e Figura 4 viene schematizzata la posizione relativa di target e carrier durante il deposito (il carrier è in movimento) e la posizione di campioni di verifica dell'uniformità spaziale del deposito.

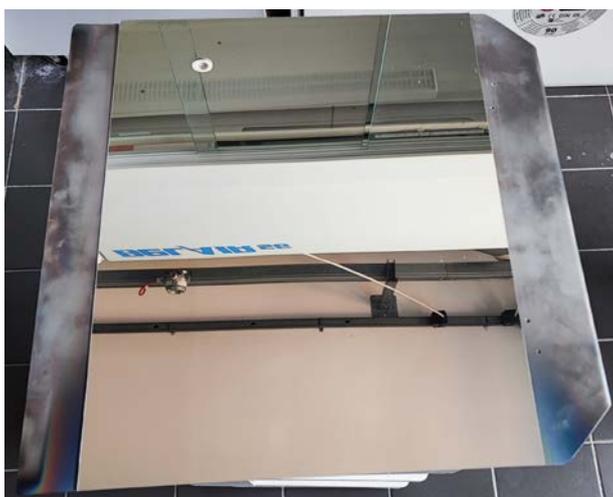


Figura 2 Foto della lastra piana con specchio montato.

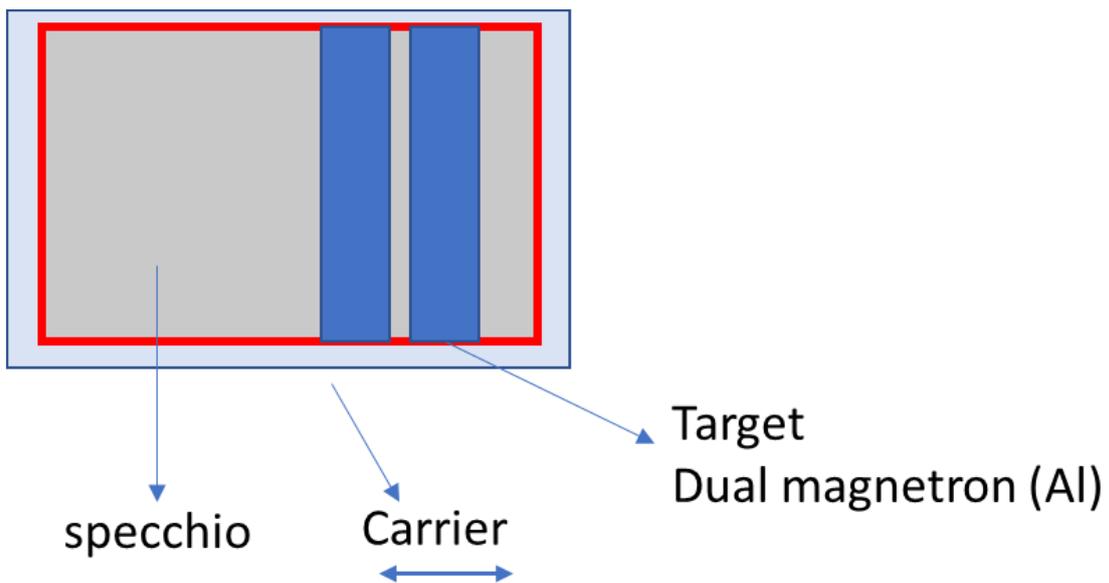


Figura 3: Schema della posizione relativa tra target e carrier durante il deposito.

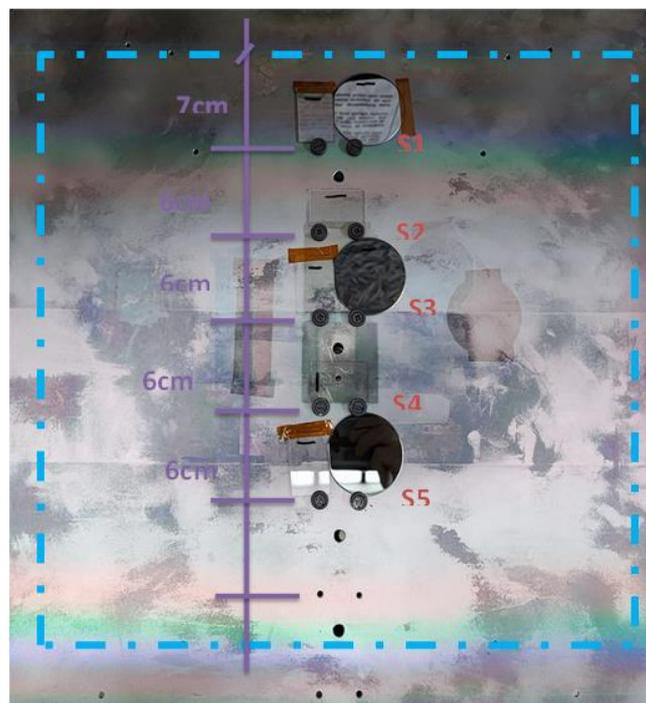


Figura 4: Posizione dei substrati test per verificare l'uniformità di deposizione.

In Figura 5 viene invece riportato il setting dei parametri operativi di uno dei processi di sputtering reattivo condotti nell'ambito della presente Linea di attività.

Per verificare l'uniformità dello spessore sulla massima dimensione allocabile, il processo implementato (appartenente alla famiglia di quelli considerati di interesse) prevede le seguenti condizioni:

$P_{LL}=3.8 \cdot 10^{-7}$ mbar, $P_{CH}= 1.6 \cdot 10^{-6}$ mbar, tempo di presputtering in Argon a 200W: 2 min, tempo di presputtering in N_2 a 1800 W: 2 min, Potenza erogata al target=1800W, $I=4.4A$, $V=410V$, pendolamenti: 60, $v= 1000mm/min$, Pressione di processo=30 μ bar (ottenuta attraverso il pompaggio di rotativa), flussi dei gas: 200sccm Ar, 90 sccm N_2 .

PROC. N° 1	OPERATORI: Emilia Gambale, Anna Castaldo, Giuseppe Vitiello			DATA: 17/10/22	Tubi <input type="checkbox"/>	Solo tubo <input type="checkbox"/>	Losanghe <input type="checkbox"/>	Lastra <input checked="" type="checkbox"/>	Scheda N. 1		
NOME DEL CAMPIONE: AIN_13_MIR	N° 1	N°	N°	N°	N°	N°	N°	N°	Scheda N. 1		
	Tipo specchio 50x40 cm ²	Tipo	Tipo	Tipo	Tipo	Tipo	Tipo	Tipo	5.5x10 ⁻⁶ 8.3x10 ⁻⁷		
NO PLASMA ETCHING SUBSTRATO					NO RISCALDAMENTO SUBSTRATO						
STEP n°	START:	STOP:	GENERATORE:	Tensione <input type="checkbox"/>	Flusso (sccm)	Pressione	Pos <input type="checkbox"/>	P _{CH} (fine proc.) mbar	Durata processo		
P _{CH} (inizio proc.) mbar				Corrente <input type="checkbox"/>							
				Potenza <input type="checkbox"/>							
				Temperatura R1 (°C)							
				Temperatura R2 (°C)							
				Temperatura R3 (°C)							
				Durata processo							
PRESPUTTERING <input checked="" type="checkbox"/>			PRESPUTTERING <input type="checkbox"/>			PRESPUTTERING <input type="checkbox"/>			PRESPUTTERING <input type="checkbox"/>		
STEP n° 1	START: 15:01	STOP: 15:03	STEP n° 2	START: 15:04	STOP: 15:06	STEP n°	START:	STOP:	STEP n°	START:	STOP:
P _{CH} (inizio proc.) mbar		1.3x10 ⁻⁶	P _{CH} (inizio proc.) mbar			P _{CH} (inizio proc.) mbar			P _{CH} (inizio proc.) mbar		
Materiale - Catodo		Al-Dual Mag	Materiale - Catodo		Al-Dual Mag	Materiale - Catodo			Materiale - Catodo		
GENERATORE: Potenza <input checked="" type="checkbox"/>	Media	2000 W	GENERATORE: Potenza <input checked="" type="checkbox"/>	Media	1800 W	GENERATORE: Potenza <input type="checkbox"/>			GENERATORE: Potenza <input type="checkbox"/>		
Corrente <input type="checkbox"/>	Frequenza	6.10 A	Corrente <input type="checkbox"/>	Frequenza	7.50 A	Corrente <input type="checkbox"/>			Corrente <input type="checkbox"/>		
Tensione <input type="checkbox"/>		334 V	Tensione <input type="checkbox"/>		249 V	Tensione <input type="checkbox"/>			Tensione <input type="checkbox"/>		
Flusso (sccm)		200 sccm Ar	Flusso (sccm)		200 sccm Ar +90 sccm N ₂	Flusso (sccm)			Flusso (sccm)		
Pressione	Pres <input checked="" type="checkbox"/>	40 µbar	Pressione	Pres <input checked="" type="checkbox"/>	40 µbar	Pressione	Pres <input type="checkbox"/>		Pressione	Pres <input type="checkbox"/>	
	Pos <input type="checkbox"/>			Pos <input type="checkbox"/>			Pos <input type="checkbox"/>			Pos <input type="checkbox"/>	
Posizione Pallet (mm)		3150	Posizione Pallet (mm)		3150	Posizione Pallet (mm)			Posizione Pallet (mm)		
P _{CH} (fine proc.) mbar			P _{CH} (fine proc.) mbar			P _{CH} (fine proc.) mbar			P _{CH} (fine proc.) mbar		
Durata processo		2 minuti	Durata processo		2 minuti	Durata processo			Durata processo		
SPUTTERING <input checked="" type="checkbox"/>			SPUTTERING <input type="checkbox"/>			SPUTTERING <input type="checkbox"/>			SPUTTERING <input type="checkbox"/>		
STEP n° 3	START: 15:06	STOP: 16:06	STEP n°	START:	STOP:	STEP n°	START:	STOP:	STEP n°	START:	STOP:
P _{CH} (inizio proc.) mbar			P _{CH} (inizio proc.) mbar			P _{CH} (inizio proc.) mbar			P _{CH} (inizio proc.) mbar		
Materiale - Catodo		Al-Dual Mag	Materiale - Catodo			Materiale - Catodo			Materiale - Catodo		
GENERATORE: Potenza <input checked="" type="checkbox"/>	Media	1800 W	GENERATORE: Potenza <input type="checkbox"/>			GENERATORE: Potenza <input type="checkbox"/>			GENERATORE: Potenza <input type="checkbox"/>		
Corrente <input type="checkbox"/>	Frequenza	7.20 A	Corrente <input type="checkbox"/>			Corrente <input type="checkbox"/>			Corrente <input type="checkbox"/>		
Tensione <input type="checkbox"/>		254 V	Tensione <input type="checkbox"/>			Tensione <input type="checkbox"/>			Tensione <input type="checkbox"/>		
Flusso (sccm)		200 sccm Ar +90 sccm N ₂	Flusso (sccm)			Flusso (sccm)			Flusso (sccm)		
Pressione	Pres <input checked="" type="checkbox"/>	40 µbar	Pressione	Pres <input type="checkbox"/>		Pressione	Pres <input type="checkbox"/>		Pressione	Pres <input type="checkbox"/>	
	Pos <input type="checkbox"/>			Pos <input type="checkbox"/>			Pos <input type="checkbox"/>			Pos <input type="checkbox"/>	
Pos. Iniziale Pallet (mm)		3150	Pos. Iniziale Pallet (mm)			Pos. Iniziale Pallet (mm)			Pos. Iniziale Pallet (mm)		
Pos. Finale Pallet (mm)		2180	Pos. Finale Pallet (mm)			Pos. Finale Pallet (mm)			Pos. Finale Pallet (mm)		
Traslazione Pallet (mm/min)		1000	Traslazione Pallet (mm/min)			Traslazione Pallet (mm/min)			Traslazione Pallet (mm/min)		
Numero di pendolamenti		60	Numero di pendolamenti			Numero di pendolamenti			Numero di pendolamenti		
P _{CH} (fine proc.) mbar		7.2x10 ⁻⁶	P _{CH} (fine proc.) mbar			P _{CH} (fine proc.) mbar			P _{CH} (fine proc.) mbar		

Figura 5: Scheda processo di sputtering reattivo per la deposizione di AIN.

Gli spessori dei campioni prova, posizionati a diverse altezze, sono riportati nel grafico di Figura 6. Infine, in Figura 7, è riportata l'area registrata di disuniformità, localizzata in prossimità dei bordi del carrier (circa 4 cm sia nella parte superiore che inferiore). Dal punto di vista ottico questa disomogeneità non impatta sulle prestazioni dello specchio, come evidenziato nel grafico che riporta la trasmittanza percentuale in funzione della lunghezza d'onda (Figura 8).

Va sottolineato che, avendo gli impianti Fresnel specchi con una geometria leggermente concava ed essendo dotati di un concentratore secondario, è possibile allargare il range dell'angolo di accettazione della radiazione riflessa, il che si traduce in requisiti meno stringenti sulla rugosità del rivestimento, sull'uniformità di spessore e sulla componente di specularità.

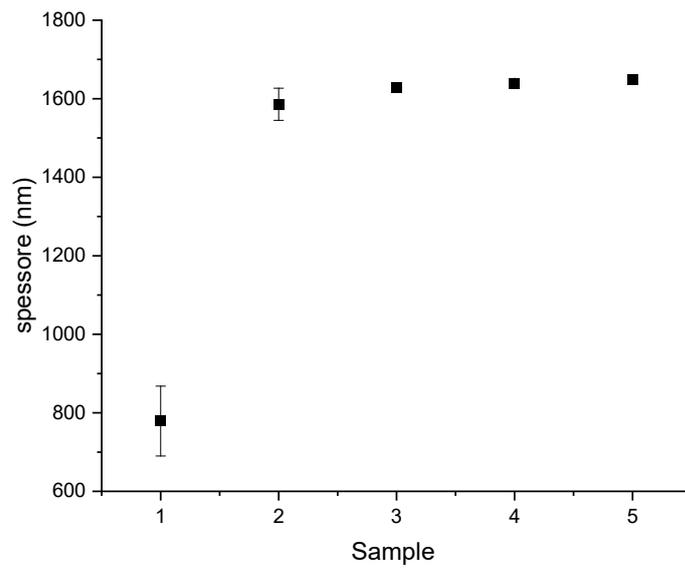


Figura 6: Spessori dei campioni del test di uniformità.



Figura 7: Schema di posizionamento della lastra con evidenziata in giallo l'area di disuniformità.

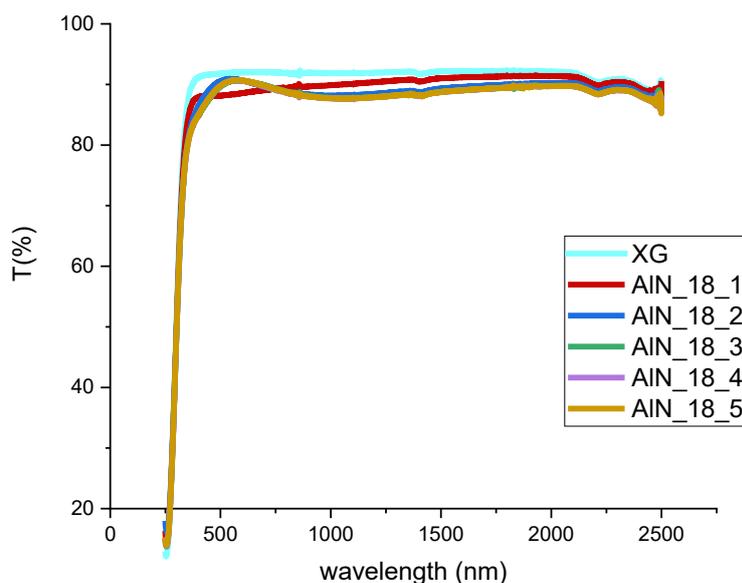


Figura 8: Trasmittanza del rivestimento depositato su vetro XG nel range solare.

Anche dal punto di vista della bagnabilità il risultato può considerarsi soddisfacente. In Figura 9 è riportata la tabella con le misure di angolo di contatto statico (WCA) dei vari campioncini di prova e del loro spessore. I valori, in assoluto, sono prossimi a 90° WCA, connotando il materiale come idrofobico. Si può osservare un trend di maggiore idrofobicità per spessori più sottili, probabilmente legato alla maggiore presenza di legami AIN insaturi in superficie. Nell’ottica della fabbricazione del prototipo, tale risultato fornisce un’importante indicazione sullo spessore ideale da depositare.

Sample	Spessore (nm)	WCA(°)
S1	780±90	93±3
S2	1586±40	84.2±1.2
S3	1628±5	89±4
S4	1640±7	85±2
S5	1648±8	86±3

Figura 9: Tabella riassuntiva dello spessore dei campioni e risultante WCA.

In Figura 10 è riportato lo spettro di trasmittanza FTIR, eseguito sui campioni prova di uno stesso processo, posizionati alle diverse altezze: dalla figura si evince la pressoché totale sovrapposibilità nella zona dell'impronta digitale del materiale.

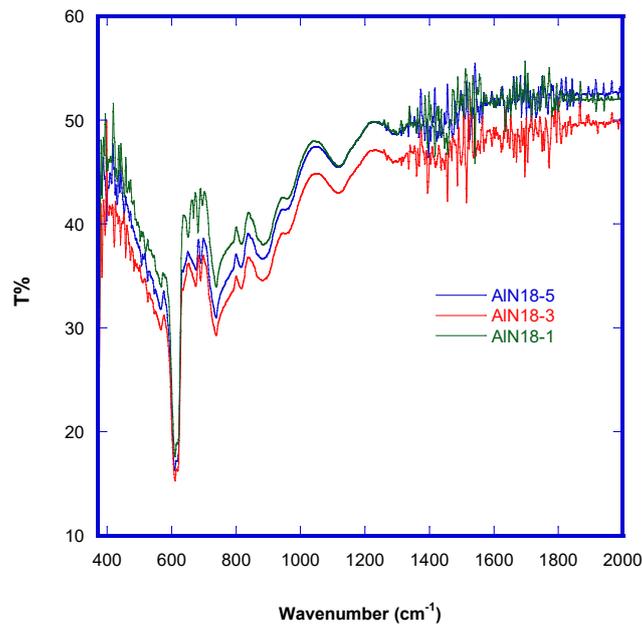


Figura 10: Trasmittanza FTIR dei campioni depositati alle tre altezze per il test di uniformità.

PROCESSING NANOCOMPOSITI POLIMERICI: Per la deposizione su larga area dei rivestimenti polimerici, in prima istanza, possono essere considerate due tecniche: la stampa e lo spray. La tecnica spray HVLP (High Volume Low Pressure) è stata scelta per la sua economicità (basso costo), versatilità e scalabilità. Si fa presente che siffatta tecnica, adoperando aria come propulsore, è una tecnica a bassissimo impatto ambientale. La tecnica spray consiste nella deposizione di una soluzione liquida contenuta in opportuni serbatoi attraverso la nebulizzazione a bassa pressione, che garantisce ottime finiture superficiali e basse dispersioni di eventuali sostanze chimiche volatili. La procedura ottimizzata per rivestire il substrato con la formulazione polimerica selezionata consta di diverse fasi di lavorazione: la preparazione della soluzione polimerica; la misurazione della densità della soluzione attraverso un viscosimetro, per la scelta del diametro dell'ugello da installare sulla pistola a spruzzo; il travaso della soluzione nel serbatoio della pistola a spruzzo; lo spray della soluzione polimerica sulla superficie da trattare; l'asciugatura in forno ad una temperatura dipendente da quella di evaporazione del solvente organico adoperato; la verifica dell'omogeneità di distribuzione del polimero sul campione attraverso la misura dello spessore. Tutte le fasi di preparazione ed applicazione del prodotto vanno eseguite in modo da ridurre i depositi di polvere sulla superficie da trattare e la dispersione dei vapori dei solventi nell'ambiente di lavoro.

Di seguito si riporta una tabella (Figura 11) dove si riassumono le difficoltà riscontrate durante le prove di applicazione, con i rimedi individuati in fase di ottimizzazione.

Problema Riscontrato	Causa	Rimedio
Il film essiccato si presenta con una superficie non livellata e liscia ma con un aspetto a buccia d'arancia/effetto satinato.	Elevata distanza tra l'aerografo ed il supporto. Pressione troppo bassa. Applicazione della prima mano troppo secca (cosiddetta mezza mano di ancoraggio).	Mantenere una distanza costante di circa 15 ±20 cm tra l'aerografo ed il supporto. Regolare la pressione di esercizio della pistola a 2,5 bar. Eeguire una mano piena a copertura di tutta la superficie.
Il film presenta l'esistenza di aree più o meno estese di brillantezza ridotta rispetto al risultato generale.	Pressione dell'aria discontinua e/o distanza tra supporto ed aerografo non costante.	Mantenere una distanza costante di circa 15 ±20 cm tra l'aerografo ed il supporto. Mantenere la pressione dell'aria costante.
In alcune zone della verniciatura sono presenti delle aree raggrinzite del film di verniciatura.	Il substrato non è perfettamente asciutto.	Se il fenomeno si presenta tra la prima e la seconda mano, ridurre i tempi di asciugatura, evidentemente le temperature sono troppo alte e la reticolazione della prima mano raggiunge uno stadio troppo avanzato.

Figura 11: Ottimizzazione delle condizioni di spray.

A titolo di esempio, in Figura 12 viene evidenziato il confronto tra un film con aspetto a buccia d'arancia ed uno ottimizzato.



Figura 12: Ottimizzazione del problema "buccia d'arancia".

Nel processing dei polimeri per i rivestimenti autopulenti una tecnica molto interessante per passare dalla dimensione laboratoriale ottenibile con lo spinning a quella prototipale è la STAMPA drawdown.

Avendo gli specchi da rivestire dimensioni pari a 1250x625 mm, ed in considerazione delle dimensioni di laboratorio della macchina di stampa, che consente il processing su campioni di 250x100 mm, non è opportuno adoperare tale tecnica per la fabbricazione dell'intera superficie riflettente, perché si otterrebbe un mosaico costituito da troppi tasselli. Differentemente dall'ottimizzazione dei processi di sputtering, che richiedono cambi di importanti parametri di processo in funzione delle dimensioni da rivestire, nel caso dei processi di stampa lo scaling-up è di più semplice attuazione ed è rimesso unicamente alle dimensioni della macchina di stampa. Pertanto, una volta formulata la soluzione da stampare in termini di composizione e viscosità, essa può essere semplicemente prodotta nei volumi richiesti da macchinari di maggiori dimensioni, quali quelli presenti nelle aziende. Ai fini del raggiungimento degli obiettivi della presente linea di ricerca, sono state pertanto contemplate le due seguenti possibilità: i) ottimizzare la deposizione sulle aree massime consentite utilizzando gli strumenti in uso presso ENEA, in vista di un possibile scaling-up in collaborazione con aziende dotate di macchinari di dimensione idonea, ii) ottimizzare i processi di stampa per le formulazioni arricchite di filler che costituiranno i sensori nella linea di attività LA1.9. Per tale motivo la descrizione e l'ottimizzazione della tecnica è qui riportata.

La *drawdown machine* è una macchina automatica per la deposizione di film sottili su substrati sia rigidi che flessibili. La macchina in dotazione presso ENEA è costituita principalmente da un "piano di appoggio" (dove viene posizionato il substrato da trattare), avente un'area di lavoro pari a 250x100 mm e una "barra stenditrice" che si muove in modo automatico lungo il piano di appoggio. La velocità di avanzamento della barra stenditrice viene regolata da un potenziometro (range di velocità 2 a 15 m/min). In base al tipo di substrato (rigido/flessibile) ed allo spessore del film che si vuole realizzare ci sono diversi piani di appoggio e geometrie delle barre stenditrici: ad es. su piani di appoggio in gomma per creare il vuoto è possibile tenere in tensione pellicole, su piani riscaldati (senza tenuta da vuoto) è possibile processare soluzioni anche calde ed evitare ricristallizzazioni indesiderate. In Figura 13 è riportata la fotografia di un rivestimento POS trasparente stampato su vetro, ottenuto a partire da una soluzione del polimero al 2% in massa in THF e contenente il 25% di gabbie silsesquiossaniche.



Figura 13: Rivestimento polisilsesquiossanico depositato per stampa drawdown

Attraverso lo stesso processo è stato fabbricato uno specchio di piccole dimensioni, rappresentato in Figura 14.

Come evidenziato in questa figura, il profilo della goccia d'acqua sullo specchio rivestito cambia nella direzione idrofobica, come attestato da un WCA di $101^\circ \pm 2$.

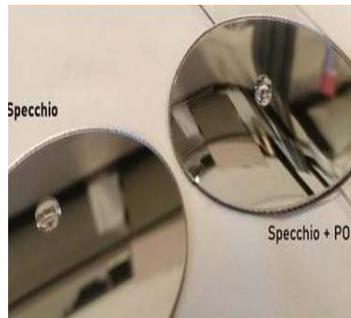


Figura 14: Rivestimento polisilsesquiossiano depositato per stampa drawdown su uno specchio FSM del diametro di 500mm.

PREDISPOSIZIONE ALLA SENSORISTICA: Nel mercato dell'energia elettrica, grandi aziende come Schneider Electric, Siemens, Bosch, GE, ABB, Honeywell, hanno introdotto da ormai quasi un lustro il business digitale nel loro portfolio, passando dalla sola manifattura di componenti elettriche all'interconnessione digitale dettata dai programmi di Industria 4.0. La ricerca sulle smart grid è un chiaro esempio di come si possa gestire ed integrare più fonti energetiche differenti valutando in maniera "smart" l'incontro tra domanda e offerta. Anche il settore del solare a concentrazione (CSP) si muove in questa direzione, puntando alla digitalizzazione degli impianti e alla "smartizzazione" del campo solare (per monitorarne il funzionamento, lo sporcamento e razionalizzare gli interventi di lavaggio). A tal fine, sia nell'ambito del mondo della ricerca che dell'industria, sono già stati depositati brevetti e si lavora allo sviluppo di sensori ottici da inserire negli strati riflettenti degli specchi. Ad oggi, non esistono in commercio specchi sensorizzati e non esistono studi né prodotti che prevedano l'integrazione di funzionalità sensoristiche in un rivestimento autopulente, obiettivo altamente strategico per un'efficace ed economica "smartizzazione" del campo solare CSP.

In questo contesto l'intera linea di ricerca articolata nel triennio si propone di realizzare soluzioni autopulenti per specchi solari che al contempo esplichino potenzialità sensoristiche idonee alla razionalizzazione delle operazioni di pulizia e più in generale al monitoraggio dinamico del livello di prestazione sia del singolo elemento che dell'intero campo solare. A tal uopo, i rivestimenti devono, come requisito aggiuntivo, poter integrare filler conduttivi e/o fotoluminescenti e/o piezoelettrici, al fine di realizzare soluzioni per il sensing distribuito, ossia essere "interrogabili" per consentire la programmazione delle operazioni di manutenzione, o per garantire effetti antistatici limitando lo sporcamento. L'aggiunta di opportuni filler alle matrici autopulenti può essere fatta sull'intero volume del rivestimento oppure, in modo più efficace, solamente nella parte adibita a sensore. Pertanto, nell'ambito della presente annualità, l'attività di ricerca è stata anche indirizzata alla predisposizione dei rivestimenti all'integrazione di sensoristica, con un focus sulla comprensione dell'area minima interrogabile su specchi di maggiori dimensioni. In particolare si è valutato se convenga adoperare la stessa formulazione sull'intero specchio, o se sia sufficiente ottenere aree sensibili più piccole per poter trarre informazioni sul livello di sporcamento o di usura.

L'attività di integrazione rivestimenti /sensori è stata pianificata per le due classi di rivestimenti di cui è stata ottimizzata la fabbricazione, considerando la compatibilità delle formulazioni, sia in termini di processo di fabbricazione, sia in termini topografici e/o di spessori. Per la vera e propria fabbricazione dei sensori (esatta formulazione dei materiali e delle architetture del dispositivo elettronico sensore) si rimanda invece alla successiva Linea di attività (LA1.9). In questa sede è stata prestata particolare attenzione a due aspetti, ovvero che le tecniche ottimizzate di scaling-up (sputtering, spray, stampa HVLP) fossero compatibili con la fabbricazione di sensori e che si predisponessero idonei schemi per alloggiarli,

senza pregiudicare le proprietà ottiche. Nella fattispecie, per quanto riguarda i rivestimenti a base di nitruro di alluminio depositati per sputtering, come sensore integrabile nello strato autopulente, sono state prese in considerazione fasi piezoelettriche dello stesso nitruro di alluminio. Per quanto concerne i nanocompositi polimerici ibridi si prevede di aggiungere nanofiller all'interno delle stesse matrici polimeriche e quindi entrambe le tecniche spray e di stampa risultano idonee allo scopo. In considerazione delle dimensioni degli specchi dell'impianto prototipale ENEASHIP, di seguito sono elencate alcune ipotesi di predisposizione alla sensoristica sui singoli specchi. In Figura 15 è riportata una foto dell'impianto e il dettaglio progettuale di una linea di riflettori. Questi ultimi sono di architettura BSM, avendo un substrato di vetro low iron da 4mm convesso metallizzato con argento depositato chimicamente. Come precedentemente menzionato, le dimensioni sono 1250x625 mm e la riflettanza iniziale è pari a 94%.

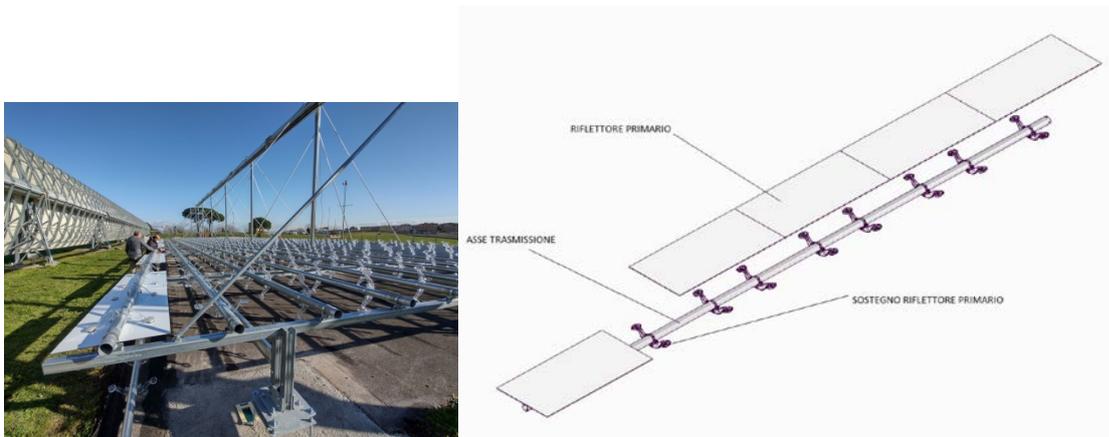


Figura 15: Impianto Fresnel e dettaglio della linea di riflettori.

Come specificato precedentemente, è possibile adoperare le formulazioni autopulenti come materiale di base da modificare affinché possa esibire proprietà elettriche idonee a fabbricare un sensore. Pertanto, per i rivestimenti polimerici da applicare attraverso HVLP, sono possibili due ipotesi di integrazione (Figura 16):

1. deposizione della formulazione "potenziata" sulla parte periferica dello specchio (l'area minima interrogabile sarà decisa in funzione dell'architettura del dispositivo nella LA1.9), in quanto più facilmente accessibile per le misure. L'ipotesi è a sua volta declinabile in tre varianti: 1a) avere ai 4 angoli un'area interrogabile di dimensioni fino a 50x50mm; 2a) avere una striscia di 50 mm sulla parte corta dello specchio; 3a) avere una striscia di 50 mm sulla parte lunga dello specchio.
2. deposizione della formulazione "potenziata" su tutto lo specchio. Questa ipotesi di sensing distribuito viene valutata possibile dipendentemente dai costi di quella che sarà scelta come formulazione "potenziata" definitiva.

In effetti si potrebbe optare per l'ipotesi 1) localizzando sensori su tutti gli specchi del campo e per l'ipotesi 2) nel caso di voler rivestire soltanto alcuni specchi posizionati in zone strategiche e ritenuti indicativi del livello di sporco medio.

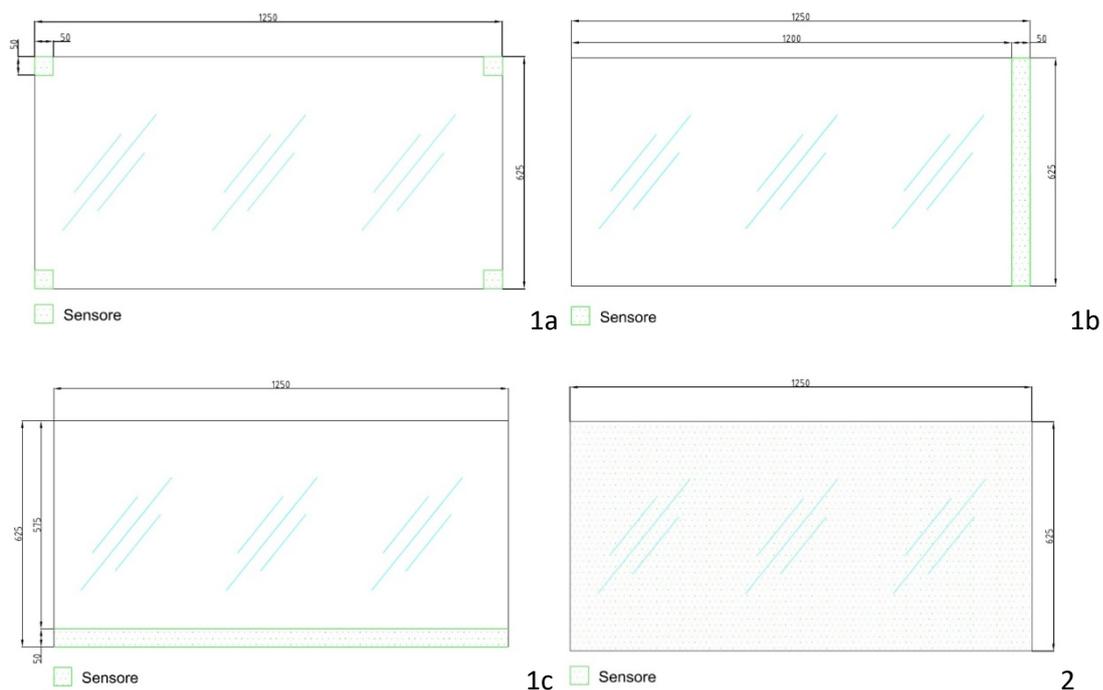


Figura 16: Schemi di posizionamento dei sensori negli specchi rivestiti con nano-compositi polimerici.

Nel caso di rivestimento autopulente a base di nitrato di alluminio depositabile per sputtering, il vincolo dimensionale dettato dall'impianto ENEA 2 di moduli delle dimensioni di 500x400 mm, presuppone la composizione per incollaggio di questi moduli sullo specchio reale. Sono pertanto possibili diverse configurazioni, alcune delle quali schematizzate in Figura 17.

Nell'ipotesi di utilizzo di soli tre specchi 500x400cm trattati con rivestimento autopulente, si ipotizza di posizionare una striscia di sensore da 625x50 mm in verticale, oppure in orizzontale. Se, invece l'intera superficie dello specchio viene ricoperta con moduli di differenti dimensioni si potrebbero localizzare sensori di piccole dimensioni nei punti di incollaggio.

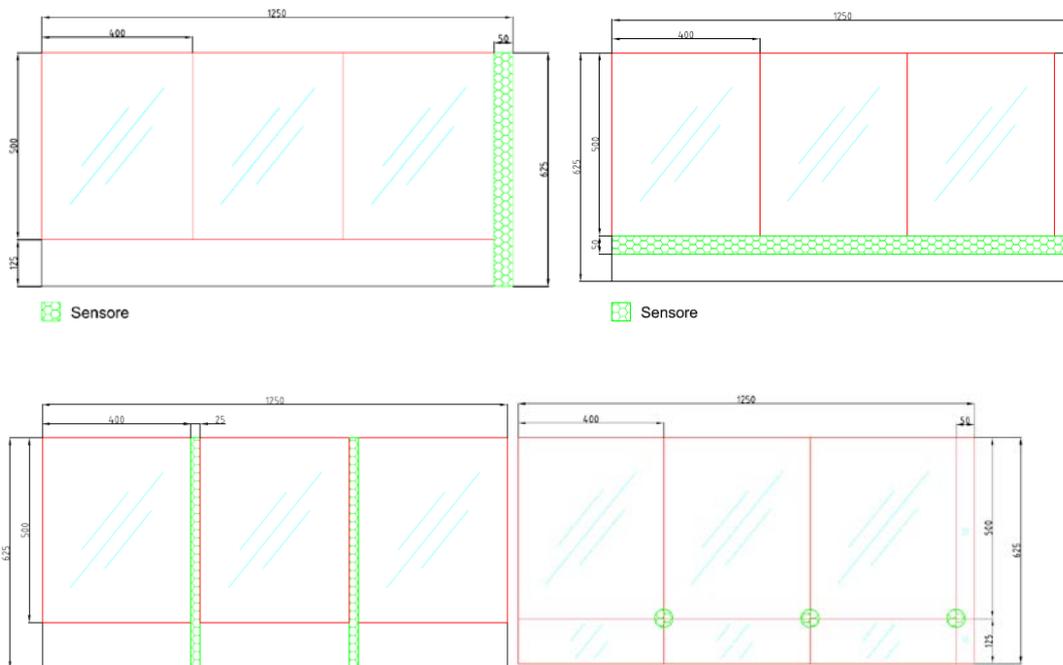


Figura 17: Schemi di posizionamento dei sensori negli specchi modulari ottenibili per magnetron sputtering.

Si fa presente che ciascuna delle possibilità proposte andrà successivamente valutata nello scenario di futuri sviluppi dei prototipi di sensori che saranno oggetto di ricerca nel corso della LA1.9.

8 Contributo delle eventuali consulenze alle attività sopra descritte

L'attività è stata svolta senza l'ausilio di consulenze esterne.

9 Pubblicazioni scientifiche

Articolo EDITORIALE (CALL for AUTHORS) per lo Special issue della rivista Applied Science/MDPI/"**Advanced Solar Materials: methods and applications**", disponibile ONLINE al sito:

https://www.mdpi.com/journal/applsci/special_issues/R94C619205

di cui si riporta la schermata in Figura 18.

SPECIAL ISSUE INFORMATION

Dear Colleagues,

Current trends in energy supply and use are patently unsustainable—economically, environmentally, and socially. We can—and must—change our current path and increase our use of sunlight as an energy resource, which is continually replenished, environmentally friendly, and easily usable by means of different solar technologies. There is a need to provide a solid analytical footing that enables the international community to move forward on a well-defined growth path from today to 2050, one that identifies solar coating materials, cross applications, and characterization milestones needed to realize the full potential of different solar technologies. Very often in the scientific community, there is an excessive sectorialization that, in my opinion, is detrimental to the success of the tremendously important goal of capitalizing solar energy.

As the Guest Editor of this Special Issue, I am writing to inquire as to whether you would consider contributing a communication, original research article or review paper on new solar materials treating the following topics:

- Solar coatings for thermal plants working at different temperatures based on metamaterials and metasurfaces with spectrally selective behavior; new intrinsically absorbing materials; semiconductors with tailorable bandgap; textured transition metal surfaces; metal–dielectric interferential filters; cermet-based multilayers with sharp cut-off of optical reflectance between absorptive and emissive behavior.
- Emerging photovoltaic solar materials including, but not limited to, utilization in devices such as organic photovoltaics (OPVs), dye-sensitized (DSSCs) and perovskite solar cells (PSCs) made from polymers, molecules, or (colloidal) precursors, among many other material classes such as oxides, chalcogenides, or silicides.
- Aging of solar materials: modeling, simulation, and experimental tests at the nanoscale.
- Advanced materials for thermal storage systems: phase change materials (PCM), pure salts, salt eutectics, metals and metal eutectics, nano-enhanced PCM, nanofluids.
- Antisoiling coatings for solar applications.
- Self-cleaning solar materials.
- Catalytic solar coatings employed as alternative electrodes to platinum in the water-splitting process (e.g., transition metal nitrides in HER or OER reactions).

The Special Issue will promote a largely multidisciplinary approach. We are extending our invitation to contribute not only to experts in the field but also to other researchers with innovative proposals.

Thank you for your attention.

Dr. Anna Castaldo
Guest Editor

Figura 18: Editoriale pubblicato sul sito ONLINE dello Special Issue della rivista Applied Science/MDPI/"Advanced Solar Materials: methods and applications"

Questa attività consentirà nel corso dell'annualità successiva di pubblicare articoli scientifici sia inerenti alla linea di attività sugli specchi autopulenti con sensoristica integrata, che contributi provenienti da colleghi coinvolti nelle altre linee progettuali, nonché essendo aperto al pubblico autoriale esterno, di darne maggiore visibilità.

10 Eventi di disseminazione

L'evento di disseminazione dei risultati, previsto nel corso della scorsa edizione della notte dei ricercatori OPENDAY presso il CR dell'ENEA di Portici (Settembre 2022), è stato annullato per condizioni meteo avverse.