



## Ricerca di Sistema elettrico

Processi di trattamento di superfici e tecniche di fabbricazione dei rivestimenti per specchi a basso consumo di acqua di lavaggio e caratterizzazione delle superfici riflettenti trattate e/o rivestite

Anna Castaldo, Emilia Gambale, Giuseppe Vitiello

PROCESSI DI TRATTAMENTO DI SUPERFICI E TECNICHE DI FABBRICAZIONE DEI RIVESTIMENTI PER SPECCHI A BASSO CONSUMO DI ACQUA DI LAVAGGIO E CARATTERIZZAZIONE DELLE SUPERFICI RIFLETTENTI TRATTATE E/O RIVESTITE

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

Dicembre 2020

### Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021 - II annualità

Obiettivo: *Sistema Elettrico*

Progetto: Solare Termodinamico

Work package: *(titolo completo)*

Linea di attività: LA1.23

Responsabile del Progetto: Alberto Giaconia ENEA

Responsabile del Work package: Alberto Giaconia ENEA

## Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE .....	5
2 MESSA A PUNTO DI PROCESSI DI TRATTAMENTO DI SUPERFICI E/O DELLE TECNICHE DI FABBRICAZIONE DEI RIVESTIMENTI A FILM SOTTILI .....	6
2.1 RIVESTIMENTI NANOCOMPOSITI IBRIDI FABBRICATI PER SOL-GEL E SPINNING .....	6
2.1.1 <i>Biossido di titanio, organo-titanati e polimeri drogati con TiO<sub>2</sub></i> .....	8
2.1.2 <i>I polisilsesquiossani: superfici idrofobiche polimeriche a basso indice di rifrazione</i> .....	20
2.2 RIVESTIMENTI NANOCOMPOSITI IBRIDI FABBRICATI PER SPUTTERING .....	23
2.2.1 <i>Nitruri di alluminio e loro drogaggio: caratterizzazione</i> .....	24
2.2.2 <i>ZnO drogato con silicio attraverso reazioni allo stato solido tra reagenti depositati per sputtering: caratterizzazione</i> .....	32
2.3 TRATTAMENTI AL PLASMA .....	38
2.3.1 <i>I trattamenti al plasma sui substrati degli specchi solari</i> .....	38
3 AUTOPULENZA E FOTOCATALISI .....	41
3.1 CONFRONTO DELLE PROPRIETA' FOTOCATALITICHE DEI RIVESTIMENTI FABBRICATI .....	43
4 RIVESTIMENTO E CARATTERIZZAZIONE DELLE SUPERFICI RIFLETTENTI.....	46
5 CONCLUSIONI.....	49
6 ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI.....	50
7 APPENDICE A: ANGOLO DI CONTATTO E SUA MISURA.....	51
8 APPENDICE B: METODO SOL-GEL.....	61
9 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI .....	63

## Sommario

L'attività di ricerca e sviluppo descritta è finalizzata alla fabbricazione di specchi solari autopulenti e/o a basso consumo di acqua di lavaggio attraverso la messa a punto di processi di trattamento di superfici e delle tecniche di fabbricazione dei rivestimenti a film sottili d'interesse, individuati nel corso della precedente annualità considerati come soluzioni efficaci in termini di prestazioni e costi.

Una prima fase del lavoro è stata volta alla verifica di fattibilità dei trattamenti e/o rivestimenti su substrati generici, sia vetrosi che polimerici, per caratterizzare le proprietà dei materiali individuati dal punto di vista chimico-fisico ed ottico. In questa fase, oltre alla definizione dei materiali e dei metodi da applicare ai fini dello studio, sono state predisposte procedure di misura dell'angolo di contatto statico e dinamico e test di autopulenza di tipo fotocatalitico, avvalendosi di strumentazione acquisita nel corso dell'annualità, rodada e resa funzionale e/o fabbricata ad hoc per adattare strumentazione già disponibile in laboratorio a diverso uso.

Una volta predisposto il protocollo di fabbricazione/caratterizzazione dei potenziali materiali trasparenti e autopulenti ed eseguita una valutazione critica delle performance in relazione ai costi ed alla possibilità di *scaling-up* della tecnologia, tali materiali sono stati applicati sulle superfici di riflettori solari, adoperati come substrati su una scala di laboratorio, in vista della messa a punto nell'annualità successiva di tecniche per fabbricare prototipi su scala reale.

In particolare le soluzioni proposte sono di due tipi: idrofobiche non fluorurate, ottenibili per *sputtering* a partire da due soli target attraverso processi economici e facilmente scalabili; oppure idrofiliche ibride organico-inorganiche, ottenibili per sol-gel e tecniche di processing dei polimeri. In tutti i casi l'autopulenza è collegata a fenomeni fotocatalitici indotti dalla luce UV-VIS.

In conclusione, il lavoro svolto rappresenta la messa a punto di materiali e metodi per la fabbricazione sulla scala di laboratorio di rivestimenti autopulenti per specchi solari, che ne preservino e/o ottimizzino le prestazioni in esercizio, intervenendo efficacemente sull'abbattimento del costo di manutenzione degli stessi.

## 1 Introduzione

Un impianto solare termodinamico da 50 MW tipicamente adopera 25 milioni di litri d'acqua all'anno per pulire gli specchi che lo costituiscono [1]<sup>1</sup>. Attualmente la potenza globalmente installata degli impianti solari a concentrazione (CSP) è di circa 6,5 GW ed il dispendio di acqua per l'ordinaria manutenzione rappresenta una delle voci più consistenti dei costi operativi di impianto [2]<sup>2</sup>. In condizioni di massima pulizia, tipicamente gli specchi solari garantiscono una riflettanza speculare del 97% e perdono circa lo 0,5% al giorno di riflettanza, arrivando dopo due settimane di esercizio a valori di molto inferiori al 90% [3]<sup>3</sup>. Nell'ambito delle operazioni di ordinaria manutenzione, gli specchi sono puliti ogni due settimane, ma anche più frequentemente in condizioni meteorologiche avverse, come in presenza di tempeste di sabbia, frequenti nelle zone desertiche dove la maggior parte degli impianti attualmente in esercizio è installata [4]<sup>4</sup>.

Le operazioni di pulizia vengono eseguite con metodi differenti, che comprendono l'utilizzo di acqua pressurizzata, spruzzata ad una opportuna distanza dalla superficie riflettente, con o senza spazzole che rimuovono meccanicamente lo sporco e sono diverse a seconda della geometria degli specchi (se lineari o parabolici) [5]<sup>5</sup>. Esistono una serie di sistemi robotici che coadiuvano nelle operazioni di ordinaria pulizia e molte ricerche sono in corso per dotare questi robot di sistemi ottimizzati per la riduzione del consumo d'acqua. Tali dispositivi possono però non risultare vantaggiosi dal punto di vista economico [6]<sup>6</sup>. Il problema aggiuntivo che molte tecnologie automatizzate presentano, è legato al deterioramento per erosione e/o corrosione delle superfici riflettenti, con una perdita progressiva e non ripristinabile delle prestazioni ottiche, che influiscono direttamente sulla potenza termica fornita al ricevitore solare [7]<sup>7</sup>. Intervenire efficacemente sull'abbattimento del costo di manutenzione del campo solare (nello specifico, sullo sporco-pulizia dello specchio solare) senza un significativo aggravio dei costi, rappresenta un obiettivo di interesse strategico nella direzione dell'abbattimento del costo del kWh prodotto [8]<sup>8</sup>. A tal fine, nell'ambito della presente linea di attività, sono stati sviluppati trattamenti e/o rivestimenti superficiali a basso costo per gli specchi solari, che ne modificano la bagnabilità superficiale, facilitando le necessarie attività periodiche di pulizia e proteggendo le prestazioni dall'usura (ulteriore rispetto a quella legata all'esposizione costante alle intemperie) indotta da frequenti cicli di lavaggio.

Il presente lavoro illustra i risultati dell'analisi condotta nell'ambito della linea di attività LA1.23, finalizzata all'implementazione di tecniche di trattamento e/o fabbricazione di rivestimenti per specchi autopulenti e/o a basso consumo di acqua di lavaggio sulla scala di laboratorio. Tale attività prevede, in una prima fase, la messa a punto dei processi di trattamento di superfici e delle tecniche di fabbricazione di rivestimenti a film sottile risultati più promettenti nell'ambito della linea di attività LA1.22 e, in una seconda fase, la deposizione dei rivestimenti sugli specchi in maniera da verificare la compatibilità dei processi, la modifica della bagnabilità della superficie e la preservazione delle proprietà, in particolare della riflettanza speculare. In maggior dettaglio, nel corso della precedente annualità era stata condotta un'analisi delle soluzioni più efficaci per l'ottenimento di specchi solari anti-sporco, basate sulla modifica della bagnabilità della loro superficie attraverso tecniche economiche e facilmente scalabili e sulla limitazione del consumo di acqua nelle ordinarie operazioni di manutenzione. Da questa analisi, corredata di prove sperimentali preliminari, erano emersi prevalentemente due metodi per modificare la bagnabilità di una superficie: i TRATTAMENTI fisici e/o chimici dello strato esposto all'aria, al fine di indurre una texturizzazione per renderlo idrofobico, ed i RIVESTIMENTI con un ulteriore strato autopulente, fabbricabile attraverso due possibili tecniche, entrambe economiche e scalabili, ossia il magnetron sputtering (tecnica consolidata nell'ambito della Divisione ENEA STSN), oppure il sol-gel (metodo da allestire *ex novo*). Entrambi i metodi, comunque, richiedono, al fine di preservare la riflettanza speculare di un componente ottico avanzato quale lo specchio solare, i) la scelta di TRATTAMENTI che non determinino una strutturazione al di sopra dei 100 nm e ii) la selezione di rivestimenti trasparenti, in modo che la prestazione ottica del multistrato complessivo sia associata all'elemento metallico presente come riflettore speculare (argento, alluminio, loro leghe, dipendentemente dal tipo di specchio) senza aggiungere eventuale scattering, oppure assorbimenti. A tale riguardo, il Capitolo 2 descrive la messa a punto delle tecniche di trattamento e di rivestimento su diversi substrati al fine di fabbricare e caratterizzare i materiali ritenuti di interesse. In particolare, i rivestimenti nanocompositi ibridi fabbricati attraverso le tecniche sol-gel e spin coating sono

film di biossido di titanio, organo-titanati, policonduttori contenenti ossido di titanio e polisilsesquiosani. I rivestimenti fabbricati per sputtering sono nitruri di Alluminio, drogati con ossigeno e argento e ossidi di zinco drogati con silicio ottenuti attraverso reazioni allo stato solido tra reagenti depositati per sputtering. Per quanto riguarda i trattamenti al plasma, essi sono stati testati sia sul substrato di vetro che su rivestimenti nanocompositi ibridi. Per la caratterizzazione della bagnabilità dei campioni ottenuti, è stato acquisito lo strumento DSA 100 della Kruss, che ha consentito di eseguire misure statiche e dinamiche, descritte nel Capitolo 3. Inoltre sui campioni sono stati eseguiti test di fotocatalisi per studiare le potenzialità autopulenti dei diversi materiali. Il test al blu di metilene è stato mutuato dalla ISO10678, che viene tipicamente adoperata per la fotocatalisi dei contaminanti delle acque reflue, mettendo a punto una metodica per film sottili. Nel Capitolo 4 sono state individuate e caratterizzate superfici riflettenti sulla scala di laboratorio, da adoperare come substrato per la deposizione dei rivestimenti autopulenti. Infine sono state caratterizzate le superfici riflettenti rivestite in termini di bagnabilità, proprietà fotocatalitiche e preservazione delle proprietà ottiche.

## 2 Messa a punto di processi di trattamento di superfici e/o delle tecniche di fabbricazione dei rivestimenti a film sottili

Il presente capitolo illustra la messa a punto dei processi di trattamento e delle tecniche di fabbricazione dei rivestimenti sotto forma di film sottili, a partire dai materiali ritenuti di interesse, studiati nel corso della precedente annualità. In particolare, nel paragrafo 2.1 sono descritti i RIVESTIMENTI nanocompositi ibridi fabbricati per sol-gel e depositati per spinning (idrofilici fotocatalitici (2.1.1) ) e idrofobici (2.1.2) ) e quelli fabbricati per sputtering idrofobici (2.2.1) e idrofobici (2.2.2) fotocatalitici. Nel paragrafo 2.3 sono descritti i TRATTAMENTI al plasma sui substrati, che avendo un effetto transitorio di pulizia e di modifica dell'energia superficiale, possono essere considerati come implementabili direttamente nel campo solare, oppure adoperabili per preparare le superfici ai rivestimenti.

### 2.1 RIVESTIMENTI nanocompositi ibridi fabbricati per sol-gel e spinning

I nanocompositi ibridi (Figura 1) sono composizioni sinergiche di due o più fasi, di cui una di dimensioni inferiori ai 100nm, che possiedono proprietà chimico-fisiche differenti rispetto a quelle individuali dei singoli materiali di partenza [9]<sup>9</sup>.

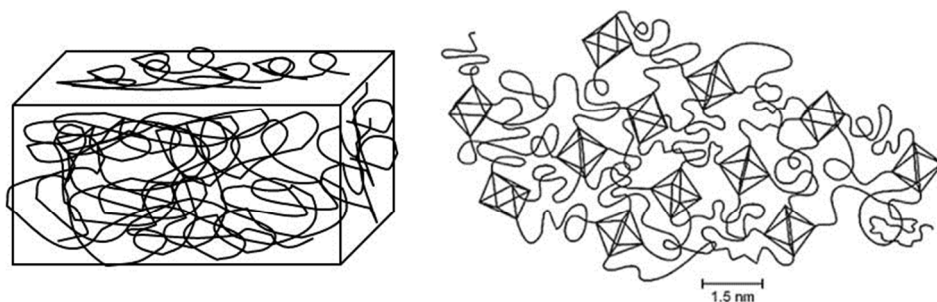


Figura 1: Schema di un composito ibrido

Un rivestimento per specchi solari deve possedere tutta una serie di requisiti [10]<sup>10</sup> (trasparenza, durezza, effetto barriera, resistenza chimica e fotochimica), oltre a quello precipuo di anti-sporcamento. Pertanto, garantire prestazioni complesse attraverso l'utilizzo di più costituenti consente di modulare le proprietà in funzione delle specifiche richieste.

Innanzitutto il substrato da rivestire e rendere autopulente, ossia lo strato esposto all'aria, non è definito in maniera univoca ma dipende dalla tipologia e dalla configurazione dello specchio. Nella maggior parte dei casi commerciali a configurazione Back Surface Mirror (BSM), tale strato esposto è un vetro sottile a basso contenuto di ferro, già rivestito di film antiriflesso, che possiede la massima trasmittanza nel range solare al fine di lasciare il controllo ottico agli strati sottostanti [11]<sup>11</sup>. Nella restante parte dei casi, i Front Surface

Mirror (FSM), l'ultimo layer (che risulta il substrato) è un ossido, di solito allumina oppure un polimero trasparente, generalmente un polimetacrilato [12]<sup>12</sup>. Tipicamente, negli impianti CSP già installati, gli specchi sono di vetro, mentre negli impianti di piccola taglia e di nuova generazione esistono pellicole polimeriche riflettenti e specchi FSM, il cui ultimo strato è un polimero.

Riguardo ai BSM, partendo da un ossido, ossia da un materiale polare, è possibile progettare un rivestimento che ne incrementi l'idrofilicità, ad esempio a base di biossido di titanio, che per fotoattivazione trasformi le vacanze di ossigeno in legami ossidrilici [13]<sup>13</sup>. Siffatti materiali sono anche in grado di degradare le molecole organiche di sporco attraverso la fotocatalisi [14]<sup>14</sup>. Partendo, invece, da un polimero, è più difficile pensare a rivestimenti fotocatalitici, che potrebbero degradare anche il substrato, e la scelta migliore è quella di procedere ad una micro-nano-strutturazione, che renda il polimero più idrofobico, ovviamente prestando attenzione alla stabilità nel tempo di questa soluzione.

Oltre al substrato, occorre tener conto del sito di installazione degli specchi, perché il tipo di sporco da prevenire e/o ridurre è legato al livello di umidità relativa, alle temperature e più in generale all'insieme delle condizioni climatiche cui lo specchio è esposto [15]<sup>15</sup>. Per esempio, i materiali idrofilici potrebbero non essere la migliore scelta in luoghi con elevata umidità; viceversa materiali nanostrutturati potrebbero essere non indicati in luoghi dove vi è forte tendenza erosiva legata a sabbia e vento.

Altra considerazione da fare riguarda la tipologia di operazioni di manutenzione del campo solare [16]<sup>16</sup>. Esistono sistemi riflettenti che vengono puliti attraverso spazzole meccaniche, altri nei quali si adoperano soltanto spruzzi di acqua di opportuna potenza, condizioni che richiedono adesioni elevate dei rivestimenti e che inducono delaminazione con concomitante peggioramento permanente delle condizioni dello specchio.

In conclusione, non esiste una soluzione universale, quanto piuttosto soluzioni efficaci in base alle condizioni al contorno. Proprio per questa ragione abbiamo pensato di sviluppare la piattaforma dei nanocompositi ibridi, che rende possibile lo sviluppo di più materiali e di soluzioni customizzate.

I rivestimenti nanocompositi ibridi si connotano come optimum dal punto di vista dell'impatto ambientale dei metodi di sintesi, in quanto possono essere prodotti con metodi "zero-discharge", tra i quali il sol-gel, seguito dallo spin coating (produzione su piccola scala) e poi dallo spray o dip-coating (fase prototipale), oppure con metodi facilmente trasferibili alla larga scala come il magnetron sputtering.

Per quanto riguarda il sol-gel (descritto in appendice B, al paragrafo 10.61), si parte da alcossidi metallici sciolti in solventi organici, che vengono idrolizzati per formare ossoalcolati dei metalli,  $M_xO_y(OR)_{4x-2y}$  come intermedi, piuttosto che polimeri di massa molecolare più o meno elevata. Ciascun alcossido di partenza ha una sua intrinseca reattività, che dipende dal raggio dello ione centrale, dal numero di coordinazione, dal grado di non saturazione e chiaramente dalle condizioni sperimentali. Le soluzioni colloidali sono termodinamicamente instabili, possedendo un'elevata energia superficiale e quindi esistono solo se stabilizzate attraverso il controllo del pH, l'utilizzo di agenti chelanti e, per le nanoparticelle, l'utilizzo di molecole speciali (in dipendenza del tipo di nanoparticella) [17]<sup>17</sup>.

Per ottenere degli ibridi occorre opportunamente formulare soluzioni contenenti sia la parte organica che quella organometallica, sotto forma di precursori monomerici o oligomerici, o emulsioni polimeriche sia lineari che ramificate (per la parte organica), o ossidi metallici monomerici, nanoparticelle o strutture nanoporose (per la parte inorganica).

In particolare, l'attenzione è stata rivolta alla possibilità di adoperare le proprietà autopulenti del Biossido di Titanio ( $TiO_2$ ) e la trasparenza dei materiali per ottica, introducendo nella fabbricazione via sol-gel del  $TiO_2$  una funzionalizzazione organica per modularne il bandgap e all'occorrenza migliorarne la filmabilità.

Per quanto riguarda i materiali idrofilici, sono state sviluppate superfici idrofiliche a base di policonduttori fotocatalitici drogati con ossido di titanio e sono stati sintetizzati organo titanati per sol-gel con l'obiettivo di modificare la gap del  $TiO_2$ . In particolare, partendo dal biossido di titanio si è inteso provare a modificare la gap attraverso un opportuno drogaggio per ottenere proprietà catalitiche foto-indotte a più bassa energia (cioè sfruttando la luce visibile). Ciò evita un'eccessiva strutturazione della superficie, volta a massimizzare l'effetto catalitico della sola radiazione ultravioletta. Inoltre, la presenza di droganti persegue anche l'obiettivo di allungare i tempi di ricombinazione dei carrier e, quindi, favorire l'effetto autopulente.

A questo scopo, sono stati confrontati un biossido di titanio prodotto per sol-gel ed un polititanato commerciale.

Per quanto riguarda l'approccio idrofobico, i polimeri tipicamente adoperati per ottenere una performance idrofobica sono fluorurati [18]<sup>18</sup>. Essendo le fluorurazioni processi impattanti dal punto di vista della sicurezza dei lavoratori esposti, un obiettivo della presente attività è la ricerca di superfici polimeriche idrofobiche a basso indice di rifrazione non fluorurate.

I requisiti dei polimeri da utilizzare come copertura di riflettori solari sono la trasparenza nel range desiderato, la resistenza all'abrasione e al fotodegrado. Se si escludono i polimeri fluorurati, le proprietà idrofobiche sono conferite da una strutturazione (micro-e nano-) del materiale. Nell'ambito della presente attività sono state testate le superfici silicee organiche dei polisilsesquiossani (POSS), i quali contengono gabbie silsesquiossaniche nanometriche disperse e/o legate in maniera covalente a polimeri di varia natura e, quindi, si connotano come compositi organico-inorganici, intrinsecamente strutturati [19]<sup>19</sup>. La selezione del rapporto tra contenuto di gabbie e matrice organica (formulazione del composito polimerico) determina le proprietà ottiche e, quindi, la compatibilità con il riflettore sottostante ed è stata oggetto di attività sperimentale.

### 2.1.1 Biossido di titanio, organo-titanati e polimeri drogati con TiO<sub>2</sub>

Come indicato nella precedente linea di attività LA22, il biossido di titanio è stato preso in considerazione come materiale fotocatalitico, modificato dalla presenza di nanoparticelle e/o da una nanostrutturazione (per spostare il bandgap nella regione visibile dello spettro solare), sintetizzato via sol-gel a partire da precursori alcossidici e depositato sotto forma di film sottili su specchi solari senza pregiudicarne le performance ottiche.

Le proprietà chimico-fisiche del TiO<sub>2</sub> dipendono dalla forma e dal metodo di preparazione, e pertanto ne esistono diversi polimorfi (anatasio, rutilo, brookite) [20]<sup>20</sup>. La forma più comune è il rutilo, che ha un impacchettamento compatto e che ha un *bandgap* di 3.2 eV (390 nm), nel vicino ultravioletto. L'anatasio è più raro, ha una struttura più aperta ed esibisce più alta attività fotocatalitica. Sono entrambi tetragonali. La brookite, fase ancor più rara, è ortorombica.

Le proprietà elettroniche, i livelli energetici della banda di valenza e di conduzione e l'attività fotocatalitica dei vari tipi di TiO<sub>2</sub> dipendono dalla struttura del semiconduttore che può andare da particelle di dimensioni macroscopiche fino alle dimensioni nanometriche. Per incrementare le performance fotocatalitiche del biossido di titanio si può aumentare lo spessore (ma questo mal si concilia con la trasparenza e con i costi), aumentare il tempo di ricombinazione buca-elettrone o modificare la *gap*.

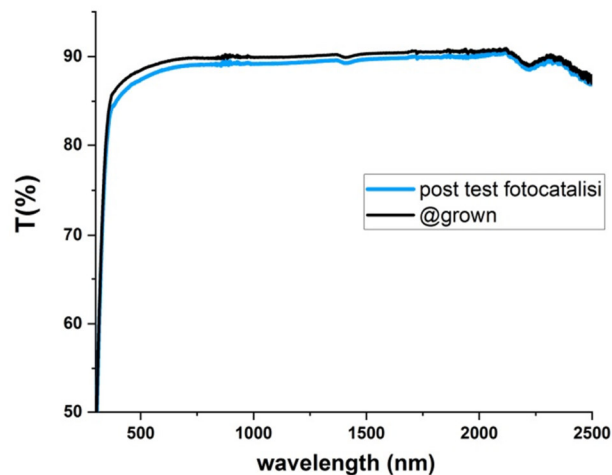
Per aumentare il tempo di ricombinazione, in modo da far sì che più *carrier* raggiungano la superficie, in letteratura sono presentate diverse possibili tecniche. Una di queste prevede di aumentare l'area superficiale disperdendo nanoparticelle di TiO<sub>2</sub> in matrici di silicio porose [21]<sup>21</sup> o di zeoliti [22]<sup>22</sup>, inducendo un incremento della quantità di molecole adsorbite sulla superficie del catalizzatore. Questa configurazione favorisce sia il processo di trasferimento di carica, che il rallentamento del processo di ricombinazione buca-elettrone. Dal punto di vista sperimentale, in primis è stata ottimizzata la sintesi sol-gel del biossido di titanio a partire dai suoi alcossidi.

La problematica principale affrontata nella sintesi sol-gel del biossido di titanio è stata l'elevata reattività all'idrolisi di questi alcossidi, che in condizioni non controllate ha causato una rapida precipitazione dopo l'aggiunta dell'acqua. Per controllare la velocità della reazione di idrolisi e condensazione, sono stati aggiunti come complessanti dei ligandi organici sia mono che bidentati (acidi carbossilici o β-dichetoni), come il 2,4-pentandione, i quali hanno complessato il metallo per sostituzione o addizione nucleofila bloccandone i siti di coordinazione e rallentato l'idrolisi favorendo la formazione di sol o gel omogenei.

Nel caso di seguito descritto si è partiti dal n-butossido di titanio, sciolto in etanolo anidro, adoperando come ligando la dietanolammina (Dea), con i seguenti rapporti molari: Dea/Ti: 0.5 e H<sub>2</sub>O/Ti: 2. La reazione osservata è la seguente:



E' stato riscontrato che conviene mantenere concentrazioni di solvente dell'ordine di 0.15M e che operando a 50°C in un bagno ad acqua la reazione procede troppo velocemente; pertanto si può procedere anche a temperatura ambiente. Quando il gel e' risultato omogeneo (nelle condizioni operative idonee ad evitare la precipitazione dei reagenti) è stata effettuata la deposizione attraverso spin coating su substrati sia di vetro che di policarbonato. L'ottimizzazione della deposizione per spinning è stata eseguita su un polibutanato commerciale. Adoperando come condizioni operative 3000 giri al minuto per 30 s si ottengono film dello spessore di circa 150nm. I film ottenuti sono stati essiccati attraverso due stadi: una prima fase di lenta evaporazione del solvente in stufa da vuoto alla temperatura di 70 °C , una seconda fase di essiccamento e consolidazione del film alla temperatura di 200 °C. In Figura 2 sono riportate le trasmittanze sperimentali nel range UV-VIS-NIR prima e dopo un test di fotocatalisi e si può osservare come siano sovrapponibili.



**Figura 2: Confronto tra le misure di trasmittanza del film di TiO<sub>2</sub> ottenuto per sol-gel nel range UV\_VIS\_NIR, prima e dopo il test di fotocatalisi**

I film fabbricati risultano trasparenti nel range considerato, hanno uno spessore di 200nm ed un angolo di contatto di 50.5° che li connota come sostanze idrofiliche. Essi vengono caratterizzati anche attraverso l'analisi vibrazionale FTIR e micro-Raman. In Figura 3 è riportato lo spettro Raman, dal quale si evincono i picchi della fase rutilo a 440 e 612 cm<sup>-1</sup>, che sono assegnati alle vibrazioni reticolari E<sub>g</sub> ad A<sub>1g</sub>. Le interazioni O-O sono responsabili della banda slargata a 248 cm<sup>-1</sup>, che è propria degli ottaedri TiO<sub>6</sub><sup>8-</sup>.

Diversi film sottili sono, infine, esposti alla luce ultravioletta per l'esecuzione dei test di fotocatalisi descritti nel capitolo successivo.

Come precedentemente anticipato l'ottimizzazione della rampa di spinning è stata eseguita con un polibutiltitanato di formula Ti<sub>x</sub>O<sub>y</sub>(OR)<sub>4x-y</sub> commerciale (Figura 4), di seguito definito Tipol.

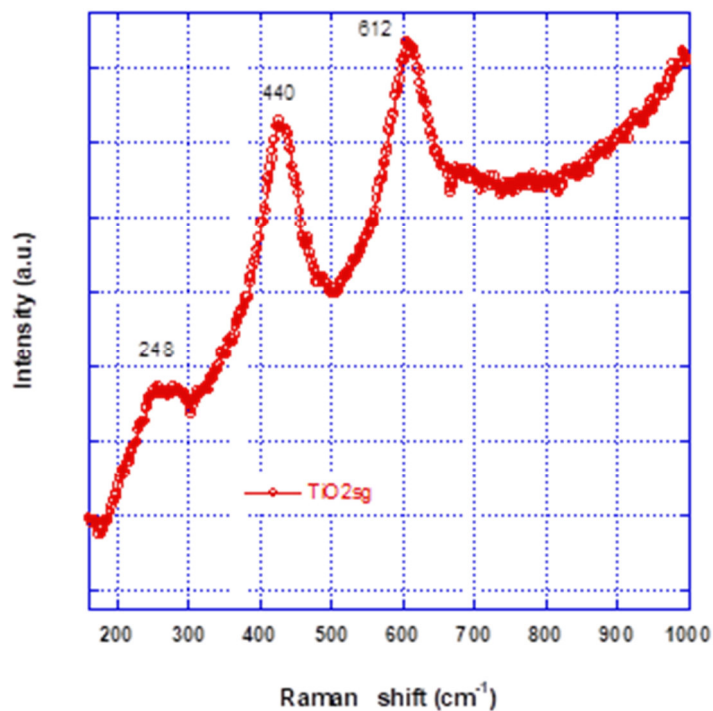


Figura 3: Misura di micro-Raman di un film di TiO<sub>2</sub> ottenuto per sol-gel

Il polimero Tipol, inizialmente adoperato per ottimizzare la procedura di spinning, è risultato anch'esso fotocatalitico. In Figura 5 è riportato un confronto delle misure di trasmittanza e riflettanza globale nel range UV-VIS-NIR di due film di TiO<sub>2</sub>: in nero quello realizzato per sol gel, in rosso il Tipol.

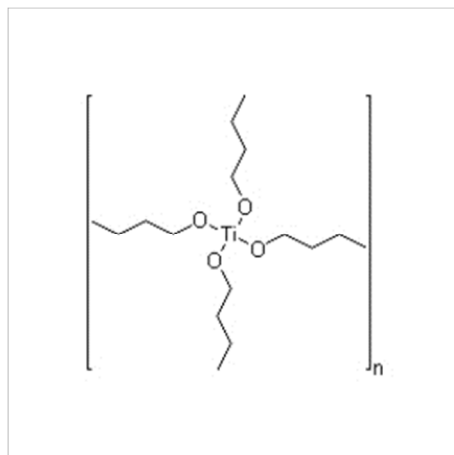


Figura 4: Formula di struttura del poli-nbutil titanato, Tipol

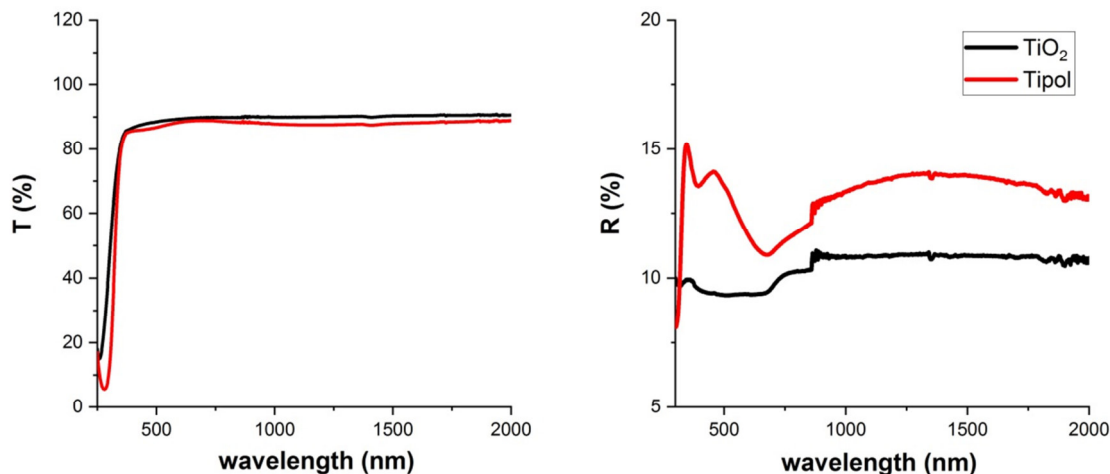


Figura 5: Trasmittanza e riflettanza dei film di TiO<sub>2</sub> fabbricati su substrato Eagle XG nel range UV\_VIS\_NIR.

Partendo dalla seguente relazione:

$$\alpha(h\nu) = \alpha A (h\nu - E_g)^2 \quad (2)$$

dove  $\alpha$  è il coefficiente di assorbimento,  $\nu$  il numero d'onda e  $E_g$  è l'energy gap è possibile studiare le proprietà dei materiali. Per il calcolo di  $E_g$ , è stato realizzato il grafico (in Figura 6, un dettaglio nel range 3 - 4.50 eV di  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  in funzione di  $h\nu$  (detto Tauc plot), dove  $h\nu$  indica l'energia dei fotoni del fascio incidente). Nell'area ad alto assorbimento, che si trova nella zona di destra del grafico cioè a energie più alte, è possibile individuare una regione di crescita lineare di  $(\alpha h\nu)^{1/2}$ . In questa regione è stato eseguito il *fit* lineare e, conoscendo coefficiente angolare B e intercetta A della retta trovata, è stato calcolato l'energy gap come  $E_g = \frac{A_0}{B}$  il valore dell'energy gap corrisponde quindi al valore di  $h\nu$  per cui la retta interseca l'asse  $(\alpha h\nu)^{1/2} = 0$ .

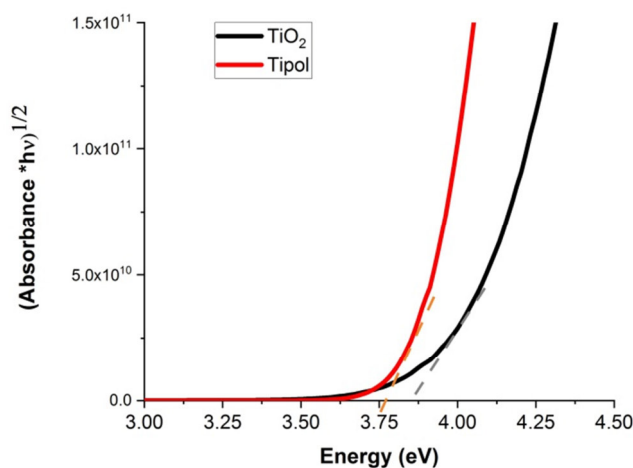


Figura 6: Grafico di  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  in funzione dell'energia per i campioni TiO<sub>2</sub> (soal gel e Tipol), con relativo fit lineare per il calcolo di  $E_g$ .

La combinazione di fotocatalisi e foto-idratazione rende il biossido di titanio inorganico il materiale di elezione per tutti i rivestimenti autopulenti su vetro attualmente esistenti sul mercato. Purtroppo non esistono sufficienti studi sull'applicazione/stabilità di sistemi polimerici rivestiti con biossido di titanio. Per tale ragione sono state considerate le soluzioni polimeriche ibride a base di titanati, come potenzialmente adoperabili anche su specchi polimerici.

Dopo aver caratterizzato il biossido di titanio ed i polibutil-titanati sotto forma di film sottili, sono state introdotte nanoparticelle di anatasio in matrici polimeriche. Questa forma cristallina, più difficile da ottenere in laboratorio come film sottile a causa delle elevate temperature necessarie alla sua sintesi, sembra essere più efficace dal punto di vista fotocatalitico [23]<sup>23</sup>. Per quanto riguarda la scelta della matrice, prendendo spunto dai lavori di Jangid e colleghi [24]<sup>24</sup> sui compositi polianilina-TiO<sub>2</sub> nella fotocatalisi delle acque reflue, è stata selezionata la polianilina ed in generale i policonduttori. Questa classe di polimeri con piccolo bandgap accoppiata al semiconduttore ad ampio bandgap ne estende le proprietà fotocatalitiche nel range visibile, fungendo da sensibilizzante grazie all'alta mobilità dei carrier come schematizzato in Figura 7.

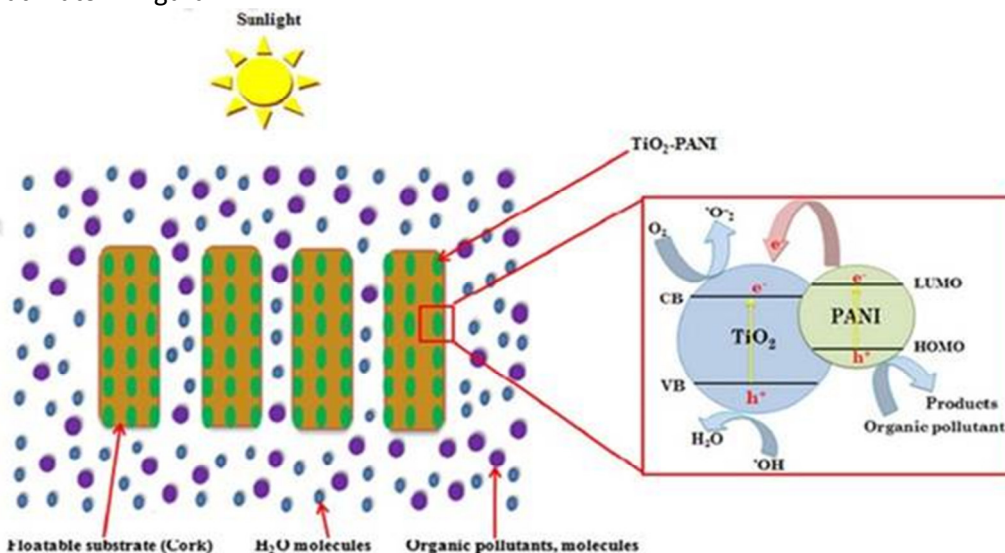


Figura 7: Schema delle proprietà fotocatalitiche dei compositi ibridi PANI-TiO<sub>2</sub> e meccanismo proposto del trasferimento di carica sulla superficie del film sotto irraggiamento solare. Riprodotto da Journal of Environmental Sciences, vol. 60, TiO<sub>2</sub>-PANI/Cork composite: A new floating photocatalyst for the treatment of organic pollutants under sunlight irradiation, pp. 3-13, © 2017, Elsevier

Gli ibridi dei policonduttori sono stati spesso adoperati nei coating protettivi, in rivestimenti anticorrosivi, nei catalizzatori [25]<sup>25</sup>. Tra essi la polianilina (PANI) è quella più studiata negli ultimi 20 anni. È un polimero economico con eccellenti proprietà elettriche, fotoelettriche ed ottiche rispetto agli altri [26]<sup>26</sup>. Dal punto di vista strutturale la sua unità ripetitiva è costituita da due parti, ossia una parte benzenoide (ridotta) ed una parte chinoide (ossidata), come riportato in Figura 8. Quest'ultima è considerata un semiconduttore di tipo p (bandgap 2.8eV) e può essere drogata in vario modo per raggiungere un comportamento metallico.

La struttura generale è riportata in Figura 8:

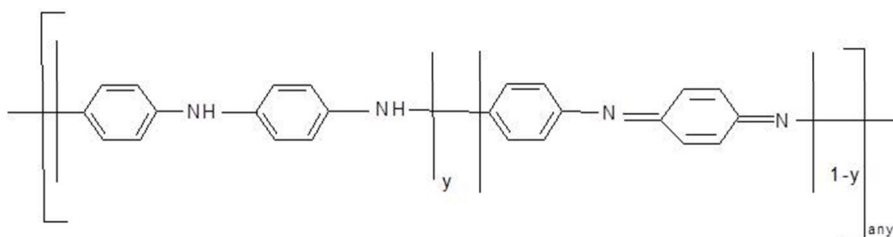
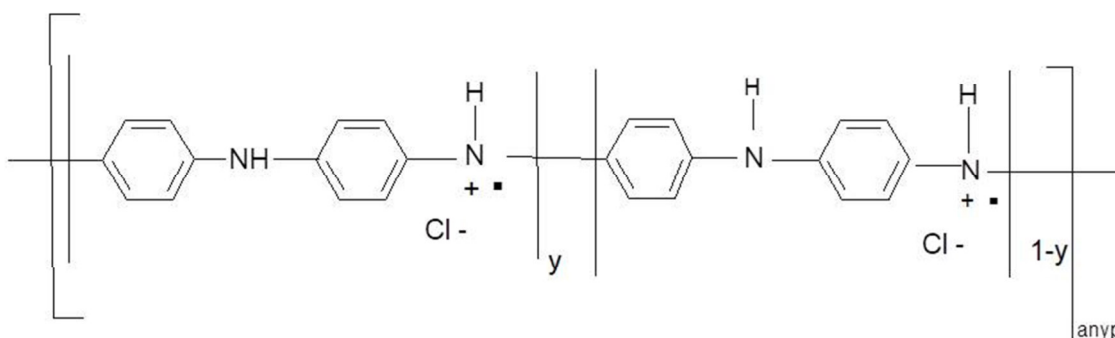


Figura 8: Formula di struttura della polianilina.

Se  $y = 1$  il polimero ha tutti gli anelli in forma benzenica (gli N in forma amminica) e non manifesta proprietà di trasporto di corrente. Tale forma ridotta è trasparente e si chiama polileucoemeraldina base. Se  $y = 0$  il polimero ha anelli benzenici e chinoidi alternati, è di colore violaceo e si chiama polipernigranilina base. Per il valore di  $y = 0.5$  sono presenti tre anelli benzenici ed uno chinoidico (tre azoti amminici ed uno amminico), il polimero è di colore blu e si chiama poliemeraldina base. Nessuna di queste forme è conduttiva ( $\sigma < 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ ). Gli azoti imminici possono essere protonati interamente o in parte per dare i corrispondenti sali. Il grado di protonazione, "doping", dipende dal pH del dopante acquoso acido HA. La forma interamente protonata è di colore verde, ha un'elevata conducibilità ( $\sigma \sim 15 \text{ S cm}^{-1}$ ) ed è nota come poliemeraldina sale (Figura 9). E' un radicale catione polisemichinonico che ha semipiena la banda di conduzione polaronica. La solubilità della forma salina dipende dal controione; col cloruro essa è scarsa nella quasi totalità dei solventi. Con acido d,l-canforsolfonico o acido dodecilcanforsolfonico la solubilità aumenta. Tali sostanze vengono definite dopanti primari.



**Figura 9: Formula di struttura della polianilina drogata.**

In generale i dopanti primari sono sostanze che modificano drasticamente le proprietà ottiche, elettriche, magnetiche e strutturali del polimero e tali modifiche sono accompagnate da un aumento della conducibilità. Il de-doping riporta il polimero alla morfologia iniziale. Esistono poi dei dopanti secondari, che apparentemente sono "inerti", ma se aggiunti ad un polimero dopato con un primario determinano un ulteriore aumento irreversibile della conducibilità. Gli effetti del doping secondario riguardano una variazione della conformazione molecolare del polimero da gomito compatto a gomito esteso. Un esempio di dopante secondario è il m-cresolo, ma anche molti altri fenoli sono dopanti secondari. E' bene sottolineare che la conducibilità è strettamente collegata alla cristallinità delle polianiline, infatti se si sottopone a stretching un film di PANi la conducibilità aumenta anche di due ordini di grandezza. Ciò è legato alla componente intermolecolare di conducibilità del bulk. Le condizioni sperimentali di doping e di formazione dei film influenzano enormemente la cristallinità e quindi la conducibilità.

Poiché in letteratura è noto come siffatti polimeri siano adoperati in processi fotocatalitici di depurazione delle acque reflue [27]<sup>27</sup>, nell'ambito del presente lavoro ne sono state caratterizzate le proprietà fotocatalitiche. E' bene precisare che le proprietà fotocatalitiche di questi materiali sono ben note quando si presentano in fase dispersa (sono pressoché insolubili e vengono dispersi in forma colloidale in opportuni solventi), non altrettanto studiate in formato di film sottile.

L'attività sperimentale ha richiesto sia la messa a punto di un metodo di solubilizzazione per drogaggio, sia la ricerca della diluizione ottimale e dello spessore del film che permettesse di massimizzare la trasparenza conservando delle buone proprietà elettriche. Come materiale polimerico di partenza è stato acquisito sia la polianilina base che la polianilina sale. Entrambi i polimeri sono pressoché insolubili nei comuni solventi organici (cloroformio, etanolo, acetonitrile, dms, dimetilformamide, acqua). Gli approcci possibili per l'ottenimento di un film polianilino conduttore sono sostanzialmente due. Partire dalla forma basica e doparla con un acido, realizzando un sistema di incerto stato di ossidazione, oppure tentare di solubilizzare la forma salina, già di per sé conduttiva. In questa prima fase dello studio si è scelto il secondo approccio, partendo dal sale Aldrich. Il sale Aldrich è una formulazione brevettata, di incognito controione, parzialmente solubile in DMSO a caldo. Per una migliore processabilità del polimero (scelta del sistema

dopante primario-secondario da adoperare), si è stabilito di individuare il controione mediante la tecnica dell'analisi elementare. La tecnica fornisce i valori percentuali di elementi scelti (nel caso specifico C, S, N), da confrontare con quelli teorici attesi per una determinata molecola (nel caso del polimero unità ripetitiva). E' necessario, quindi, formulare un certo numero di ipotesi di struttura elementare, calcolare per ciascuna i valori teorici e quindi confrontarli con quelli sperimentali. L'interpretazione dei dati analitici consente di stabilire, con buona approssimazione, che il polimero contiene come controione, in pari rapporto, cloruro e benzensolfonato. I fenoli e gli acidi solforici dovrebbero, in linea di massima, essere buoni solventi di tale sale. In particolare si è provato a sciogliere il polimero in m-cresolo e nel sistema m-cresolo-acido canforsolfonico. La solubilità a caldo non è risultata particolarmente elevata, ma la soluzione ottenuta è risultata di colore verde, cioè il polimero è nel suo stadio conduttivo. La frazione insolubile è stata successivamente filtrata, disponendo così delle due soluzioni indicate come:

- PANIS (polimero in m-cresolo)
- PANI (polimero in acido canforsolfonico più m-cresolo).

La soluzione PANI è più concentrata perché la presenza dei due dopanti aumenta la solubilità del polimero, non altrettanto la conducibilità. Campioni realizzati per casting di PANIS e PANI di spessore 15 µm hanno resistività, rispettivamente di 10kΩ•cm e di 50MΩ•cm. Sono state effettuate anche prove di deposizione tramite spin coating per la realizzazione di film sottili. Film ottenuti ad una velocità di 2700 giri al minuto da monodeposizione sono risultati spessi circa 150 Å. Aumentando il numero delle deposizioni, alla stessa velocità, è stato possibile aumentare lo spessore (per es. con tre deposizioni lo spessore ottenuto è 0.5micron).

Per la fabbricazione dei compositi ibridi il metodo adoperato è quello tradizionale di aggiunta della dispersione di nanoparticelle del drogante anatasio (ottenuta per sonicazione) alla soluzione di PANI in vari solventi. Tutti i compositi ottenuti sono stati caratterizzati attraverso UV\_VIS\_NIR, FTIR, micro-Raman. Ne è stato, inoltre, misurato spessore e sheet resistance.

In Figura 10è riportato lo spettro Raman del film di PANI in xylene al 2%. Nella Figura è' possibile osservare i caratteristici segnali a 1190 cm<sup>-1</sup> RS (CH aromatico str.), 1379 cm<sup>-1</sup> RS (C-N str), 1517 cm<sup>-1</sup> RS (NH str), 1593 cm<sup>-1</sup> RS (C=N str anello chinoide), 1621 cm<sup>-1</sup> RS (C=C str anello chinoide).

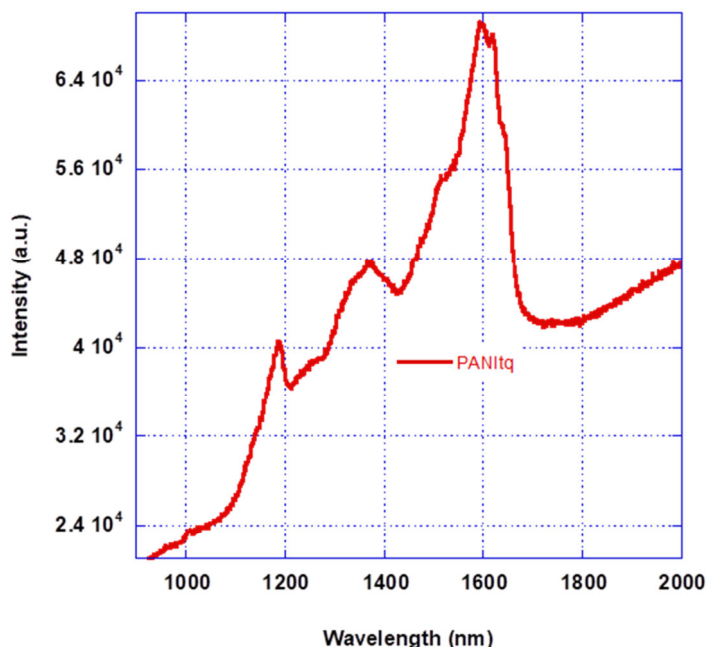
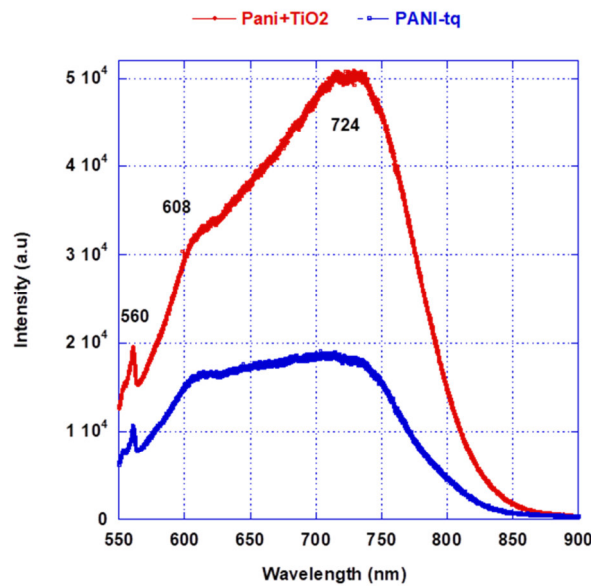


Figura 10: Spettro Raman di un film di PANI

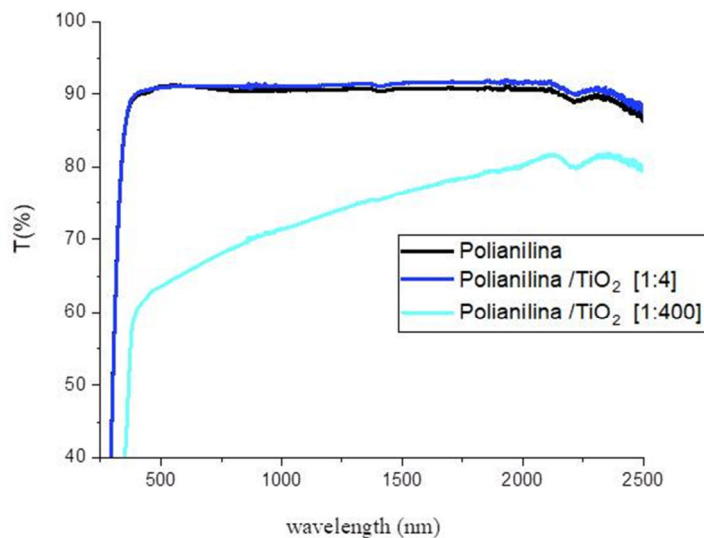
In Figura 11è riportato lo spettro di fotoluminescenza del film di PANI in xilene al 2% (PANI-tq) e di un film composito con TiO<sub>2</sub> (1:400). Si evince chiaramente che la presenza del biossido di titanio raddoppia la

fotoluminescenza della polianilina. Tenendo presente che la sorgente è un laser verde (ione  $Ar^+$  a 514 nm) ciò significa che il sistema assorbe luce visibile e la riemette attraverso due fenomeni fotoemissivi piccati a 608 e 724nm. Questi fenomeni fotoemissivi sono associabili alle bande polaroniche. In particolare, la banda a 724nm è legata alla diseccitazione bipolaronica. La presenza del  $TiO_2$  come drogante accentua il fenomeno. Questo è dovuto all'aumento della densità di stati di difetto delocalizzati nella banda polaronica. La polianilina agisce come fotosensibilizzante del biossido di titanio. Sotto irradiazione con luce visibile ( $\lambda > 420nm$ ) si verifica l'eccitazione degli elettroni del composito dall'HOMO al LUMO della polianilina. Successivamente questi elettroni sono trasportati nella banda di conduzione del  $TiO_2$  lasciando lacune nell'HOMO del polimero lacune nell'HOMO del polimero.



**Figura 11: Misure di fotoluminescenza di un filmo di PANI-tq**

In Figura 12 sono riportate le misure di trasmittanza dei film di polianilina e polianilina con  $TiO_2$  [in rapporto 1-4 e 1:400]. Si noti come sia possibile ottenere una trasmittanza simile a quella del vetro, quando la quantità di  $TiO_2$  è contenuta, mentre la concentrazione 1:400, mutuata dai lavori di Jangid 2020 come altamente fotocatalitica, abbatte i valori di trasmittanza nel range solare rendendo incompatibile l'utilizzo sullo specchio. L'abbattimento della trasmittanza è legato a fenomeni assorbitivi e di scattering.

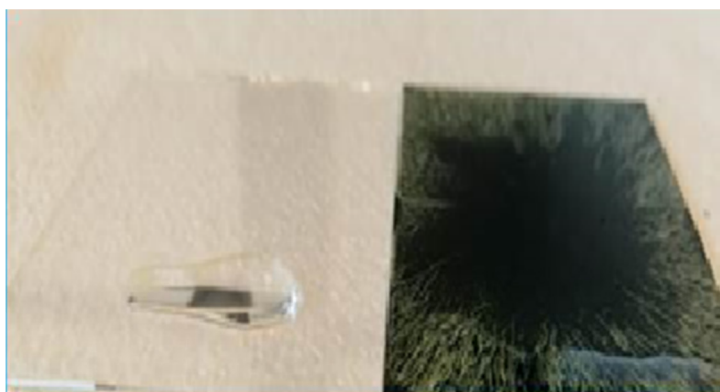


**Figura 12: Misure di trasmittanza di un film sottile di polianilina e due film di polianilina e biossido di titanio a diversa concentrazione.**

In Figura 13 è riportato il confronto fotografico di un film sottile di polianilina (ottenuto per spinning secondo il metodo messo a punto nell’ambito del presente lavoro) e il polimero concentrato (così come fornito dal produttore in forma smeraldina sale dispersa in xylene al 2-3%).

Pur riscontrando un comportamento idrofilico anche molto accentuato per i campioni fabbricati, nel corso delle prove di deposizione, è stata registrata una dipendenza della bagnabilità dallo stato redox.

Gli angoli di contatto dei film depositati su vetro sono: 14.9° per il film concentrato, 16.3° per il film trasparente contenente TiO<sub>2</sub> e 14.8° per il film contenente concentrazioni 100 volte maggiori di TiO<sub>2</sub>.

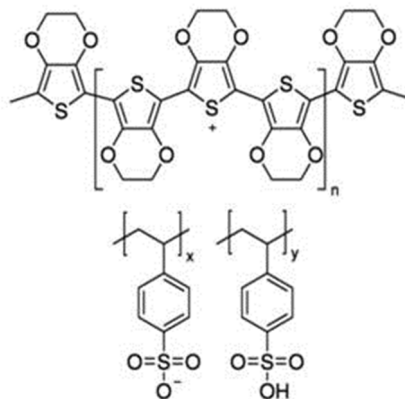


**Figura 13: A sinistra, film sottile di policonduttore che mostra un comportamento fortemente idrofilico. A destra, film del polimero concentrato.**

E’ ben chiaro che la forma smeraldina non è compatibile con l’applicazione specchi solari, essendo fortemente assorbitiva. Essa è stata comunque caratterizzata nella forma di film sottile mostrata in Figura 13 (spessore 6µm, sheet 10kΩ•cm).

Opportunamente diluite si riesce a renderle trasparenti, ma diventano isolanti. Si presenta dunque un compromesso tra trasparenza e conducibilità, laddove le si voglia adoperare come costituenti di sistemi elettrobagnabili.

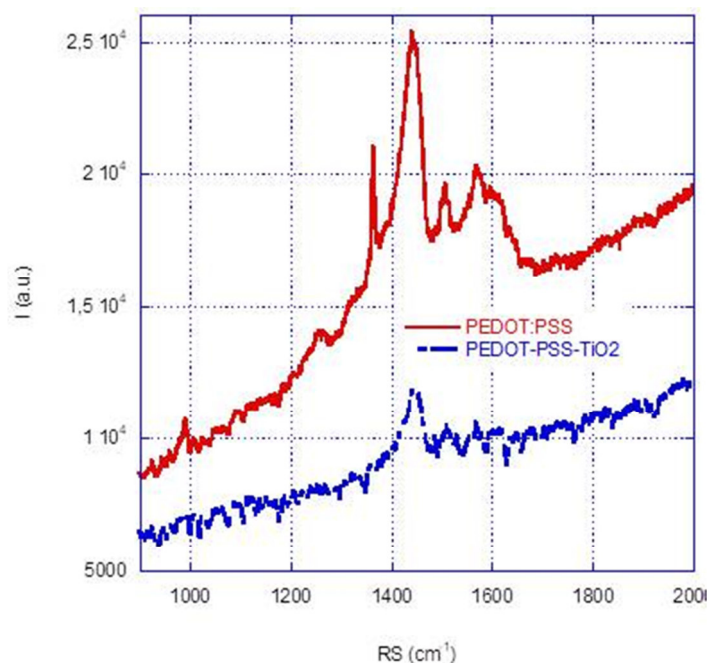
Altro polimero conduttore preso in considerazione è il poli-3,4 etilendiossiofene drogato con polistirene solfonato, PEDOT –PSS, riportato in Figura 14.



**Figura 14: Poli (3,4-etilendiossitiófene)- poli(stirene solfonato), PEDOT:PSS.**

Tale polimero è stato adoperato come trasportatore di lacune nei dispositivi elettronici, in virtù di valori elevatissimi di conducibilità ( $1000 \text{ S cm}^{-1}$ ), alta stabilità e disponibilità commerciale in dispersioni direttamente processabili [28]<sup>28</sup>. Soltanto di recente si è scoperto come in realtà esso abbia un regime di trasporto misto, sia di ioni che di elettroni [29]<sup>29</sup>. Dal punto di vista strutturale le dispersioni PEDOT:PSS si presentano come particelle di un gel con un guscio polianionico (PSS) che racchiude e stabilizza la parte di PEDOT in solvente acquoso. La microstruttura e la morfologia di questi compositi è modulabile, in dipendenza del substrato, dei solventi, di ulteriori drogaggi. Esso è stato depositato per spinning così come commercializzato in forma concentrata su vetro, silicio, policarbonato e specchio solare. Risulta altamente conduttivo ( $\rho = 460 \Omega \cdot \text{cm}$ ) e di colore azzurrino. In forma diluita si riesce ad ottenerne film trasparenti, che risultano progressivamente meno conduttivi.

In Figura 15 sono riportati gli spettri Raman del polimero tal quale e del polimero drogato.



**Figura 15: Spettri Raman di film sottili di PEDOT:PSS (in rosso) e PEDOT:PSS-TiO<sub>2</sub>**

I modi vibrazionali caratteristici del PEDOT sono gli stretching simmetrico ed asimmetrico del doppio legame C=C (1440, 1505  $\text{cm}^{-1}$  RS) e del legame singolo C $\alpha$ -C $\beta$  (1364  $\text{cm}^{-1}$  RS). Il picco a 1000  $\text{cm}^{-1}$  RS è

attribuibile alla deformazione dell'anello ossietilenico. La presenza del drogante riduce l'attività Raman del polimero, introducendo disordine. Anche questi polimeri risultano fotoluminescenti, come osservabile nella misura di Figura 16.

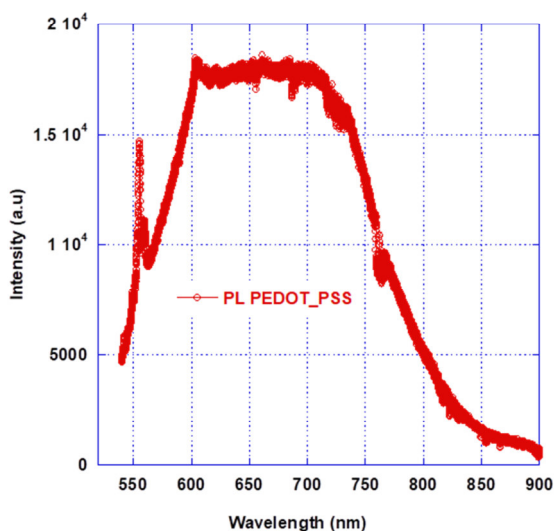


Figura 16: Fotoluminescenza di un film di Poli (3,4-etilendiossitiófene)-polistirensulfonato.

Nel range UV-VIS-NIR della Figura 17 sono riportate le trasmittanze su due diversi substrati (vetro e pellicola polimerica): è opportuno sottolineare che anche per questo polimero è stata definita una procedura che consente di ottenere film sottili e trasparenti compatibili con un'applicazione negli specchi solari.

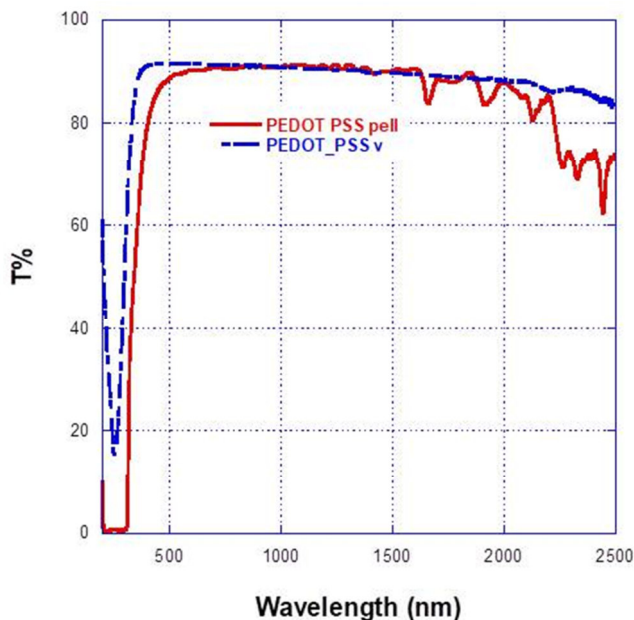
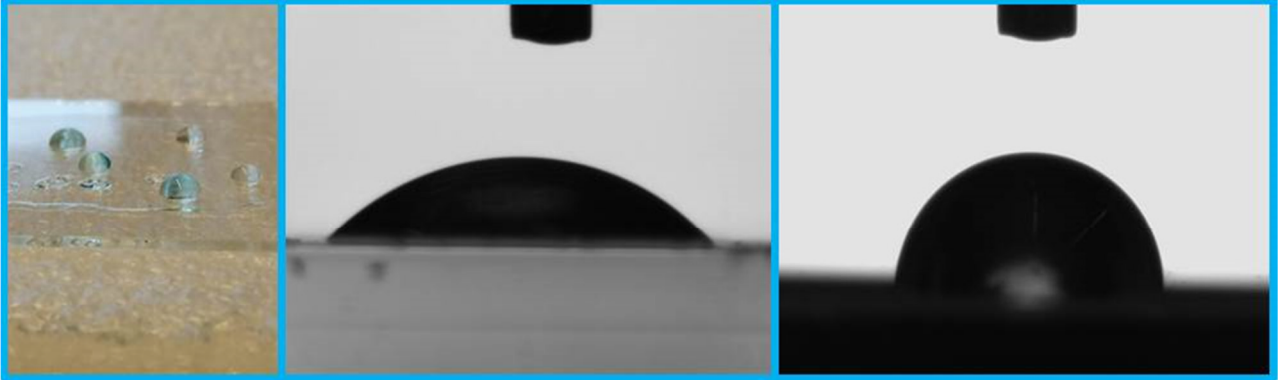


Figura 17: Trasmittanza nel range UV-VIS\_NIR di film PEDOT:PSS su vetro e pellicola polimerica.

Le misure di angolo di contatto effettuate sul film di PEDOT:PSS depositato su vetro è  $47^\circ$ , mentre su policarbonato è di  $88.2^\circ$  (Figura 18). Questa differenza è da imputare alla differente energia libera dei due substrati che comporta un diverso spinnaggio del polimero sulla superficie stessa.



**Figura 18: Fotografia di un film su vetro e foto dell'angolo di contatto di film di PEDOT:PSS su plastica e su vetro.**

Tutti i campioni prodotti sono stati sottoposti al test di blu di metilene per valutarne l'attività fotocatalitica. Si ritiene promettente l'utilizzo di questo polimero su differenti substrati per sviluppare dispositivi elettrobagnabili nel prosieguo della presente attività.

### 2.1.2 I polisilsesquiossani: superfici idrofobiche polimeriche a basso indice di rifrazione

I polimeri ibridi organico inorganici di tipo silsesquiossanico sono nanocompositi in cui monomeri silsesquiossanici [30]<sup>30</sup> sono inseriti nel backbone o come side chain, cioè sono immessi attraverso legami di tipo covalente in matrici organiche. Essi rappresentano pertanto il *trait d'union* tra i polimeri organici e le ceramiche inorganiche. Tali polimeri ibridi sono nanocompositi in quanto le gabbie silsesquiossaniche sono di dimensioni nanometriche e parimenti nanometrica è la lunghezza media delle catene polimeriche cui sono legate (cfr Figura 19).

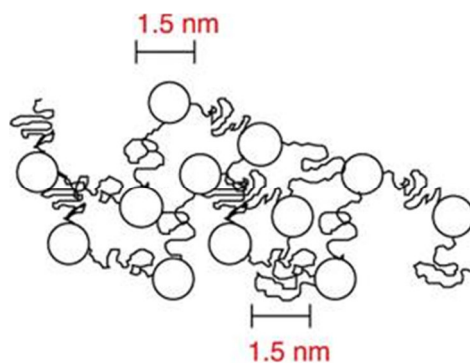


Figura 19: Un polisilsesquiossano.

Questi polimeri hanno subito un'impennata di utilizzo nell'ultimo decennio. Essi vengono usati come fotoresist, nei coating per elettronica, come dielettrici, nei display a cristalli liquidi, nelle membrane per separare i gas, in farmaci carcinostatici, nei substrati per embossing. Una tale trasversalità di applicazioni è legata ad eccezionali caratteristiche sia termiche che meccaniche conferite loro dalle gabbie secondo meccanismi non ancora ben chiari [31]<sup>31</sup>.

Il POSS qui selezionato, schematizzato in Figura 20 è un copolimero metacrilico avente come side-chain un silsesquiossano con 7 sostituenti isobutilici. Tale copolimero è trasparente ed amorfo, e ciò lo rende compatibile con le proprietà ottiche dello specchio. Al contempo rispetto alle matrici organiche presenta una maggiore stabilità chimica ed una maggiore durezza.

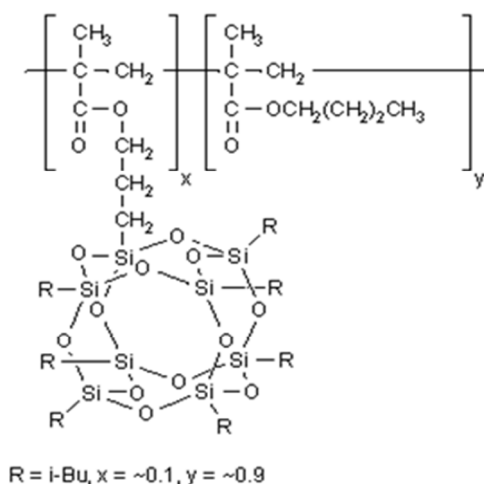
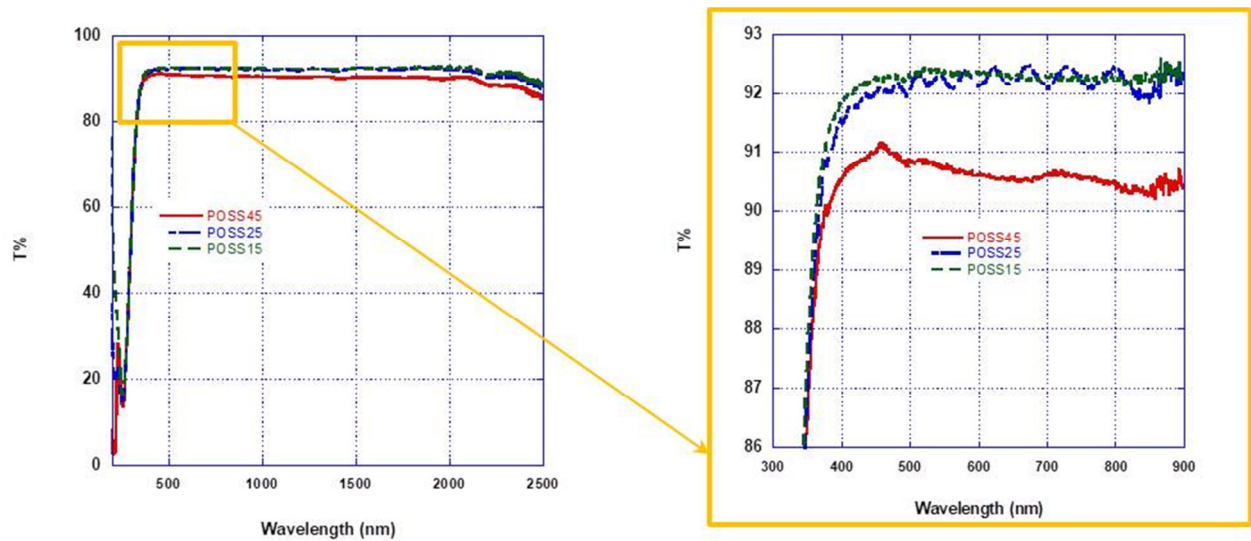


Figura 20: Poli [(propilmethacril-heptaisobutil-POSS)-co-(n-butylmetacrilato)].

L'idea di base è avere una matrice versatile, in grado di esporre all'aria la parte idrocarburica o la gabbia silicea. Nel presente lavoro la sperimentazione è stata condotta con differenti concentrazioni percentuali di gabbie, a partire da 15 fino a 45%. Ne sono stati depositati film sottili per spinning e casting e di tutti sono stati misurati gli angoli di contatto, oltre alle consuete caratterizzazioni ottiche. In particolare si riporta in

Figura 21 il confronto tra le trasmittanze nel range UV-VIS-NIR di film sottili di POSS con contenuto di gabbie 15, 25 e 45%. Essi risultano altamente trasparenti, con un trend legato alla quantità di gabbie.



**Figura 21: Trasmittanza UV-VIS-NIR di film POSS a contenuto variabile di gabbie.**

A questi polimeri è possibile aggiungere filler inorganici, fabbricati con la tecnica del ball milling (BM), oppure piccole molecole organiche che ne influenzino la bagnabilità [32]<sup>32</sup>.

Il BM è la più diffusa tecnica di attivazione mecano-chimica di polveri [33]<sup>33</sup>. Il trattamento meccanico prevede l'utilizzo di mulini a sfere, nei quali il moto comunicato ai reattori mecano-chimici, le cosiddette giare di macinazione, determina l'azione molitrice delle sfere contenute all'interno dei reattori. In particolare, l'attivazione delle polveri è dovuta alla successione di impatti che vedono coinvolte sfere e pareti del reattore. Durante ciascun impatto, una piccola frazione del carico complessivo di polvere rimane intrappolata tra le superfici collidenti e viene sottoposta a sforzi meccanici. In dipendenza dall'entità dell'azione meccanica, possono verificarsi fenomeni di frattura e saldatura a freddo delle particelle di polvere e fenomeni di deformazione plastica del materiale. La generazione e l'accumulo di difetti puntuali ed estesi, quali vacanze, interstiziali, dislocazioni e bordi di grano, può alterare profondamente le proprietà strutturali, fisiche, chimiche e meccaniche dei materiali trattati, con conseguente aumento della loro reattività. Esistono diversi tipi di mulini a sfere rotanti; quello qui adoperato per la realizzazione di polvere nanostrutturata di silicio poroso è un "Planetary Ball Mills PM 200" della RETSCH. È un dispositivo molto versatile che permette la sostituzione delle giare di macinazione a seconda della tipologia di materiale da frantumare. Esso può ruotare a diverse velocità in un range da 40 a 650 giri al minuto, invertire la direzione di rotazione ed inoltre consente di programmare il tempo di macinazione o anche l'energia totale da trasferire al reattore. Il processo mecano-chimico comprende la scelta della giara e delle sfere (numero, dimensioni), l'impostazione di un tempo e di una velocità di reazione, ossia di una serie di parametri empirici, dai quali dipende il risultato in termini dimensionali della macinazione. Ne risulta una capillare ricerca delle condizioni ottimali per il singolo esperimento.

A titolo di esempio si riporta in Figura 22 la trasmittanza visibile di alcuni dei composti ottenuti (il tipo di drogante e/o di molecola organica e la tipologia di processo restano intenzionalmente non descritti), con lo scopo di dimostrare che è possibile identificare sistemi droganti trasparenti.

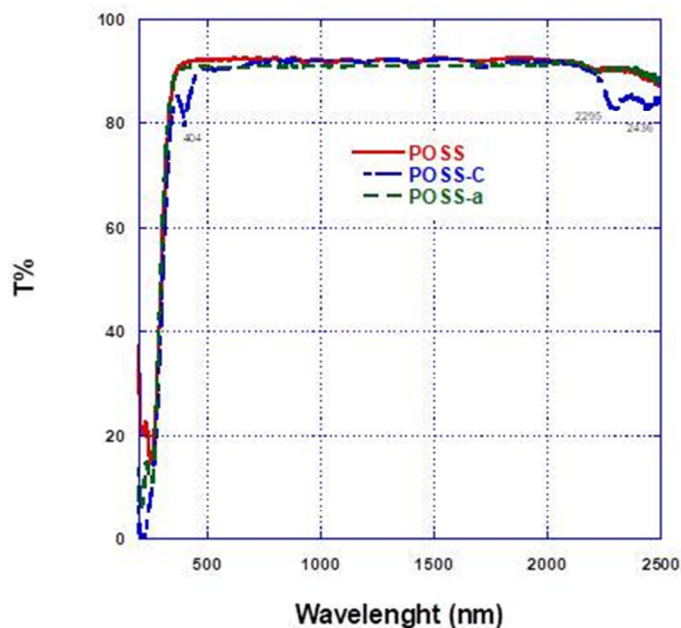


Figura 22: Confronto di misure di trasmittanza nel range UV-VIS-NIR di film di POSS talquale e a diverso drogaggio

Per verificare l'impatto del drogante è utile lo studio vibrazionale micro-Raman. In Figura 23 è riportato lo spettro micro-Raman eseguito in modalità statica nel range d'interesse, che è quello relativo alla vibrazione del legame CH secondario. Il picco a 2970  $\text{cm}^{-1}$  del CH legato al Silicio è suddiviso nei diversi contributi propri dell'intorno chimico differente (se CH dei gruppi di sostituenti della gabbia, oppure del carbonio attraverso il quale la gabbia è attaccata allo scheletro del polimero).

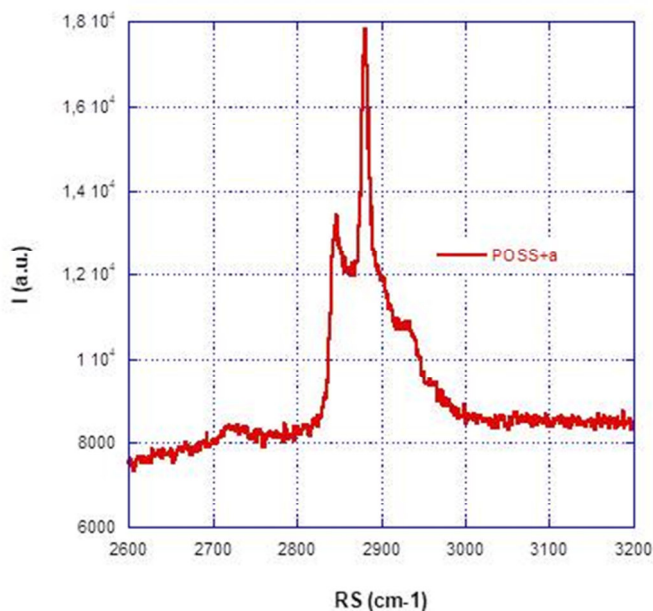


Figura 23: Micro-Raman POSS drogato

In Figura 24 è riportato il confronto qualitativo tra una goccia depositata sul vetro e una goccia depositata sul POSS15. Il valore dell'angolo di contatto WCA supera i 100° ed il materiale è quindi molto idrofobico.



Figura 24: Confronto qualitativo della bagnabilità di vetro e film di POSS 15 (a destra).

Gli angoli di contatto statici sono riportati in Figura 25, mettendo a confronto i tre tipi di POSS, e risultano: POSS 15 (WCA =  $102 \pm 1^\circ$ ), 25 (WCA =  $103.7 \pm 0.2$ ) e 45 (WCA =  $102.5 \pm 0.7$ ).

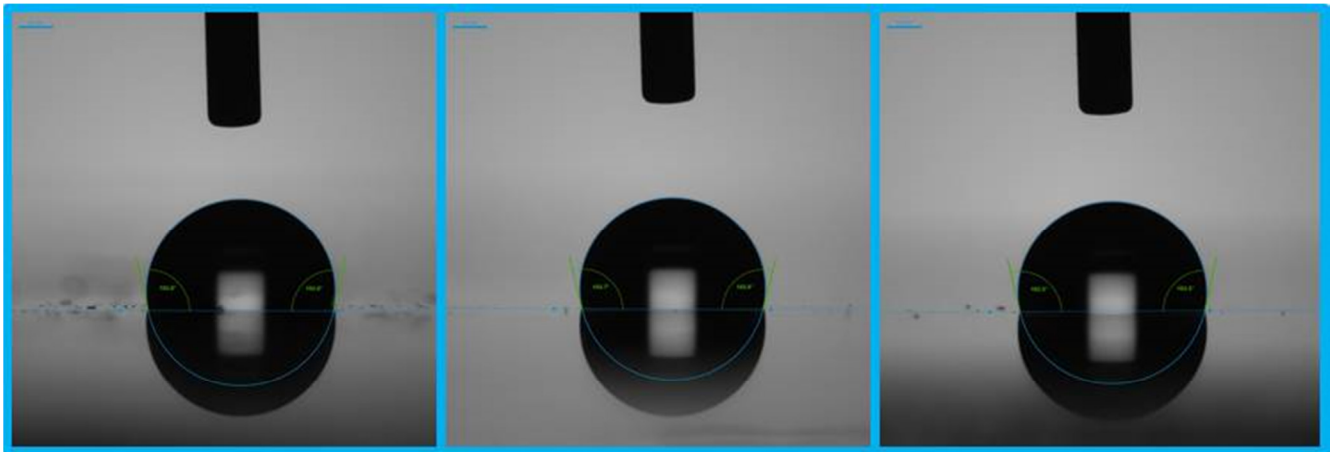


Figura 25: Foto gli angoli di contatto dei POSS 15 (WCA =  $102 \pm 1^\circ$ ), 25 (WCA =  $103.7 \pm 0.2$ ) e 45 (WCA =  $102.5 \pm 0.7$ ).

## 2.2 RIVESTIMENTI nanocompositi ibridi fabbricati per sputtering

Rivestimenti nanocompositi ibridi si possono fabbricare sia attraverso tecniche da soluzione, sia di deposizione fisica. Per quanto riguarda la tecnica sperimentale da adoperare, una volta definiti substrato e tipologia di rivestimento (idrofilico o idrofobico), è stata valutata l'opportunità di sfruttare il consolidato know-how sulla deposizione via sputtering di film ottici speciali, in considerazione dell'economicità e facile scalabilità dei processi sul piano pre-industriale.

Se si considera uno specchio di vetro di tipo BSM, il processo produttivo prevede tre fasi: il deposito del riflettore metallico su un supporto mediante evaporazione e/o elettrodeposizioni, il deposito dell'antiriflesso (e/o eventuali strati autopulenti) su un vetro sottile a basso contenuto di ferro e l'assemblaggio del "sandwich" costituito dai due vetri ricoperti, in modo da offrire l'ultimo strato trasparente antiriflesso all'aria. In una simile architettura di processo si potrebbe pensare di sostituire e/o potenziare una delle fasi esistenti, ad esempio la deposizione per sputtering del layer antiriflesso (che tipicamente è allumina) con un rivestimento che sia anche autopulente.

In quest'ottica, nel corso della precedente annualità era stato proposto lo sputtering di superfici idrofobiche di tipo laminare costituite da strati interferenziali metallo-dielettrico oppure dielettrico-dielettrico a base di ossidi e nitruri di uno stesso metallo, ad esempio  $\text{AlN-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2\text{-SiNx}$ ,  $\text{WO}_3\text{-W}$ .

Partendo da uno stesso target metallico, attraverso lo sputtering reattivo è possibile ottenere ossidi e nitruri di diversa stechiometria e quindi diversa bagnabilità. In generale il legame M-N è più covalente del

legame M-O e maggiore è il carattere covalente del legame, maggiore è l'idrofobicità. Erano stati pertanto selezionati quei metalli sputterabili capaci di formare nitruri covalenti e ossidi trasparenti.

Sulla base delle apparecchiature sperimentali e dei materiali in dotazione presso ENEA nel corso di questa seconda annualità del PTR 2019-2021, l'attenzione è stata inizialmente rivolta sul sistema AlN-AlO<sub>x</sub>, partendo dalla considerazione che la sostituzione dell'ossido col nitruro preserva la trasmittanza visibile (laddove il nitruro sia opportunamente sottile) e al contempo riduce la bagnabilità. I promettenti risultati ottenuti nell'ambito del presente lavoro sono riportati nel Paragrafo 2.2. La procedura sperimentale ha previsto la progettazione ottica di compositi inorganici di tipo AlON e la fabbricazione attraverso un processo sequenziale pensato per essere trasferito su larga scala. I requisiti di progetto sono le proprietà ottiche desiderate e il vincolo sull'idrofobicità del layer esposto, combinata all'effetto fotocatalitico nei confronti dello sporco organico. La soluzione tecnologica di utilizzo di un unico target va nella direzione dell'economicità dell'intero processo.

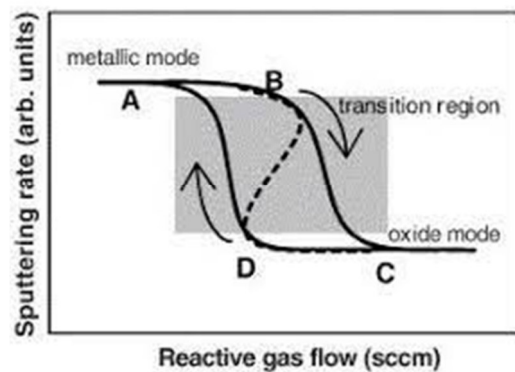
Altro sistema inorganico preso in considerazione e descritto nel Paragrafo 2.2 è quello basato sugli ossidi di zinco drogati con silicio, ottenuti per sputtering e successivo annealing di layer alternati di ossido di zinco e silicio, che produce al contempo silicati di zinco trasparenti, idrofobici e catalitici.

### 2.2.1 Nitruri di alluminio e loro drogaggio: caratterizzazione

Il nitruro di alluminio, AlN, è un solido covalente che cristallizza nella struttura esagonale della wurtzite con 4 atomi nella cella unitaria [34]<sup>34</sup> [35]<sup>35</sup>. Esso ha un ampio bandgap (6.2 eV) ed è un materiale isolante, con buona durezza e basso coefficiente di espansione termica, che trova potenziale applicazione in optoelettronica, nei diodi emettitori di luce, nei substrati elettronici che ne sfruttano l'elevata conducibilità termica e nel solare termodinamico, come matrice ceramica nei cermet, o come antiriflesso nei coating di tipo doppio nitruro.

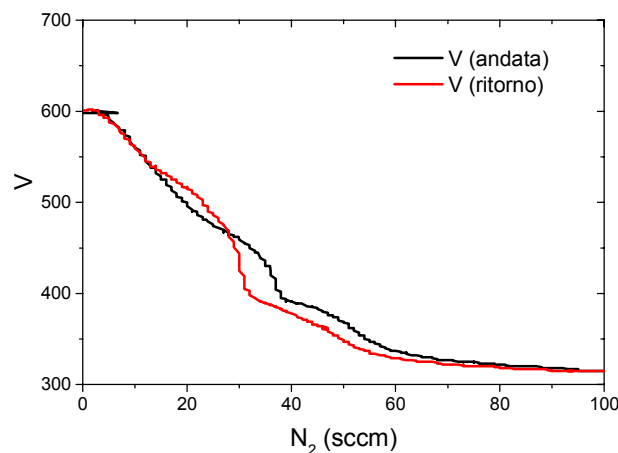
Tale materiale è facilmente ottenibile sotto forma di film sottile attraverso la tecnica dello sputtering reattivo ed è stato selezionato come materiale di partenza nel corso della linea di attività LA.22, in considerazione del fatto che la tecnologia di produzione è economica, scalabile e compatibile con le proprietà ottiche degli specchi solari. Lo sputtering reattivo è una tecnica usata per fabbricare film sottili di materiali isolanti con un'alta velocità di deposizione e consiste nell'utilizzare target metallici (o semiconduttivi) e gas reattivi (azoto, N<sub>2</sub>, e ossigeno, O<sub>2</sub>) miscelati con il gas di sputtering (argon, Ar): il gas reattivo reagisce col target formando un composto che si deposita sul substrato. Il processo è molto complesso, non lineare e coinvolge molti parametri interdipendenti. L'aspetto più sensibile risulta essere la concomitanza tra la fase di deposizione e la reazione di sintetizzazione del composto tra il gas e il target, in quanto sia le proprietà chimico-fisiche che il rate di deposizione del film dipendono strettamente dalla quantità di composto che si forma: al crescere della quantità del prodotto di reazione i film realizzati passano da un comportamento metallico (film di alluminio) ad isolante (film ceramici di nitruro di alluminio), mentre il rate decresce significativamente fino ad essere confrontabile con i rate ottenuti per processi di sputtering in radio frequenza.

Fissata la potenza di alimentazione del target, in funzione del flusso del gas reattivo, è possibile individuare tre regioni di lavoro (Figura 26): la zona metallica, la zona di transizione e la zona di saturazione. Nella zona di transizione il flusso di gas reattivo è tale che l'estrazione di materiale dal target non è sufficiente ad evitare la formazione di uno strato isolante sul target, e in questo caso si deposita un film quasi-stechiometrico, stechiometrico o super-stechiometrico a seconda del flusso di gas reattivo immesso in camera di processo. Lo sputtering reattivo nella zona di transizione è un processo molto complesso e instabile, e piccole variazioni di flusso comportano grosse variazioni delle proprietà chimico-fisiche e della rate di crescita del film. Al fine di ottenere film con le proprietà richieste e riproducibili è necessario introdurre un sistema di controllo retro-azionato che vincoli il processo a seguire una particolare linea operativa (la linea tratteggiata in Figura 26) e stringere la curva d'isteresi variando i flussi immessi in camera. A tal fine, l'impianto di sputtering Enea2 implementa un PEM, *Plasma Emission Monitoring*, che consente il controllo della reazione mediante il monitoraggio delle linee di emissione del plasma: la linea del metallo, del gas reattivo e dell'argon (la linea di monitoraggio scelta è di solito quella che, nella regione di lavoro, ha il segnale più intenso).



**Figura 26: Variazione della velocità di deposizione del film in funzione del flusso di gas reattivo.**

Questa procedura consente un controllo veloce e, con un adeguato numero di fibre ottiche, diffuso del processo. Inoltre, tale procedura consente l'analisi del plasma e quindi il monitoraggio di eventuali fasi spurie. A titolo di esempio, in Figura 27 è riportata la curva d'isteresi sperimentale del processo reattivo di fabbricazione di AlN.



**Figura 27: Curva d'isteresi sperimentale. In ordinata, la tensione ai capi del catodo (misurata in volt) , in ascisse il flusso di N2 immesso in camera (in sccm).**

I tre principali problemi che s'incontrano nella deposizione di film sottili di questo composto attraverso la tecnica dello sputtering reattivo del nitruro di alluminio sono legati all'alta stabilità della molecola di azoto; alla sua bassa reattività rispetto all'ossigeno nei confronti dell'alluminio ed a problemi di permeabilità della barriera nitruca che si forma sia sul target che sul substrato, che prevengono il raggiungimento della corretta stechiometria del nitruro risultante. Anche l'azoto più puro, infatti, possiede 2 ppm di ossigeno, che, essendo estremamente più reattivo dell'azoto, inficia l'ottenimento di un film di AlN puro e privo di difetti. Per avere, a parità di spessore del film, rate di crescita maggiori di quelli di un processo in saturazione, ridurre il numero di passate per il deposito dello strato di AlN e rendere il processo di deposizione più vantaggioso in termini economici, è possibile lavorare nella regione di transizione del target di alluminio.

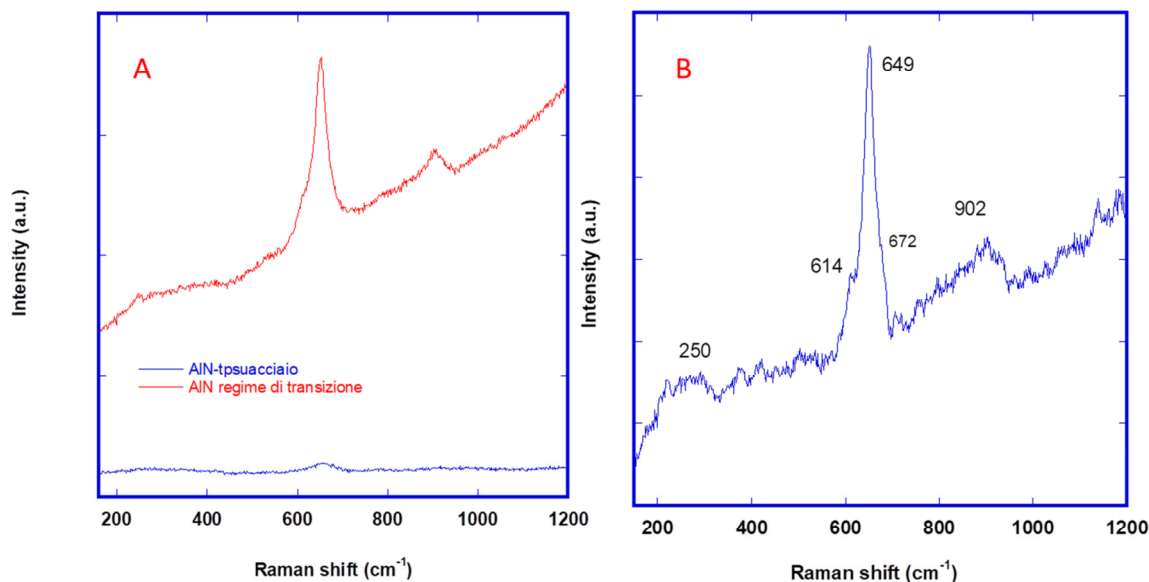
I campioni realizzati in regime di transizione e di saturazione sono depositati alle condizioni di potenza (3000W), di pressione di processo (10  $\mu$ bar), e di velocità di scansione (3m/min) riportate in Tabella 1.

**Tabella 1. Condizioni di processo della deposizione dei nitruri di alluminio in transizione ed in saturazione.**

Materiale	Flusso di Argon (sccm)	Flusso di Azoto (sccm)	Pressione ( $\mu$ bar)	Potenza (Watt)	$V_{traslazione}$ (mm/min)	$V_{rotazione}$ (giri/min)	Numero oscillazioni
AlN	200	60	10	3000	3000	60	60

Il campione in saturazione è stato realizzato immettendo 60sccm di  $N_2$ , mentre quello in transizione 25sccm. La pressione di processo è stata mantenuta costante, variando la velocità di pompaggio. Il numero di scansioni è stato modulato per avere spessori confrontabili: 60 scansioni per il campione in saturazione con uno spessore di 147nm e 20 scansioni per quello in transizione con spessore di 110nm.

In Figura 28 è mostrato il confronto degli spettri Raman di film di AlN ottenuti in regime di transizione ed in regime di saturazione. I modi vibrazionali teorici del nitruro di alluminio sono a  $252\text{ cm}^{-1}$ ,  $614\text{ cm}^{-1}$ ,  $658\text{ cm}^{-1}$ ,  $672\text{ cm}^{-1}$ ,  $894\text{ cm}^{-1}$  e  $912\text{ cm}^{-1}$  per la fase esagonale ed a  $658\text{ cm}^{-1}$  (modo ottico trasversale (TO)) e  $912\text{ cm}^{-1}$  (modo ottico longitudinale (LO)) per la fase cubica zinco-blenda. Lo spettro Raman del film ottenuto in regione di transizione presenta tre picchi: a  $250\text{ cm}^{-1}$  (slargato e poco intenso), a  $652\text{ cm}^{-1}$  (molto intenso e coalescente con quello a  $616\text{ cm}^{-1}$  e con quello a  $672\text{ cm}^{-1}$ ) e a  $902\text{ cm}^{-1}$  (slargato). Lo spettro di AlN ottenuto in regime di saturazione ha un'attività Raman meno intensa e presenta un unico picco a  $655\text{ cm}^{-1}$  ed una serie di bande slargate. L'attività Raman dell'AlN depositato in regime di transizione è maggiore a causa dell'effetto SERS dovuto ai cluster di alluminio metallico  $Al_xN$ . In pratica lavorando in regime di transizione si otterrebbe una prevalente fase esagonale di AlN, che contiene isole di amorfo ricche di alluminio sotto nitrurato. In fase di saturazione, invece, il materiale che viene sputterato da un target totalmente avvelenato è un nitruro di alluminio superstechiometrico, che intrappola nel reticolo cristallino esagonale un grande quantitativo di azoto.

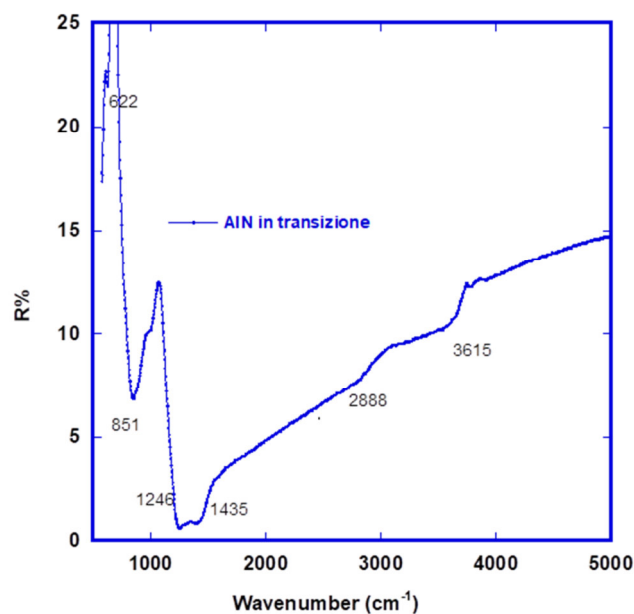


**Figura 28: Analisi micro-Raman. A) Spettro Raman di due film di AlN depositati rispettivamente in regime di saturazione (curva blu) e in regime di transizione (curva rossa) della curva di isteresi del target di alluminio su substrato di acciaio. B) Attribuzione picchi del campione ottenuto in transizione.**

Gli spettri FTIR confermano la presenza di cluster metallici  $Al_xN$  nel campione depositato in regime di transizione, che sta ad indicare che non tutto l'alluminio è nitrurato ed inoltre presentano tracce di idrogeno (legami N-H e O-H). Le frequenze teoriche dello stretching del legame semplice Al-N sono  $655\text{ cm}^{-1}$  per il modo TO e  $860\text{ cm}^{-1}$  per il modo LO. I picchi relativi a questi due modi sono entrambi visibili quando

il film è spesso (condizione necessaria per vedere il modo TO) e quando il cristallo è ben formato; il picco prevalente è quello relativo al modo LO. Inoltre in riflettanza il modo TO è visibile solo quando i cristalli non sono orientati in modo colonnare rispetto al substrato, mentre il modo LO è sempre visibile; di conseguenza il reticolo è distorto lungo l'asse C. Lo spettro FTIR (Figura 29) eseguito in riflettanza nel range  $570\div 700\text{cm}^{-1}$  presenta picchi a  $625\text{ cm}^{-1}$  (TO) e a  $850\text{ cm}^{-1}$  (LO), relativi allo stretching del legame semplice Al-N, un piccolo picco a  $1004\text{ cm}^{-1}$ , relativo ai cluster  $\text{Al}_2\text{N}$  (cioè N a ponte tra due Al), una banda molto intensa a  $1246\text{ cm}^{-1}$ , relativa al doppio e triplo legame  $\text{Al}=\text{N}$  e  $\text{Al}\equiv\text{N}$  (la presenza di legami multipli indica che oltre alla fase cristallina nel film è presente anche una fase amorfa), una banda molto intensa a  $1435\text{ cm}^{-1}$  relativa al legame N-H, un piccolo picco a  $2881\text{ cm}^{-1}$  e una banda slargata a  $3615\text{ cm}^{-1}$  relativa alla combinazione degli stretching OH e  $\text{NH}_x$ .

Il legame dell'AlN, oltre ad essere covalente, mostra anche un carattere ionico in quanto i modi TO e LO sperimentali sono più distanti rispetto a quelli riportati in letteratura.



**Figura 29: FTIR di un film di AlN depositato in regime di transizione.**

Per comprendere la stabilità termica del nitruro di alluminio sono stati condotti due annealing sul film di AlN, prima a  $470\text{ °C}$  per 8 ore e poi a  $580\text{ °C}$  per 6 ore. In letteratura si riporta che l'AlN stechiometrico è un materiale stabile, ossia non presenta ricristallizzazione, fino a temperature di  $900\text{-}1000\text{ °C}$  e che il reticolo cristallino è di tipo esagonale-wurtzite.

Dagli spettri ai raggi X, riportati in Figura 30, è possibile osservare che l'AlN è cristallino con una struttura mista: è presente una struttura inclinata (101) miscelata ad una struttura colonnare (002). Dopo il primo annealing a  $470\text{ °C}$  aumentano le intensità dei picchi, in particolare di quello relativo alla struttura 002: il materiale diventa complessivamente più cristallino. Le modifiche sono legate all'allontanamento dell'azoto in eccesso ospitato nel reticolo. Dopo l'annealing a  $580\text{ °C}$  si nota una minore modifica dello spettro, indice che l'AlN non subisce ulteriori modifiche e/o ricristallizzazioni a tale temperatura.

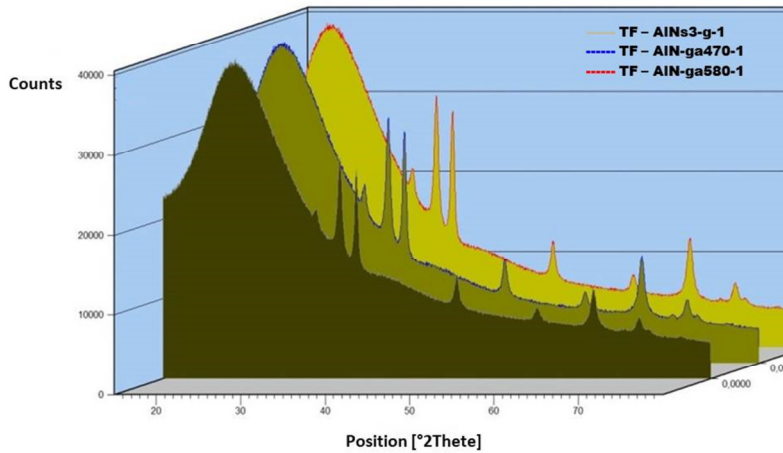


Figura 30: Analisi diffrattometrica di film di AlN as grown, annilati a 470 °C, annilati a 580 °C.

Il nitrato AlN 1 (spessore= 147nm) cresciuto su vetro e su acciaio è trasparente, cristallino, ha la struttura esagonale della wurtzite con clusters di struttura cubica. Sono presenti isole di amorfo caratterizzate dalla presenza di legami multipli AlN e legami NH. Essi subiscono modifiche per annealing legate all'ossidazione dell'alluminio. Tenendo presente che l'energia libera di formazione ( $\Delta G^{\circ}f$ ) dell'ossidazione di alluminio è 954 kJ/mol, la driving force dello spostamento dello ione alluminio verso l'interfaccia con l'aria, formando ossido, è alta. Lo strato di ossido che si forma non è cristallino, data la bassa temperatura. In conclusione, se vi sono clusters di alluminio metallico nei campioni di AlN in transizione, essi tendono ad ossidarsi.

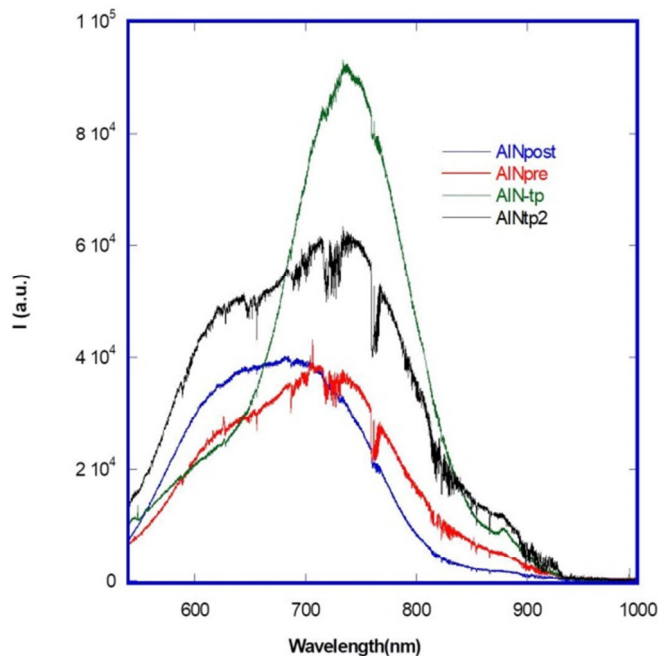


Figura 31: Fotoluminescenza di AlN in salvezza (AlN<sub>tp</sub>) ed in transizione (AlN<sub>pre</sub>) prima e dopo annealing.

Come si evince dalla Figura 31, vi è una differenza tra i campioni di AlN ottenuti in presenza di differenti concentrazioni di azoto. I campioni in transizione sono più fotoluminescenti. A seguito di annealing entrambi i tipi, comunque, subiscono una modifica sia in termini di intensità che di posizione del massimo. Si ritiene verosimile che la differenza iniziale sia imputabile alla presenza di clusters di alluminio metallico di dimensioni nanometriche dispersi nella matrice ceramica dell'AlN ottenuto in regime di transizione e che

per effetto dell'annealing si abbia ossidazione, che si traduce nella differente concentrazione di difetti da ossigeno. L'ossigeno ha un'elevata affinità nei confronti dell'alluminio e un raggio atomico più piccolo dell'azoto, cosicché il reticolo di AlN ha un'alta capacità di accomodare ossigeno senza separazione di fase. Per preservare l'eletto-neutralità del sistema si creano vacanze di alluminio. All'aumentare del contenuto di ossigeno c'è prima una diminuzione del parametro reticolare, poi un'espansione del volume di cella. Quando il contenuto di ossigeno raggiunge una concentrazione critica i due tipi di difetto (vacanza Al e difetto O<sub>N</sub>) si combinano a dare un singolo difetto ottaedrico e due vacanze scompaiono. In considerazione del fatto che i campioni prodotti in transizione presentano una composizione non definita esattamente, ed essendo comunque interessante la bagnabilità di questi composti, si è ritenuto utile caratterizzare nitruri di alluminio ottenuti attraverso processi di sputtering a concentrazione definita di ossigeno. Le condizioni di processo e gli spessori dei film fabbricati sono riportati nella **Tabella 2**.

Tabella 2. Parametri di deposizione di ossinitruri AlN<sub>x</sub> al crescere del flusso di O<sub>2</sub> da 0sccm a 12sccm ad una potenza di 3000W, e a una velocità di scansione=3m/min.

CAMPIONE	P <sub>0</sub> [mbar]	I [A]	ΔV [V]	Flusso (sccm)	Pres-Pos μbar (%)	SPESS. [nm]
AlN <sub>x</sub> 1	9.3*10 <sup>-7</sup>	10.4	303	50Ar+28N <sub>2</sub> +1O <sub>2</sub>	10.6 (32)	106
AlN <sub>x</sub> 2	5.1*10 <sup>-7</sup>	10.0	307	50Ar+28N <sub>2</sub> +2O <sub>2</sub>	10.8 (32)	120
AlN <sub>x</sub> 3	5.7*10 <sup>-7</sup>	9.7	317	50Ar+28N <sub>2</sub> +3O <sub>2</sub>	10.9 (32)	124
AlN <sub>x</sub> 4	5.2*10 <sup>-7</sup>	9.2	332	50Ar+28N <sub>2</sub> +4O <sub>2</sub>	11 (32)	100
AlN <sub>x</sub> 5	7.0*10 <sup>-7</sup>	9.4	317	50Ar+28N <sub>2</sub> +3O <sub>2</sub>	10.7 (32)	121
AlN <sub>x</sub> 6	6.0*10 <sup>-7</sup>	11.6	292	400Ar+2O <sub>2</sub> +80N <sub>2</sub>	10.4 (43)	128
AlN <sub>x</sub> 7	4.4*10 <sup>-7</sup>	10.6	307	400Ar+7O <sub>2</sub> +50N <sub>2</sub>	10.0 (43)	97
AlN <sub>x</sub> 8	1.9*10 <sup>-7</sup>	10.2	317	400Ar+11O <sub>2</sub> +45N <sub>2</sub>	10.0 (43)	99
AlN <sub>x</sub> 9	1.5*10 <sup>-7</sup>	11.2	296	400Ar+4O <sub>2</sub> +70N <sub>2</sub>	10.2 (43)	129
AlN <sub>x</sub> 10	8.7*10 <sup>-7</sup>	11.4	291	400Ar+3O <sub>2</sub> +75N <sub>2</sub>	10.4 (43)	126
AlN <sub>x</sub> 11	4.7*10 <sup>-7</sup>	11.5	289	400Ar+2O <sub>2</sub> +80N <sub>2</sub>	10.5 (43)	123
AlN <sub>x</sub> 12	3.8*10 <sup>-7</sup>	11.6	287	400Ar+7O <sub>2</sub> +80N <sub>2</sub>	10.5 (43)	127

I campioni ottenuti appartengono alla famiglia degli ossinitruri di alluminio. Gli ossinitruri sono composti ceramici policristallini caratterizzati da un'elevata durezza ed un elevato grado di trasparenza dall'UV al medio IR. Essi hanno la struttura cubica dello spinello ed un indice di rifrazione che aumenta col contenuto di azoto. Sono spesso adoperati come rivestimenti anticorrosivi e come coating ottici in optoelettronica e microelettronica, in quanto le loro proprietà chimico-fisiche possono essere modulate in corrispondenza del contenuto di ossigeno e azoto [36]<sup>36</sup>.

Tutti gli ossinitruri sintetizzati sono amorfi.

In **Tabella 3** sono riportate le misure di WCA al variare del contenuto di ossigeno immesso in camera: AlN<sub>x</sub>\_n dove n è il flusso volumico di O<sub>2</sub> (standard cm<sup>3</sup>/min, sscm).

Per confronto si consideri che un film di ossido di alluminio, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (di spessore 118nm) ha WCA di 47,8 e si connota come sostanza intermedia (ossia né idrofobica, né idrofilica).

Dopo aver caratterizzato gli ossinitruri, in analogia con quanto fatto per i film di TiO<sub>2</sub> è stato studiato il drogaggio di AlN con nanoparticelle metalliche al fine di aumentare le performance fotocatalitiche. In particolare, è stato adoperato come drogante l'argento, attraverso sputtering sequenziale di AlN in transizione e nano-film di Argento. Tenendo conto del fatto che l'argento cresce ad isole nella fase nucleativa, i suoi film al di sotto dei 15 nm non sono continui; pertanto la deposizione di un semplice trilayer AlNAgAlN equivale a far diffondere argento all'interno della matrice. In Figura 32 sono riportate le PL di due trilayer AlNAgAlN, definiti come 1 e 2 e contenenti uno strato (in AlNAgAlN1) di argento in un caso doppio rispetto all'altro. Come si può facilmente osservare, il campione 1 risulta di ben 4 ordini di

grandezza più fotoluminescente, e ciò è dovuto alla presenza di isole nanometriche di argento, che determinano per effetto SERS [37]<sup>37</sup> l'accentuazione del segnale. Evidentemente nel campione 2 il film di Argento è uno strato compatto e quindi non si è verificata la nano-dispersione.

Tabella 3. Misure dell'angolo di contatto statico (WCA) mediante metodo della goccia sessile dei campioni AlN<sub>x</sub> realizzati.

Campione	WCA
AlN <sub>x</sub> _1	98 ± 3°
AlN <sub>x</sub> _2	96.3±0.5°
AlN <sub>x</sub> _3	96±2°
AlN <sub>x</sub> _4	98.6±1.5°
AlN <sub>x</sub> _5	92±2°
AlN <sub>x</sub> _6	95.3±1.3°
AlN <sub>x</sub> _7	96.0±0.8°
AlN <sub>x</sub> _8	97.4±0.4°
AlN <sub>x</sub> _9	97.0±0.7°
AlN <sub>x</sub> _10	92.0±0.8°
AlN <sub>x</sub> _11	97.0±1.4°
AlN <sub>x</sub> _12	95±1°

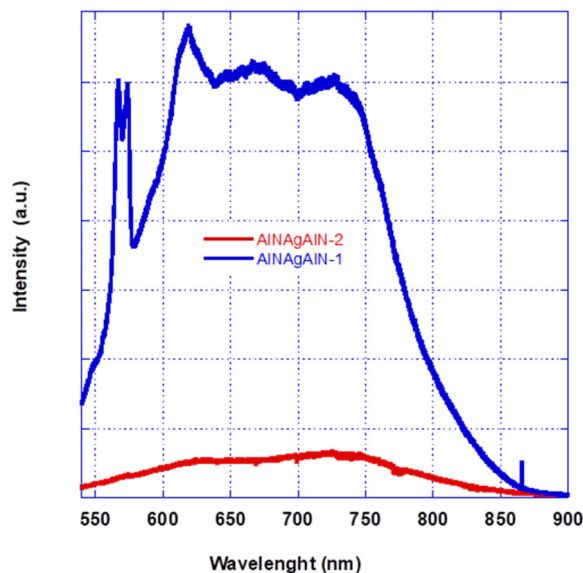


Figura 32: Misura di fotoluminescenza di due trilayer AlNAgAlN. Il campione 2 ha un contenuto di argento doppio rispetto al primo.

A conferma di quanto sopra esposto, il campione 2 risulta anche meno trasparente nella regione UV\_VIS. In linea di massima la deposizione di argento, comunque, abbassa la trasmittanza di AlN e quindi ci si propone di mettere a punto condizioni di cosputtering per ottenere rivestimenti più trasparenti nel NIR (a partire da 900nm).

Ad ogni modo, il sistema risulta molto idrofobico essendo l'angolo di contatto statico intorno ai 100° (WCA AAA\_02=98+/-2°) ed inoltre esibisce proprietà fotocatalitiche, che saranno descritte nel capitolo successivo.

2.2.2 ZnO drogato con silicio attraverso reazioni allo stato solido tra reagenti depositati per sputtering: caratterizzazione

L'ossido di zinco è un promettente materiale fotocatalitico in virtù del bandgap di 3.37eV, della possibilità di texturizzazione e della bassa energia superficiale [38]<sup>38</sup>. Esso è trasparente, economico, eco-compatibile e opportunamente drogato può diventare conduttivo [39]<sup>39</sup>. Il meccanismo fotocatalitico è indicato in Figura 33. Nel corso della precedente annualità, lo sputtering di ossido di zinco drogato con silicio era stato indicato come promettente soluzione di rivestimento per specchi solari, al fine di ridurre la gap e consentire la fotocatalisi con luce visibile. Tale scelta era legata, tra gli altri validi motivi, ad una considerazione di carattere economico sulla disponibilità a basso costo della materia prima (per esempio rispetto al più costoso AlN) ed alla possibilità di deposizione di nanostrutture attraverso lo sputtering [40]<sup>40</sup>.

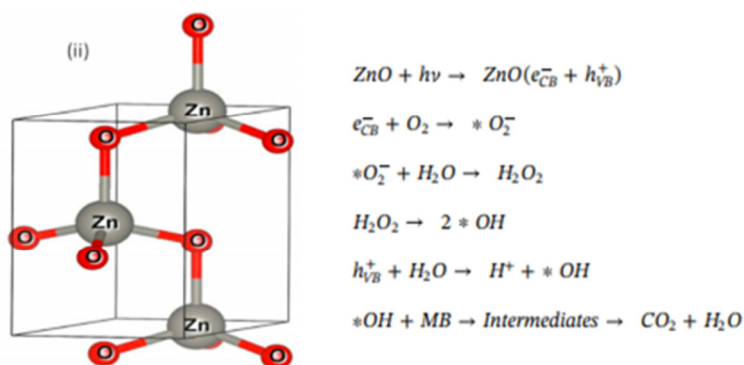


Figura 33: Struttura wurtzite e fotocatalisi.

Il doping di ZnO con Silicio può essere realizzato sfruttando il fatto che Si e Zn hanno simili elettronegatività (1.9 ed 1.65) e dimensioni atomiche paragonabili (0.117 e 0.133nm). Il silicio tende a diffondere nel reticolo della wurtzite e a formare il silicato di zinco per effetto di annealing [41]<sup>41</sup>. In generale un pesante doping con silicio abbatte la trasmittanza visibile dell'ossido di zinco risultando incompatibile con l'applicazione sugli specchi, mentre la formazione dei silicati di zinco conduce a prodotti trasparenti di colore giallino. In Figura 34 sono riportati campioni ottenuti per sputtering (dx) di ZnO drogato Silicio e di silicati di zinco ottenuti per annealing (sx).

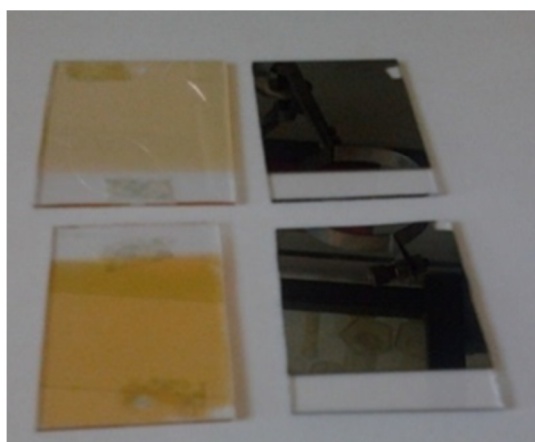


Figura 34: Cosputtering ZnO-Si.

L'obiettivo di questo studio, come precedentemente menzionato, è la messa a punto di condizioni sperimentali tali da ottenere rivestimenti autopulenti attraverso processi economici in termini di resa e

scalabili: per tale motivo sono state studiate le reazioni allo stato solido tra strati sottili alternati di ossido di zinco e silicio ottenuti per sputtering al fine di ottenere prodotti trasparenti e fotocatalitici.

In Tabella 4 sono riportati vari campioni fabbricati al variare della potenza erogata ai target di silicio e ZnO e annilati alle due differenti temperature di 560 °C in vuoto e di 450 ° in vuoto.

**Tabella 4.** Parametri di processo del co-sputtering ZnO-Si.

<i>Campione</i>	<i>Potenza Catodo ZnO [W]</i>	<i>Potenza Catodo Si [W]</i>	<i>Pressione e di Processo [Pa]</i>	<i>Temperatura [°C]</i>	<i>Spessore [mm]</i>
<i>C-1000-350</i>	<i>1000</i>	<i>350</i>	<i>0.53</i>	<i>560</i>	<i>0.30</i>
<i>C-1000-375</i>	<i>1000</i>	<i>375</i>	<i>0.53</i>	<i>560</i>	<i>0.28</i>
<i>C-1000-400</i>	<i>1000</i>	<i>400</i>	<i>0.53</i>	<i>560</i>	<i>0.31</i>
<i>C-1000-425</i>	<i>1000</i>	<i>425</i>	<i>0.53</i>	<i>560</i>	<i>0.30</i>
<i>C-1000-500</i>	<i>1000</i>	<i>500</i>	<i>0.53</i>	<i>560</i>	<i>0.32</i>
<i>C-1000-600</i>	<i>1000</i>	<i>600</i>	<i>0.53</i>	<i>560</i>	<i>0.28</i>
<i>C-850-400</i>	<i>850</i>	<i>400</i>	<i>0.53</i>	<i>560</i>	<i>0.30</i>
<i>C-700-400</i>	<i>700</i>	<i>400</i>	<i>0.53</i>	<i>560</i>	<i>0.30</i>
<i>C-850-450</i>	<i>850</i>	<i>450</i>	<i>2.00</i>	<i>560</i>	<i>0.32</i>
<i>C-850-450b</i>	<i>850</i>	<i>450</i>	<i>2.00</i>	<i>450</i>	<i>0.28</i>
<i>C-1000-450</i>	<i>1000</i>	<i>450</i>	<i>0.53</i>	<i>450</i>	<i>0.28</i>
<i>C-1000-450b</i>	<i>1000</i>	<i>450</i>	<i>2.00</i>	<i>450</i>	<i>0.57</i>

La caratterizzazione chimico-fisica di questi campioni ha richiesto l'utilizzo di differenti tecniche, volte all'individuazione dei prodotti della reazione tra i due reagenti solidi.

In particolare, l'individuazione di un silicato attraverso la tecnica FTIR viene trattata da Dalby et al [42]<sup>42</sup> su American Mineralogist 2006 (che pervengono alla seguente considerazione: il silicio dovrebbe avere coordinazione tetraedrica e, nella struttura limite della silice, essere legato a 4 atomi di ossigeno in una struttura tridimensionale. Quando si aggiunge un catione metallico alla silice la struttura tridimensionale viene modificata e gli atomi di ossigeno sono coordinati anche al catione. Si formano siti NBO (non bonding oxygens), cioè atomi di ossigeno non a ponte tra atomi di silicio, bensì tra silicio e metallo. La struttura del silicato è descritta dal numero di NBO per tetraedro: in generale una struttura tridimensionale ha NBO/T=0, un foglietto NBO/T=1, una catena NBO/T =2 e così via. Il tipo di silicato dipende inoltre dal rapporto M/Si e dal tipo di metallo. L'analisi vibrazionale è utile per analizzare questi solidi disordinati. In particolare risultano tabulati i numeri d'onda per i vari silicati a differente NBO/T::

- NBO/T=4 SiO<sub>4</sub><sup>4-</sup>: 830-860 cm<sup>-1</sup>
- NBO/T=2 Si<sub>2</sub>O<sub>6</sub><sup>4-</sup>: 980 cm<sup>-1</sup>
- NBO/T=1: 1050 cm<sup>-1</sup>
- NBO/T=0: 1100 cm<sup>-1</sup>

Lo spettro di Figura 35 riporta la regione d'interesse in cui sono evidenziate le bande del silicato. Si osservi che manca la banda della silice a 1100 cm<sup>-1</sup>.

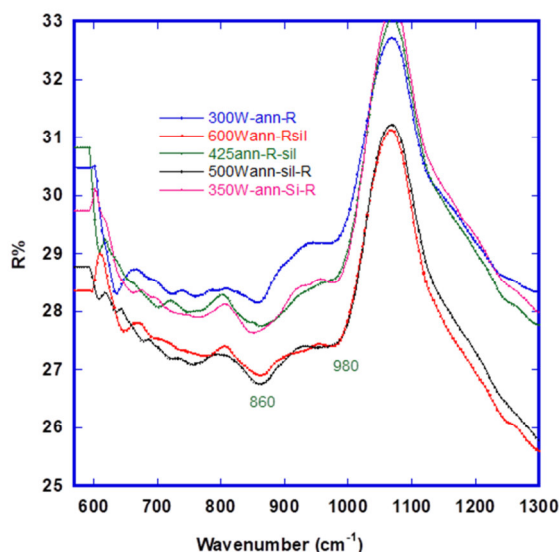


Figura 35: Analisi vibrazionale dei campioni: spettri FTIR in riflettanza.

In Tabella 5 sono riportati i valori delle bande (in riflettanza) per alcuni campioni annilati:

Tabella 5: Bande in riflettanza per di campioni annilati

Campione	C-1000-300	C-1000-400	C-1000-500	C-1000-600
	984 cm <sup>-1</sup>	972 cm <sup>-1</sup>	980 cm <sup>-1</sup>	980 cm <sup>-1</sup>
	852 cm <sup>-1</sup>	864 cm <sup>-1</sup>	856 cm <sup>-1</sup>	856 cm <sup>-1</sup>

E' importante osservare che lo stretching del legame ZnO nel silicato di zinco (emimorfite) viene riportato da Pomjaturan et al [43]<sup>43</sup> a 1435 cm<sup>-1</sup>, insieme al dato di bending a 454 cm<sup>-1</sup> (visibile nello spettro in trasmittanza). Dall'analisi degli spettri di trasmittanza (Figura 36) dei vari campioni prima e dopo annealing si evince che la trasmittanza aumenta per effetto dell'annealing e che compare in tutti i campioni annilati una banda a 3436 cm<sup>-1</sup>(str. OH). Un dato molto importante riguarda la presenza di nc-Si nei vari campioni annilati. Scardera et al [44]<sup>44</sup> attribuiscono a nano cristalli di silicio una spalla negli spettri di trasmittanza compresa tra 1000 e 1100 cm<sup>-1</sup>.

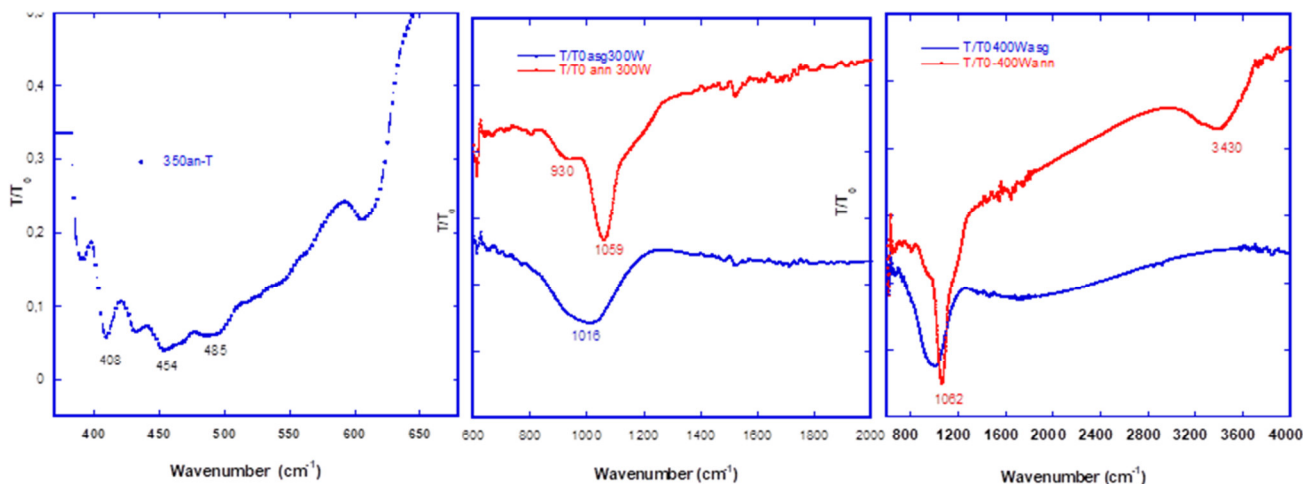


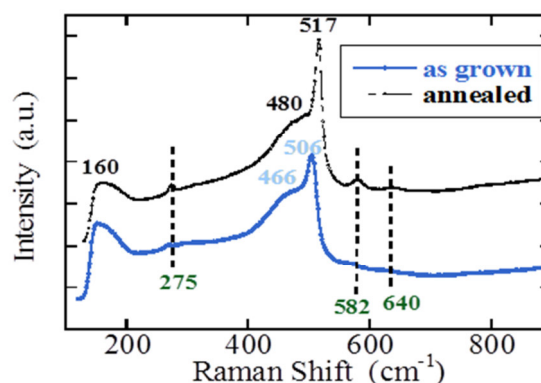
Figura 36: Analisi vibrazionale dei campioni: spettri FTIR in trasmittanza.

In questa regione, com'è noto, compare anche il segnale del Si-O, ma esso è sempre accompagnato dal rocking del suddetto legame a  $480\text{ cm}^{-1}$ . Nei campioni prodotti e annilati nell'ambito del presente lavoro è possibile evidenziare la banda intorno ai  $1059\text{ cm}^{-1}$  con una spalla a  $930\text{ cm}^{-1}$ . In considerazione di una trasformazione dello spettro molto marcata e della presenza di un legame Si-O, è possibile attribuire questa banda alla formazione di un silicato. In conclusione l'analisi FTIR rivela la formazione di un silicato di zinco per effetto dell'annealing. Attraverso la spettroscopia UV-VIS-NIR sia in riflettanza che in trasmittanza, applicando il metodo di Tauc, è possibile calcolare i bandgap di tutte le fasi presenti come prodotto, che risultano essere i due silicati ed i due reagenti in bulk e sotto forma di nanocristalli. I risultati ottenuti sono riassunti nella Tabella 6.

**Tabella 6. Composizione qualitativa dei prodotti di reazione ZnO-Si, determinata attraverso il metodo di Tauc**

Campione	Rapporto Zn/Si [mol/mol]	O-Silicato	M-Silicato]	c-ZnO	Nc-ZnO	Na-Si	Nc-Si
C-100-350	1.69	n.p.	4.1	3.4	n.p.	2.55	2.0
C-1000-375	1.58	n.p.	4.3	3.2	3.80	n.p.	2.05
C-1000-400	1.48	5.6	4.6	3.35	3.65	2.55	1.72
C-1000-425	1.39	5.6	4.3	3.2	n.p.	2.30	1.7
C-1000-500	1.18	5.45	4.25	3.2	n.p.	2.70	1.75
C-1000-600	0.99	5.3	4.3	n.p.	3.70	2.75	2.0
C-850-400	1.26	5.5	4.5	n.p.	3.70	2.50	2.0
C-700-400	1.03	5.3	4.3	3.38	n.p.	2.53	1.90
C-1000-450	1.32	5.5	n.p.	n.p.	3.70	n.p.	1.90
C-1000-450b	1.32	5.3	4.4	3.35	3.75	2.55	1.95
C-850-450	1.12	5.5	4.6	n.p.	3.72	n.p.	2.10
C-850-450b	1.12	5.2	4.35	3.32	3.85	2.60	2.00

L'evidenza di nanocristalli di silicio si ha anche attraverso misure micro-Raman (**Figura 37**), in cui appare evidente il picco a  $517\text{ cm}^{-1}$  dei nanocristalli di silicio, che si muove a più bassi Raman shift in funzione del confinamento quantico (nel bulk si trova a  $521\text{ cm}^{-1}$ ).



**Figura 37: MicroRaman del composito SZ400**

Dipendentemente dalla stechiometria, dalla temperatura, dall'ambiente di reazione (atmosfera controllata o ossigeno) si possono ottenere silicati di tipo orto ( $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ ) o meta ( $\text{ZnSiO}_3$ ) come matrici, contenenti al loro interno ancora i reagenti in piccoli quantitativi (di dimensioni nanometriche).

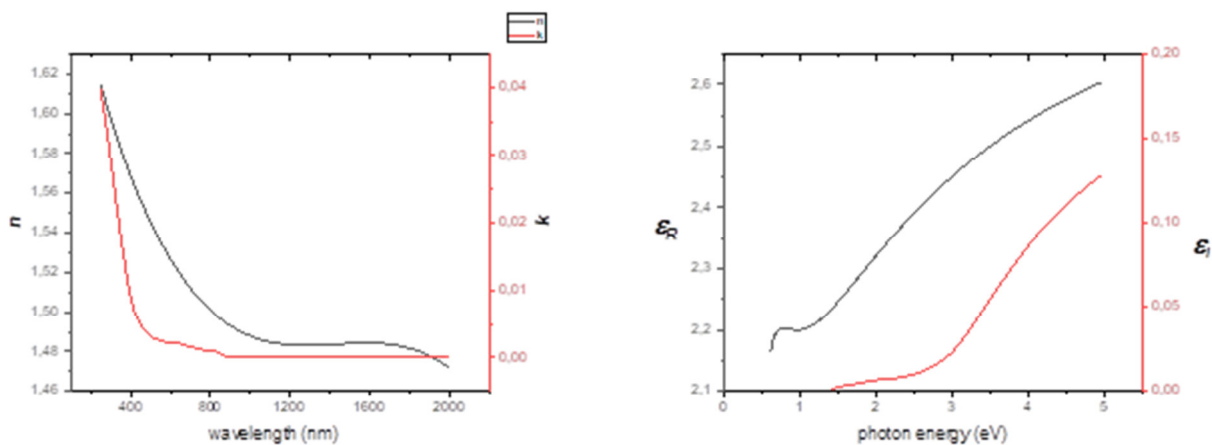
Per rapporti molari Zn/Si maggiori di 1.5 si ottiene prevalentemente l'orto silicato, per Zn/Si minore di 1.5 il metasilicato. La presenza di nanocristalli di silicio e di ZnO dipende dal tempo di annealing. I campioni contenenti ancora silicio in bulk risultano di colore giallino più intenso.

Dall'accurata analisi di questo processo di reazione emerge come sia possibile ottenere una library chimica costituita da compositi a matrice silicato, contenenti una o più fasi chimiche droganti. Questi compositi, che hanno anche interessanti proprietà elettriche, riassunte nella **Tabella 7**, sono anisotropi, avendo una conducibilità sul piano del film più alta di quella perpendicolare al piano, legata alla presenza di strati di silicato che sono del tutto isolanti e di isole conduttive di ossido di zinco.

**Tabella 7. Proprietà elettriche.**

Campione	$\rho^I$ [ $\Omega$ cm]	$P^L$ [ $\Omega$ cm]
C-1000-400	16	$4.7 \cdot 10^4$
C-1000-600	$1.7 \cdot 10^7$	$3.5 \cdot 10^3$
C-850-400	$1.6 \cdot 10^8$	$1.4 \cdot 10^5$
C-700-400	67	$3.4 \cdot 10^3$
C-1000-450	1.5	$2.0 \cdot 10^4$
C-850-450	$2.6 \cdot 10^7$	$2.1 \cdot 10^4$
C-850-450b	5	$1.8 \cdot 10^3$

E' possibile indirizzare la reazione verso la completa formazione di un'unica fase di ortosilicato, che risulta del tutto trasparente nel range visibile, oltre ad essere un materiale adoperato in bulk nella fotocatalisi degli inquinanti di acque reflue [44]. Di questo materiale è possibile determinare attraverso ellissometria l'indice di rifrazione e la costante dielettrica, riportati in **Figura 38**.



**Figura 38: Misure ellissometriche del campione C-1000-450 contenente ortosilicato come unica fase. A destra le misure dell'indice di rifrazione e di estinzione. A sinistra la parte reale ed immaginaria della costante dielettrica**

Per quanto riguarda la bagnabilità, essa è legata all'energia superficiale. Partendo dal semplice ZnO ottenuto a 1000W, si riscontra un comportamento molto idrofobico (WCA=115°). Il campione 350 ha WCA di 96°.

I dati ottenuti sono riportati in **Tabella 8**.

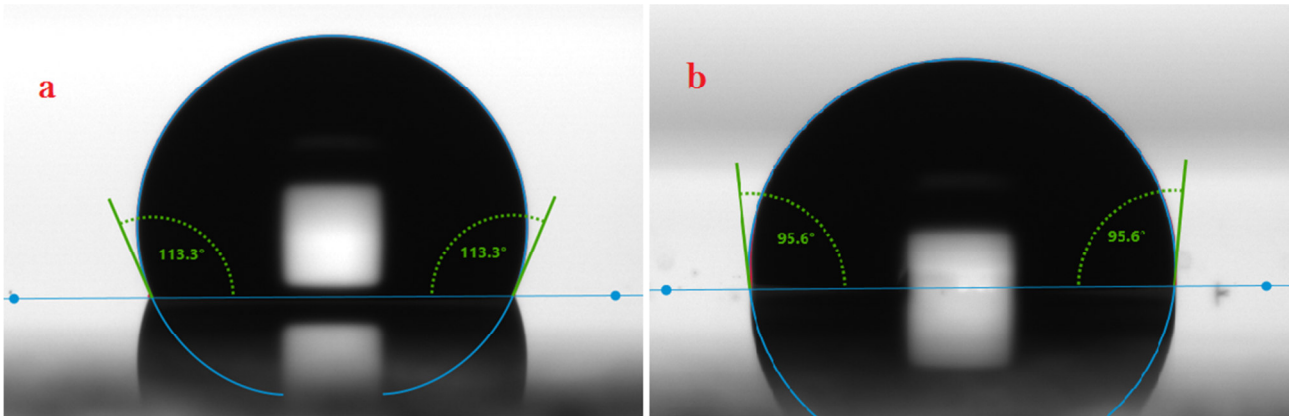


Figura 39: Misura di WCA. a) C-1000, b) C-1000-350

Tabella 8. Angoli di contatto dei vari compositi.

Campione	WCA
C-1000	$112 \pm 2^\circ$
C-1000-300	$92 \pm 1^\circ$
C-1000-350	$97 \pm 5$
C-1000-400	$94.4 \pm 0.7$
C-1000-450	$93.4 \pm 1.2$
C-1000-500	$85 \pm 1$
C-850-450	$97 \pm 4$
C-850-450b	$96.8 \pm 1.1$
C-700-400	$76.32 \pm 1.1$

In funzione della presenza di isole conduttive di ZnO e della nanostrutturazione (presenza di nanocristalli sia di silicio che di ZnO), si ottengono valori WCA che vanno dagli 80 ai 120°. In tutti i casi questi compositi presentano un carattere idrofobico. Una caratteristica molto interessante è che essi risultano anche fotocatalitici, come mostrato attraverso i test di fotocatalisi descritti nel Capitolo 3. Questo connubio di idrofobicità e fotocatalisi li rende materiali estremamente interessanti.

## 2.3 Trattamenti al plasma

Il plasma è uno stato della materia in cui l'energia introdotta induce la separazione degli elettroni dal nucleo di un atomo creando delle particelle potenzialmente reattive quali cationi, anioni, radicali, fotoni e altri prodotti di reazione [45]<sup>45</sup>.

La tecnologia del plasma ha una larghissima diffusione nei più svariati ambiti industriali [46]<sup>46</sup>. Il trattamento viene utilizzato per modificare le proprietà superficiali preservandone le caratteristiche termomeccaniche. Questa tecnologia consente i diversi trattamenti di seguito brevemente descritti.

**Pulizia al plasma** Rimozione di contaminanti sulle superfici: prerequisito fondamentale per ulteriori operazioni quali stampa, adesione, incollaggio, verniciatura o un altro trattamento di etching. A seconda delle esigenze, ne esistono diversi tipi: la rimozione degli idrocarburi e siliconi in plasma ossigeno; la microsabbatura in plasma di argon (gas nobile che non reagisce chimicamente con la superficie), la riduzione chimica (decappaggio) in plasma H<sub>2</sub>.

I vantaggi della pulizia al plasma sono molteplici: costi di processo bassi, non è richiesto l'utilizzo di materiale pericoloso, inquinante o nocivo (di smaltimento difficile e costoso), rimuove i residui su scala molecolare, i residui dei processi sono aspirati dal sistema di pompaggio e non vanno rimossi con un ulteriore step, è possibile pulire anche crepe o cavità e avviene in un unico passaggio.

**Attivazione al plasma** Un prerequisito per l'adesione di agenti incollanti, la verniciatura o la stampa, è una buona bagnabilità della superficie. La mancata bagnabilità è imputabile, oltre che agli inquinanti, al rapporto tra l'energia superficiale del substrato e quella del liquido bagnante: la tensione superficiale del liquido deve essere inferiore a quella del substrato. Generalmente l'aumento dell'energia superficiale implica un incremento della polarità attraverso un processo di attivazione. Nel plasma a bassa pressione come gas si può usare ossigeno, aria, azoto, ammine (NH<sub>x</sub>) o gruppi carbossilici (-COOH). Si possono attivare superfici plastiche, metalliche, ceramiche o vetrose. L'attivazione di superfici plastiche rimane efficace per settimane o anche mesi. Nei metalli, i processi di attivazione possono avere durate brevissime, anche di pochi minuti.

**Etching al plasma** L'etching al plasma è un processo che consente la rimozione di materiale dalle superfici. La strutturazione/Etching, in cui ioni ad alta energia rimuovono i frammenti del materiale del substrato e non solo del materiale inquinante, provocando un incremento di patterning su scala molecolare e la strutturazione isotropa della superficie. Il plasma dei gas di processo con un sistema di urti trasformano in gas il materiale solido da rimuovere mediante un opportuno sistema di pompaggio. L'impiego di maschere consente la rimozione esclusiva delle aree non coperte. Ci sono diverse configurazioni di plasma che consentono di fare un etching: l'etching ionico, l'etching chimico, l'etching reattivo con Ioni (RIE-Reactive ion-etching) [47]. Il RIE combina gli effetti dell'etching con ioni con quello al plasma: i materiali che non reagiscono chimicamente con i radicali sono modificati meccanicamente dal plasma. Generalmente questi due effetti sono in competizione: è possibile spostare il processo in una direzione modificando i parametri di processo.

### 2.3.1 I trattamenti al plasma sui substrati degli specchi solari

Nella configurazione BSM l'ultimo layer è un vetro la cui composizione chimica varia a seconda della ditta produttrice. Non è stato possibile approvvigionarsi di tali campioni, e pertanto è stato ritenuto opportuno studiare gli effetti del plasma ad ossigeno su diversi substrati di vetro con composizione chimica differente con l'obiettivo di valutare le ripercussioni sulla bagnabilità. I substrati trattati e caratterizzati sono campioni di vetro boro-alluminosilicato (Corning Eagle XG), un borosilicato (Corning® 1737F) e un silicato (SodaLime).

Su una serie di campioni è stata eseguita una pulizia in bagno di isopropanolo (procedura a) e sull'altra una metodica più complessa che consiste in un lavaggio in bagno ultrasonico con acqua deionizzata a 50°C e sapone, successivo bagno in acetone e poi in isopropanolo e asciugatura in stufa (procedura b).

Nel complesso sono stati trattati e caratterizzati in termini di performance ottiche e di bagnabilità 12 campioni (6 con una procedura di pulizia a e 6 con procedura di pulizia b) con plasma ad ossigeno.

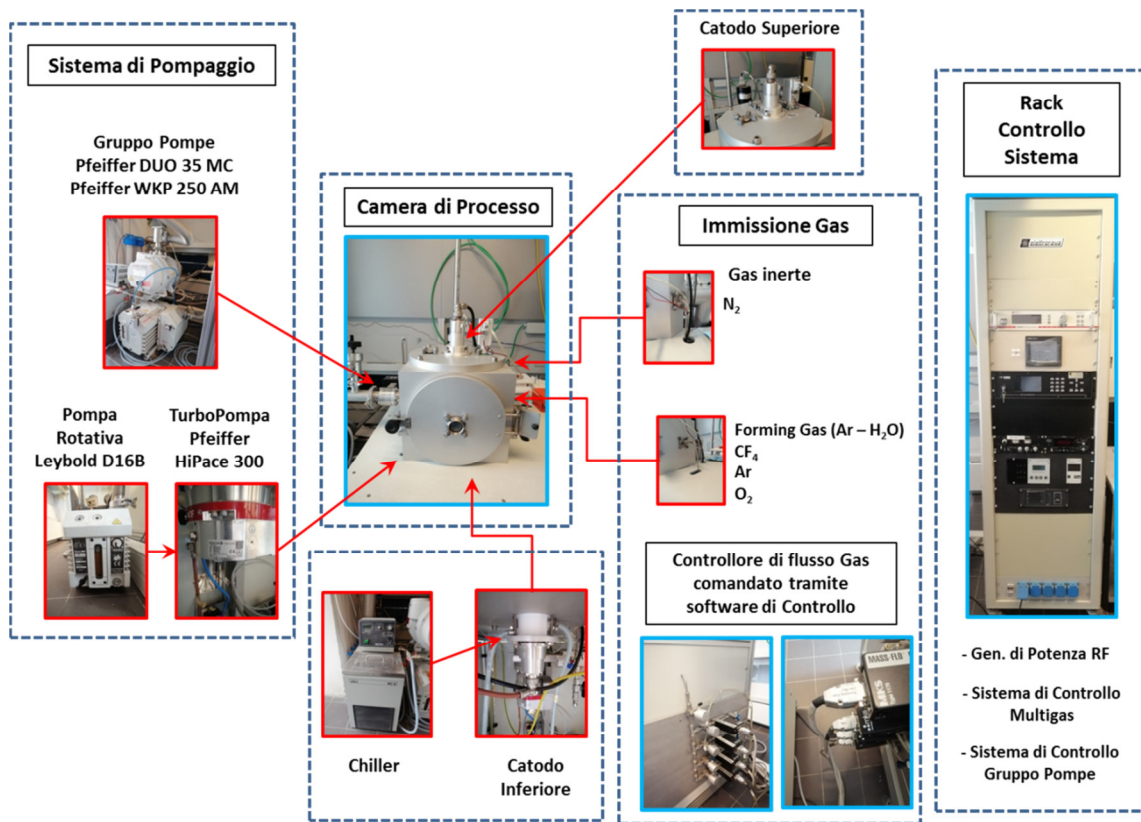
Lo strumento utilizzato per effettuare entrambi i trattamenti è riportato nello schema a blocchi di Figura 40. Per quanto riguarda i trattamenti all'ossigeno le condizioni di processo sono le seguenti:

- Purge in N<sub>2</sub> di 60'
- P<sub>processo</sub>: [1.9-2.3] 10<sup>-1</sup> mbar
- Flusso di ossigeno f: 10sccm
- Potenza P: 160W
- Frequenza f: 13,56MHz
- Durata t: 30s e 60s

Per valutarne gli effetti, a monte e a valle del trattamento, sono state misurate le performance ottiche (Riflettanza e Trasmittanza) e l'angolo di contatto. Dall'analisi delle misure emerge quanto segue:

- Non ci sono differenze apprezzabili tra le performance ottiche ante e post trattamento;
- L'angolo di contatto diminuisce sensibilmente (80-85% di riduzione);
- L'effetto non è duraturo. Dopo due settimane, i valori di angolo di contatto sono dell'ordine di quelli di partenza;
- Le misure di angolo di contatto non hanno consentito di apprezzare differenze significative tra i campioni sottoposti ad un trattamento di durata diversa (30s o 60s). Nel prosieguo dell'attività, valuteremo l'opportunità di investigare tempi di processo più estesi;
- Non son stati riscontrati effetti delle differenti procedure di pulizie sulla bagnabilità. Si ritiene ragionevole ipotizzare che esse abbiano un peso sulla stabilità nel tempo del trattamento.

Considerata la numerosità dei campioni trattati/misurati e le differenze significative tra i diversi substrati, si ritiene opportuno, a titolo di esempio, presentare le misure di un solo campione: un vetro Corning Eagle XG pulito secondo la procedura b e sottoposto ad un trattamento di 30s in plasma di ossigeno. Le misure ottiche di trasmittanza e riflettanza non sono riportate perché sovrapposte: la differenza tra le curve è inferiore all'errore di misura.



**Figura 40: Immagine del sistema ideato e progettato in ENEA per effettuare trattamenti in plasma**

In Tabella 9, sono riportate le misure di angolo di contatto statico misurate con il metodo della goccia sessile: la riduzione dell'angolo di contatto è superiore a 85%.

Tabella 9. Misure dell'angolo di contatto statico sul campione di Corning Eagle XG dopo 30s di trattamento.

Angolo di contatto	Pre trattamento	Post trattamento
	64.4+/-1.4°	7.27+/-0.13°

La procedura di misura dell'angolo di contatto col metodo della goccia pendente in presenza di fenomeni di spandimento è alquanto complessa. Sono state effettuate misure con una goccia di volume pari a 1µL. La larghezza dello spandimento è tale che per ottimizzare l'area di misura e l'interpolazione software è stato necessario diminuire il volume della goccia. La procedura ottimizzata nel laboratorio SCIS per le misure di angolo di contatto statico prevedeva una goccia di volume pari a 2µL. Sui substrati trattati, l'effetto di deliquescenza della goccia di acqua è lento (circa 10s) e la misura (riportata in **Tabella 9**) è stata effettuata quando la goccia ha terminato il fenomeno di spandimento. Il tempo (spandimento+misura) compete con la stabilità della misura stessa rispetto al processo di evaporazione. Misure ripetute hanno consentito di stimare il tempo  $t = 20 \pm 2$  s (posto  $t_0 = 0$  s) entro il quale le misure effettuate sono affidabili. La misura (riportata in tab.1) è la media di 5 misure effettuate nell'intervallo di tempo sopra descritto.

A titolo di esempio si considerino le misure riportate in Figura 41, a 1,5 e 10s dopo l'erogazione della goccia.

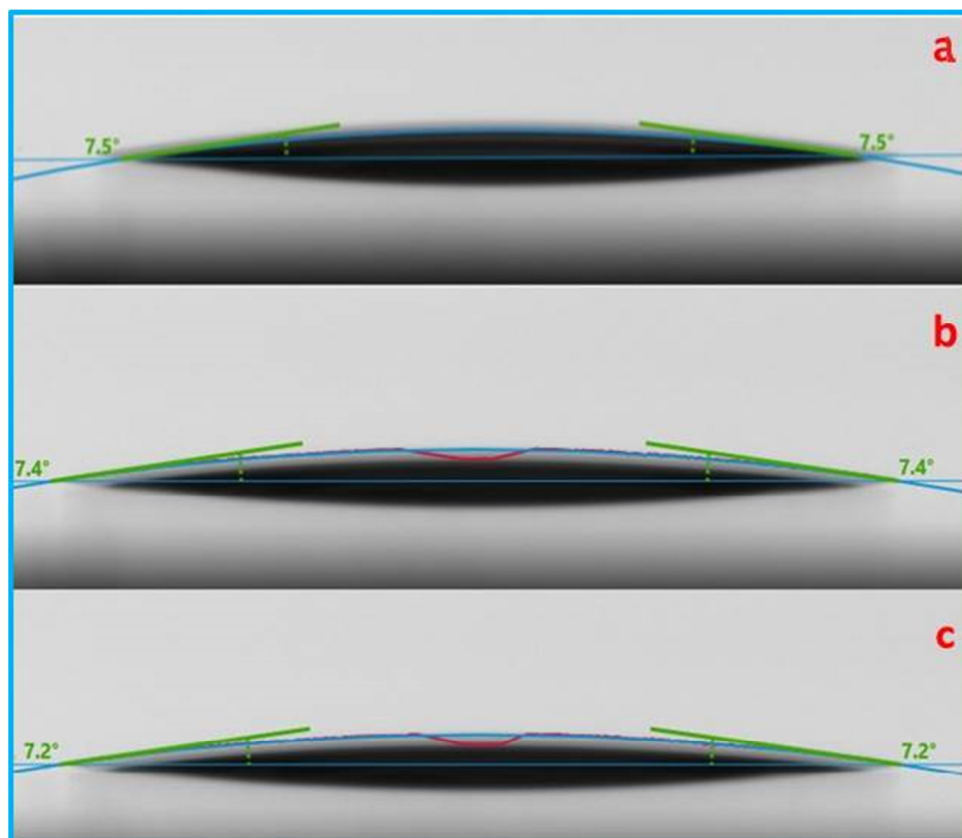


Figura 41: Misura dell'angolo di contatto dopo 1s(a), 5s(b) e 10s (c) dalla deposizione

A distanza di 14 giorni sono state misurate nuovamente le performance ottiche e la bagnabilità dei campioni sottoposti a trattamento: le proprietà ottiche restano stabili, mentre le misure di bagnabilità sono prossime a quelle iniziali. Pertanto, in accordo a quanto riportato in letteratura [51], le misure hanno dimostrato che l'effetto del trattamento è transitorio. Per rendere il trattamento durevole è possibile agire sui due seguenti parametri di processo:

- a. Intensità;
- b. Durata del trattamento.

Ovviamente un trattamento più energetico consente una maggiore penetrazione del gas reattivo nei layer atomici del substrato, portando la reazione più in profondità. Pertanto, per il proseguo dell'attività, si

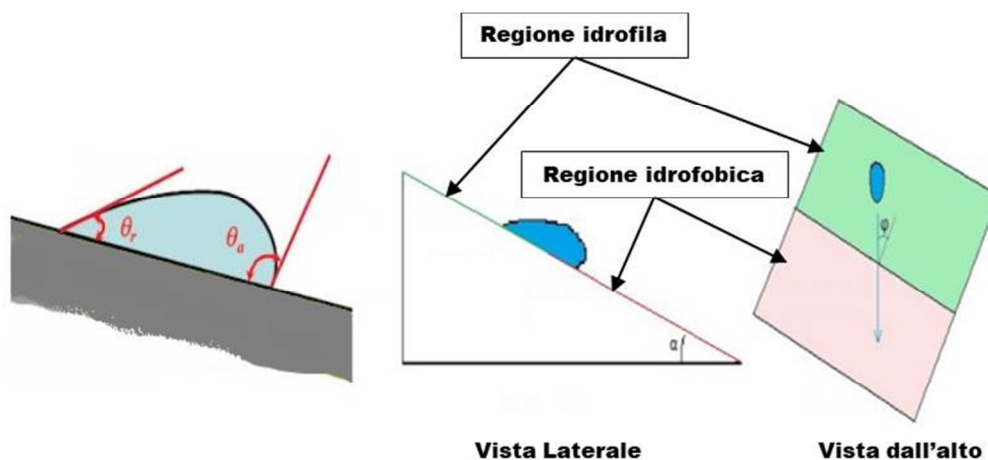
ritiene opportuno investigare densità di energie maggiori. Ciò richiede l'incremento della potenza erogata dal generatore, oppure l'utilizzo di un trattamento di plasma elettronico, eseguibile attraverso la macchina di sputtering ENEA2.

Per quanto riguarda la durata del trattamento, un incremento temporale permetterebbe di spingere la reazione chimica tra il plasma e il substrato fino all'esaurimento di uno dei reagenti (gli atomi/molecole dei primi layer atomici della superficie). In questo caso è lecito attendersi che la composizione chimica della superficie sia diversa da quella ottenuta nella prima campagna sperimentale. Un'altra possibilità è quella di usare i substrati così trattati come base di nuovi trattamenti. È ben noto che il trattamento transitorio indotto sul substrato produce una modifica dell'energia di superficie che consente di depositarvi sopra un nuovo layer, il quale avrà proprietà diverse rispetto ad un layer depositato sul substrato non trattato. Tale procedura è usata per favorire l'incollaggio o i processi di verniciatura [52].

Se il materiale depositato è cristallino o anisotropo, oltre a modificare le proprietà di adesione sul substrato, il trattamento al plasma può indurre una modifica delle proprietà chimico fisiche come conseguenza di una differente orientazione dei cristalliti, e/o delle catene polimeriche polari e/o dei guest contenuti nei nanocompositi.

### 3 Autopulenza e fotocatalisi

L'effetto autopulente è relazionato alla bagnabilità della superficie di un solido da un liquido, che generalmente è una soluzione acquosa. Nel XIX secolo Thomas Young modellò il comportamento di una goccia d'acqua su una superficie piatta e liscia, comprendendo che dal bilancio delle energie libere superficiali solido-liquido, solido-gas e liquido-gas dipende la bagnabilità della superficie da parte dell'acqua [53]. In particolare, se la superficie bagnata è energeticamente più favorevole di quella asciutta, allora l'angolo di contatto statico (WCA) è inferiore a  $90^\circ$  e la superficie è considerata idrofila. Se invece la superficie asciutta è energeticamente favorita, l'angolo di contatto statico è maggiore di  $90^\circ$  e la superficie è considerata idrofobica; inoltre la superficie è considerata super-idrofila se l'angolo di contatto è prossimo allo zero e super-idrofobica se è maggiore di  $150^\circ$ . Una superficie superidrofila è automaticamente autopulente, in quanto si pulisce con quantitativi anche minimi di acqua, che pellicolandosi facilmente scivola via. Per le superfici idrofobiche, invece, la proprietà da considerare, ai fini dell'effetto autopulente, è l'isteresi dell'angolo di contatto, definita anche WCAH; essa è una caratteristica dinamica che indica di quanto occorre inclinare la superficie (Figura 42) affinché l'acqua scivoli via. Più questo valore è prossimo allo zero e meno l'acqua aderisce alla superficie e quindi se ne allontana rotolando oppure scivolando.



**Figura 42: Morfologia di una goccia su un piano inclinato nell'istante in cui si mette in moto Scivolamento di una goccia su una superficie con "gradino chimico". Oltre al volume della goccia, è possibile intervenire sugli angoli  $\alpha$  e  $\phi$ .**

Esistono, inoltre, superfici idrofiliche che possiedono come ulteriore caratteristica quella di essere *fotocatalitiche*, ossia di catalizzare per effetto della radiazione elettromagnetica UV alcune reazioni chimiche, come il water splitting e/o la degradazione delle molecole di sporco [54].

Nell'ambito dei rivestimenti per specchi solari occorre prendere in considerazione oltre all'accumulo di polvere, la presenza di forti escursioni termiche, i livelli di umidità relativa percentuale, lo sporco organico, l'effetto erosivo della sabbia, la costante esposizione alla radiazione solare, il degrado ossidativo degli elementi metallici riflettori. Inoltre, affinché le prestazioni solari siano preservate, i sistemi autopulenti per specchi devono comunque rispondere a due importanti requisiti:

- Trasparenza nel range 300-2500nm.
- Rugosità superficiale su scala delle decine di nanometri (<50nm) per evitare lo scattering di Rayleigh e di Mie che inficerebbero il potere riflettente.

Per tali motivi lo sviluppo di rivestimenti fotocatalitici trasparenti può rappresentare una soluzione efficace al problema dello sporco. In letteratura i rivestimenti fotocatalitici autopulenti, anche in applicazioni molto distanti, sono basati sul biossido di titanio che è sia idrofilico per water splitting, che capace di fotodegradare lo sporco. Pertanto, nel corso del presente lavoro, l'attenzione è stata focalizzata sul rendere il più possibile trasparente i coating a base di  $TiO_2$ , sia quelli organotitanati ottenuti per sol-gel, sia quelli ottenuti disperdendo nanoparticelle di anatasio all'interno di matrici polimeriche.

Il problema che si è presentato è la caratterizzazione delle proprietà fotocatalitiche nella formulazione film sottili (idonei a preservare la riflettanza degli specchi), in quanto i test disponibili sono tagliati su polveri e materiali ad alta area superficiale.

Per risolvere tale problema è stata messa a punto la seguente metodica di test al blu di metilene su film sottili, mutuandola dalla ISO10678 (trattamento delle acque).

### Test al blu di metilene

Il test al blu di metilene si basa sulla capacità di un materiale fotocatalitico (ad es.  $TiO_2$ ) di indurre il degrado di questa molecola organica di colore blu a sottoprodotti via via meno colorati, secondo lo schema riportato in Figura 43:

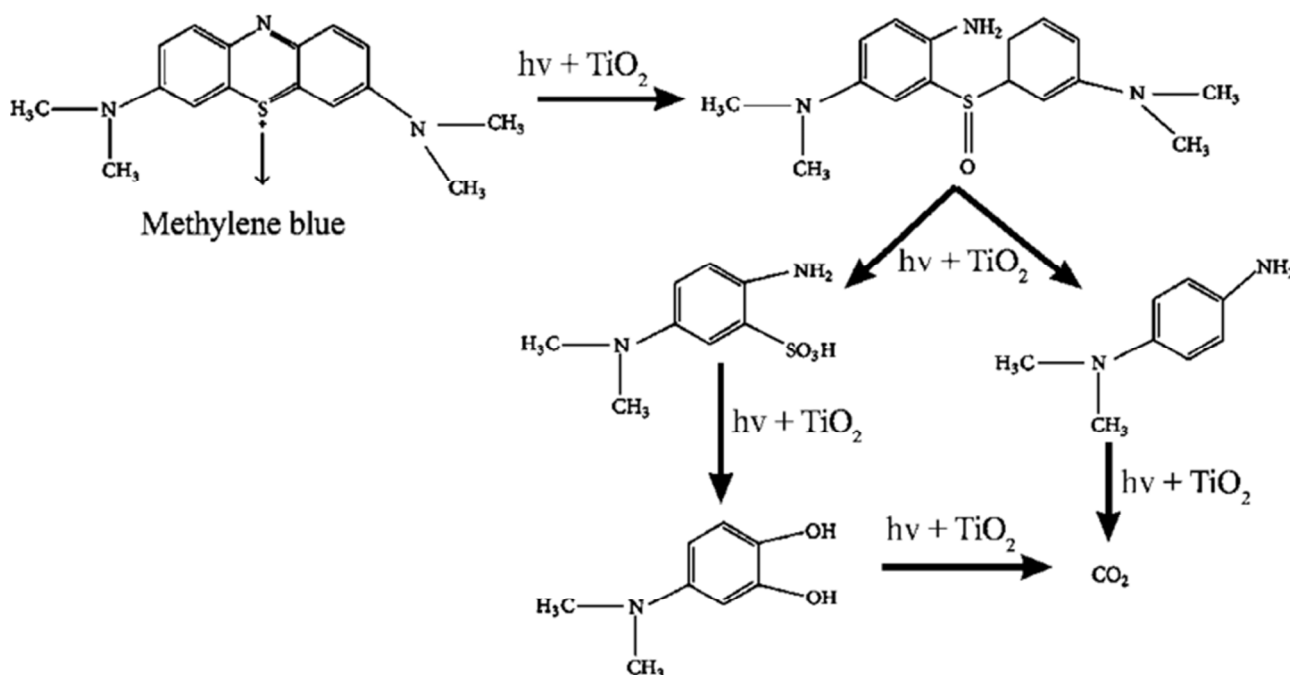


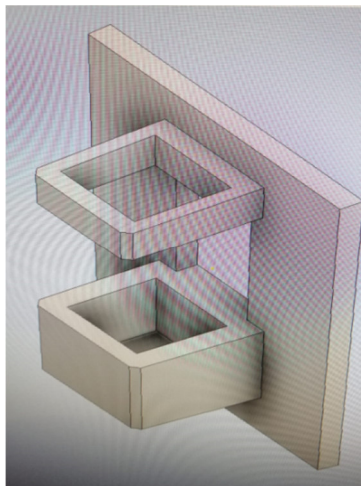
Figura 43: Fotodegrado del blu di metilene in presenza di  $TiO_2$  e radiazione ultravioletta.

Tipicamente una sospensione del catalizzatore in acqua viene trattata col colorante in presenza di luce ultravioletta e dopo un tempo definito si procede a filtrarla e misurarne l'assorbanza. Se il processo di catalisi è avvenuto, la risultante soluzione di blu di metilene non presenta l'assorbanza caratteristica dell'eterociclo. Il decorso della fotocatalisi può essere studiato in funzione del tempo misurando l'assorbanza a 664nm e confrontandola con quella caratteristica del colorante.

Nel presente lavoro il test è effettuato secondo la seguente procedura:

- i. Preparazione della soluzione di blu di metilene di opportuna concentrazione in solvente compatibile con la soluzione polimerica (ossia in grado di non smiscelare il polimero) e/o con il materiale del rivestimento;
- ii. Immersione del rivestimento a film sottile in una soluzione di blu di metilene di volume definito, in capsula di petri;
- iii. Irraggiamento sotto lampada UV (253nm) per tempi variabili e cronometrati;
- iv. Prelievo del liquido di copertura del film;
- v. Misura spettrofotometrica del liquido ed analisi dell'assorbanza in confronto a quella del solo colorante.

Per effettuare le misure spettrofotometriche su liquidi conservando la geometria della sfera integratrice è stato necessario progettare e realizzare (attraverso un processo di stampa 3D) un porta-cuvette (vedi Figura 44) e ottimizzare un metodo di misura dell'assorbanza a singolo raggio.



**Figura 44: Portacuvette progettato e fabbricato mediante stampa 3D.**

Diverse prove sono state eseguite per definire la concentrazione ottimale della soluzione acquosa del colorante, che non mandasse fuori scala il rivelatore dello spettrofotometro, ma che al contempo permettesse di apprezzare l'eventuale variazione di segnale legata a processi fotocatalitici indotti dal materiale e non dal semplice degrado del colorante.

La sorgente adoperata è una lampada a 125W che emette UV a 253 nm. Le concentrazioni adoperate sono a partire da 10mg/L e successive diluizioni.

### 3.1 Confronto delle proprietà fotocatalitiche dei rivestimenti fabbricati

Tutti i rivestimenti fabbricati e caratterizzati nel Capitolo 2 sono stati sottoposti al test di fotocatalisi, sia quelli a base e/o contenenti ossido di titanio, sia quelli ottenuti per sputtering. Si è infatti ritenuto utile, una volta messa a punto una routine di misura, verificare se anche sostanze idrofobiche potessero promuovere il fotodegrado dello sporco organico. A tale riguardo In [Figura 45](#), si riporta lo spettro del blu di metilene e del TiO<sub>2</sub> ottenuto per sol-gel, esposto per un tempo di 40 minuti. Si può osservare la diminuzione della banda di assorbimento del colorante a 664nm, indicativa dell'avvenuto processo fotocatalitico.

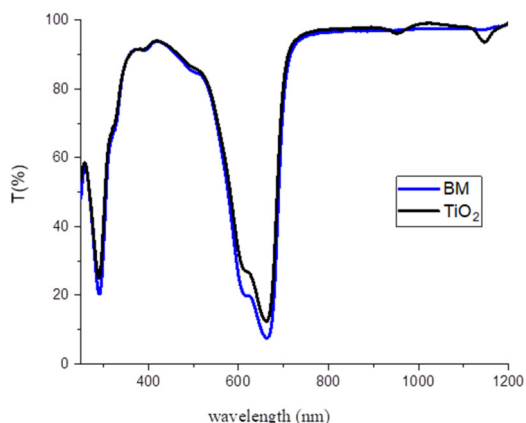


Figura 45: Misura di trasmittanza del BM talquale e BM+ TiO2 dopo esposizione a UV

In Figura 46 viene riportato un confronto tra polianilina e compositi polianilina+TiO<sub>2</sub> con concentrazione [x] e [100x].

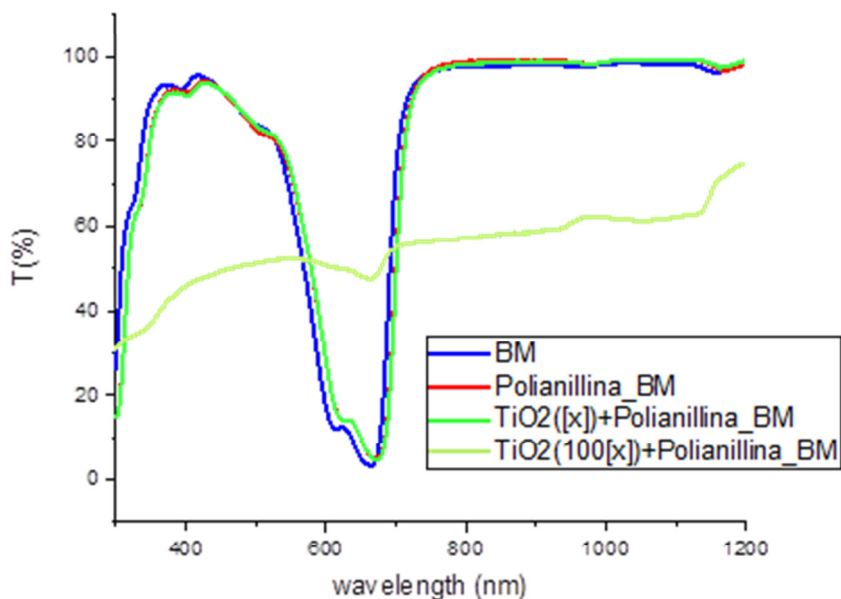


Figura 46: Misura spettrofotometrica dopo esposizione a irraggiamento UV in soluzione di blu di metilene di un film di polianilina e due di polianilina e biossido di titanio in diverse concentrazioni.

Sono stati inoltre caratterizzati i diversi nitruri di alluminio, i trilayer AlN-Ag-AlN, lo ZnO, i silicati di zinco (TRIS e 350), particolarmente interessanti perché trasparenti, conduttivi, idrofobici ed ottenibili attraverso processi di sputtering economici e scalabili.

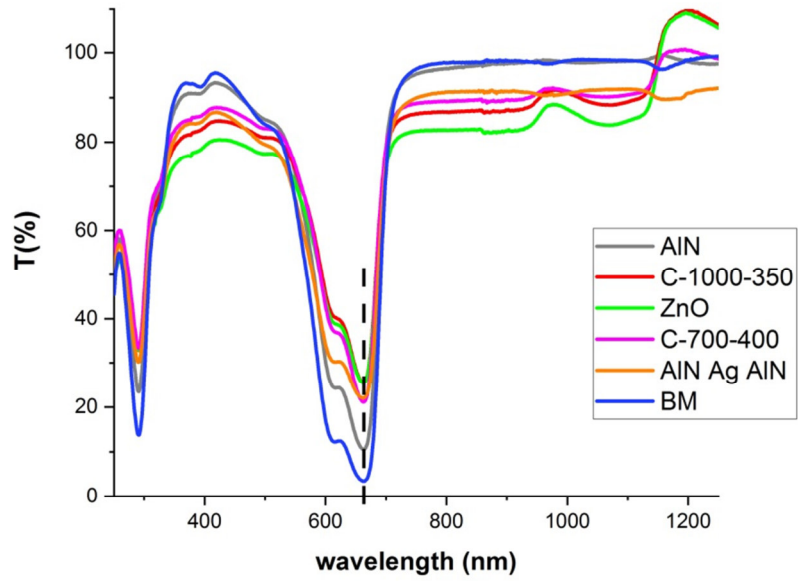


Figura 47: Misura spettrofotometrica dopo esposizione a irraggiamento UV in soluzione di blu di metilene dei vari campioni fabbricati.

Tabella 10. Compendio delle misure di trasmittanza dopo esposizione all'irraggiamento UV. Nella prima colonna è indicata la posizione dei minimi, nella seconda il valore assoluto di trasmittanza, nella terza l'incremento rispetto alla curva del BM.

Materiale	Posizione minima	T [%]	ΔT
Blu di metilene	663	3.42	0
PANI	672	4.98	1.56
PANI+TiO <sub>2</sub>	672	4.87	1.45
AlNAgAlN	663	22	18.58
AlN	663	10.53	7.11
C-700-400	663	21.17	17.75
ZnO	663	25.48	22.06
C-1000-350	663	25.56	22.14

Su questi materiali sono stati eseguiti diversi esperimenti di fotocatalisi, verificandone l'autopulenza: in Tabella 10 si riporta la variazione di trasmittanza rispetto al minimo.

#### 4 Rivestimento e caratterizzazione delle superfici riflettenti

Una volta individuati i materiali, messe a punto le tecniche di fabbricazione e caratterizzati i film sottili realizzati su vetro, il passo successivo ha previsto la deposizione dei film su superfici riflettenti, per verificare la compatibilità di materiali e processi con la riflettanza speculare.

A causa di un guasto all'impianto di sputtering non è stato possibile, nell'ambito della presente annualità, depositare i coating inorganici. Tuttavia, essendo la tecnica scalabile, si può prevedere per l'annualità successiva la diretta messa a punto della tecnica di deposizione su specchi prototipali delle dimensioni 10\*10 cm, o l'ottimizzazione del processo direttamente sulla scala industriale, per collaborazione con un partner interessato.

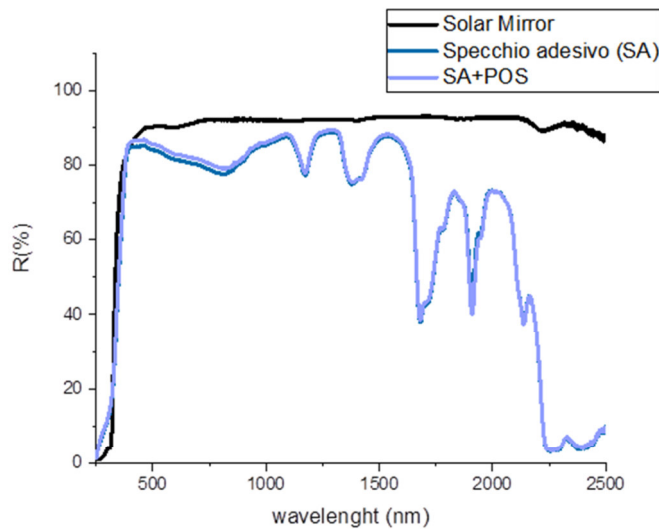
Per quanto riguarda le linee polimeriche, invece, lo step intermedio riveste una diversa importanza perché sulla scala di laboratorio ci si avvale di una tecnica di deposizione di film sottili (spin coating), che sulla scala industriale va sostituita con tecniche alternative come il dip coating, lo spraying, l'automatic drawdown, l'ink-jet, da concordare con un' eventuale azienda che processi polimeri.

In particolare, per entrambe le linee "polimeriche" è stata svolta una comune fase sperimentale di messa a punto del processo di fabbricazione di film polimerici sullo specifico substrato, che ha previsto:

- ✓ Test per la definizione dei solventi e delle concentrazioni;
- ✓ Deposizioni di film sottili mediante spinning (con opportuna ottimizzazione) e casting al fine di definire le concentrazioni più idonee ad ottenere film omogenei, trasparenti e di spessore opportuno.

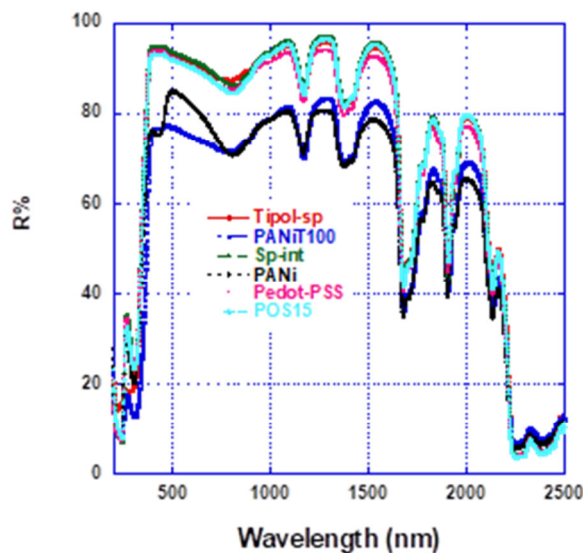
Le suddette prove sono state eseguite, in prima istanza, su campioni di specchio da interno per indisponibilità di campioni di piccole dimensioni di specchio solare. Pur presentando performance ottiche assolute diverse (vedi Figura 48), in questa fase del lavoro lo specchio da interno può essere utilizzato in sostituzione dello specchio solare per valutare la modifica delle proprietà ottiche del materiale selezionato (in particolare riflettanza speculare) a seguito del trattamento in esame. Un'ulteriore precisazione riguarda la configurazione degli specchi da interni adoperati, ossia FSM (front surface mirror): l'ultimo layer non è vetro e ciò ha richiesto un'ulteriore step di adattamento nella formulazione dei materiali, attingendo a quanto studiato nella deposizione degli stessi su substrati e pellicole polimeriche.

A tale proposito, in Figura 48 è riportata la misura di riflettanza di un frammento di uno specchio solare acquistato per il progetto EliosLab (in nero), il confronto delle performance ottiche dello specchio tal quale (blu) e con un film sottile di POSS15 ottenuto per spinning (azzurro). Appare evidente che il layer di POSS utilizzato non intacca le performance ottiche, essendo infatti perfettamente sovrapponibile la sua riflettanza a quella del substrato.



**Figura 48: Misura di riflettanza speculare di uno specchio solare (in nero), di un campione di specchio da interni (blu) e di un film sottile di POSS su specchio (grigio).**

In Figura 49 è riportata, per confronto rispetto allo specchio substrato, la riflettanza misurata dei film polimerici fabbricati e descritti nei paragrafi precedenti. Dal confronto tra i materiali emerge che il Pedot-PSS, il film di titanato Tipol ed il polisilsesquiossano POSS15 rispondono perfettamente alle specifiche richieste, diversamente dai film di polianilina PANI e PANi drogata con  $\text{TiO}_2$ , che invece abbassano la riflettanza speculare degli specchi FSM adoperati. Avendo avuto riscontro positivo con la formulazione di film trasparenti su vetro, non è escluso il loro utilizzo su specchi BSM.



**Figura 49: Misura di riflettanza speculare globale dei vari film depositati su specchio da interno.**

Per quanto riguarda la bagnabilità sullo specchio adoperato come substrato, i polimeri nanocompositi ibridi confermano il comportamento descritto nei precedenti paragrafi. In Figura 50 è riportata, a titolo di esempio, l'immagine di una goccia d'acqua sullo specchio tal quale e sullo specchio rivestito da POSS 15, che ha un comportamento superidrofobico. L'angolo di contatto statico WCA è, infatti,  $102^\circ$ .

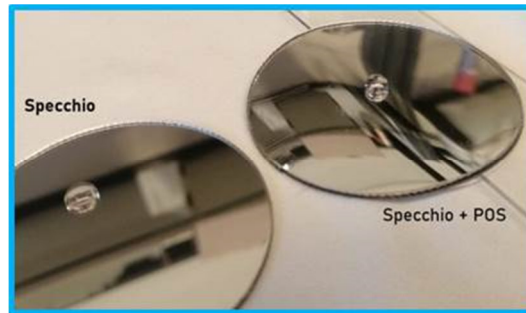


Figura 50: Comportamento di una goccia di acqua bidistillata sullo specchio da interno e sullo specchio con il film di POSS.

In Figura 51 è riportata la misura di angolo di contatto relativa al POSS su specchio mostrato in Figura 50.

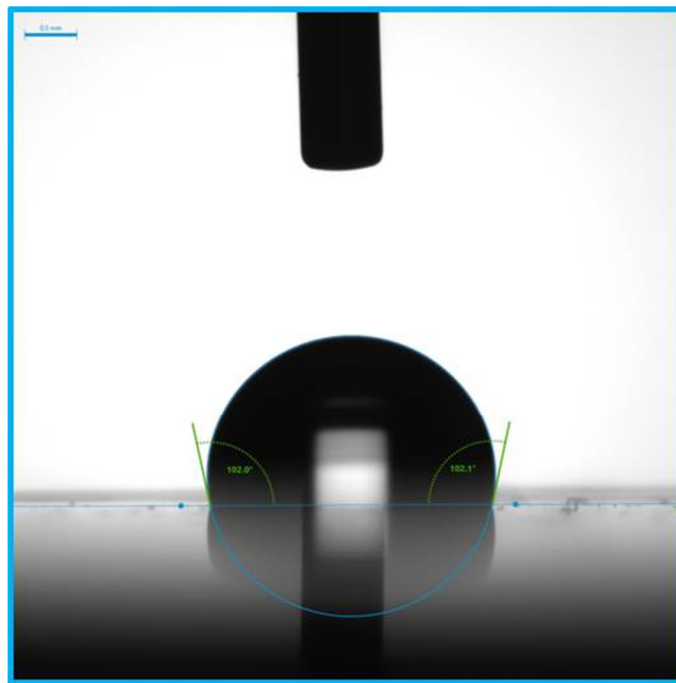


Figura 51: . Misura dell'angolo di contatto statico WCA del POSS 15 depositato su specchio. WCA=101±2°

I valori WCA dei film depositati su specchio da interno sono riportati in [Tabella 11](#).

Tabella 11. Angoli di contatto statico dei rivestimenti su superficie riflettente.

Rivestimento	WCA
Substrato	77±2°
POSS15	101±2°
Pedot-PSS	72±1°
Tipol	69±2°
Pani-TiO <sub>2</sub> (1:1)	63±2°
Pani+TiO <sub>2</sub> (1:100)	48±2°

Gli specchi da interni adoperati hanno carattere idrofobico. Partendo da questa considerazione i film contenenti biossido di titanio risultano più idrofilici del substrato, mentre sia il pedot/pss che il POSS 15 risultano più idrofobici. Siccome i polisilsesquiosani hanno la possibilità di esporre verso il substrato la parte organica e quella silicea, rispetto agli altri materiali essi risultano particolarmente interessanti, perché confermano lo stesso angolo di contatto a prescindere dal substrato, denotando una nanostrutturazione di bulk che li rende "resine marmoree".

Tutti i film realizzati, comunque, possiedono una bagnabilità differente rispetto al substrato, a conferma della loro efficacia. Gli angoli di contatto dinamici (condizioni di misura di angolo di contatto dinamico  $V=25\mu\text{L}$  con  $v=5\mu\text{L/s}$ , Tilt  $[0-60]^\circ$  con  $v=1^\circ/\text{s}$ ) sono compresi tra i  $30^\circ$  e  $35^\circ$  per film di POSS15 di diverso spessore (Figura 52).

La goccia comincia a scivolare per un angolo di tilt di circa  $35^\circ$ , con angolo d'isteresi di  $24.6^\circ$ .

Misurando l'isteresi dell'angolo di contatto si può concludere che i rivestimenti sviluppati sono tutti autopulenti.

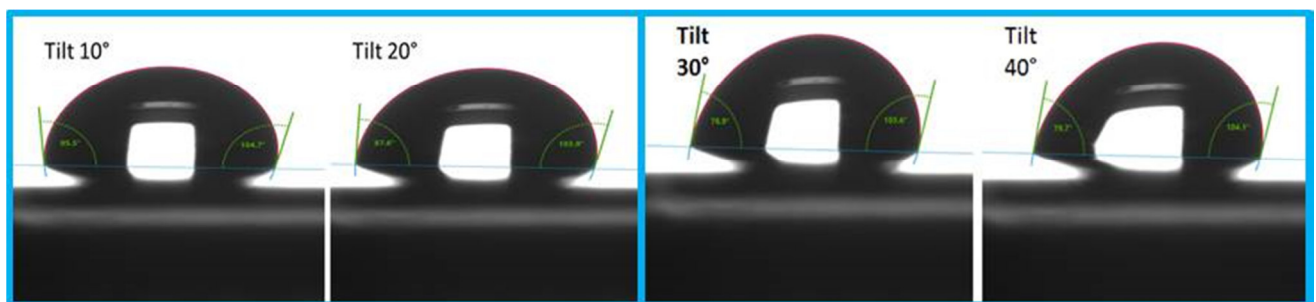


Figura 52: . Angoli di contatto in fase di scivolamento.

## 5 Conclusioni

La mitigazione dello sporco degli specchi solari attraverso l'utilizzo di rivestimenti che ne agevolino le operazioni di pulizia potrebbe ridurre significativamente i costi operativi degli impianti solari a concentrazione, garantendo al campo solare di lavorare in condizioni pressoché nominali anche in presenza di fattori ambientali non favorevoli. In dipendenza di fattori antropogenici (emissioni di particolato, surriscaldamento urbano, etc.) e climatici (umidità, escursione termica, frequenza delle precipitazioni, etc.) è possibile predisporre soluzioni di mitigazione dello sporco e/o prevenzione dell'usura mirate allo specifico utilizzo dell'elemento, contestualizzato in termini geografici. Non esiste un rivestimento antisporcamento per specchi solari che si possa adattare ad ogni specifico contesto, quanto piuttosto "soluzioni" ad hoc che dipendono dal tipo di sporco, tipologia di substrato, procedura di pulizia. Definite tali condizioni al contorno è possibile identificare soluzioni mirate che abbiano una prospettiva di durata compatibile con la vita utile del componente (che per gli specchi in vetro è 15 anni e per quelli polimerici circa 5). Al momento, sul mercato, non esistono prodotti con tale specifica ed è riportato in letteratura che gli specchi rivestiti sono soggetti, anche nel breve termine (tre anni), ad un degrado per erosione e corrosione di molto superiore a quelli tal quale.

Tenendo in considerazione tali risultanze scientifiche, individuate attraverso un accurato studio della letteratura scientifica e brevettuale esistente, l'attività svolta è stata mirata all'acquisizione di tecniche di trattamento e rivestimento di substrati con "soluzioni antisporcamento" versatili, utilizzando materiali diversi e idonei ad ottenere prestazioni sia idrofiliche che idrofobiche.

In particolare, sono stati messi a punto, sulla scala di laboratorio, rivestimenti antisporcamento per differenti substrati (vetro, policarbonato, silicio), al fine di caratterizzarne e confrontarne le proprietà, ottimizzarne i processi di fabbricazione e valutarne l'efficacia. Come soluzioni idrofobiche (non a base di elementi fluorurati) risultano promettenti i nitruri (ed ossinitruri) di alluminio, opportunamente drogati, ed

i nanocompositi ibridi a base di silsesquiossani. Come materiali fotocatalitici sono stati sviluppati, attraverso il sol-gel, rivestimenti a base di organotitanati, con una gap spostata nel visibile per poter sfruttare una maggiore componente dello spettro solare. Come rivestimenti idrofilici sono stati sviluppati film di policonduttori opportunamente drogati, i quali all'occorrenza potrebbero essere adibiti ad elementi costitutivi di schermi elettrodinamici. Contestualmente sono state esplorate tecniche di plasma oxygen per modificare la bagnabilità del vetro e predisporlo alla successiva deposizione dei coating (e/o comunque validarne l'utilizzo in tecnologie robotiche water free, in termini di efficacia e durata nel tempo).

Successivamente tutti i materiali sviluppati sono stati applicati a elementi riflettenti (specchi da interni acquisiti per sopperire all'indisponibilità sulla scala di laboratorio di specchi solari substrato) per verificarne la riflettanza speculare complessiva.

Dalla sperimentazione è emersa la compatibilità delle soluzioni con la riflettanza speculare dei substrati.

In conclusione si conferma la possibilità di intervento sulla modifica della bagnabilità degli specchi, attraverso materiali trasparenti, fotocatalitici, sia di tipo inorganico che polimerici ibridi, fabbricabili attraverso tecniche trasferibili su larga scala come lo sputtering magnetron in regime di transizione di un unico target con due tipi di gas reattivo (per i nitruri di alluminio drogati) e/o attraverso il processing industriale roll to roll dei rivestimenti polimerici ibridi.

## 6 Abbreviazioni ed acronimi

PAR	Piano Annuale di Ricerca
BSM	Back Surface Mirror
CPS	Concentrating Solar Power
FSM	Front Surface Mirror
NIR	Near Infra Red
R	Reflectance
SEM	Scanning electron microscope
SH	Super-hydrophobic
SP	Super-hydrophilic
SS	Solar Simulator
T	Transmittance
UV	Ultra Violet
VIS	Visible
PVD	Physical Vapor Deposition

## 7 Appendice A: angolo di contatto e sua misura

Si definisce bagnabilità la capacità che ha un liquido di mantenere il contatto con una superficie solida ovvero l'attitudine del liquido di bagnare completamente o parzialmente la superficie su cui è appoggiato. La teoria termodinamica dell'adesione che si basa sull'ipotesi che l'adesione tra due materiali sia generata dall'interazione tra le molecole, permette di stabilire che la bagnabilità è determinata dall'equilibrio tra le forze di adesione e di coesione. Le forze di adesione sono le forze che si generano da molecole differenti, mentre le forze di coesione sono determinate tra le particelle elementari di una stessa sostanza per tenerle unite. Il lavoro termodinamico di adesione è definito come il lavoro ad unità di superficie necessario per separare irrimediabilmente due corpi (generalmente è dell'ordine di  $10^{-2}$  J/m<sup>2</sup>). Le forze di adesione hanno un raggio confrontabile con le distanze intermolecolari.

Nel caso dell'interfaccia tra solido (S) e liquido (L), il lavoro termodinamico di adesione,  $W_{SL}$ , è dato dall'equazione Durre:

$$W_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - \gamma_{SL} \quad \text{eq.1}$$

Dove  $\gamma_S$  e  $\gamma_L$  sono le energie superficiali del solido e del liquido separate nel vuoto e  $\gamma_{SL}$  è l'energia superficiale dell'interazione. Il lavoro di adesione caratterizza la variazione energetica che si registra quando solido e liquido sono messi a contatto.

La bagnabilità di un liquido su una superficie solida è quantificabile attraverso il Coefficiente di Spreading  $S$  (o di spandimento) definito come:

$$S_{SL} = \gamma_{SG} - \gamma_{SL} - \gamma_{LG} \quad \text{eq.2}$$

Se  $S > 0$  (forze di adesione > forze di coesione), la goccia si spande e il liquido bagna. Se, invece,  $S \leq 0$ , (forze di adesione < forze di coesione), la goccia tende alla sua posizione di equilibrio e il liquido non bagna il solido. Ne risulta pertanto che la bagnabilità è favorita dalle alte energie libere superficiali del solido e dalle basse energie libere del liquido.

In altri termini, un liquido si spande su un solido se la sua tensione superficiale è minore della tensione superficiale del solido.

La misura di bagnabilità attraverso le energie superficiali (eq.2) non è di facile esecuzione, risulta opportuno definire una grandezza fisica diversa che consenta di avere informazioni anche indirette sulla bagnabilità di un liquido su solido.

A tale scopo, il sistema Solido (S), Liquido (L) e Gas (G, l'atmosfera) può essere considerato come un sistema a tre fasi (un approccio che ricorda i diagrammi di stato) che s'incontrano lungo una linea definita di contatto (come schematizzato in fig.1). Definito  $\vec{\gamma}_{ij}$  il vettore tensione superficiale tra la fase i e la fase j che agisce ortogonalmente all'elemento di superficie  $\widehat{dS}$ , l'equazione di bilancio delle forze all'equilibrio è:

$$\vec{\gamma}_{LS} + \vec{\gamma}_{SG} + \vec{\gamma}_{LG} = 0 \quad \text{eq. 3}$$

Si definisce linea di contatto la linea chiusa di intersezione tra le tre interfacce solido-liquido, solido-vapore e liquido-vapore, ovvero il bordo dell'area di superficie bagnata dalla goccia di liquido. L'osservabile fisica che quantifica il wetting di una superficie è l'angolo di contatto ( $\theta$ ).

L'angolo di contatto tra una goccia di liquido e la superficie bagnata è definito come l'angolo interno tra la superficie e il piano tangente alla goccia nel punto di contatto (Figura 53).

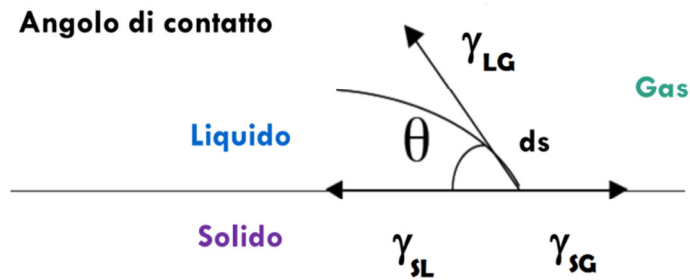


Figura 53: Schema di definizione dell'angolo di contatto.

Si dimostra che nella condizione ideale di superficie piana, liscia ed omogenea, l'angolo di contatto non dipende dal volume. Nel dettaglio, per diametri inferiori alla lunghezza capillare la componente gravitazionale è trascurabile, per diametri superiori, invece, si dimostra che è la forma della goccia a dipendere dal volume non l'angolo di contatto.

La proiezione dell'equazione di equilibrio lungo la superficie del solido fornisce l'equazione di Young, che consente di definire l'angolo di contatto  $\theta$ :

$$\cos\theta = \frac{\gamma_{SG} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LG}} \quad \text{eq.4}$$

Si definisce angolo di contatto statico, l'angolo di contatto all'equilibrio su una superficie orizzontale piana e liscia. Il valore di  $\theta$  permette di classificare le superfici: in Tabella 12 è riportata una sintesi.

Tabella 12. Classificazione delle superfici in termini al variare dell'angolo di contatto

Angolo di contatto	Definizione di superficie
$\theta \leq 90^\circ$	Idrofilica
$90 < \theta \leq 150^\circ$	Idrofobica
$\theta > 150^\circ$	Super idrofobica

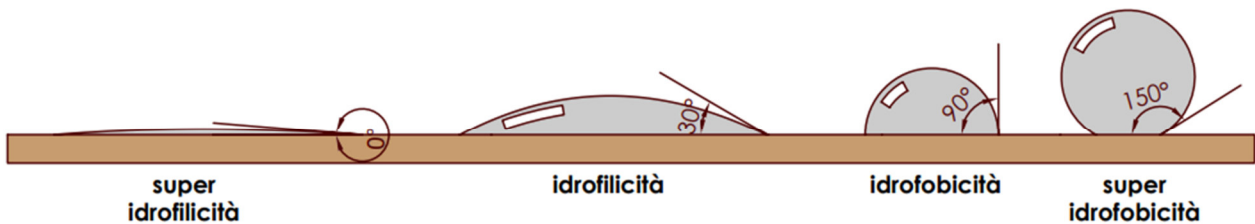


Figura 54: Schema di definizione dell'angolo di contatto.

In un'ipotesi maggiormente realistica di una goccia depositata su una superficie orizzontale piana (in senso macroscopico) e ruvida su cui possono essere presenti difformità e difetti sia chimici che fisici, esistono diversi modelli che comportano correzioni alla definizione dell'angolo di contatto.

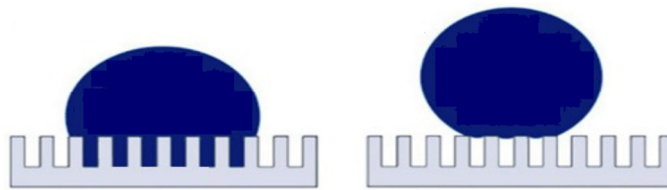
Il modello di Wenzel ipotizza che la rugosità sia tale da consentire al liquido di bagnare interamente la superficie. La relazione di equilibrio che ne risulta è nota come Legge di Wenzel, che definisce un angolo di contatto apparente:

$$\cos\theta_w = r * \cos\theta \quad \text{eq.5}$$

dove  $r$  è il rapporto tra l'area totale realmente bagnata e la proiezione della goccia sul piano geometrico della superficie ed è sempre  $>1$ . Pertanto ne risulta che se  $\theta \leq 90^\circ$ , la rugosità comporta la diminuzione dell'angolo di contatto (superfici più idrofile). Se  $\theta > 90^\circ$ , la rugosità comporta un aumento dell'angolo di contatto e, quindi, superfici più idrofobe.

Il modello di Cassie prevede che la goccia si adagi sui picchi delle asperità superficiali. Il modello di Cassie schematizza la rugosità come una superficie eterogenea costituita dal solido e dalla componente gassosa rimasta intrappolata. Si determinano due interfacce: una solido-liquido (SL) e l'altra liquido-gas (LG). L'angolo di contatto statico definito dall'equazione di Cassie è dato dall'eq.6:

$$\cos\theta_c = f_{SL}\cos\theta_{SL0} + f_{LG}\cos\theta_{LG0} \quad \text{eq.6}$$



**Figura 55: Schematizzazione dei modelli di Wenzel e Cassie per gocce su superfici rugose. a) Modello di Wenzel: la goccia bagna penetra completamente**

Il regime di Cassie è caratterizzato da un grande angolo di contatto, un piccolo angolo di isteresi e di conseguenza la superficie sarà caratterizzata da una bassa adesione all'acqua. L'angolo di contatto, oltre che dalle proprietà chimico-fisiche della superficie, dipende da come viene depositata la goccia sulla superficie. Se da un lato le ipotesi del modello di Wenzel sono difficili da soddisfare, il modello di Cassie non riesce a fornire, oltre a grandi angoli di contatto, anche elevate isteresi come si verifica nelle superfici naturali (come quella del petalo di rosa) o in superfici artificiali opportunamente costruite. A differenza del modello originale, si suppone che le grandi scanalature vengano raggiunte dal liquido, mentre quelle più piccole presentino uno strato di vapore che le mantiene asciutte. Quest'ultima condizione facilita un grande angolo di avanzamento, mentre le zone bagnate concorrono ad un piccolo angolo di ritiro. Nel complesso quindi si ottiene una grande isteresi dell'angolo di contatto.

Nell'ipotesi di superficie inclinata, nell'istante  $t$  in cui la goccia si posa sul solido, le tensioni superficiali non sono in equilibrio e in condizioni di superficie liscia ed omogenea, la goccia scivolerebbe come un corpo rigido. Nel caso di superficie reale si possono osservare una molteplicità di valori dell'angolo di contatto che corrispondono ai minimi relativi della funzione sommatrice delle tensioni superficiali.

E'prassi definire un angolo di contatto dinamico (Dynamic contact angle, DCA) o apparente, l'angolo di contatto raggiunto a partire dalla situazione di equilibrio nell'istante immediatamente precedente all'evoluzione della linea di contatto. Tale evoluzione della linea di contatto può avvenire o per scivolamento (sliding) della goccia su una superficie inclinata, oppure per un progressivo aumento o diminuzione del volume della goccia su superficie orizzontale. In entrambi i casi si definisce angolo (dinamico) di avanzamento l'angolo di contatto nell'istante immediatamente precedente ad un aumento dell'area bagnata dalla goccia, e angolo (dinamico) di recessione l'angolo di contatto nell'istante immediatamente precedente ad una diminuzione dell'area bagnata dalla goccia.

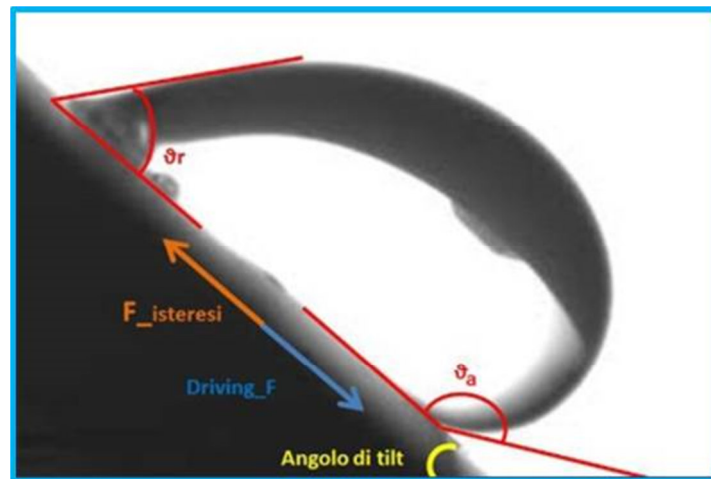


Figura 56: . L'isteresi dell'angolo di contatto è un parametro di tipo dinamico: fornisce informazioni sulla mobilità della goccia sulla superficie in esame.

La differenza tra l'angolo di contatto di avanzamento e quello di recessione è detta isteresi dell'angolo di contatto  $\Delta\theta = \theta_a - \theta_r$ . Per superfici ideali  $\Delta\theta = 0$ , per quelle ideali  $\Delta\theta > 0$ . Se  $\Delta\theta$  assume valori bassi ( $\theta_a \gg \theta_r$  e  $\Delta\theta \sim \theta_a$ ), la goccia rimane facilmente incollata alla superficie (effetto petalo di rosa, associato generalmente al modello di Wenzel). Se  $\Delta\theta$  assume valori bassi ( $\theta_a \sim \theta_r$  e  $\Delta\theta \sim \theta_a$ ) vuol dire che la goccia scivola facilmente lungo la superficie (effetto foglia di loto, associato al modello di Cassie).

Sulla base di quanto esposto, esistono due tipi di superfici con proprietà di bagnabilità speciali:

Superidrofiliche: Angolo di contatto  $0.5^\circ < \theta < 5^\circ$ ;

Superidrofobiche: Angolo di contatto  $\theta > 150^\circ$  e basso angolo di isteresi  $\Delta\theta$ .

### Metodologie di Misura della tensione superficiale

In commercio esistono differenti apparecchiature che consentono di misurare indirettamente l'energia di superficie di un solido per definirne la bagnabilità. Essi si basano sui differenti modelli fisici che consentono di misurare indirettamente l'energia libera.

Generalmente le procedure sperimentali prevedono la misura diretta dell'angolo di contatto statico e poi attraverso modelli matematici opportuni la valutazione della tensione superficiale.

I vari meccanismi con i quali avviene la bagnatura di una superficie solida da parte di un liquido sono alla base delle varie metodologie sperimentali utilizzabili per la caratterizzazione della bagnabilità e dell'angolo di contatto. Tali meccanismi sono:

- spandimento (spreading). Il fenomeno di spandimento, detto anche spreading, consiste nel depositare una goccia di liquido su una superficie solida. Si considera la superficie solida perfettamente orizzontale, planare, chimicamente omogenea ed in equilibrio con la fase vapore. All'equilibrio, la linea trifase individua l'angolo di contatto nel punto di incontro tra le interfacce solido-liquido e solido-vapore.

- risalita capillare (capillary rise). Quando un tubo capillare viene immerso in un liquido si ha la risalita di quest'ultimo attraverso il capillare a causa delle forze di adesione tra il liquido e le pareti. Anche in questo caso si ha una linea trifase in corrispondenza della quale si ha la formazione di un angolo di contatto. Se tale angolo di contatto è minore di  $90^\circ$  allora la superficie del liquido assume forma concava con la formazione del cosiddetto menisco

- condensazione (condensational). Questo approccio della bagnatura considera la formazione di gocce, o di un film liquido, su una superficie solida. La velocità di questo fenomeno di adsorbimento del liquido sul solido è legato alla bagnabilità del solido stesso, ossia più il fenomeno è rapido più il solido è bagnabile.

- immersione (immersional). Tale fenomeno consiste nell'immersione completa di un solido in un liquido. In tal modo viene sostituita l'interfaccia solido-vapore con un'interfaccia solido-liquido. A tale sostituzione è

associata una variazione di energia libera di Gibbs di immersione che può essere misurata attraverso tecniche micro-calorimetriche.

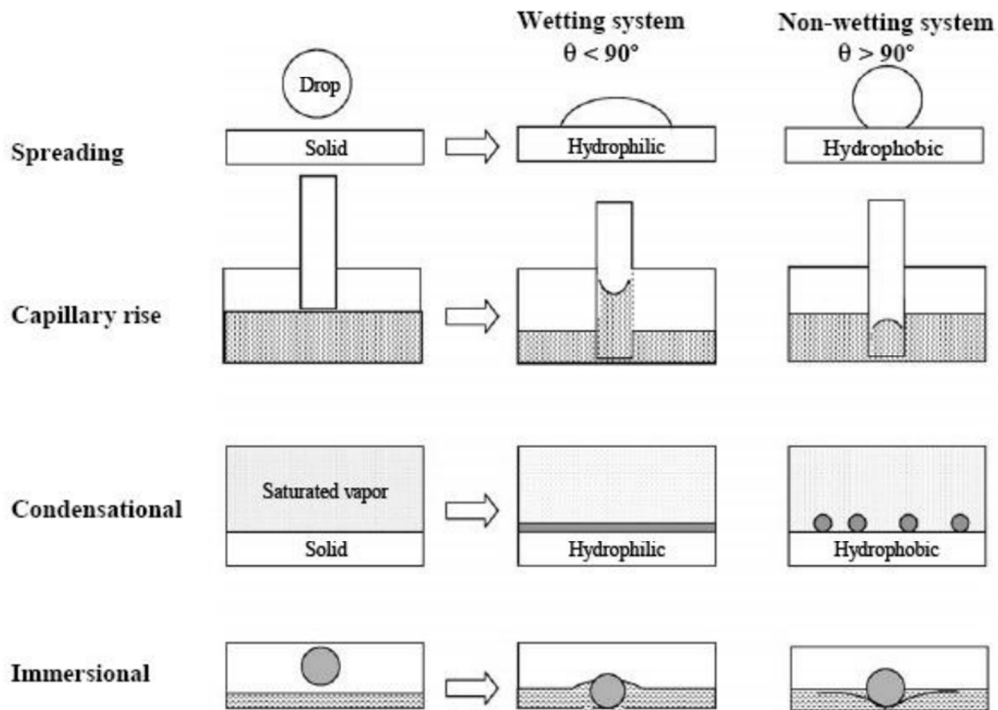


Figura 57: Schema dei processi di bagnatura.

Qualora la superficie non soddisfi l'ipotesi di omogeneità i metodi microscopici sono poco validi. E'prassi utilizzare metodi indiretti tipicamente classificabili in metodi a singola particella e metodi a letto (bulk) di particelle. In questa sezione descriveremo brevemente i metodi a singola particella perché sono quelli su cui si basano le strumentazioni di misura più diffuse in commercio.

#### Metodi Basati su singole particelle

**Goccia sessile** La goccia singola fatta cadere sulla superficie viene fotografata al microscopio. Mediante opportuni software di elaborazione grafica si traccia la tangente e si misura l'angolo di contatto.

**E.S.E.M. (Environmental Scanning Electron Microscopy)** Il metodo E.S.E.M. è una microscopia a Scansione Elettronica, che ha però il vantaggio di poter scansionare qualsiasi materiale, sia esso conduttore o meno, senza dover ricorrere ad un vuoto troppo elevato. Il campione può essere osservato in ambiente con pressione, temperatura e umidità controllata; modificando la pressione e ottenendo la condensazione del vapore è possibile valutare l'angolo delle goccioline d'acqua formate sulla superficie del solido.

**A.F.M. (Atomic Force Microscopy)** È una tecnica di recente sviluppo, che permette di misurare l'angolo di contatto per particelle grandi fino a 5µm con grande precisione. Permette inoltre la misura di angolo di avanzamento e di recessione; purtroppo si può utilizzare solo con particelle sferiche e lisce.

**Particella Flottante** Questo metodo è stato utilizzato in prima battuta da Neumann e Good (noto anche come metodo di profondità di immersione di una particella). L'idea è che una particella possa essere in equilibrio su di una superficie (come quella tra liquido e vapore): la forza di tensione superficiale deve eguagliare, in questo caso, la forza gravitazionale. L'utilizzo di questa tecnica richiede una notevole precisione, soprattutto nella misura dell'angolo di immersione, cosa alquanto difficile per particelle molto fini.

## Misura dell'angolo di contatto

Nel corso dell'annualità è stata espletata la gara di acquisto per un misuratore di angolo di contatto statico e dinamico. Lo strumento acquistato è prodotto dalla Kruiss, modello DSA100, che consente misure di angolo di contatto ed energia libera dei solidi col metodo della goccia sessile.

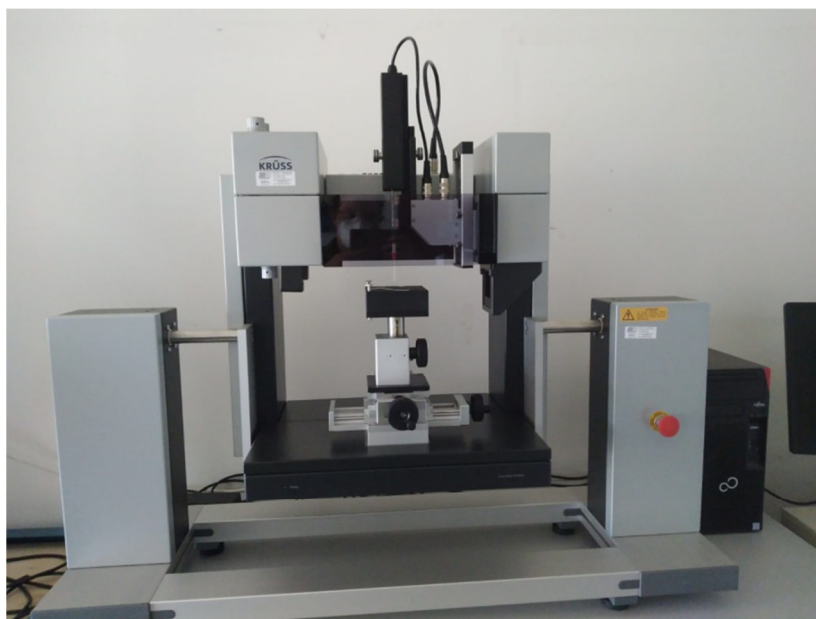


Figura 58: Misuratore angolo di contatto DSA 100 della KRUISS.

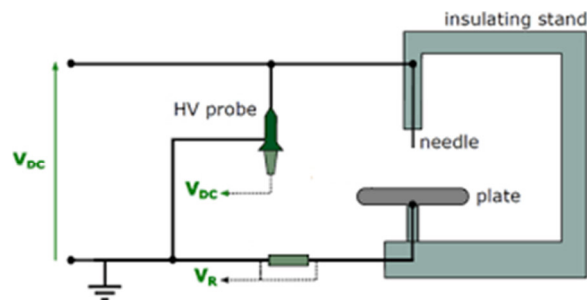
Un misuratore di angolo di contatto e di tensione superficiale, secondo la norma UNI EN 15802:2004 è composto, principalmente, da una sorgente luminosa, da un supporto per il campione, da una siringa per la deposizione di una goccia di liquido sulla superficie da caratterizzare, da un sistema di acquisizione dell'immagine. Le immagini ottenute sono elaborate con un software apposito, che consente di ricavare le grandezze d'interesse, ovvero angolo di contatto e tensione superficiale.

Lo strumento ha in dotazione i seguenti accessori:

1. Accessorio per misure di angolo di contatto dinamico per scivolamento, con un tavolo porta campione inclinabile rispetto al suolo ma concorde all'ottica del sistema.
2. Accessorio per misura di elettro-wetting, che consenta di applicare la differenza di potenziale opportuna (sia in DC che in AC) tra l'ago (needle) e il campione solido di cui si intende studiare la bagnabilità.

L'esplorazione dell'utilizzo di materiali, detti elettroceramiche, che consentono di modulare la bagnabilità della superficie attraverso un meccanismo di "attuazione" con cui l'energia di superficie cambia (perché cambia la configurazione delle cariche interfacciali solido-liquido) con l'applicazione di un campo elettrico (da qui è invalso l'uso del termine elettro-bagnabilità) era una delle attività ritenute promettenti nel corso della linea di attività LA.22.

Lo strumento acquistato consente la caratterizzazione della proprietà di elettro-wetting mediante un'opportuna configurazione ed equipaggiamento dello strumento con uno specifico modulo accessorio il cui schema di principio è rappresentato in fig. 59.



**Figura 59: Schema di principio di un accessorio per misure di elettro-wetting. Esempio di alimentazione in DC con limitatore ohmico.**

Purtroppo, le restrizioni imposte per contenere la pandemia in atto, hanno limitato fortemente l'accesso ai laboratori ma anche ritardato la consegna dello strumento, pertanto l'attività sperimentale riguardante l'elettro bagnabilità è in una fase embrionale.

Le misure di angolo di contatto (WCA) presentate in questo report sono state effettuate con il metodo della goccia sessile. Questa tecnica ottica per misurare l'angolo di contatto viene usata per determinare le caratteristiche di bagnabilità di una parte localizzata della superficie di un solido. Il software, integrato nello strumento, acquisisce l'immagine della fotocamera della goccia sul solido. Con un metodo interpolativo, deciso dall'utente, si misura l'angolo formato dalla base della goccia e dalla tangente al contorno della goccia stessa. Il metodo della goccia sessile è ideale per campioni curvi o dove un lato del campione ha caratteristiche diverse rispetto all'altro.

Lo strumento consente di misurare indirettamente l'energia libera di una data superficie solida come confronto tra due misure di angolo di contatto effettuate utilizzando due liquidi differenti (tipicamente acqua bidistillata e diodometano o glicerolo).

La procedura di misura è estremamente semplice, ma richiede un'ottimizzazione preliminare riguardante il rapporto "volume della goccia"/ durata di misura. La goccia deposta sul solido subisce una prima fase di espansione (una sorta di effetto splash) e una successiva fase di contrazione. Questo fenomeno ha una durata variabile (fino a qualche secondo) e dipende delle energie libere superficiali e compete con i tempi di evaporazione del liquido (legati ovviamente ai fattori ambientali esterni quali temperatura ed umidità). Un processo di ottimizzazione ha consentito di definire i volumi delle gocce che consentono delle misure affidabili di angolo di contatto statico, dinamico e di energia libera attraverso misure ripetute della cinetica di una goccia di acqua bidistillata su diverse superfici. I volumi ottimi dei liquidi utilizzati nelle misure dell'energia libera sono stati forniti dal produttore dello strumento.

### Metodi matematici

Tipicamente uno strumento di misura di angolo di contatto è corredato di software che consentono di implementare il metodo che meglio descrive la natura chimico-fisica delle forze di adesione tra la superficie di cui si intende investigare la bagnabilità e il liquido. In letteratura sono descritti molti metodi, di seguito approfondiremo quelli ritenuti interessanti per il proseguo di questa attività di ricerca.

In questa sezione discuteremo brevemente dei metodi di Zisman, Fowkes, Extended Fowkes, Owen-Wendt-Rabel-Kaelble (componente dispersa e polare), teoria Acido/base (Van Oss and Good), Schultz 1 e 2, Wu, Equazione di stato (Neuman), calcolo del Wetting Envelope.

L'equazione di Young (eq.3), consente una misura indiretta della tensione superficiale del solido e ha una formulazione semplice. La difficoltà nasce dal fatto che l'equazione ha quattro incognite: la tensione superficiale del liquido, l'angolo di contatto (misurato sperimentalmente), la tensione dell'interfaccia solido-liquido e la tensione del solido.

Il metodo Zisman propone di determinare la tensione superficiale solido-liquido introducendo il concetto di tensione superficiale critica. Usando una serie omologa di liquidi, tipicamente gli n-alcani si registra empiricamente una relazione lineare tra il  $\cos\theta$  e  $\gamma_{LG}$ :

$$\gamma_{SL0} = \sigma_c (\cos\theta + 1) \quad \text{eq.70}$$

Graficando le misure dell'angolo di contatto di molti liquidi sulla stessa superficie, si ottiene una curva con un andamento lineare. Estrapolando il valore per  $\cos\theta=1$  (condizione di completa bagnatura), si definisce la tensione superficiale critica. Questo valore coincide con la tensione superficiale del solido solo se il liquido bagnante (condizione che garantisce l'andamento lineare dell'eq .7) e il solido sono apolari.

In seguito al lavoro di Zisman si svilupparono due principali scuole di pensiero: la prima considerava la tensione superficiale tenendo conto di equazioni di stato e la seconda considerava l'energia superficiale come somma di diversi contributi.

Metodo delle equazioni di stato. Una delle equazioni di stato è quella proposta da Antonow. La legge di Antonow lega queste tre grandezze per un sistema solido-liquido in modo molto semplice:

$$\gamma_{SL0} = \alpha \gamma_{Lvuoto} + \gamma_{svuoto} \quad \text{eq.8}$$

Un'altra equazione di stato può essere ottenuta dalla legge di Berthelot che esprime il lavoro di adesione interfacciale ( $W_{SL}$ ) uguale alla media geometrica del lavoro di coesione del solido ( $W_{SS}$ ) e il lavoro di coesione del liquido ( $W_{LL}$ )  $W_{SL0} = \alpha \sqrt{W_{SS0} * W_{LL}}$ . Si evidenzia che l'equazione di Berthelot è parzialmente giustificata dalla teoria di London sulle interazioni intermolecolari, mentre invece l'equazione di Antonow che non è adeguatamente basata su un approccio scientifico non è molto usata. La validità delle due teorie per stimare la tensione superficiale del solido è stata valutata usando gli angoli di contatto sperimentali di un gran numero di liquidi sullo stesso materiale solido.

Il contributo decisivo per il calcolo delle tensioni superficiali dei solidi fu apportato da Fowkes che ipotizzava che le tensioni superficiali fossero da attribuirsi ad interazioni di dispersione (contributo di London) associabili esclusivamente alle forze di Wan der Waals legate alla fluttuazione istantanea della carica elettrica delle molecole.

Owens, Wendt, Rabel e Kaelble introdussero anche una componente polare che contribuiva al valore della tensione superficiale e che conteneva le interazioni dipolo-dipolo (come le forze di Keesom, ponti a idrogeno), le interazioni dipolo-dipolo indotto (Forze di Debye e le interazioni tra gruppi polari forti).

L'idea di partizionare l'energia libera di superficie in componenti individuali si basa sul concetto che la quantità  $\gamma_{SL0}$  è determinata da differenti interazioni interfacciali che dipendono dalle proprietà del liquido e dal solido che si intende investigare. Egli infatti postulò che l'energia superficiale totale può essere espressa come somma di differenti componenti di energia superficiale, ognuna delle quali si riferisce ad una specifica tipologia di forza intermolecolare: l'energia superficiale dispersa, energia polare, legami ad idrogeno, energia di induzione, e acido/base (ipotesi di Berthelot). Secondo Fowkes la componente di dispersione dipende dalle interazioni di London derivanti dalle fluttuazioni del dipolo elettronico. Queste interazioni avvengono comunemente nella materia, in particolare si generano dall'attrazione tra atomi e molecole adiacenti. Le forze di London dipendono dal tipo di attrazione mutua degli elementi della materia e non dipendono da altri tipi di interazioni. Le rimanenti interazioni di Van der Waals (i.e. Keesom, Debye) sono considerate da Fowkes come contributo dovuto alla componente dell'energia superficiale legata alle forze di induzione. Fowkes analizzò materiali nei quali le interazioni di dispersione (componente dispersa dell'energia superficiale) erano le uniche forze interagenti tra i materiali e i liquidi usati. In questo caso l'energia superficiale del materiale è uguale alla sola componente dispersa. Considerando questo sistema, Fowkes determinò l'energia superficiale corrispondente all'interfaccia solido-liquido secondo la seguente media geometrica:

$$\gamma_{SL0} = \gamma_S + \gamma_{L0} + 2 \sqrt{\gamma_S^D \gamma_L^{D0}} \quad \text{eq.9}$$

Il metodo di Fowkes implementato da Kruss determina la frazione dispersiva e quella polare con step successivi.

Sostituendo il valore di  $\gamma_{SL0}$  nell'equazione di Young, si ottiene l'equazione dell'angolo di contatto (eq.8)

$$\cos\theta = 2 \sqrt{\gamma_S^{D0}} \frac{1}{\sqrt{\gamma_L^{D0}}} \quad 10 \text{ eq. 10}$$

Riportando su grafico le misure di  $\cos\theta$  in funzione di  $1/\sqrt{\gamma_L^{D0}}$ , mediante una regressione lineare si può

stimare  $\sqrt{\gamma_S^{D0}}$ .

In un secondo step, all'eq.7 si aggiunge il termine polare e diventa:

$$\gamma_{SL0} = \gamma_S + \gamma_{Lo} \quad 2 \left( \sqrt{\gamma_S^D \gamma_L^D} + \sqrt{\gamma_S^P \gamma_L^P} \right) \quad 11 \text{ eq. 11}$$

La procedura di interpolazione è ripetuta, utilizzando  $\sqrt{\gamma_S^{D0}}$  come termine già noto. La procedura ha un terzo step, analogo ai precedenti, introducendo il contributo dei legami ad idrogeno al calcolo dell'energia di legame.

Il metodo di Owens-Wendt- Rabel - Kaelble si fonda sulle stesse ipotesi del metodo di Fowkes, ma il calcolo viene eseguito in un unico passaggio.

Esplicitando tutti i contributi (sia dispersivi che polari) nell'eq. di Young, Rabel propose una forma che consentisse di effettuare un'unica regressione matematica

$$\frac{(1+\cos\theta)\gamma_{Lo}}{\sqrt{\gamma_L^{D0}}} = 0 \sqrt{\gamma_S^P} \sqrt{\frac{\gamma_L^{P0}}{\gamma_L^D}} + \sqrt{\gamma_S^{D0}} \quad \text{eq.12}$$

$$y = mx + o \quad no$$

Il coefficiente angolare della retta è funzione della componente polare dell'energia superficiale, mentre l'ordinata dell'intercetta è funzione della componente dispersa. Poiché nell'equazione sono presenti due incognite ( $\gamma_{D0}$  e  $\gamma_P$ ) riguardanti il solido, è necessario misurare gli angoli di contatto di almeno due liquidi differenti sulla stessa superficie e quindi mettere a sistema le due equazioni ottenute. Nella misurazione dell'energia superficiale libera, si possono utilizzare diverse combinazioni di liquidi, assicurandosi però che ve ne sia uno polare e uno disperso.

Questo approccio risulta particolarmente valido per lo studio di solidi fluorurati che hanno una bassa energia superficiale.

Il metodo di Wu si contrappone sia a quelli di Fowkes e di Owens-Wendt-Rabel- Kaelble, in quanto considera la componente dispersiva e polare della tensione superficiale come una media armonica (e non geometrica).

$$\gamma_{SL0} = \gamma_S + \gamma_{Lo} \quad 4 \left[ \frac{\gamma_S^D \gamma_L^D}{\gamma_S^D + \gamma_L^D} + \frac{\gamma_S^P \gamma_L^P}{\gamma_S^P + \gamma_L^P} \right] \quad 13 \text{ eq. 13}$$

Elaborando l'equazione di Young con la definizione di  $\gamma_{LS0}$  fornita dall'eq. 11, si ottiene una curva di secondo grado. L'interpolazione ovviamente fornirà due possibili set di soluzioni che andranno analizzate per determinare la soluzione fisicamente accettabile. Questo approccio metodologico è valido con superficie ad elevata energia superficiale quali vetro, ossidi e grafite.

Tuttavia, nonostante ci sia una piccola differenza tra i valori di energia interfacciale calcolati con l'equazione di Wu e quella di Owens-Wendt, l'approccio di Wu non viene comunemente impiegato negli studi di bagnabilità ed energia superficiale.

Per superfici ad alta energia si utilizza anche il metodo di Schultz che è implementato generalmente in due versioni.

Alla base del metodo c'è l'assunto che i solidi con alta energia superficiale sono generalmente completamente bagnati pertanto non è possibile misurare l'energia superficiale con un sistema convenzionale di misura di angolo di contatto.

Il modello di Van Oss-Chaudhry-Good è quello che consente di determinare, attraverso la misura dell'angolo di contatto, la componente acida e basica dell'energia superficiale. Questo modello si basa sulla ben nota teoria acido/base di Lewis. Secondo la teoria di Lewis un acido è una sostanza capace di accettare un doppietto elettronico da un'altra specie chimica, mentre una base è una sostanza capace di donare un doppietto elettronico ad un'altra specie chimica.

Il legame che si instaura quando reagiscono una base ed un acido di Lewis è detto legame covalente dativo. Le interazioni acido/base sono interazioni a corto raggio, circa 3 Angstrom, mentre l'altra componente (chiamata di Lifshitz-Van der Waals (LW)) tiene conto di tutte le interazioni a lungo raggio (i.e. London, Debye, Keesom).

Questo modello richiede che la tensione superficiale del liquido debba essere più grande della tensione superficiale critica del solido.

Il metodo di Schultz è il metodo per il calcolo solo per solidi ad alta energia di superficie. I solidi con elevata energia di Gibbs sono completamente bagnabili quindi non si può usare una la tipica procedura di misura dell'angolo di contatto che prevede l'aria come ambiente fluido di misura. Per studiare questi sistemi la misura è effettuata sostituendo l'aria con un liquido opportuno che può essere più pesante del liquido bagnante nel metodo Schultz 1 (goccia fatta di acqua e mezzo circostante olio) o viceversa più leggero nel metodo Schultz 2 (goccia di olio immersa in acqua).

## 8 Appendice B: Metodo SOL-GEL

Il SOL-GEL è uno dei metodi più economici per realizzare rivestimenti sottili di oggetti vicini alla forma finita. Esso consiste nella gelificazione di una dispersione liquida di opportuna composizione attraverso una reazione di idrolisi seguita da condensazione.

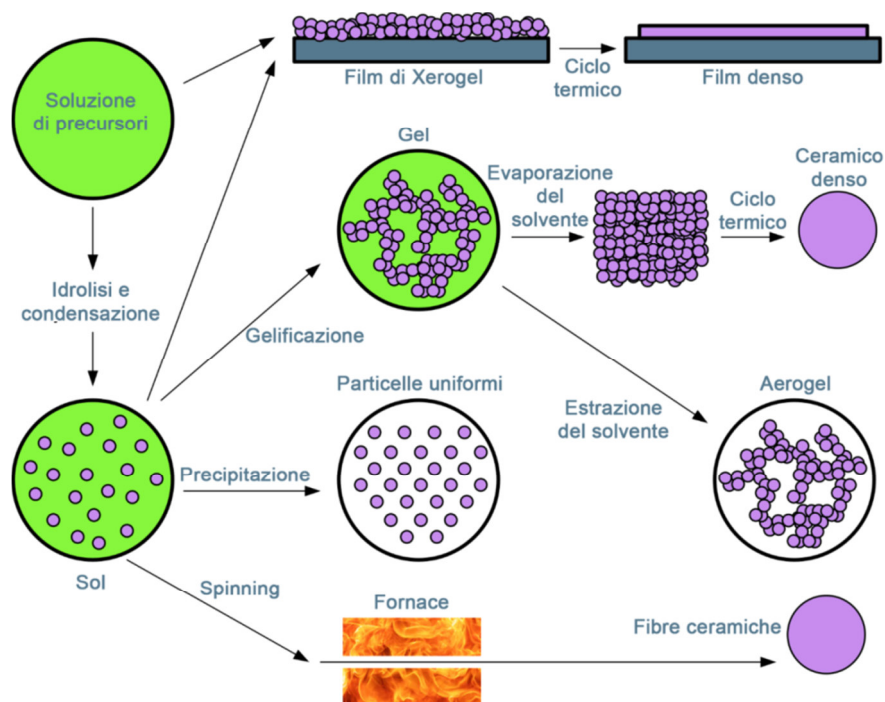
In chimica-fisica, il SOL è un sistema colloidale<sup>1</sup> in cui la fase dispersa è solida mentre quella disperdente è, generalmente, liquida. I SOL sono definiti mono- o poli-dispersi a seconda che le dimensioni delle particelle solide siano omogenee o eterogenee. A seconda della natura chimica della fase disperdente, inoltre, si hanno idrosol, organosol, ecc. Il gel è un sistema colloidale, di apparenza simile a un solido elastico, costituito da due fasi: una liquida, in quantità di gran lunga prevalente e una solida, presente in concentrazione generalmente non eccedente l'1-2%. Quando un SOL reagisce per idrolisi e condensazione, si forma un gel bifasico o multifasico, che consiste in un reticolo solido tridimensionale poroso, circondato da una fase liquida continua (wet gel) e generato dal successivo cross-linking di tipo covalente tra le particelle.

Per attuare il processo SOL-GEL occorre definire tre passaggi:

- composizione (in termini di scelta dei reagenti);
- reazione (prevedere, studiare e controllare la gelazione);
- evoluzione (aging, drying, stabilizzazione, densificazione).

Il SOL è un sistema dinamico, in continua trasformazione e, a seconda delle esigenze, può risultare necessario rallentare o accelerare l'evoluzione. Il controllo della crescita in soluzione insieme ai post-trattamenti termici, determinano le proprietà del prodotto finale, come il grado di porosità o le proprietà meccaniche.

A titolo esemplificativo in Figura 60, è riportato lo schema del processo di formazione del gel.

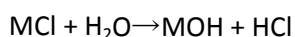


**Figura 60:** . Sequenza del processo di formazione di un gel di silice con rappresentazione schematica della microstruttura del materiale alla fine di ogni tappa fondamentale.

<sup>1</sup> collòide in chimica è un sistema costituito dalla dispersione di una sostanza colloidale solida (S), liquida (L) o gassosa (G) (fase dispersa) in un'altra (fase disperdente), anch'essa allo stato solido, liquido o gassoso ).

A differenza di un precipitato e di un flocculato, che risultano dall'insieme di singoli aggregati, un gel è costituito da strutture tridimensionali coerenti, originate da un aumento delle dimensioni del componente solido disperso, che invece di precipitare si legano insieme formando un reticolo tridimensionale continuo all'interno del quale rimane imprigionato il liquido. Il passaggio del sistema da sol a gel (gelificazione) può essere più o meno rapido in funzione delle condizioni adottate; da queste dipendono anche la struttura e le caratteristiche del gel che si forma. La trasformazione SOL-GEL viene utilizzata sempre di più in diversi campi, per esempio per preparare ossidi metallici a granuli molto fini impiegati nel settore dei prodotti ceramici e dei pigmenti o in campo nucleare, per ottenere film di ossidi e di metalli estremamente sottili e uniformi su substrati diversi (vetro, ecc.); analoghi risultati non sono ottenibili con la stessa facilità attraverso altre tecnologie.

I prodotti ceramici e i materiali nucleari si ottengono spesso per sinterizzazione a elevata temperatura di ossidi metallici che debbono essere possibilmente preparati in granulometrie fini e omogenee; questa operazione, che può essere effettuata per macinazione spinta, presenta diverse difficoltà dovute alla durezza dei materiali di partenza, allo sviluppo di polveri irritanti e dannose, all'impossibilità di evitare impurezze derivanti dai materiali dei mulini e dei corpi macinanti. Sono questi gli inconvenienti superati dall'impiego del sistema SOL-GEL, che si svolge a temperatura ambiente, in fase liquida e senza apprezzabile consumo d'energia meccanica, e fornisce direttamente granuli di forma sferica, regolare, omogenea, di diametro di pochi micron. Per la preparazione degli ossidi si parte da composti inorganici od organici, solubili, dei rispettivi metalli: cloruri, nitrati, alcossidi (questi ultimi di formula generale  $M(OR)_n$ , dove M = metallo e R = radicale dell'alcool usato: metilico, etilico, propilico). I composti per idrolisi liberano l'acido o l'alcool usati per preparare i composti di partenza e danno idrossidi che si disperdono in acqua fornendo un sol:



Gli idrossidi a loro volta perdendo molecole di acqua danno strutture con catene lineari del tipo  $-M-O-M-$  e queste poi possono collegarsi trasversalmente con altre (se il metallo di partenza contiene più ioni alogeno o gruppi alcossidi e per idrolisi dà idrossidi con più  $-OH$ ).

La gelificazione del sol e la formazione dei granuli sferici si ottengono riducendo il SOL sotto forma di goccioline, agitando meccanicamente la dispersione e facendo aumentare la concentrazione dell'idrossido fino a renderlo insolubile in acqua, così che le goccioline di SOL si trasformano in granuli di gel.

Ciò si può realizzare agitando con velocità costante la dispersione e sottraendo parte dell'acqua (a tal fine oltre che all'evaporazione si può ricorrere all'aggiunta di un solvente miscibile con l'acqua) in modo che l'acqua rimanente sia insufficiente a disperdere l'idrossido presente nelle goccioline di SOL, che così gelificano. Il gel così formato può essere facilmente separato dal liquido presente, venendo poi essiccato e calcinato, dando l'ossido desiderato.

Il sistema si presta a importanti variazioni: così si possono ottenere miscele intime di due o più ossidi, per esempio miscelando le soluzioni dei due o più alcossidi rispettivi; si possono preparare granuli formati da strati successivi, uniformi e di diversa natura, per ricoprire, per esempio, particelle di ossido con uno strato omogeneo di grafite (i granuli di ossido si portano a contatto di idrocarburi gassosi – metano, acetilene, ecc. – in modo da ricoprirli e assorbirli; nella successiva calcinazione i gas si decompongono lasciando un deposito carbonioso trasformabile in grafite). Con sistemi analoghi si possono rivestire i granuli di ossidi con un metallo o un diverso componente, cosa che può risultare utile nella preparazione di catalizzatori. Il nucleo centrale viene a essere il supporto e lo strato esterno la sostanza catalitica; la regolarità delle dimensioni e della forma dei granuli costituisce una caratteristica importante per formare nei reattori strati catalitici con estesa superficie attiva e con permeabilità ai gas reagenti pressoché uguale in tutti i punti della massa. Si possono anche ottenere strati vetrosi di un certo spessore partendo da soluzioni di silani del tipo  $Si(OC_2H_5)_4$ , dai quali, per idrolisi di uno o più gruppi alcossidi e successiva policondensazione, si ottengono strutture lineari o reticolate.

Un altro campo in cui la tecnologia SOL-GEL sta conoscendo larga applicazione è la produzione di pigmenti per l'industria delle vernici: si possono infatti ottenere pigmenti in forma di granuli sferici, di pochi micron o decine di micron, con variazioni molto limitate delle dimensioni, che assicurano alle vernici costanza di caratteristiche. In questo modo pigmenti di biossido di titanio si possono ottenere partendo da cloruro di titanio. I rivestimenti ottenibili per SOL-GEL trovano applicazione nel campo dell'ottica per la facilità con cui vengono depositati, la purezza, l'omogeneità su larga scala, la possibilità di adattare l'indice di rifrazione al materiale da realizzare ed il basso costo del processo. In particolare, possono essere adoperati per modulare la bagnabilità del vetro, proteggerlo contro la corrosione, l'abrasione, il graffio, lo sporco.

## 9 Riferimenti bibliografici

- 
- [1] A. Colmenar-Santos, D. Borge-Diez, C. Pérez Molina, M. Castro-Gil, "Water consumption in solar parabolic trough plants: review and analysis of the southern Spain case", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 34 (2014), 565-577.
  - [2] IEA (2020), *World Energy Outlook 2020*, IEA, Paris <https://www.iea.org/reports/world-energy-outlook-2020>
  - [3] A. Azouzoute, A. A. Merrouni, M. Garoum, E Ghali Bennouna, "Soiling loss of solar glass and mirror samples in the region with arid climate", *Energy Reports*, 6, (2020), 693-698.
  - [4] C.S. Suellen Costa, A. S. Diniz, L. Lawrence, Kazmerski, "Solar energy dust and soiling R&D progress: Literature review update for 2016", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 82, (2018), 2504-2536.
  - [5] A. Fernández-García, L. Álvarez-Rodrigo, L. Martínez-Arcos, R. Aguiar, J.M. Márquez-Payés, "Study of Different Cleaning Methods for Solar Reflectors Used in CSP Plants", *Energy Procedia*, 49 (2014), 80-89.
  - [6] A. Fernández-García, M.E. Cantos-Soto, J. León, R. López-Martín, "Optimization of some key aspects of CSP plants maintenance", *Solar PACES* (2010), 21-24 September, Perpignan.
  - [7] A. García - Segura, A. Fernández - García, M. J. Ariza, F. Sutter, L. Valenzuela, "Durability studies of solar reflectors: a review", *Energy Rev.*, 62 (2016), 453 - 467.
  - [8] K. Ilse, L. Micheli, B. W. Figgis et al, "Techno-Economic Assessment of Soiling Losses and Mitigation Strategies for Solar Power Generation", *Joule*, 3(10) (2019), 2303-2321.
  - [9] N. Baig, I. Kammakam and Wail Falathabe, "Nanomaterials: a review of synthesis methods, properties, recent progress, and challenges" *Mater. Adv.*, 2 (2021), 1821-1871.
  - [10] F.Sutter, S. Meyen, A. Fernández-García, P. Heller, "Spectral characterization of specular reflectance of solar mirrors", *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 145 (2016), 248-254.
  - [11] J. Gonçalves G. da Silva, D. Morgado, M. Nalin, Luis E. G. Armas, Chiara Valsecchi, Jacson W. Menezes, "Production of Transparent Soda-Lime Glass from Rice Husk Containing Iron and Manganese Impurities", *Ceramics* 3 (2020), 494-506.
  - [12] H. Ennaceri, D. Barrit, A. Khaldoun, A. Benyoussef and A. Ennaoui, "Deposition of transparent Aluminum Oxide (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) films on silvered CSP mirrors," 2014 International Renewable and Sustainable Energy Conference (IRSEC), 2014, pp. 114-119, doi: 10.1109/IRSEC.2014.7059915.
  - [13] P. Ragesh, V.A. Ganesh et al "A review on self-cleaning and multifunctional materials" *J. Mater. Chem. A*, 2 (2014) 14773–14797.

- 
- [14] A. Fujishima, K. Hashimoto, T. Watanabe, "TiO<sub>2</sub> Photocatalysis: Fundamentals and applications", BKC, Tokio 1999.
- [15] S. Rohani, N. Abdelnabi, T. Fluri, A. Heimsath, C. Wittwer, and J. García Pérez Ainsua, "Optimized mirror cleaning strategies in PTC plants reducing the water consumption and the levelized cost of cleaning", AIP Conference Proceedings 2126 (2019), 220004.
- [16] L. C. Klein, "Sol-gel technology for thin films, fibers, preforms, electronics and specialty shapes." Noyes Publications, 1988.
- [17] K.R. Ryan, I.C. Plumb, "Gas-phase reactions of CF<sub>3</sub> and CF<sub>2</sub> with hydrogen atoms: Their significance in plasma processing". Plasma Chem Plasma Process 4 (1984), 141–146.
- [18] L. Zheng, A.J. Waddon, R.J. Farris, E.B. Coughlin, "X-ray Characterizations of Polyethylene Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane Copolymers", Macromolecules, 35 (2002), 2375-79.
- [19] M. Jan et al "Preparation of controllable crystalline titania and study on the photocatalytic properties." J. Phys. Chem B, 109 (2005), 8673-8678.
- [20] J. Wang, J. Yang, Y. Zhao, G. Wang, "Photoelectrochemical Properties of Porous Si/TiO<sub>2</sub> Nanowire Heterojunction Structure", Journal of Nanomaterials 2020, (2020).
- [21] G. Zhang, A. Song, Y. Duan, S. Zheng, "Enhanced photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub>/zeolite composite for abatement of pollutants", Microporous and Mesoporous Materials, 255 (2018), 61-68
- [22] T. Luttrell, S. Halpegamage, J. Tao, "Why is anatase a better photocatalyst than rutile? - Model studies on epitaxial TiO<sub>2</sub> films". Sci Rep 4 (2014), 4043.
- [23] S. P. Sajjad, «Sol-Gel process and its application in nanotechnology», Journal of Polymer Engineering and Technology, pagg. 38–41, 25-giu-2005.
- [24] Handbook of Conducting Polymers, edited by T. A. Skotheim (Marcel Dekker, New York, 1986).
- [25] Shabnam.Virji, Richard.B.Kaner, Bruce.H.Weiller, "Hydrogen Sensors Based on Conductivity Changes in Polyaniline Nanofibers", The Journal of Physical Chemistry B 110-44 (2006), 22266-22270
- [26] W. Lövenich, "PEDOT-properties and applications", Polym. Sci. Ser. C 56 (2014), 135–143
- [27] Magatte.N. Gueye, Alexandre.Carella, Jérôm.Faure-Vincent et al, "Progress in understanding structure and transport properties of PEDOT-based materials: A critical review", Progress in Materials Science, Volume 108 (2020), 0079-6425.
- [28] Yiqiang.Zhao, David.A.Schiraldi, "Thermal and mechanical properties of polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS)/polycarbonate composites", Polymer, Volume 46, Issue 25 (2005), Pages 11640-11647
- [29] Patel. Mohanraj, Pittmann.CU, Journal of Polymer Science Part B Polymer Physics 44 (1) (2006), 234-248
- [30] Striolo A., McCabe C, Cummings PT, Journal of Physical Chemistry B 109 (30) (2005), 14300-14307
- [31] Zheng L., Waddon A. J, Farris R. J., Bryan Coughlin E. Macromolecules, 35(2002), 2375-2379.
- [32] Kazuo.Tanaka, Yoshiki.Chujo, "Advanced functional materials based on polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS)", J. Mater. Chem., 22 (2012), 1733-1746.
- [33] Francesco.Delogu, Giuliana.Gorrasi, Andrea.Sorrentino, "Fabrication of polymer nanocomposites via ball milling: Present status and future perspectives", Progress in Materials Science, Volume 86 (2017), Pages 75-126
- [34] Eliseo.Ruiz, Santiago.Alvarez, Pere.Aleman, "Electronic structure and properties of AlN", Phys. Rev. B 49 (1994), 7115

- 
- [35] Tangen, I.-L., Yu, Y., Grande, T., Høier, R. and Einarsrud, M.-A., "Phase Relations and Microstructural Development of Aluminum Nitride–Aluminum Nitride Polytypoid Composites in the Aluminum Nitride–Alumina–Yttria System", *Journal of the American Ceramic Society*, 87 (2004), 1734-1740.
- [36] R.X He, R. Liang, P. Peng, et al., "Effect of the size of silver nanoparticles on SERS signal enhancement", *J Nanopart Res* 19(2017), 267
- [37] Tang .Chunguang, Michelle. Spencerab, AmandaS. Barnarda, "Activity of ZnO polar surfaces: an insight from surface energies", *Phys. Chem. Chem. Phys.*16 (2014), 22139-22144.
- [38] Liu. Yanli, Li. Yufang, Zeng .Haibo, "ZnO-Based Transparent Conductive Thin Films: Doping, Performance, and Processing", *Journal of Nanomaterials*, vol. 2013 (2013), Article ID 196521, 9
- [39] Nuno. Neves, Raquel. Barros, Elsa. Antunes, João. Calado, et all, "Aluminum doped zinc oxide sputtering targets obtained from nanostructured powders: Processing and application", *Journal of the European Ceramic Society*, Volume 32, Issue 16 (2012) pp. 4381-4391.
- [40] Castaldo A, Gambale E, Vitiello G. "Zinc Silicate Thin Film Composites Obtained by a Sputtering Based Approach: Structural, Dielectric and Photovoltaic Properties." *Journal of Energy and Power Technology* 3(2021),15
- [41] Kim.N.Dalby, Penelope. L.King, "A new approach to determine and quantify structural units in silicate glasses using micro-reflectance Fourier-Transform infrared spectroscopy", *American Mineralogist* 2000;91 (11-12): 1783–1793.
- [42] Jutarat .Pomjaturad , Chairroj .Rattanakawin, Nimit. Sriprang, et all, "Effects of Additives in Froth Flotation of Silicate Zinc Ore; A Study by Zeta Potential Measurement and Infrared Spectroscopy "Chiang Mai J. Sci. 34 (2007),2
- [43] G. Scardera, T. Puzzer, G. Conibeer, et all, "Fourier transform infrared spectroscopy of annealed silicon-rich silicon nitride thin films", *Journal of Applied Physics* 104(2008), 104310;
- [44] Chin.Boon.Ong, Law.Yong. Ng, Abdul. Wahab. Mohammad, "A review of ZnO nanoparticles as solar photocatalysts: Synthesis, mechanisms and applications", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Volume 81 (2018), Part 1, pp. 536-551.
- [45] Joseph .W. Haus, "Fundamentals and Applications of Nanophotonics", Woodhead Publishing, (2016), pp. 149-184
- [46] G.Bonizzoni, E .Vassallo, "Plasma physics and technology; industrial applications, Vacuum", Volume 64, Issues 3–4 (2002),pp. 327-336, ISSN 0042-207X
- [47] Ezz.Eldin. Metwalli, Carlo.G.Pantano, "Reactive ion etching of glasses: Composition dependence", *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B Beam Interactions with Materials and Atoms* 207(1) (2003), pp.21-27