

FACOLTÀ DI CHIMICA INDUSTRIALE  
*Dipartimento di Chimica Industriale e dei Materiali*

DOTTORATO DI RICERCA

**Studio di rivestimenti antiriflesso  
da sol-gel dip-coating  
per impianti solari termodinamici**

*Dottoranda:*

Dott. ssa **Federica Bezzi**

*Coordinatore:*

Chiar.mo Prof. Luigi Angiolini

*Relatore:*

Dott.ssa Stefania Albonetti

*Correlatori:*

Ing. Sergio Sangiorgi (ENEA)

Prof. Angelo Vaccari

XIX Ciclo



*Ad Antonio*  
*mio amorevole compagno di vita*

*A Giovanni*  
*collega e amico che mi ha trasmesso*  
*la passione e l'entusiasmo per la ricerca*





## Sommario

Negli impianti utilizzati per la produzione di energia elettrica che sfruttano l'energia solare, quali la tecnologia solare a concentrazione (Solare Termodinamico) sviluppata da ENEA, per minimizzare le dispersioni di calore è necessaria una elevata selettività spettrale. Per ottimizzare l'efficienza dell'impianto è quindi necessario lo sviluppo di materiali innovativi, in grado di minimizzare la quantità di energia dispersa per riflessione.

In questo studio, per incrementare la trasmittanza solare dei componenti in vetro presenti nei tubi ricevitori dell'impianto, sono state utilizzate tipologie diverse di rivestimenti antiriflesso (multistrato e a singolo strato poroso). I rivestimenti sono stati ottenuti mediante via umida, con tecnica di sol-gel dip-coating. I sol coprenti sono stati preparati da alcossidi o sali metallici precursori degli ossidi che costituiscono il rivestimento.

Sono state approfondite sia la fase di sintesi dei sol coprenti, sia la fase di deposizione sul substrato, che ha richiesto la progettazione e realizzazione di una apparecchiatura prototipale, ossia di un dip-coater in grado di garantire un accurato controllo della velocità di emersione e dell'ambiente di deposizione (temperatura e umidità).

Il materiale multistrato applicato su vetro non ha migliorato la trasmittanza del substrato nell'intervallo di lunghezze d'onda dello spettro solare, pur presentando buone caratteristiche antiriflesso nell'intervallo dell'UV-Vis. Al contrario, l'ottimizzazione del rivestimento a base di silice porosa, ha portato all'ottenimento di indici di rifrazione molto bassi (1.15 to 1.18) e ad un incremento della trasmittanza solare dal 91.5% al 96.8%, efficienza superiore agli attuali rivestimenti disponibili in commercio.

**Parole chiave:** materiali ceramici, sintesi sol-gel, dip-coating, rivestimenti, proprietà antiriflesso



# **INDICE**

<b>Obiettivo della Ricerca .....</b>	<b>1</b>
<b>1 – Geopolitica energetica e produzione di energia elettrica .....</b>	<b>5</b>
1.1 Cenni di geopolitica energetica.....	5
1.1.1 Scenari energetici a medio e a lungo periodo .....	6
1.1.2 Il problema ambientale e storia delle conferenze internazionali..	11
1.2 Energia elettrica da fonti non rinnovabili.....	15
1.2.1 Gas naturale.....	17
1.2.2 Carbone .....	19
1.2.3 Combustibili di sintesi .....	20
1.2.4 Cattura e stoccaggio di anidride carbonica .....	22
1.2.5 Energia nucleare.....	25
1.3 Produzione di energia da fonti rinnovabili.....	26
1.3.1 Energia dal sole .....	27
1.3.2 Energia dall'acqua.....	35
1.3.3 Energia idroelettrica .....	42
1.3.4 Energia dalle biomasse.....	43
1.3.5 Energia geotermica.....	45
1.3.6 Energia eolica.....	48
<b>2 – Caratteristiche dell'impianto solare termodinamico ENEA .....</b>	<b>49</b>
2.1 Principio di funzionamento .....	50
2.2 Specchi parabolici .....	51
2.3 Tubo ricevitore .....	53
2.4 Fluido termovettore.....	54
2.5 Accumulo termico .....	56
<b>3 – Proprietà dei rivestimenti antiriflesso.....</b>	<b>57</b>
3.1 Richiami di fisica ottica .....	57
3.2 Interferenza e rivestimenti antiriflesso.....	60
3.3 Tipologie di rivestimenti antiriflesso .....	62
3.3.1 Rivestimenti a singolo strato.....	62
3.3.2 Rivestimenti multistrato.....	65
<b>4 – Rivestimenti da tecnica sol-gel.....</b>	<b>67</b>
4.1 Processo sol-gel.....	67
4.2 Tecniche di sol-gel coating .....	71
4.3 Preparazione del sol coprente.....	73
4.3.1 Alcossidi.....	74

4.3.2	Sali metallici .....	77
4.4	Sol-gel dip-coating .....	85
4.4.1	Formazione del rivestimento .....	91
4.4.2	Solventi puri e binari .....	93
4.4.4	Effetto della fase condensata nello stadio di essiccamento .....	97
4.4.5	Comportamento reologico .....	97
4.4.6	Formazione di fratture durante l'essiccamento .....	99
4.4.7	Controllo della microstruttura .....	100
4.5	Pretrattamento del substrato .....	102
<b>5 – Produzione del rivestimento antiriflesso .....</b>		<b>105</b>
5.1	Sceita dei rivestimenti antiriflesso .....	107
5.1.1	Materiali per il rivestimento multistrato .....	108
5.1.2	Materiali per il rivestimento a singolo strato .....	110
5.2	Sceita delle materie prime .....	111
5.3	Preparazione dei sol coprenti .....	113
5.3.1	Sol precursori del rivestimento multistrato .....	113
5.3.2	Sol precursore del rivestimento a singolo strato .....	115
	Composizione .....	115
	Tempo di invecchiamento .....	115
5.4	Pretrattamento del substrato .....	115
5.5	Sol-gel dip-coating e trattamento termico .....	116
5.5.1	Deposizione del rivestimento multistrato .....	117
5.5.2	Deposizione del rivestimento a singolo strato .....	118
5.6	Tecniche di caratterizzazione .....	120
<b>6 – Risultati e discussione .....</b>		<b>129</b>
6.1	Rivestimento multistrato .....	129
6.1.1	Soluzioni dei precursori .....	130
6.1.2	Sol coprenti per il rivestimento multistrato .....	135
6.1.3	Morfologia dei rivestimenti multistrato .....	135
6.1.4	Proprietà ottiche dei rivestimenti multistrato .....	141
6.2	Rivestimento poroso a singolo strato .....	148
6.2.1	Sol coprente per il rivestimento poroso a singolo strato .....	149
6.2.2	Morfologia dei rivestimenti porosi a singolo strato .....	159
6.2.3	Proprietà ottiche dei rivestimenti porosi a singolo strato .....	169
<b>7 – Conclusioni .....</b>		<b>175</b>
<b>Bibliografia .....</b>		<b>179</b>

## **OBIETTIVO DELLA RICERCA**

Le politiche per l'energia stanno assumendo un ruolo sempre più rilevante, non solo nei paesi maggiormente industrializzati, ma anche in quelli di più recente industrializzazione. L'attenzione dei governi sul problema energetico nasce dall'aumento dei prezzi del petrolio, ma anche dalla necessità di garantire gli approvvigionamenti in una situazione geopolitica sempre più turbolenta nei paesi con le principali riserve energetiche.

Attualmente la richiesta energetica a livello mondiale è soddisfatta dall'utilizzo delle fonti di energia convenzionali quali petrolio, gas, carbone e, in percentuale minore, dall'energia nucleare.

E' però noto che queste fonti non rinnovabili sono limitate e destinate ad esaurirsi in tempi più o meno lunghi, inoltre sono responsabili di gravi danni all'ambiente come l'inquinamento atmosferico, i cambiamenti climatici o le contaminazioni radioattive. Nel lungo termine quindi, i combustibili fossili non saranno verosimilmente in grado di assicurare la produzione di energia necessaria a livello mondiale e parte della domanda di energia dovrà essere soddisfatto con tecnologie innovative, basate sulle fonti di energia rinnovabili.

Ad eccezione dell'energia geotermica che deriva dal sottosuolo, e dell'energia gravitazionale dell'interazione Terra-Luna che provoca le maree, tutte le altre fonti rinnovabili sono alimentate, direttamente o indirettamente, dal sole.

L'energia solare non solo è abbondante, ma è anche inesauribile, gratuita, ben distribuita e non inquinante. Dal punto di vista della sua utilizzazione ha però due grandi difetti: bassa intensità ed intermittenza a livello locale. Per utilizzarla in modo proficuo bisogna trasformarla ed immagazzinarla in forme di energia più concentrate.

Attualmente la radiazione solare può essere direttamente utilizzata in due modi:

- sfruttando il calore, che può essere concentrato mediante la tecnologia termodinamica per riscaldare l'acqua e gli edifici (bassa temperatura) o per produrre energia elettrica (alta temperatura);
- sfruttando la luce, che può essere trasformata direttamente in elettricità grazie alla tecnologia fotovoltaica.

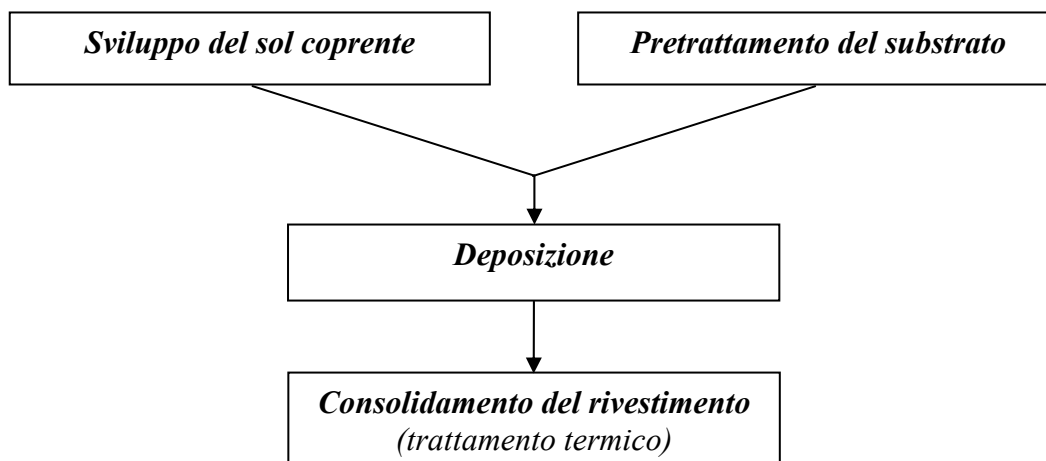
Il limitato impiego degli impianti che sfruttano energia solare è dovuto principalmente alla scarsa efficienza dei processi finora sviluppati. Al fine di incrementarne l'impiego è quindi necessario lo sviluppo di soluzioni tecnologiche innovative.

Questo lavoro di tesi si colloca nell'ambito del progetto "Solare termodinamico" gestito da ENEA. In questo progetto, la conversione dell'energia solare in calore ad alta temperatura, che è una forma di energia concentrata convertibile in energia meccanica (e quindi elettricità), viene effettuata mediante l'uso di collettori parabolici lineari che focalizzano la luce su un tubo, dove viene fatto circolare un liquido opportuno.

La parte funzionale dell'impianto è costituita dai tubi ricevitori, all'interno dei quali scorre il fluido termovettore. Per ottimizzare l'efficienza dell'impianto è necessario lo sviluppo di materiali innovativi in grado di minimizzare la quantità di energia dispersa per riflessione. Infatti, il tubo ricevitore attualmente impiegato, disperde circa l'8,5% della radiazione solare, principalmente a causa di fenomeni di riflettanza. Queste dispersioni potrebbero essere significativamente ridotte applicando un rivestimento antiriflesso sull'involucro in vetro, posto a protezione del tubo ricevitore.

**Scopo del presente lavoro di tesi è stato, quindi, lo studio e lo sviluppo di un rivestimento antiriflesso, capace di incrementare sensibilmente la trasmittanza di substrati vetrosi.**

Poiché le prestazioni di un rivestimento antiriflesso dipendono strettamente dalla microstruttura, dall'indice di rifrazione e dallo spessore, caratteristiche che vengono fortemente influenzate dal processo di produzione, tutti gli stadi del processo, indicati in figura, sono stati accuratamente studiati.



I rivestimenti antiriflesso per applicazioni di questo tipo devono mostrare elevate prestazioni nell'intervallo di lunghezze d'onda dello spettro solare (da 300 a 24000 nm). Questi film sono generalmente costituiti da ossidi inorganici, e vengono industrialmente depositati sul substrato mediante tecniche di applicazione per via fisica (sputtering, deposizioni da fase vapore, ecc...). Tali tecniche presentano però alcune limitazioni, quali:

- basse produttività e versatilità,
- alti costi,
- difficoltà nel rivestire superfici di grandi dimensioni e geometrie complesse,
- scarso controllo composizionale del rivestimento finito.

Tali limitazioni possono essere superate mediante l'impiego di tecniche di deposizione per via chimica; in particolare, il processo ad umido di sol-gel dip-coating permette di ottenere:

- rivestimenti con ottima omogeneità composizionale;
- deposizioni su substrati a geometria relativamente complessa e su superfici elevate;
- controllo della porosità del rivestimento (variando la composizione del sol coprente);
- controllo dello spessore del rivestimento, mediante l'ottimizzazione dei parametri di processo (velocità di emersione, deposizioni successive etc.);
- processo facilmente trasferibile a livello industriale e poco costoso.

Per la specifica applicazione, la tecnica di deposizione di dip-coating risulta particolarmente adatta; infatti con substrati a geometria tubolare, l'immersione completa del componente nel sol coprente permette la contemporanea deposizione del rivestimento su tutta la superficie, sia interna che esterna dei substrati.

I rivestimenti in grado di presentare proprietà antiriflesso per ampi intervalli di lunghezze d'onda sono essenzialmente di due tipi:

- rivestimenti multistrato, costituiti da strati a diverso indice di rifrazione; sono generalmente materiali ad elevata densità che presentano perciò elevate prestazioni tribo-meccaniche e rendono il componente finito più maneggevole durante lo stoccaggio, il trasporto e il montaggio;
- rivestimenti a singolo strato, possono mostrare proprietà antiriflesso per intervalli di lunghezze d'onda più ampi rispetto ai precedenti se vengono

applicati con una microstruttura porosa; essi presentano perciò una resistenza all'abrasione inferiore rispetto ai rivestimenti densi e una maggior tendenza alla sporcabilità.

Nel corso della tesi si è ritenuto opportuno preparare entrambe le tipologie di rivestimenti, scegliendo i materiali più adeguati. In funzione della temperatura di applicazione, si è previsto l'impiego di materiali ceramici, quali gli ossidi inorganici.

Il percorso seguito per l'ottimizzazione e lo sviluppo del rivestimento antiriflesso ha previsto le seguenti attività:

- individuazione dei rivestimenti più promettenti;
- scelta delle materie prime;
- pulizia e attivazione del substrato;
- preparazione del sol coprente a composizione controllata;
- caratterizzazione dei sol coprenti;
- deposizione mediante dip-coating in condizioni controllate;
- densificazione mediante opportuni trattamenti termici;
- caratterizzazione dei rivestimenti finiti.

In particolare sono state approfondite sia la fase di preparazione del sol coprente, che varia in funzione della tipologia di materiale che costituisce il rivestimento da produrre, sia la fase di deposizione, che ha richiesto la progettazione e la realizzazione di una apparecchiatura prototipale, ossia di un dip-coater in grado di garantire un accurato controllo della velocità di emersione e dell'ambiente di deposizione (temperatura e umidità).

Il lavoro di tesi è stato svolto presso l'ENEA Centro Ricerche Faenza (RA) in collaborazione con ENEA Centro Ricerche Casaccia (Roma), dove sono state compiute parte delle prove di caratterizzazione, e il dipartimento di Chimica Industriale e dei Materiali dell'Università di Bologna.



## CAPITOLO 1

# **GEOPOLITICA ENERGETICA E PRODUZIONE DI ENERGIA ELETTRICA**

### **1.1 Cenni di geopolitica energetica**

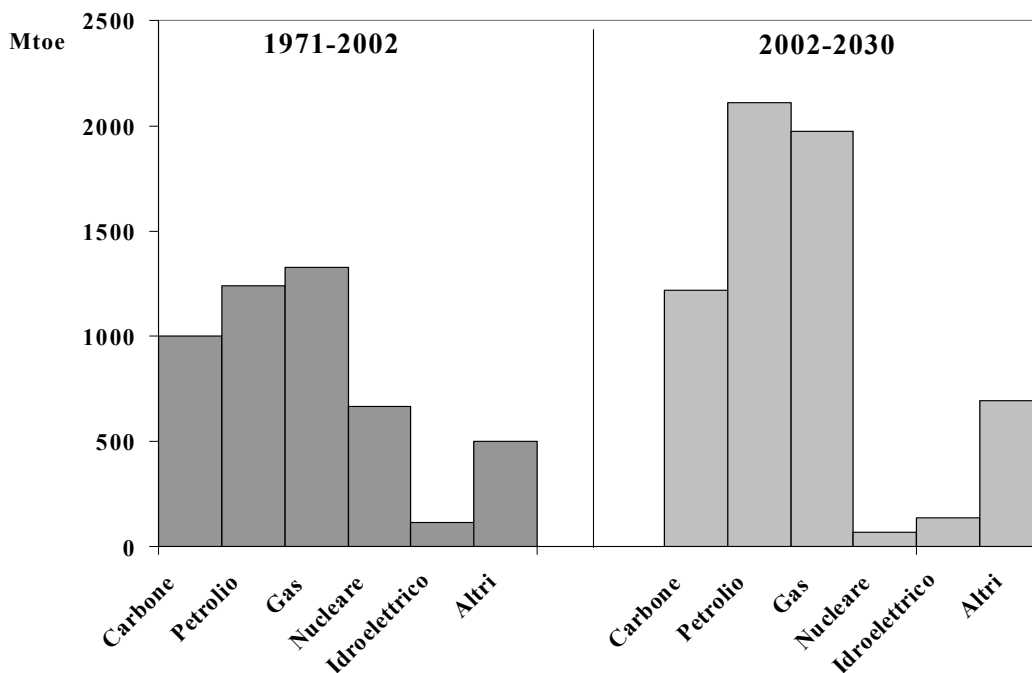
Le politiche per l'energia stanno assumendo un ruolo sempre più rilevante, non solo nei Paesi maggiormente industrializzati, ma anche in quelli di più recente industrializzazione che presentano le maggiori crescite del PIL come la Cina. Il consumo di energia primaria del mondo è aumentato del 2.7% nel 2005, una percentuale inferiore a quella dell'anno precedente pari al 4.4%, ma ancora superiore alla media degli ultimi dieci anni<sup>[1]</sup>.

Il fatto nuovo è che, dopo anni di stasi nelle scelte decisionali strategiche, si sta evidenziando in tutti i Paesi il ruolo sempre più centrale dell'energia, quale elemento strutturale per assicurare, in uno scenario di medio-lungo periodo, la crescita e la competitività della produzione industriale in un mercato sempre più globalizzato. L'attenzione dei governi sul problema energetico nasce dall'aumento dei prezzi del petrolio, ma anche dalla necessità di garantire gli approvvigionamenti in una situazione geopolitica sempre più turbolenta, nei paesi con le principali riserve energetiche.

In questo contesto si sta svolgendo una competizione, soprattutto da parte di quei Paesi come l'Italia, con una forte dipendenza energetica dall'estero, per conquistare posizioni vantaggiose non solo dal punto di vista economico, ma anche della diversificazione delle fonti energetiche e della loro provenienza. Un altro elemento chiave è il fattore ambientale poiché è ormai evidente che le conseguenze ambientali delle politiche energetiche nazionali si ripercuotono a livello globale<sup>[2]</sup>.

### 1.1.1 Scenari energetici a medio e a lungo periodo

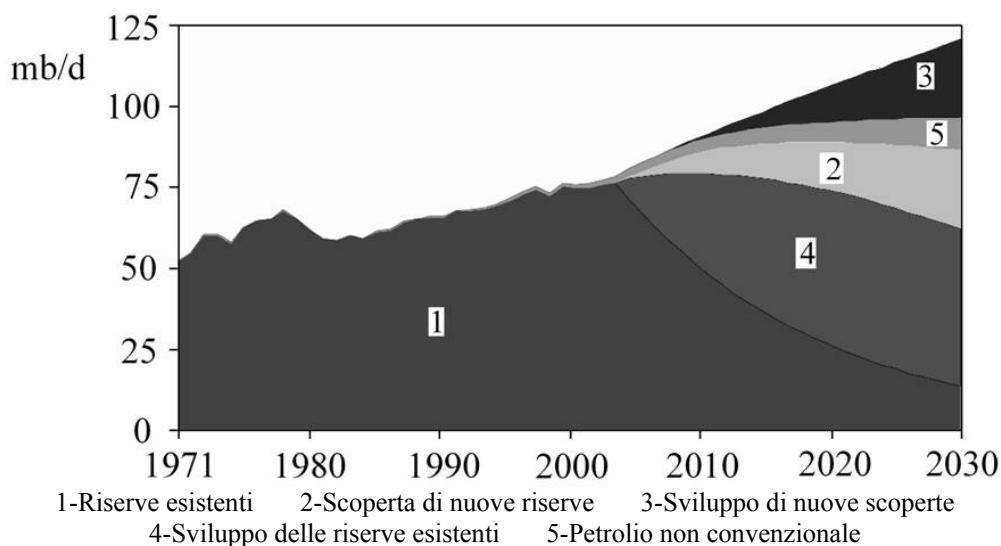
Il World Energy Outlook emesso dall'International Energy Agency (IEA) nel 2004 prevede due scenari possibili per l'evoluzione del sistema energetico globale fino al 2030 distinguendo uno *scenario di riferimento* e uno *scenario alternativo*. Nello scenario di riferimento si prevede che i Paesi continueranno con politiche in linea con quelle attuali e che quindi la richiesta energetica mondiale nel 2030 sarà maggiore del 60% rispetto a quella odierna. I combustibili fossili continueranno a dominare le quote dell'energia globale, soddisfacendo l'incremento energetico richiesto. Come si osserva nella figura 1.1, i combustibili fossili risponderanno per l'85% all'aumento della richiesta dell'energia primaria dal 2002 al 2030 e la loro quota incrementerà lievemente dall'80% nel 2002 fino all'85% nel 2030; le quote di energia nucleare e delle energie rinnovabili rimarranno limitate.



**Figura 1.1** - Incremento della richiesta energetica primaria mondiale da combustibili (elaborato da dati IEA)

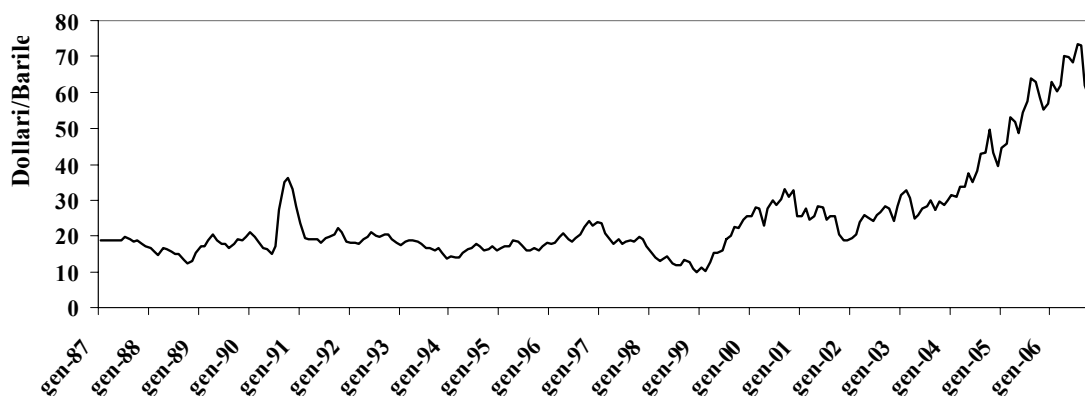
Le risorse fossili sono naturalmente risorse finite, ma il loro esaurimento è ancora lontano. Le risorse energetiche della terra sono più che adeguate per rispondere alla richiesta energetica fino al 2030 e anche oltre. Meno certo è il costo richiesto per la loro estrazione e per renderle disponibili ai consumatori. Le analisi suggeriscono che la produzione mondiale di petrolio raggiungerà il massimo

attorno al 2030 se verranno effettuati gli investimenti necessari; in figura 1.2 viene riportata la previsione di estrazione del petrolio da diverse fonti per l'approvvigionamento nei prossimi anni. Le riserve conosciute di gas e carbone sono ancora più abbondanti rispetto a quelle del petrolio, inoltre vi è un considerevole potenziale per la scoperta di nuove riserve per questi combustibili.



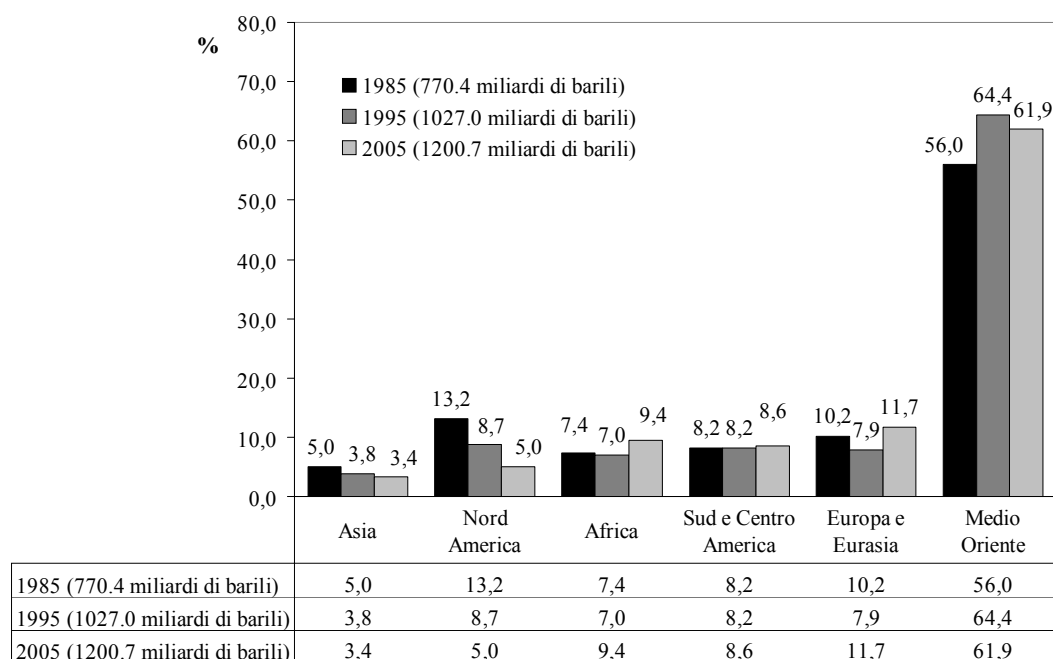
**Figura 1.2** – Previsione delle fonti di approvvigionamento del petrolio  
(Fonte: IEA)

Dagli andamenti previsti per il mercato emergono serie preoccupazioni riguardanti la sicurezza energetica: assieme all'espansione del commercio internazionale, aumenterà la possibilità di sconvolgimenti mondiali. Continueranno a crescere le emissioni di anidride carbonica responsabili della destabilizzazione del clima, richiamando in causa la sostenibilità del sistema energetico attuale. Nuove soluzioni energetiche dovranno essere finanziate ma la maggior parte delle popolazioni povere del mondo saranno private dei moderni sistemi energetici. Secondo lo scenario di riferimento, i rischi a breve termine della sicurezza energetica stanno crescendo come dimostrato dai recenti sviluppi geopolitici e dai prezzi crescenti dell'energia, associati agli evidenti aumenti del prezzo del petrolio degli ultimi anni (Fig. 1.3). I maggiori importatori di petrolio e gas, inclusi i Paesi dell'Organizzazione per la Cooperazione e lo Sviluppo Economico (OCSE), oltre a Cina e India, diventeranno sempre più dipendenti nelle importazioni da Paesi che spesso attuano politiche non sostenibili.



**Figura 1.3** – Andamento del prezzo del petrolio dal 1987 alla fine del 2006  
(elaborato da dati IEA)

In figura 1.4 si osserva la distribuzione delle riserve accertate di petrolio negli ultimi venti anni: il Medio Oriente ne possiede più del 60%; è ovvio quindi che la crescente domanda di petrolio dovrà essere soddisfatta da un ristretto gruppo di paesi con ampie riserve, principalmente i membri dell'OPEC del Medio Oriente e la Russia. Il commercio crescente sarà rafforzato dalla mutua dipendenza tra paesi esportatori e importatori.



**Figura 1.4** – Distribuzione delle riserve di petrolio accertate nel 1985, 1995 e 2005  
(elaborato da dati IEA)

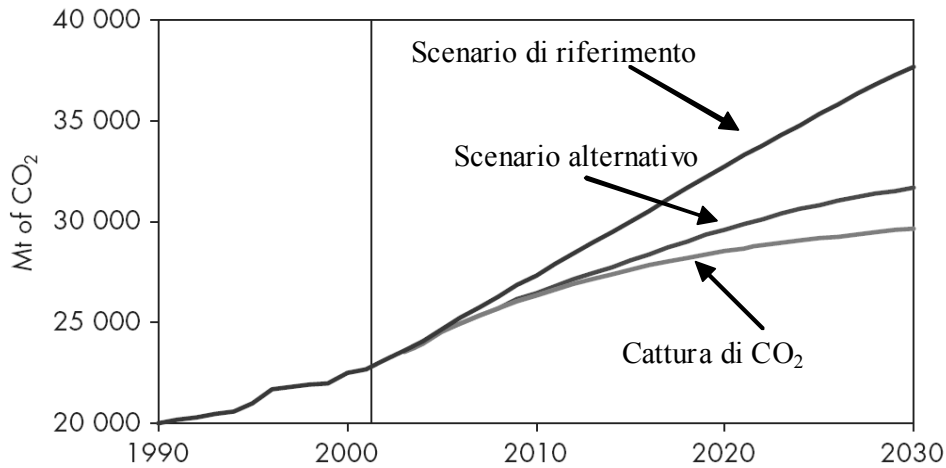
Stando alle attuali politiche governative, le emissioni di CO<sub>2</sub> correlate all'energia cresceranno velocemente come l'uso di energia e nel 2030 saranno maggiorate del 60% rispetto ad ora. Più dei due terzi dell'incremento previsto per le

emissioni deriverà dai paesi in via di sviluppo che rimarranno i maggiori consumatori di carbone; la parte restante sarà principalmente causata dal funzionamento delle centrali elettriche e dagli autoveicoli.

L'estrazione delle risorse e la loro accessibilità richiederà investimenti considerevoli. L'incontro della richiesta prevista comporterà degli investimenti di alcuni 16 trilioni di dollari dal 2003 al 2030 o di 568 bilioni di dollari per anno. Il settore dell'elettricità assorbirà la maggior parte di questi investimenti. Nei paesi in via di sviluppo, dove la produzione e la domanda è previsto che crescano di più, richiederanno circa la metà degli investimenti globali di energia. Questi paesi affronteranno il maggior cambiamento nel rincaro dei prezzi a causa delle loro necessità relativamente ampie rispetto alla dimensione della loro economia e a causa degli investimenti a maggior rischio.

Ridurre la povertà energetica è una necessità urgente. In alcuni Paesi non membri dell'OCSE ci saranno, nel periodo considerato, progressi incoraggianti nell'accessibilità e nella fruizione dell'energia. L'uso dell'energia in forme più moderne e il suo consumo pro capite rimarranno ben al di sotto di quelli dei Paesi dell'OCSE, anche per i più avanzati Paesi in via di sviluppo. Il numero totale di persone che non avrà accesso all'elettricità sarà solo leggermente ridotto, mentre aumenterà il numero di coloro che utilizzeranno combustibili tradizionali in modo non sostenibile ed inefficiente per cucinare e riscaldare. E' poco probabile che, nei Paesi in via di sviluppo, i redditi e il tenore di vita possano aumentare senza un'utilizzazione moderna delle forme di energia.

Le tendenze previste all'interno dello scenario di riferimento non sono tuttavia immutabili. Azioni di governo diverse possono orientare il mondo su un percorso energetico differente come prevede uno scenario alternativo. In questa prospettiva si analizza per la prima volta l'effetto globale delle politiche di energia-sicurezza ed ambientali che i paesi nel mondo stanno già considerando, così come gli effetti di un più veloce sviluppo delle tecnologie ad elevata efficienza. In questo scenario, la domanda mondiale di energia e le emissioni di anidride carbonica sono significativamente più basse rispetto a quelle dello scenario di riferimento. La dipendenza dal petrolio e dal gas del Medio Oriente dei principali Paesi consumatori, e del mondo in generale, risulta anch'essa minore. Anche in questo scenario alternativo le importazioni di energia e le emissioni saranno più alte nel 2030 rispetto ad oggi come mostrato in figura 1.5.



**Figura 1.5** – Previsione delle emissioni globali di CO<sub>2</sub> correlate all’energia secondo i due scenari (Fonte: IEA)

La realizzazione di un sistema energetico realmente sostenibile richiederà una significativa svolta tecnologica che cambierà radicalmente la produzione e l’utilizzo dell’energia. Le azioni di governo previste nello scenario alternativo potrebbero ritardare le emissioni previste di CO<sub>2</sub>, ma non potrebbero ridurle continuando ad utilizzare in modo significativo le tecnologie attuali.

Le tecniche di cattura e di accumulo della CO<sub>2</sub>, che non sono considerate nei due scenari, danno una alettante possibilità per l’utilizzo dei combustibili fossili con emissioni in atmosfera limitate. Tali tecniche prevedono la separazione del gas emesso durante la combustione di carbone, petrolio, gas naturale e biomasse, e il successivo stoccaggio nel terreno o negli oceani. Attualmente l’impiego della cattura di CO<sub>2</sub> nelle centrali elettriche incrementa il costo dell’elettricità prodotta da due a tre centesimi di dollaro per kWh, ma si prevede una notevole riduzione dei costi nel futuro. Centrali nuove e più efficienti con sistemi di cattura integrati potrebbero diminuire le perdite di efficienza associate alla cattura della CO<sub>2</sub> e ridurre i costi.

Il contributo dell’energia nucleare sarà in calo poiché molti impianti saranno chiusi e la loro potenza attuale è superiore a quella prevista dall’installazione di nuovi impianti. Sono quindi le innovative tecnologie rinnovabili che potrebbero realmente svincolare dalla dipendenza dai combustibili fossili. La realizzazione di questi risultati è però improbabile fino al 2030. Un passo decisivo per lo sviluppo tecnologico è la chiave per un sistema energetico globale più economicamente, socialmente ed in condizioni ambientali sostenibile a lungo termine. Ma i consumatori dovranno essere disposti a pagare il costo complessivo dell’energia,

compresi i costi ambientali, prima che queste tecnologie possano diventare competitive<sup>[3]</sup>.

In una prospettiva temporale di lungo periodo le risposte ai problemi della sicurezza di approvvigionamento e dell'ambiente devono essere inevitabilmente fornite dallo sviluppo di tecnologie nuove e dalla ricerca. Allo scopo di illustrare le prospettive future su piano mondiale si riporta in figura 1.6 una predizione del Shell Planning Group, che evidenzia lo scollamento tra le potenzialità dei combustibili fossili, con un massimo intorno a 2030/40 e la richiesta energetica mondiale per cui si è assunta una crescita annuale costante del 2 %.

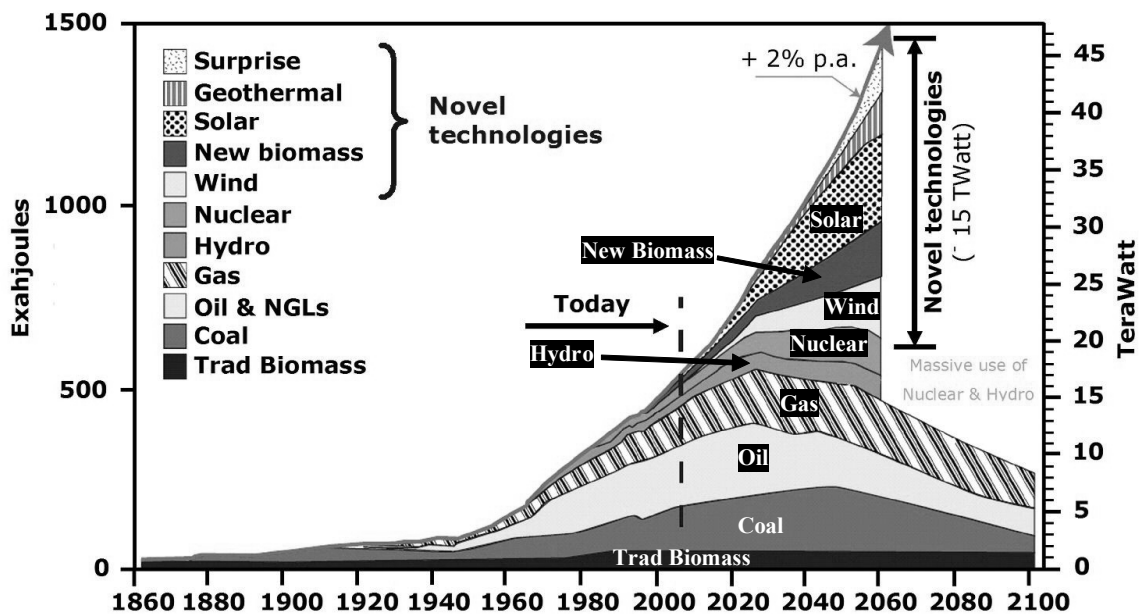


Figura 1.6 – Uso dell'energia mondiale: andamento dal 1860 fino a 2100  
(Fonte: Shell Planning Group)

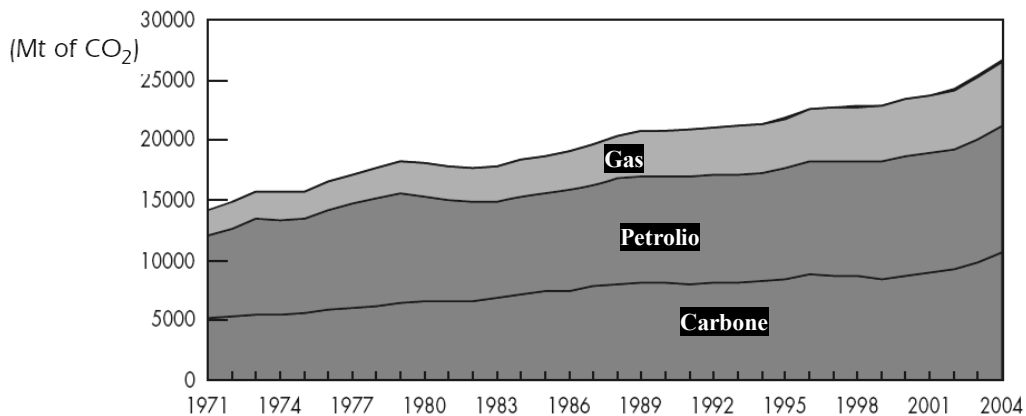
La frazione mancante di energia (ben il 50% intorno al 2050) dovrà essere prodotta in gran parte con tecnologie attualmente non consolidate e che devono essere portate a maturità in tempi relativamente brevi, se confrontati alla scala dei tempi caratteristica della lenta evoluzione energetica<sup>[4]</sup>.

### 1.1.2 Il problema ambientale e storia delle conferenze internazionali

L'effetto serra è oggetto di studio da molti anni se si pensa che lo scienziato svedese Svante Arrhenius (1859-1927), premio Nobel per la chimica nel 1903,

osservò più di un secolo fa che la CO<sub>2</sub> rende l'atmosfera meno trasparente alla radiazione infrarossa, intuendo che se il calore riflesso dalla superficie della terra verso lo spazio rimane intrappolato nell'atmosfera può provocare un surriscaldamento del pianeta. Fenomeni correlati all'effetto serra sono quindi lo scioglimento dei ghiacci, l'aumento del livello del mare, l'aumento delle precipitazioni violente e l'aumento della desertificazione; tutti questi fenomeni contribuiscono alla modifica del clima e conseguentemente ad un cambiamento della flora e della fauna di tutto il pianeta.

Attualmente i gas ritenuti responsabili dell'effetto serra sono l'anidride carbonica (CO<sub>2</sub>) ma anche il metano (CH<sub>4</sub>), l'ossido di azoto (N<sub>2</sub>O), l'esafluoruro di zolfo (SF<sub>6</sub>), gli idrofluorocarburi (HFCs) e i perfluorocarburi (PEFCs). Si stima che a livello mondiale più del 75% delle emissioni di CO<sub>2</sub> provengono dalla combustione di fonti fossili e come si osserva dalla figura 1.7, il petrolio e il carbone ne sono i principali responsabili.



**Figura 1.7** - Emissioni di CO<sub>2</sub> prodotte da combustibili fossili dal 1971 al 2004  
(Fonte: IEA)

Al fine di trovare una soluzione alle questioni ambientali più importanti come il surriscaldamento globale, l'esaurimento delle risorse, la lotta all'inquinamento, la protezione del patrimonio forestale, marino e delle biodiversità naturali, il 3 giugno 1992 a Rio de Janeiro ha avuto luogo l'*United Union Conference on Enviroment and Devolpment* (UNCED) più comunemente noto come "Earth Summit". L'UNCED è stata la più grande conferenza della storia per numero di partecipanti e ha visto trentamila persone rappresentanti di 183 Paesi dei cinque continenti.

In quella sede era auspicabile la redazione di una serie di documenti che gettassero le basi di un impegno a livello mondiale sulle tematiche sopra esposte



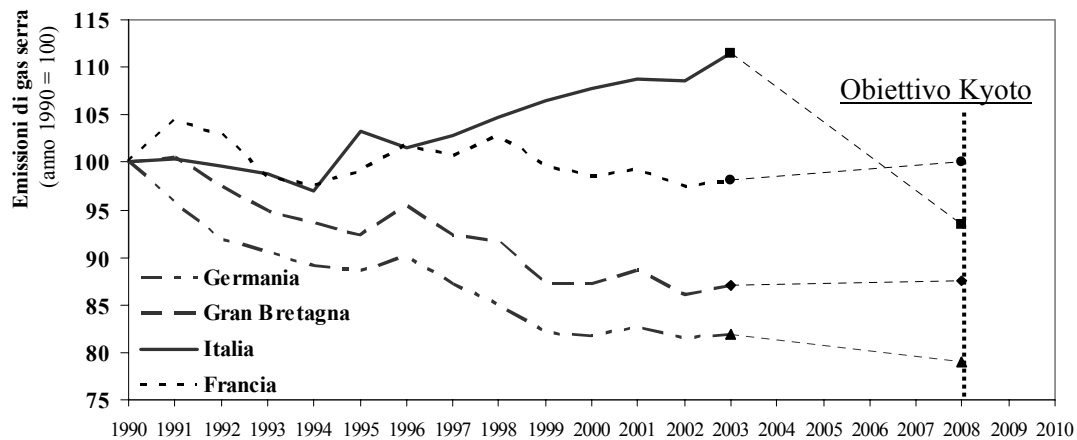
e soprattutto la stesura di una Carta della Terra (la versione finale e ufficiale è stata pubblicata molti anni dopo, nel 2000). Ma la diversità delle posizioni dei vari paesi evidenziarono dei punti di vista completamente differenti sulle priorità e sugli impegni da affrontare; l'unico documento redatto fu la *Dichiarazione di Rio*, che in ventisette punti afferma i grandi principi in materia di ambiente e sviluppo, riprendendo e affinando quelli della Dichiarazione di Stoccolma del 16 giugno 1972. Tale dichiarazione è sostanzialmente un codice di comportamento etico ambientale per i Paesi firmatari che non rappresenta nessun vincolo giuridico ma semplicemente una dichiarazione di intenti. Essa ha comunque grande importanza perché è in grado di fissare principi che possano poi con la prassi divenire principi generali. Dall'UNCED deriva però anche la convenzione sui cambiamenti climatici *United Nations Framework Convention on Climate Change* (UNFCCC) che rappresenta un generico impegno alla riduzione delle emissioni di gas clima-alteranti nell'atmosfera senza alcun riferimento esplicito a scadenze temporali e modalità operative che dovranno poi essere fissati attraverso appositi protocolli di implementazione diretti a specificare obiettivi dell'azione internazionale e le riduzioni concordate. La UNFCCC istituisce una Conferenza delle Parti (COP) come organo supremo avente il compito di implementare la Convenzione anche con la stesura di documenti a valenza legale; la COP ha inoltre il compito di riunirsi annualmente. Il *Protocollo di Kyoto* nasce dalla terza Conferenza delle Parti (COP 3) tenutasi a Kyoto nel 1997. Il protocollo è un accordo internazionale per la riduzione delle emissioni dei gas serra responsabili del surriscaldamento del pianeta e rappresenta la tappa più importante del processo di negoziazione per il controllo del cambiamento climatico avviato dalla UNCED. Impegna i paesi industrializzati e quelli ad economia in transizione a ridurre complessivamente le emissioni del 5,2%. Le quote di riduzione sono diversificate e per i paesi della Unione Europea sono dell'8%, per gli Stati Uniti del 7%, per il Giappone il 6%. Non è prevista nessuna riduzione ma solo stabilizzazione per la Federazione Russa, la Nuova Zelanda e l'Ucraina mentre possono aumentare le loro emissioni fino all'1% la Norvegia, fino all'8% l'Australia e fino al 10% l'Islanda<sup>[5]</sup>.

Tra i paesi non aderenti figurano gli Stati Uniti, responsabili del 36,1% del totale delle emissioni (annuncio fatto nel marzo 2001). In principio, il presidente Clinton aveva firmato il Protocollo durante gli ultimi mesi del suo mandato, ma

George W. Bush, poco tempo dopo il suo insediamento alla Casa Bianca, ritirò l'adesione inizialmente sottoscritta dagli USA. Alcuni stati e grandi municipalità americane stanno però studiando la possibilità di emettere provvedimenti che permettano a livello locale di applicare il trattato, il che comunque non sarebbe un successo indifferente: basti pensare che gli stati del New England, da soli, producono tanta CO<sub>2</sub> quanto un grande paese industrializzato europeo come la Germania. Il 31 Agosto 2005 la California ha deciso di ridurre le emissioni del 25% fino al 2020.

L'obiettivo di riduzione per l'Italia è pari al 6,5% rispetto ai livelli del 1990 perciò la quantità di emissioni assegnate all'Italia nel periodo 2008-2012 non potrà eccedere il valore obiettivo di 487.1 Mt di CO<sub>2</sub>. Tale traguardo è piuttosto ambizioso sia perché l'Italia è caratterizzata da una bassa intensità energetica, sia perché fino al 2003 le emissioni italiane di gas serra sono incrementate.

In figura 1.8 viene riportato l'andamento delle emissioni dei gas serra emesso dalla European Environment Agency (EEA).



**Figura 1.8** - Emissioni di gas serra per i Paesi più inquinanti dell'Unione Europea  
(Fonte: EEA)

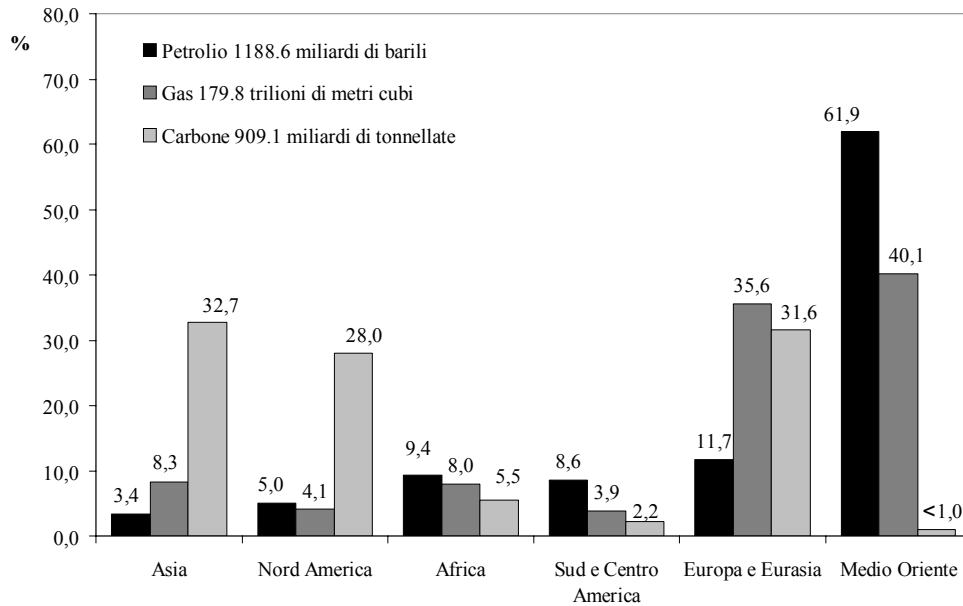
Germania e Gran Bretagna sono i primi due Paesi aventi le emissioni più elevate nell'Unione Europea, ma nell'arco di tempo considerato sono riusciti a ridurre le emissioni di 320 milioni di tonnellate raggiungendo già nel 2003 una riduzione prossima a quella obiettivo. La principale ragione della riduzione tedesca è l'incremento dell'efficienza delle centrali elettriche e degli impianti di riscaldamento mentre per la Gran Bretagna è il risultato della liberalizzazione del mercato dell'energia e la successiva sostituzione del petrolio e del carbone con il gas come combustibile usato nella produzione di energia elettrica. L'Italia e la

Francia sono rispettivamente al terzo e al quarto posto nella emissione di gas serra. L'incremento delle emissioni italiane è principalmente dovuto al trasporto su ruote, alla produzione di energia elettrica e di calore e alla raffinazione del petrolio<sup>[6]</sup>.

## 1.2 Energia elettrica da fonti non rinnovabili

Oltre alla disponibilità dei combustibili e dei relativi prezzi, i presupposti sullo sviluppo delle tecnologie energetiche svolgono un ruolo cruciale nell'analisi dei sistemi energetici futuri. La capacità di ridurre le emissioni di gas della serra e in particolare il costo delle politiche corrispondenti dipenderanno in gran parte dalle tecnologie disponibili. Le proposte alternative al protocollo di Kyoto richiedono un accordo multilaterale sulla ricerca e lo sviluppo per accelerare lo sviluppo di nuove tecnologie per la produzione di energia con soluzioni poco costose e in grado di ridurre le emissioni di gas della serra. Questo capitolo approfondisce le tecnologie per la produzione di energia attualmente disponibili e che ragionevolmente potranno ulteriormente svilupparsi nei prossimi anni; tali tecnologie sono principalmente basate sull'utilizzo delle fonti non rinnovabili e principalmente combustibili alternativi al petrolio, ma richiedono comunque lo sviluppo delle tecniche di cattura e stoccaggio della CO<sub>2</sub> per evitare emissioni non sostenibili dall'ambiente<sup>[7]</sup>.

Le fonti di energia convenzionali o non rinnovabili comprendono i combustibili fossili (carbone, petrolio e gas), dai quali si ricava energia con la combustione, ed i materiali fissili (uranio), dai quali si ricava energia mediante reazioni chimiche nucleari. Le fonti non rinnovabili sono limitate e destinate ad esaurirsi in tempi più o meno lunghi, inoltre sono responsabili di gravi danni all'ambiente come l'inquinamento atmosferico, i cambiamenti climatici o le contaminazioni radioattive. La distribuzione delle risorse fossili è concentrata in specifiche regioni del mondo come si osserva in figura 1.9 in cui sono riportate le riserve accertate di petrolio, gas e carbone nel 2005<sup>[1]</sup>.



**Figura 1.9** – Distribuzione delle riserve accertate nel 2005 per petrolio, gas e carbone (elaborato da dati British Petroleum)

Lo sfruttamento del gas e del carbone renderebbe l'Europa e l'Eurasia maggiormente indipendenti dai paesi del Medio Oriente e da diversi anni i Paesi si stanno impegnando nel miglioramento delle tecnologie di produzione di energia elettrica a partire da tali combustibili fossili.

L'utilizzo del gas naturale, che presuppone un incremento della disponibilità delle riserve nei prossimi anni pari al 5%, prevede l'impiego di impianti a ciclo combinato con miglioramenti che riguardano sia l'efficienza che le emissioni. Anche le tecnologie basate sulla combustione del carbone prevedono ampi miglioramenti con impianti a carbone supercritici, impianti a ciclo combinato integrati con la gassificazione del carbone e impianti a combustione diretta del carbone. Accanto all'installazione di tali impianti che comunque prevedono l'emissione di CO<sub>2</sub>, si stanno investendo grandi sforzi nella ricerca e nello sviluppo di sistemi capaci di abbattere tali emissioni e grande interesse è rivolto verso i sistemi di cattura e stoccaggio della CO<sub>2</sub>.

Anche se la maggior parte delle previsioni vedono nel futuro una diminuzione dello sfruttamento dell'energia nucleare, le innovazioni della tecnologia nucleare in termini di costi e sicurezza sono tuttora in via di sviluppo e non si esclude ancora la possibilità della realizzazione futura di reattori veramente innovativi<sup>[7]</sup>.

### 1.2.1 Gas Naturale

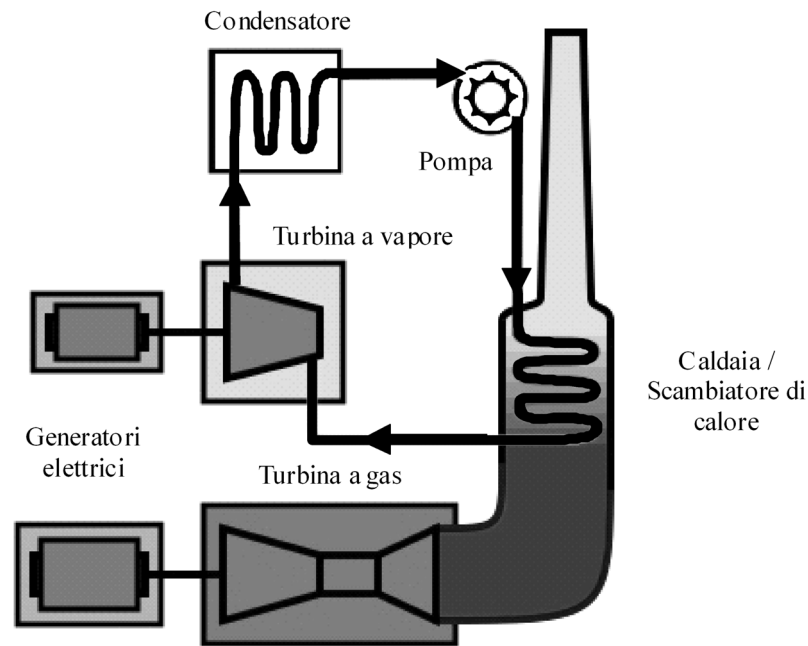
Il gas naturale scoperto all'inizio degli anni cinquanta ha impiegato decenni per affermarsi nel settore energetico. Considerato come un prodotto energetico di seconda categoria (prodotto inevitabile dello sfruttamento del petrolio), è diventato un vettore energetico a ampio spettro. Di facile uso, grazie in particolare alla sua distribuzione in rete, penetra ora in tutti i settori di consumo energetici, elettricità (24% del gas consumato anche in cogenerazione), produzione di calore o più recentemente i trasporti. Attualmente quasi il 70% del gas naturale è consumato nel settore industriale (26%) e in quello residenziale (30%), ma il settore in espansione è la produzione di elettricità (15% della produzione).

In Europa l'approvvigionamento di gas rischia a termine di creare una nuova dipendenza, tanto più marcata in caso di orientamento verso un consumo meno intensivo di carbone; l'aumento del consumo di gas potrebbe essere seguito da una tendenza all'aumento dei prezzi creando una situazione simile a quella attuale del petrolio.

Lo sviluppo del gas è determinato dai miglioramenti nelle prestazioni degli impianti e dalla diminuzione dei costi di installazione oltre che della scoperta di nuove riserve naturali che si stima essere intorno al 5% nei prossimi venti anni.

Il gas naturale viene attualmente utilizzato per la produzione di energia elettrica con l'impiego di turbine a gas in ciclo semplice caratterizzate da bassi costi di installazione in grado di produrre una potenza di molte centinaia di megawatt. Tali sistemi riescono a sfruttare solo una parte dell'energia generata dal combustibile e nei sistemi più efficienti si raggiungono rendimenti del 40%<sup>[8]</sup>.

Le *turbine a gas a ciclo combinato* (GTCC, gas turbine combined cycle) sono invece in grado di raggiungere elevati rendimenti globali e il costo di installazione è in diminuzione. Lo schema di principio per questo tipo di impianti è mostrato in figura 1.10. Tali impianti prevedono l'accoppiamento in cascata di due cicli termodinamici di trasformazione di calore in lavoro, in modo tale che il calore scaricato dal primo ciclo diventa, in tutto o in parte, il calore d'ingresso del secondo ciclo. Il ciclo che lavora a più alta temperatura (ciclo Brayton) e che fornisce il calore al secondo ciclo (ciclo Rankine) viene detto ciclo superiore, mentre il ciclo che lavora a più bassa temperatura viene detto ciclo inferiore.



**Figura 1.10** – Schema di un impianto a ciclo combinato per la produzione di energia elettrica (GTCC)

Tali impianti prevedono la combinazione di due turbine, una alimentata a metano da cui i gas di scarico a 500-550°C, affluiscono in una caldaia a recupero, da cui esce vapore d'acqua, che si espande in una turbina a vapore. L'energia elettrica viene prodotta dagli alternatori calettati allo stesso albero delle due turbine.

Il rendimento globale è assai elevato, oltre il 50% e se si considera la contemporanea produzione di energia elettrica e di calore si stimano efficienze dell'85%. Gli impianti IGCC presentano altri vantaggi quali un investimento iniziale basso, tempi di realizzazione contenuti e flessibilità operativa. Ne consegue un basso costo dell'energia elettrica prodotta, nonostante l'uso di un combustibile pregiato come il gas naturale. Il fabbisogno di raffreddamento è di circa la metà rispetto ai gruppi tradizionali di pari potenza e questo significa un carico termico dimezzato sull'acqua utilizzata per smaltire il calore. Questi impianti sfruttano anche i vantaggi del gas naturale nei riguardi dell'inquinamento atmosferico: i fumi sono a basso contenuto di polveri e di composti solforati e anche gli ossidi di azoto, inevitabilmente prodotti, possono essere ridotti con l'iniezione di vapore all'interno della camera di combustione<sup>[7,9,10]</sup>.

## 1.2.2 Carbone

Il carbone ha limitazioni intrinseche che lo mettono in una posizione sfavorevole rispetto agli idrocarburi, i suoi concorrenti diretti. Minerale solido e pesante, è ingombrante e richiede grandi superfici di stoccaggio. Ha un potere calorifico minore rispetto agli idrocarburi, non è pratico da usare come i combustibili liquidi o gassosi e inquina in tutte le fasi del ciclo di produzione e uso. Tutte le manipolazioni, dall'estrazione all'uso finale producono polveri. Lo stoccaggio all'aperto può causare inquinamento mediante trascinarsi da parte delle acque pluviali. La combustione produce ceneri e gas nocivi alla qualità dell'aria, dell'acqua e della terra ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{SO}_2$ ). Il trasporto marittimo di carbone (il 90% del carbone scambiato sul mercato mondiale è trasportato via mare) non comporta però i rischi ambientali del trasporto degli idrocarburi. Il costo del carbone importato, la diversità dei fornitori esterni e la relativa stabilità dei prezzi rispetto agli idrocarburi possono compensare le limitazioni non trascurabili legate al carbone.

Anche se a breve e medio termine l'approvvigionamento di combustibili solidi non presenta gravi problemi di sicurezza, il futuro del carbone dipende in gran parte dallo sviluppo di tecniche che ne facilitino l'uso e ne riducano l'impatto ambientale grazie alle tecnologie di combustione pulita e al sequestro della  $\text{CO}_2$ .

Le tecnologie per la combustione di materiali solidi hanno avuto anch'esse uno sviluppo al fine di ottenere elevati rendimenti ed emissioni limitate; attualmente è previsto l'impiego di impianti supercritici mentre per il futuro si prevede l'installazione degli impianti di gassificazione integrati<sup>[8]</sup>.

I nuovi *impianti supercritici per la combustione del carbone* consentono di raggiungere una efficienza netta di conversione elettrica del 45% rispetto agli impianti tradizionali che raggiungono rendimenti del 37-39% oltre a ridurre le emissioni a parità di potenza emessa. Le elevate conversioni si raggiungono utilizzando il vapore in condizioni supercritiche ad elevate pressione e temperatura che richiedono l'impiego di materiali e componenti adeguati in particolare per le caldaie e le turbine. Tali impianti costruiti su taglie dimensionali elevate (2.000 MW) comportano la movimentazione di grandi quantità di materiali in entrata e in uscita come scorie quali ceneri di carbone e tra calcare e zolfo nei fumi di combustione.

Gli *impianti integrati di gassificazione del carbone a ciclo combinato* (IGCC, integrated coal gasification combined cycle power plant) sono stati sviluppati negli ultimi dieci anni; attualmente il numero di impianti installati nel mondo è limitato ma pare in crescita, grazie alla riduzione degli elevati costi di installazione e al miglioramento dei rendimenti raggiungibili con l'impiego di nuove tecnologie. Gli impianti IGCC utilizzano un ciclo combinato costituito dalle turbine a gas alimentate dalla combustione di gas sintetico, syngas, mentre il calore dei gas esausti viene scambiato con acqua/vapore per generare calore surriscaldato che alimenta una turbina a vapore. Il syngas, una miscela di CO e H<sub>2</sub> viene prodotto in un impianto di gassificazione del carbone in presenza di un rapporto ridotto di aria/ossigeno per mantenere le condizioni riducenti. L'H<sub>2</sub>S prodotto viene rimosso come SO<sub>2</sub> prima della combustione mentre i sottoprodotti quali CO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> e polveri vengono abbattuti in seguito alla combustione.

Una futura generazione prevede *la combustione diretta del carbone* in un impianto simile a quello della IGCC. Si tratta di un sistema combinato costituito da una turbina a gas e da una turbina a vapore dove nella turbina a gas viene bruciato direttamente il carbone senza la previa degassificazione. Il deposito di residui carboniosi in turbina pone dei limiti tecnologici non ancora superati ma si prevede la disponibilità della tecnologia a partire dal 2015. Il vantaggio della combustione diretta prevede l'incremento dell'efficienza fino al 50%<sup>[7,9,11]</sup>.

### 1.2.3 Combustibili di sintesi

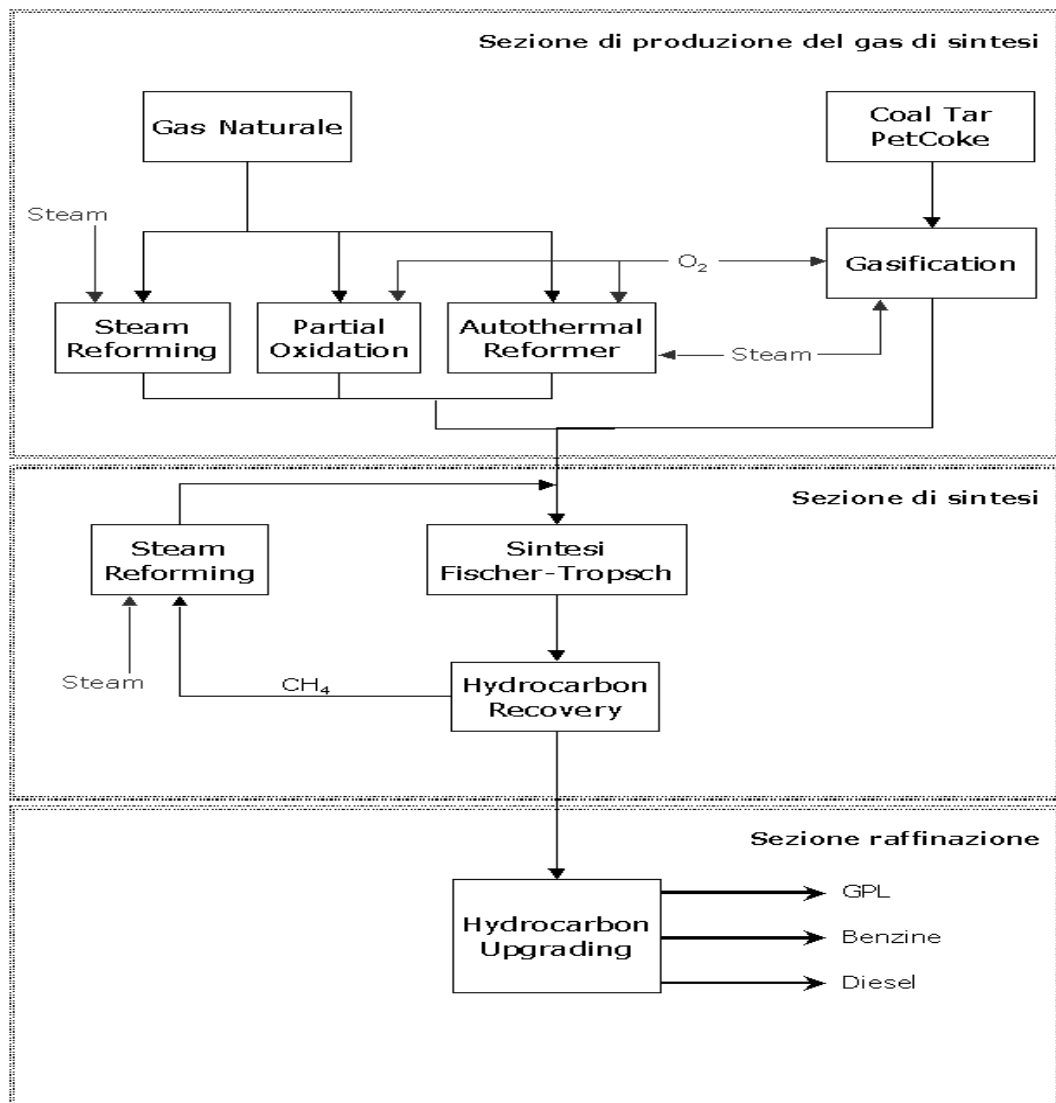
Utilizzando carbone o gas naturale è possibile ottenere dei combustibili liquidi con processi di sintesi. Nonostante gli attuali impianti siano caratterizzati da bassi rendimenti e elevate emissioni, la possibilità di produrre combustibili liquidi indipendentemente dal petrolio appare una alternativa possibile soprattutto quando il prezzo del petrolio raggiungerà valori troppo elevati.

La figura 1.11 mostra uno schema a blocchi del processo di gassificazione e di sintesi di Fischer Tropsch, utilizzando come materia prima il gas naturale o combustibili solidi (carbone, tar, petcoke).

Per quanto tutte le compagnie abbiano nel tempo sviluppato proprie tecnologie, resta tuttavia l'elemento comune che vede il processo diviso in tre macroaree:



- sezione di gassificazione, dove la materia prima (carbone, gas naturale, petcoke, residuo di raffineria) reagisce a gas di sintesi (syngas).
- sezione di sintesi, dove il syngas prodotto nella prima sezione è cataliticamente trasformato (sintesi di Fischer Tropsch) in idrocarburi liquidi.
- sezione di raffinazione, dove i prodotti grezzi provenienti dalla sezione di sintesi vengono trattati per dare benzine, diesel, solventi ecc.



**Figura 1.11** – Schema a blocchi dei processi di gassificazione e di sintesi Fischer-Tropsch (Fonte: MAP, Ministero delle Attività Produttive)

Le reazioni chimiche che governano la sezione di sintesi, che costituisce il cuore del processo, sono schematicamente riconducibili a tre tipologie principali:

- reazione di sintesi tra H<sub>2</sub> e CO con formazione di paraffine
- reazione di sintesi tra H<sub>2</sub> e CO con formazione di olefine

- reazione di water gas shift (WGS) per bilanciare il rapporto idrogeno/ossidi di carbonio in funzione della richiesta di un particolare prodotto di sintesi.

In realtà, accanto alle reazioni principali, vi sono anche alcune reazioni secondarie che danno del fenomeno un quadro molto complesso dove la qualità del catalizzatore gioca un ruolo fondamentale, ancora non chiarito completamente dal punto di vista teorico. La gamma dei prodotti risultanti comprende, oltre alla principale componente di idrocarburi lineari della serie paraffinica ed olefinica, una varietà di altri idrocarburi e di prodotti ossigenati. Attualmente si sta investendo nella ricerca di catalizzatori più efficienti e selettivi che rendano il processo più sostenibile<sup>[12]</sup>.

#### 1.2.4 Cattura e stoccaggio di anidride carbonica

La cattura e stoccaggio di anidride carbonica (CCS, Carbon dioxide Capture and Storage) sembra essere un compromesso ragionevole per continuare ad utilizzare i combustibili fossili pur limitando l'emissione in atmosfera della CO<sub>2</sub>. La separazione e la cattura del gas può essere effettuata sia prima che dopo la combustione direttamente dal punto di emissione oppure dall'aria; a seconda delle condizioni dipende la scelta del tipo di cattura che attualmente può essere effettuate nei seguenti modi:

- assorbimento chimico e fisico: l'assorbimento fisico si basa sulla legge di Henry ed è effettuato per concentrazioni elevate operando ad alta pressione e alta temperatura; l'assorbimento chimico è preferibile per concentrazioni basse di CO<sub>2</sub> e si basa su reazioni acido-base che prevedono l'uso di alcanolammine, di ammoniaca o di carbonato di potassio caldo;
- adsorbimento chimico e fisico; la separazione selettiva può essere effettuata con l'adsorbimento del gas su un solido ad elevata area superficiale come le zeoliti; la cinetica e l'efficienza dell'assorbimento sono governate da diversi fattori quali la geometria e la dimensione dei pori adsorbenti, l'area superficiale l'affinità del gas adsorbito per il materiale adsorbente e le condizioni operative; tali metodi sono piuttosto costosi e preferibilmente impiegati quando oltre all'abbattimento di CO<sub>2</sub> è prevista anche la produzione di idrogeno;
- distillazione a bassa temperatura; un liquido basso bollente viene purificato

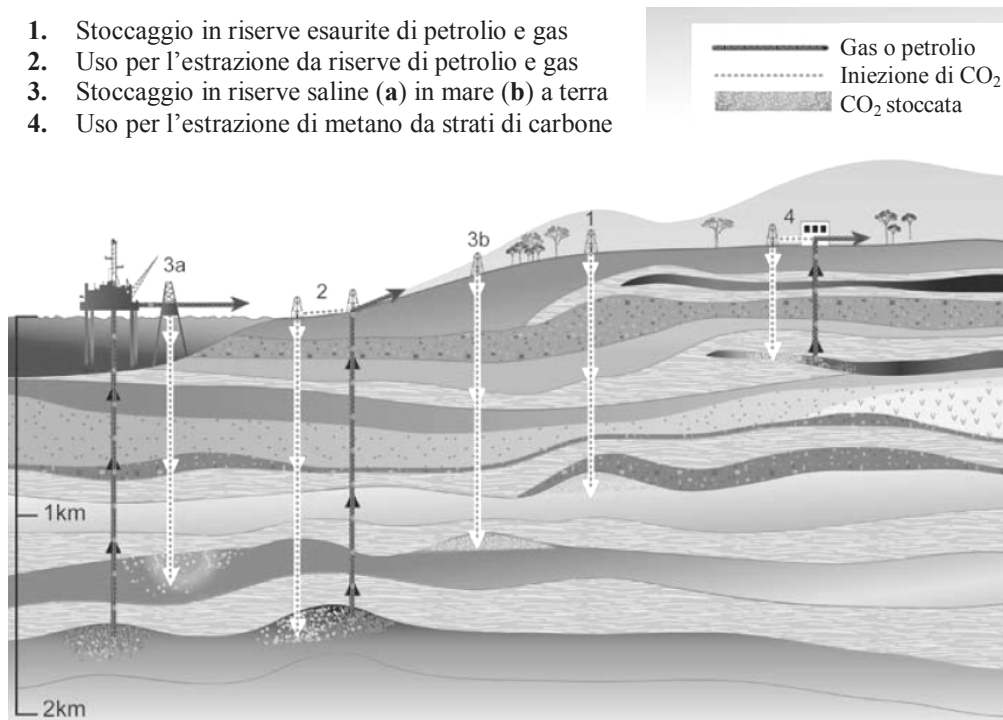
con l'evaporazione e la successiva condensazione e normalmente si effettua su vapori contenenti il 90% di CO<sub>2</sub>; per concentrazioni inferiori necessita di basse temperature di refrigerazione (< 0°C) e la solidificazione avviene al di sotto del punto triplo della CO<sub>2</sub> (- 57°C); i costi per la refrigerazione sono piuttosto elevati e si ammortizzano solo per impianti di elevate dimensioni inoltre richiede miscele di gas privi di sostanze con temperature di congelamento superiori a quelle della CO<sub>2</sub>. e perciò l'acqua, SO<sub>x</sub> e NO<sub>x</sub> devono essere rimossi prima della distillazione;

- membrane per la separazione dei gas: possono essere di diversi tipi e si basano su diversi meccanismi di interazione tra il gas e la membrana; solo alcuni tipi si sono dimostrate efficienti per la separazione della CO<sub>2</sub> (polimeriche, al palladio, zeoliti) ma spesso le altre sostanze presenti nei vapori inficiano il funzionamento delle membrane stesse; vi è l'ipotesi dell'utilizzo in sequenza di membrane diverse ma prima di poterle impiegare serve ancora un notevole sforzo in ricerca e sviluppo;
- mineralizzazione/biomineralizzazione e vegetazione: la possibilità di mineralizzare la CO<sub>2</sub> con metodi chimici o biochimici appare allettante soprattutto dal punto di vista ambientale ma, mentre la conoscenza di base dei meccanismi nella formazione dei carbonati e dei bicarbonati è ben nota, lo studio degli impianti è ancora a livello di laboratorio e in questo ambito è necessario un forte investimento in ricerca e sviluppo.

Le tecnologie per la cattura della CO<sub>2</sub> sono già commercialmente disponibili per impianti ad emissioni elevate come le centrali elettriche ed è possibile ridurre le emissioni dell'80-90%. La cattura e la compressione della CO<sub>2</sub> richiedono molta energia e prevedono un incremento del consumo di combustibile pari al 10-40% che, assieme ai costi di installazione e mantenimento, si riflette in un aumento del costo dell'energia elettrica variabile dal 30 al 60%. Le tecniche di stoccaggio invece non sono ancora state sperimentate e a fine 2006 non esiste nessun impianto al mondo con un completo sistema CCS. Attualmente solo gli Stati Uniti hanno approvato la costruzione di un impianto e in Scozia si sta studiando la possibilità di costruzione di una centrale elettrica provvista di un sistema CCS. Per elevati quantitativi il trasporto della CO<sub>2</sub> potrebbero essere effettuato con tubazioni dedicate anche per lunghe distanze, il problema dello stoccaggio appare non ancora risolto; le tecniche attualmente considerate per lo stoccaggio sono principalmente di tre tipi e riguardano lo stoccaggio negli oceani o nel sottosuolo

oppure la mineralizzazione con formazione di calcare.

Per il sottosuolo si stanno valutando quattro possibilità (Fig. 1.12): stoccaggio in riserve esaurite di petrolio e gas; l'utilizzo delle tecniche già impiegate per l'estrazione di gas e petrolio dai giacimenti che prevedono l'iniezione di un gas per l'estrazione del combustibile grezzo e in questo caso i costi di iniezione della CO<sub>2</sub> sarebbero ammortizzati dal costo del combustibile estratto; iniezione in strati di carbone contenenti metano e anche in questo caso il costo sarebbe ammortizzato dall'estrazione del metano; l'intrappolamento in formazioni saline, grandi riserve di acqua sotterranea ad elevato contenuto salino ma che potrebbero essere utilizzate per il recupero di calore geotermico o per fabbisogni futuri umani e in questi casi le formazioni non sarebbero idonee allo stoccaggio di CO<sub>2</sub>.



**Figura 1.12** – Schema delle possibilità di stoccaggio geologico della CO<sub>2</sub> (Fonte:IPCC)

Lo stoccaggio negli oceani può invece essere potenzialmente realizzato con l'iniezione della CO<sub>2</sub> a 1000 metri di profondità e successiva dissoluzione, oppure l'iniezione oltre i 3000 metri di profondità dove la CO<sub>2</sub>, essendo più densa dell'acqua, formerebbe un "lago" che andrebbe via via dissolvendosi nell'ambiente circostante mediante dissoluzione. L'impatto ambientale della dissoluzione di CO<sub>2</sub> nell'oceano non è chiaro ed è attualmente in fase di studio.

La mineralizzazione prevede l'intrappolamento della CO<sub>2</sub> in minerali stabili; in questo processo la CO<sub>2</sub> reagisce con un ossido metallico per produrre carbonati. Tale processo avviene normalmente in natura nella formazione di calcare superficiale ma in modo molto lento e l'incrementare la velocità di reazione richiede molta energia; si stima che per la mineralizzazione l'impianto richieda un incremento di energia del 60 – 180%<sup>[3,13-15]</sup>.

### 1.2.5 Energia nucleare

Le previsioni riguardanti l'energia nucleare annunciano un calo del suo impiego nella produzione di energia elettrica, principalmente a causa dei problemi di sicurezza che motivano l'opinione pubblica verso il dissenso. Gli incidenti avvenuti in passato, a Three Miles Island negli Stati Uniti nel 1979 e a Chernobyl nel 1986, hanno segnato l'uso del nucleare in molti paesi e in particolare in quelli europei. Il futuro del nucleare è quindi incerto e, soprattutto in Europa, dipende da molti fattori fra i quali la soluzione al problema della gestione e dello stoccaggio dei residui radioattivi, la redditività economica delle nuove centrali, la sicurezza dei reattori nei paesi dell'Est europeo, in particolare quelli candidati all'adesione. Anche gli orientamenti politici per lottare contro il cambiamento climatico potrebbero svolgere un ruolo fondamentale: il nucleare permette di evitare 312 milioni di tonnellate di emissioni di CO<sub>2</sub> all'anno nell'Unione europea (7% di tutti i gas a effetto serra emessi nell'Unione). Resta comunque non ancora completamente risolto il problema dello smaltimento e dello stoccaggio a lungo termine, attività che richiedono ancora sforzi in ricerca e sviluppo<sup>[7,8]</sup>.

Attualmente sono principalmente consideratigli impianti che prevedono reattori ad acqua leggera (LWR, Light Water Reactor): utilizzano Uranio 235 arricchito al 3% come combustibile e acqua leggera, acqua ordinaria, come moderatore di neutroni (mezzo che riduce la velocità dei neutroni veloci al fine di contenere la reazione a catena) invece di acqua pesante (D<sub>2</sub>O). Si prevede nel futuro anche lo sviluppo di impianti di quarta generazione ossia provvisti di reattori a fissione come gli attuali ma con margini di sicurezza più ampi, minori costi di installazione e minor produzione di residui radioattivi; la loro installazione è prevista a partire dal 2030. Ulteriori passi si stanno compiendo anche per gli

impianti basati sulla reazione di fusione: un reattore nucleare a fusione è un sistema in grado di gestire una reazione di fusione nucleare in modo controllato. Allo stato attuale non esistono reattori nucleare a fusione operativi per produrre energia elettrica ma esistono solo impianti di ricerca in grado di sostenere la reazione di fusione nucleare per un tempo molto ridotto. I vantaggi che comporterebbe l'impiego del processo riguardano i prodotti residui che sono He<sup>4</sup> (non radioattivo) e trizio (il tempo di dimezzamento è di 12,3 anni), e la possibilità di ottenere grandi quantità di energia. La fusione però richiede temperature di lavoro elevate, tanto da non poter essere contenuta in nessun materiale esistente; attualmente il plasma di fusione viene trattenuto grazie ad intensi campi magnetici e le alte temperature vengono raggiunte con l'utilizzo di potenti laser. Il tutto rende il processo difficile, tecnologicamente dispendioso e complesso. Essendo la fusione nucleare una forma di energia molto interessante che potrebbe in teoria fornire energia all'umanità per un tempo illimitato si stanno effettuando ingenti investimenti in questo tipo di reattori anche se si ritiene che i primi impianti potranno essere operativi, nella migliore delle ipotesi, tra almeno 40 anni<sup>[16,17]</sup>.

### 1.3 Produzione di energia da fonti rinnovabili

Le fonti rinnovabili di energia hanno la comune caratteristica di essere alimentate da flussi naturali, disponibili più o meno costantemente nelle diverse zone del pianeta. Per fonti rinnovabili possiamo intendere in generale il sole, il vento, le risorse idriche, le risorse geotermiche, le maree, il moto ondoso, i materiali ed i rifiuti organici o inorganici. Oltre ad essere pressoché illimitate, il loro sfruttamento comporta limitati impatti ambientali.

Nonostante le previsioni dei principali osservatori internazionali vedano le fonti fossili ancora per qualche decennio come le principali fonti di approvvigionamento energetico, la comunità scientifica internazionale indica tra gli obiettivi prioritari di politica energetica il contenimento dei consumi di energia e il ricorso crescente a fonti rinnovabili di energia.

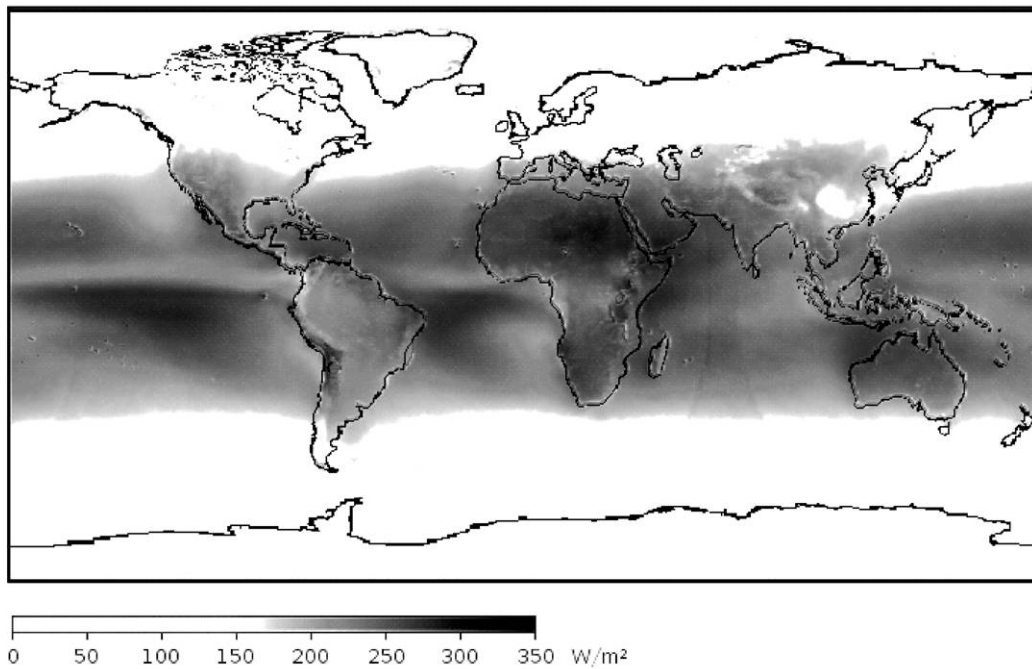
Le fonti rinnovabili sono una realtà molto anomala: sempre invocate ad auspiccate nei documenti di politica energetica perché volute dalla gente, con grandi spazi

dedicati nella comunicazione delle imprese, hanno invece trovato con difficoltà uno spazio rilevante nei piani di investimento delle grandi aziende energetiche poiché comportano investimenti che non rientrano tra le attività tradizionali. La maggior parte delle fonti rinnovabili è utilizzabile con tecnologie relativamente nuove, e questo crea problemi nella diffusione su larga scala. Per essere remunerativi, questi impianti richiedono competenze assolutamente diverse da quelle che sono state sviluppate dalle imprese energetiche in passato. Inoltre, una corretta valutazione dei costi ambientali ridimensiona il divario di costo con le fonti fossili soprattutto con gli attuali costi dei combustibili. Un ulteriore aspetto critico è legato agli alti costi di investimento richiesti, che comportano buone redditività solo quando si accettino tempi di ritorno del capitale investito piuttosto lunghi (in generale al di sopra dei 15 anni), difficilmente compatibili con il mercato liberalizzato di oggi<sup>[18]</sup>.

### 1.3.1 Energia dal sole

Secondo gli ultimi studi e stando alle attuali tecnologie di sfruttamento del sole, una singola area quadrata di 500 Km di lato sarebbe sufficiente per produrre tutta la richiesta energetica mondiale attuale. A prima vista si tratta di una superficie enorme, ma non è così, corrisponde soltanto al 2,6% del deserto del Sahara.

La mappa, illustrata in figura 1.13, evidenzia la cosiddetta “sun belt” (fascia del sole) ovvero l’area a maggiore irraggiamento solare del pianeta in cui si trova il maggior potenziale dell’energia solare. In particolare il Nord Africa e il Medio Oriente dispongono di vaste aree con irraggiamento solare particolarmente elevato, adatte all’installazione di grandi quantità di impianti solari in quanto poco o per nulla utilizzabili per altri impieghi. Come ordine di grandezza, in queste aree ogni metro quadro di collettore solare può produrre in un anno un’energia termica equivalente a circa un barile di petrolio. Questi Paesi sono quindi candidati naturali a uno sviluppo intensivo dell’energia solare<sup>[19]</sup>.



**Figura 1.13** Mappa semplificata della distribuzione di energia solare che raggiunge la superficie terrestre

La radiazione solare raggiunge l'atmosfera portando una quantità di energia pari a  $1366 \text{ W/m}^2$ ; in realtà la radiazione che raggiunge le zone più esposte, come l'equatore, è pari solo a  $1020 \text{ W/m}^2$  a causa di perdite causate dai fenomeni di riflessione (circa 6%) e di assorbimento (circa 16%) che avvengono per interazione con l'atmosfera. L'irraggiamento rappresenta la quantità di energia solare incidente su una superficie ( $\text{kWh} / \text{m}^2$ ) e anche le condizioni atmosferiche come la presenza di nuvole, polveri e inquinanti possono ulteriormente ridurre l'irraggiamento a terra per riflessione (circa 20%) e per assorbimento (circa 3%) modificando inoltre la distribuzione delle varie lunghezze d'onda che costituiscono lo spettro solare. La regione spettrale compresa tra 300 e 1000 nanometri, cioè quella che va dal vicino ultravioletto all'inizio dell'infrarosso, contiene il 99% della radiazione solare, con il massimo intorno alle lunghezze d'onda visibili che penetrano facilmente fino agli strati più interni dell'atmosfera<sup>[20]</sup>.

L'energia termica derivante dall'irraggiamento solare può essere catturata in vari modi ed utilizzate per diverse necessità energetiche:

energia termica per ottenere acqua calda per usi sanitari, per il riscaldamento degli edifici o per cucinare; energia elettrica mediante impianti fotovoltaici o solari termici. L'energia elettrica può quindi essere impiegata per generare



energia meccanica e le tecnologie migliori sono quelle che prevedono la cogenerazione di più tipi di energia o la possibilità di accumulare l'energia termica.

L'energia solare può essere sfruttata per la produzione di energia elettrica in una maniera duplice: convertire l'energia radiante del sole, opportunamente concentrata, in energia termica conseguentemente convertita in energia elettrica attraverso comuni cicli termodinamici o attraverso dispositivi fotovoltaici che consentono di convertire l'energia radiante del Sole direttamente in energia elettrica, sfruttando l'effetto fotovoltaico, ossia la generazione di una differenza di potenziale, tra due elettrodi di un semiconduttore, da parte di un flusso di fotoni che interagiscono con il materiale.

### ***Tecnologia solare termica***

Il solare termico è la tecnologia concettualmente più semplice per convertire l'irraggiamento solare in energia termica. Essa sfrutta i principi basilari della termodinamica ed in particolar modo la trasmissione del calore da un corpo caldo ad uno freddo. La radiazione solare incidente è utilizzata per riscaldare il fluido termovettore (acqua, aria o soluzioni di vario calore specifico) che può circolare in scambiatori di calore o direttamente in tubazioni e corpi radianti posti nei locali da riscaldare.

Le tecnologie impiegate per il solare termico possono essere suddivise in base al metodo usato per raccogliere l'energia solare che può essere:

- 1) *senza concentrazione*, mediante pannelli applicati o integrati nelle chiusure degli edifici (pareti, tetti, ecc.); l'applicazione più comune è il collettore solare termico utilizzato per scaldare l'acqua sanitaria;
- 2) *con concentrazione*, mediante specchi o lenti che riflettono la radiazione verso pannelli o caldaie per l'utilizzo diretto dell'acqua calda o per la produzione di vapore da convogliare ad una turbina.

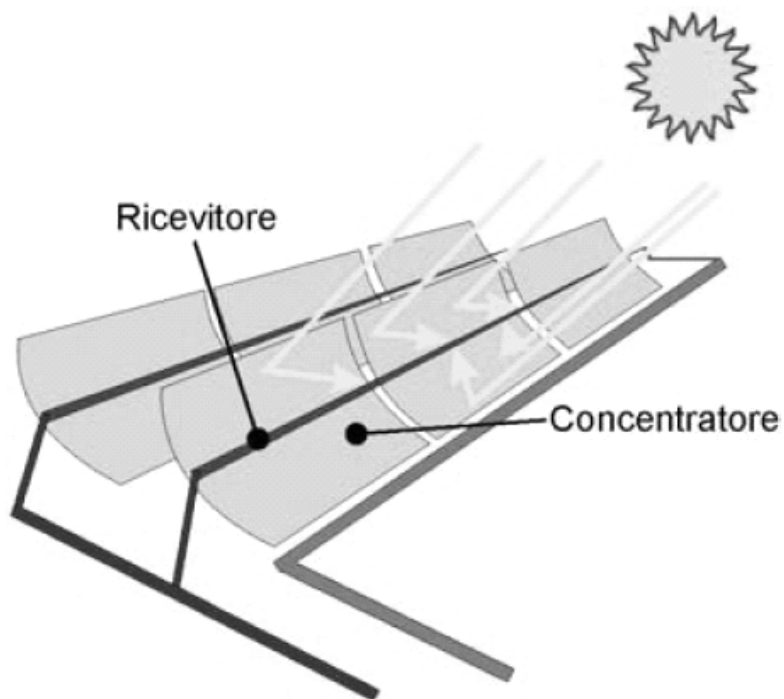
Per quanto riguarda gli impianti con concentrazione (CSP, Concentrating Solar Power), una prima classificazione può essere fatta rispetto alla temperatura d'esercizio del fluido termovettore; si distinguono i sistemi a bassa temperatura, a media temperatura ed alta temperatura; secondo questa classificazione si ottengono tipologie di impianti che funzionano in maniera molto diversa tra loro:

- *solare termico a bassa temperatura*: la temperatura del fluido termovettore, che può essere acqua o aria o miscele più altobollenti dell'acqua, raggiunge raramente può arrivare a 120 °C). Le tecnologie a bassa temperatura comprendono i sistemi che usano un collettore solare (pannello solare) per riscaldare un liquido o l'aria. Lo scopo è captare e trasferire energia solare per produrre acqua calda o riscaldare gli edifici;

- *solare termico a media temperatura*: la più comune tra le applicazioni della conversione a media temperatura è rappresentata dai forni solari. Un forno solare è costituito da un riflettore che concentra i raggi del sole sulla pentola e la riscalda. Le cucine paraboliche possono raggiungere le stesse temperature delle cucine tradizionali (c.a. 200°C) e conseguentemente, oltre a cucinare, permettono di infornare e friggere. Essi sono dispositivi che richiedono la concentrazione dei raggi solari per raggiungere temperature maggiori di 250 °C. In Italia riguardano una nicchia di mercato relativa all'hobbistica, mentre possono avere eccezionali applicazioni nei Paesi in via di sviluppo, dove la scarsità di risorse energetiche è un problema quotidiano. Altre applicazioni di questo tipo possono essere legate al calore di processo industriale, ma non sono ancora molto diffuse;

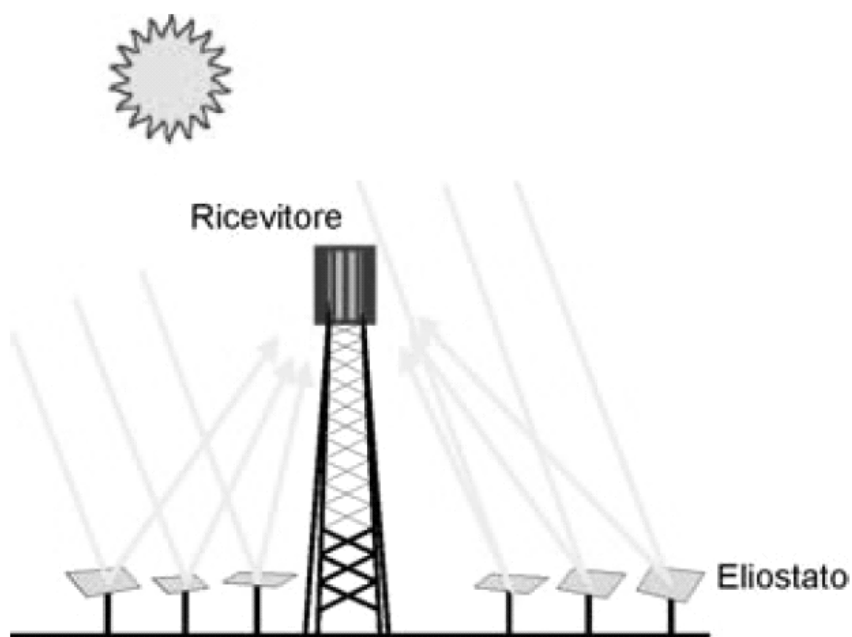
- *solare termico ad alta temperatura* detto anche *solare termodinamico*, utilizzano la radiazione diretta del sole, concentrandola tramite specchi. Le loro applicazioni riguardano soprattutto la produzione di elettricità e la realizzazione di processi chimici ad alta temperatura, fra cui la produzione di idrogeno tramite dissociazione dell'acqua. Attualmente tre sono le principali tipologie di impianti a concentrazione, che di seguito vengono brevemente descritte.

Impianti con *collettori parabolici lineari* (Fig. 1.14) in cui specchi di forma parabolica riflettono e concentrano i raggi del sole su un tubo (tubo ricevitore) al cui interno scorre il fluido termovettore; questo fluido, generalmente costituito da oli sintetici, trasferisce il calore a un generatore di vapore per la successiva produzione di elettricità tramite un turboalternatore. Attualmente questa tipologia presenta la maggiore diffusione commerciale, dimostrata dall'esperienza di esercizio degli impianti SEGS (Solar Electric Generating Systems), in funzione da metà degli anni ottanta a Kramer Junction nel deserto del Mojave (California), con nove unità per una potenza complessiva di 354 MWe. Questi impianti hanno complessivamente prodotto e immesso in rete ad oggi più di 13 TWh (miliardi di kWh).



**Figura 1.14** - Schema di sistema a collettori lineari

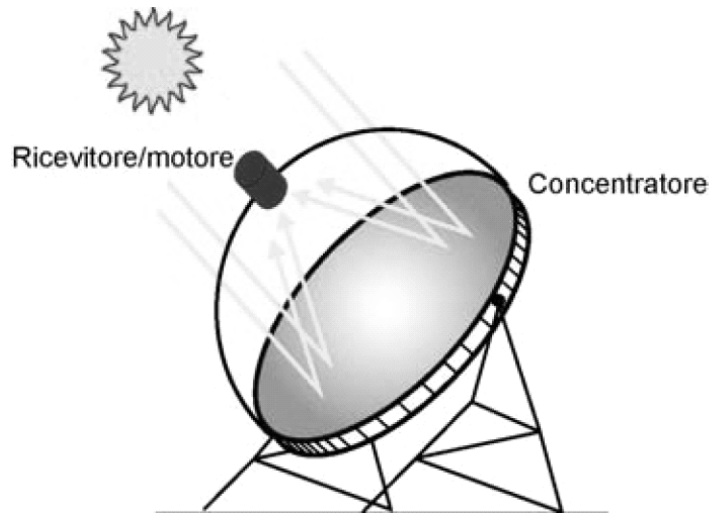
Impianti *a torre centrale* (Fig. 1.15) in cui un sistema di specchi indipendenti (eliostati) insegue il sole e concentra i suoi raggi su un “ricevitore” fisso posto alla sommità di una struttura a torre. Dal ricevitore un fluido opportuno trasferisce il calore a un generatore di vapore, che alimenta un turboalternatore. Con questo sistema si possono raggiungere fattori di concentrazione, e quindi temperature, superiori rispetto ai collettori parabolici lineari.



**Figura 1.15** - Schema di sistema a torre solare

Uno dei principali impianti realizzati con questa tipologia è il Solar Two negli Usa, da 10 MWe, che ha operato come impianto sperimentale dal 1996 al 1999 a Daggett, California. L'impianto Solar Two è stato il primo a impiegare come fluido termovettore una miscela di "sali fusi", costituita da un 60% di nitrato di sodio ( $\text{NaNO}_3$ ) e un 40% di nitrato di potassio ( $\text{KNO}_3$ ).

Impianti con *collettori a disco parabolico* (Fig. 1.16) costituiti da un pannello riflettente di forma parabolica che insegue il sole, con un movimento di rotazione attorno a due assi ortogonali, e concentra la radiazione solare su un "ricevitore" montato nel suo punto focale. Il calore ad alta temperatura viene normalmente trasferito ad un fluido ed utilizzato in un motore, posizionato al di sopra del ricevitore, dove viene prodotta direttamente energia meccanica o elettrica.



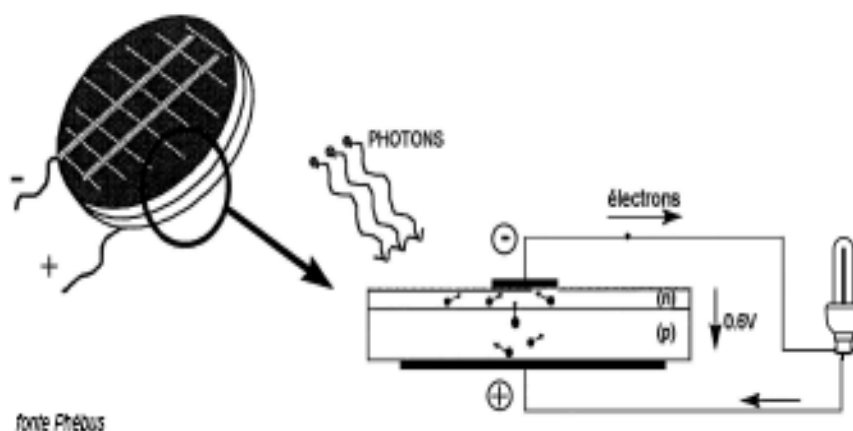
**Figura 1.16** - Schema di sistema a disco parabolico

Queste tre tipologie di impianti solari ad alta temperatura hanno elevate potenzialità e sono i principali candidati per una pratica applicazione nella produzione di energia elettrica. Attualmente si stanno effettuando investimenti per migliorare l'efficienza di produzione e diminuire i costi di installazione. Alcuni limiti riguardano la temperatura e la continuità di esercizio. La massima temperatura raggiungibile con gli oli sintetici normalmente impiegati è di circa  $400^\circ\text{C}$  e limita il rendimento termodinamico del gruppo di generazione a vapore. Per rendere la produzione elettrica meno dipendente dalla variabilità intrinseca della fonte solare è necessario garantire una continuità di esercizio; vi è la possibilità di realizzare impianti ibridi affiancando un bruciatore a gas che fornisce energia quando la radiazione solare è insufficiente. Un altro sistema per

la realizzazione di impianti solari puri è invece l'introduzione di un sistema di accumulo termico, che consente di eliminare gli effetti dei transitori di breve durata dovuti a irregolarità nell'irraggiamento solare<sup>[19]</sup>.

### **Tecnologia fotovoltaica**

La tecnologia fotovoltaica consente di trasformare direttamente l'energia solare in energia elettrica sfruttando l'effetto fotovoltaico o fotoelettrico: L'effetto fotovoltaico, scoperto per la prima volta intorno al 1860, è una caratteristica fisica dei materiali detti "semiconduttori", il più conosciuto dei quali è il silicio, usato anche nella produzione di componenti elettronici. Quando un raggio luminoso colpisce un sottile strato di questo materiale, i fotoni trasferiscono la loro energia agli elettroni del materiale, che immediatamente cominciano a muoversi in una direzione particolare creando una corrente elettrica continua, alla quale possono essere aggiunte altre correnti fino a raggiungere la potenza necessaria all'utilizzo specifico desiderato (Fig. 1.17).



**Figura 1.17**– Schema di funzionamento di un pannello in silicio<sup>[21]</sup>

Un sistema fotovoltaico (Fig. 1.18) essenzialmente prevede un generatore costituito dalle celle solari che in seguito alla eccitazione da parte dell'energia solare inviano la corrente al regolatore di carica, un dispositivo che ha la funzione di regolare l'utilizzo delle batterie onde evitare un loro veloce deterioramento causato da una eccessiva carica o scarica. Nei sistemi fotovoltaici isolati l'immagazzinamento dell'energia viene effettuato mediante accumulatori elettrochimici. La presenza di batterie di accumulo permette di far fronte a punte di carico, senza dover sovradimensionare i generatori, nonchè di garantire la

continuità dell'erogazione di energia, anche in caso di basso irraggiamento o guasto temporaneo dei generatori. La corrente elettrica prima di essere inviata all'utenza viene trasformata da corrente continua a corrente alternata mediante un inverter.

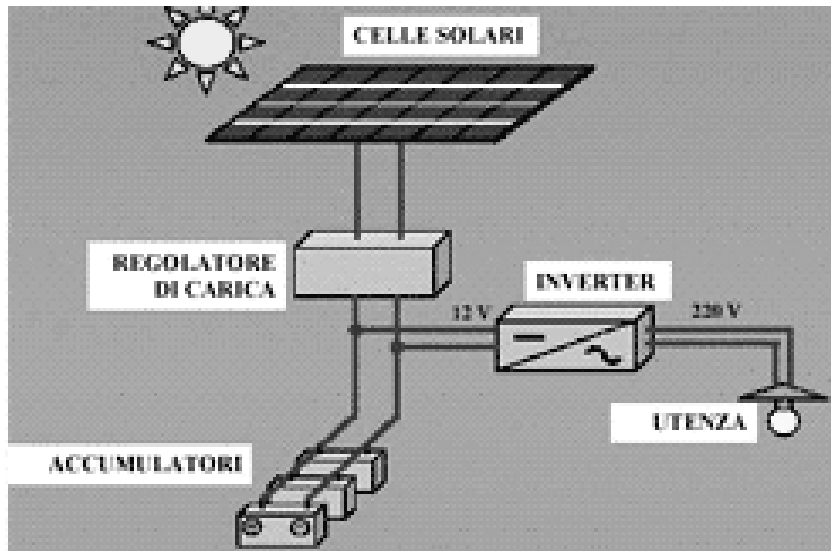


Figura 1.18 - Schema di un sistema fotovoltaico

Il generatore fotovoltaico è costituito da un insieme di moduli fotovoltaici collegati in modo da ottenere i valori di potenza e tensione desiderati. I moduli sono costituiti a loro volta da un insieme di celle. Più moduli collegati in serie formano un pannello, ovvero una struttura rigida ancorabile al suolo o ad un edificio. Un insieme di pannelli, collegati elettricamente in serie costituisce una stringa. Più stringhe, collegate generalmente in parallelo, per fornire la richiesta potenza, costituiscono il generatore fotovoltaico (Fig. 1.19).

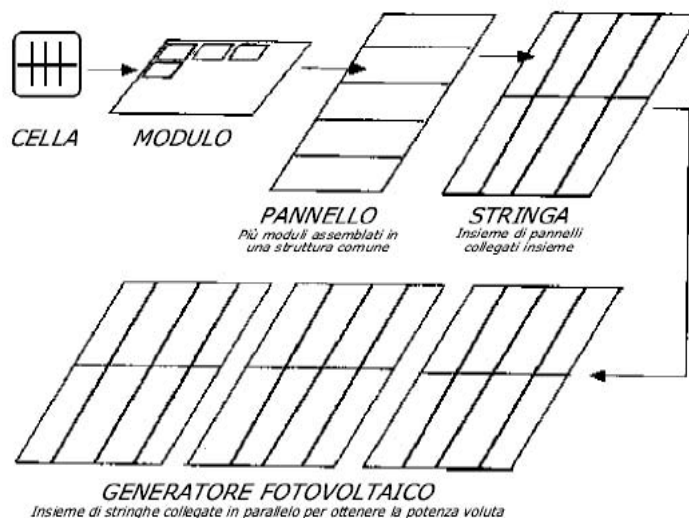


Figura 1.19 - Schema per l'assemblaggio di un generatore fotovoltaico

La cella si presenta in genere di colore nero o blu e con dimensioni variabili dai 4 ai 6 pollici e può essere costituita da silicio monocristallino o policristallino. Le celle in silicio monocristallino sono realizzate a partire da un wafer la cui struttura cristallina è omogenea e deve essere opportunamente drogato in modo da realizzare una giunzione p-n; nel caso del silicio policristallino, il wafer non è strutturalmente omogeneo ma organizzato in grani localmente ordinati. Negli ultimi anni sono state sviluppate celle a film sottile in cui la fase attiva è uno strato di qualche micron di materiale conduttivo come silicio amorfo, solfuro di cadmio o arseniuro di gallio.

Il fotovoltaico è tra le tecnologie rinnovabili più innovative e promettenti a medio e lungo termine. Gli impianti fotovoltaici producono elettricità là dove serve, non necessitano di alcun combustibile, richiedono una limitata manutenzione e possono essere costruiti su misura secondo le reali necessità dell'utente. Gli impianti sono costituiti da uno o più pannelli aventi una efficienza di conversione che arriva fino al 32,5% nelle celle da laboratorio. Una volta ottenuti i moduli dalle celle e i pannelli dai moduli e una volta montati in sede, l'efficienza media è di circa il 15%. Questi pannelli non avendo parti mobili o altro necessitano di pochissima manutenzione se non una periodica pulizia. La durata operativa stimata dei pannelli fotovoltaici è di circa 30 anni<sup>[22]</sup>.

### **1.3.2 Energia dall'acqua**

Le riserve principali di acqua disponibili in superficie terrestre sono i mari e in linea di principio è possibile convertire almeno cinque tipi di energia presenti: quella delle correnti, delle onde, delle maree, delle correnti di marea e del gradiente termico (differenza di temperatura) tra superficie e fondali.

Attualmente esiste solo un impianto per lo sfruttamento delle maree in Francia, mentre sono in corso esperimenti per lo sfruttamento del potenziale energetico delle onde nel Regno Unito, in Norvegia e in Giappone e del gradiente termico negli Stati Uniti. L'Unione Europea ha di recente concluso uno studio che identifica circa 100 siti suscettibili di essere utilizzati per la produzione di energia elettrica dalle correnti marine tra le quali è stato individuato anche lo stretto di Messina in Italia.

La principale forma di energia ottenuta dall'acqua è però quella idroelettrica, che sfrutta l'energia potenziale e cinetica acquistata dall'acqua in seguito all'evaporazione dagli oceani e la successiva precipitazione sulla terraferma come pioggia o neve. L'energia idroelettrica è usata in tutto il mondo ed è la più importante tra le fonti rinnovabili. Nell'ultimo secolo ha dato in talune regioni un grandissimo contributo alla generazione di elettricità: si pensi che il 99% dell'energia norvegese è idroelettrica, così come il 55% di quella dell'America del Sud. A livello mondiale la produzione di energia idroelettrica viene calcolata in circa 2.700 TWh (2.700 miliardi di kWh), contribuendo per il 17% alla produzione complessiva di elettricità. In Italia questa forma di energia costituisce la più importante delle risorse energetiche nazionali ed inoltre ha il grande merito di rappresentare, per il nostro paese ma anche per molti altri, una delle principali molle dello sviluppo economico<sup>[23]</sup>.

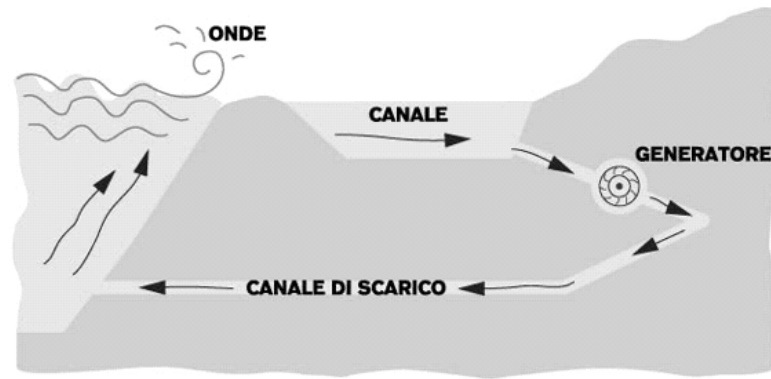
### ***Energia del moto ondoso***

In generale, quanto più un'onda è grande, tanto più è più potente; l'energia trasportata da un'onda è determinata dall'altezza, dalla velocità, dalla lunghezza e dalla densità di acqua. Le sue dimensioni sono determinate dalla velocità del vento, dalla distanza percorsa, dalla profondità e dalla topografia del fondo marino che può intensificare o disperdere l'energia dell'onda. Lo sfruttamento del moto delle onde del mare per ottenere energia elettrica è ancora poco sviluppato poiché le tecnologie sono piuttosto complesse e attualmente risultano molto costose poiché devono essere progettate per resistere alle tempeste.

La trasformazione dell'energia delle onde in energia elettrica è oggetto di vari studi e realizzazioni, basati su vari principi fisici.

*Salto idrico*: attraverso il passaggio delle onde in un canale di larghezza progressivamente decrescente (come avviene ad esempio in un'insenatura tra le rocce), o mediante particolari rampe, le onde raggiungono altezze superiori ed è quindi possibile riempire un bacino a quota superiore rispetto al livello del mare. Il principio è detto anche concentrazione o focalizzazione delle onde. Il deflusso continuo dell'acqua raccolta, tramite opportune opere civili, e il passaggio attraverso turbine idrauliche (simili a quelle usate per gli impianti idroelettrici con salti idrici contenuti), permette la generazione di energia elettrica (Fig. 1.20).

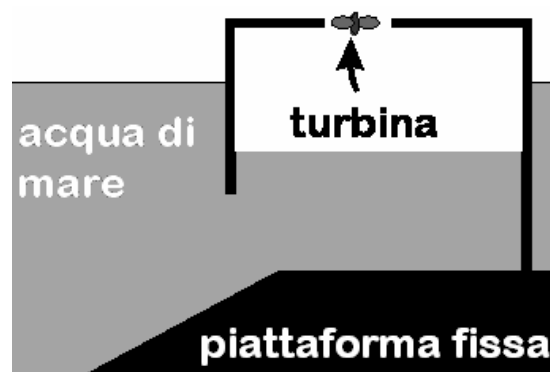




**Figura 1.20** - Schema per lo sfruttamento delle onde mediante salto idrico

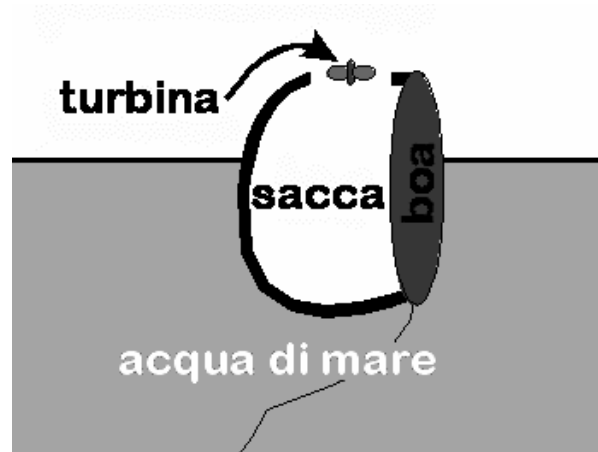
Un prototipo precompetitivo ha potenza di 4-7 MW, ingombro orizzontale nell'ordine dei 200-300 metri (comprensivi del bacino, dello "scivolo" e delle paratie laterali per il convogliamento dell'acqua in arrivo).

*Colonna d'acqua oscillante* (OWC, oscillating water column): il sistema sfrutta la variazione di pressione dell'aria, causata dalle onde, in una camera che alternativamente si riempie e si svuota di acqua del mare (Fig. 1.21). La camera è una sorta di contenitore, posto a una quota fissa, semi-immerso nel mare, completamente aperto nel fondo, e chiuso nella parte superiore. Le onde causano una variazione ciclica del livello dell'acqua nel contenitore, quindi della pressione dell'aria intrappolata nella parte superiore del vano. Se nel cielo della camera si operano aperture di sezione ridotta, l'aria ha possibilità di defluire nei due sensi, in base al moto ondoso. È possibile sfruttare questa corrente d'aria tramite particolari turbogeneratori ad aria, in grado di ricevere la spinta sia nella fase di compressione che in quella di decompressione, mantenendo inoltre lo stesso senso di rotazione. Il sistema è sfruttabile anche al largo dove le onde lunghe permettono una spinta maggiore ed esistono impianti dimostrativi di questa tecnologia, anche per potenze interessanti (2 MW).



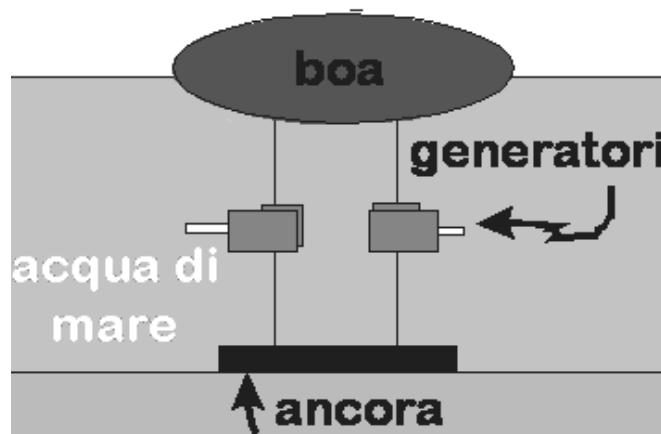
**Figura 1.21** - Schema di un impianto a colonna d'acqua oscillante

*Sistemi ad ondata*: sono concettualmente simili ai predenti ma costituiti da una sacca d'aria flessibile, ancorata ad esempio a una boa, quando è investita dalle onde di gonfia e sgonfia; l'aria entra ed esce dalla sacca, attraverso un'apertura superiore nella quale è installato il turbogeneratore (Fig. 1.22).



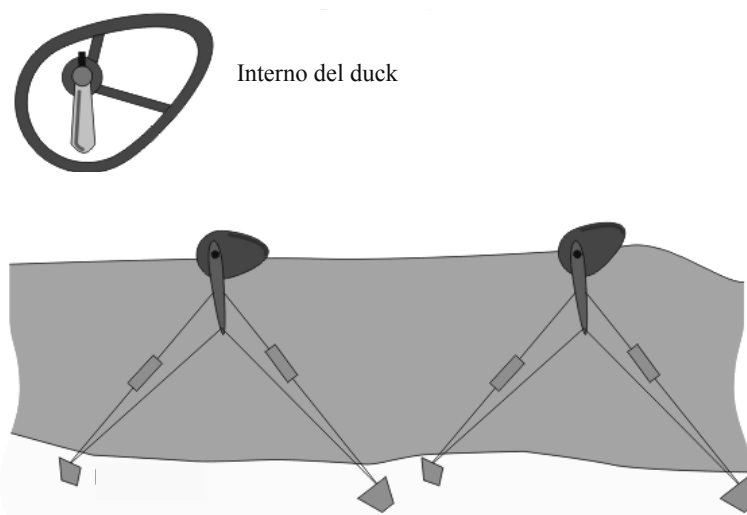
**Figura 1.22** - Schema di un impianto a ondata

*Galleggianti in moto verticale e/o orizzontale*: il galleggiante è ancorato al fondo tramite un sistema che prevede un generatore che viene azionato dal moto ondulatorio del galleggiante stesso; se il galleggiante è sufficientemente grande, oltre che ad un moto verticale si ottiene anche un moto orizzontale causato dalla sua inclinazione (Fig. 1.23).



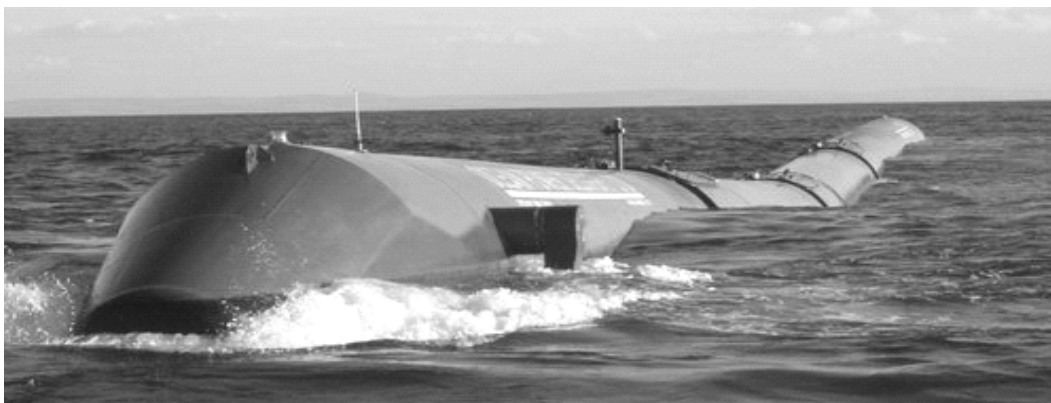
**Figura 1.23** - Schema di un impianto a galleggiante

*Sistema Salter's duck*: il dispositivo principale è il duck (o anatra) semisommersa e ancorata al fondo; la duck è costituita da un generatore di corrente e da un pendolo che lo aziona; le onde imprimono al duck un movimento alternato verticale che permette al pendolo di oscillare e trasferire il movimento al generatore (Fig. 1.24).



**Figura 1.24** - Schema di un sistema Salter's duck

*Sistema Pelamis*: è costituito da quattro sezioni tubolari connesse tra loro per mezzo di tre giunture meccaniche (Fig. 1.25), è capace di fluttuare liberamente, raccogliendo l'energia potenziale del moto altalenante delle onde che lo impattano perpendicolarmente, riuscendo anche a recuperarla lateralmente. Le sezioni tubolari si muovono relativamente una all'altra, il movimento alternato a livello dei giunti viene sfruttato grazie a dei pistoni (3 per ogni giunto) che mettono in azione un sistema di pompe idrauliche.

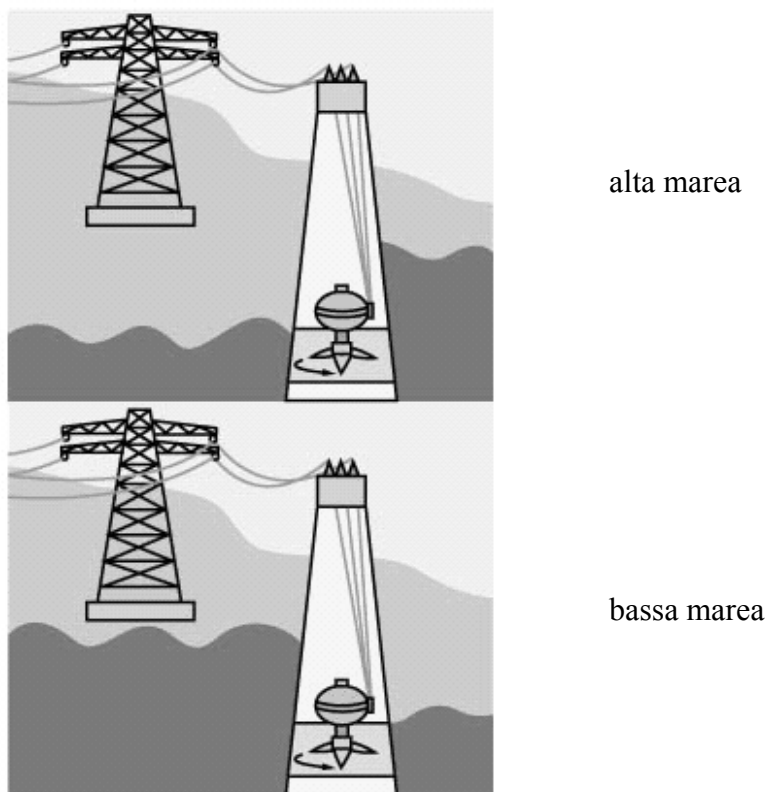


**Figura 1.25** – Foto del sistema Pelamis

Grazie a degli accumulatori e a un sistema multiplo di generatori collegati al sistema idraulico, è possibile sfruttare il movimento dei pistoni per azionare i motori idraulici, produrre elettricità e accumularla; l'elettricità è poi trasferita attraverso il sistema di cavi subacquei alla rete elettrica. La lunghezza totale del dispositivo è di 150 m, ciascuna sezione cilindrica ha un diametro di circa 5 m. La potenza del sistema è di circa 750 kW ed è prevista a breve l'installazione del sistema in Portogallo<sup>[24,25]</sup>.

## ***Energia delle maree***

La marea è il ritmico innalzamento e abbassamento del livello del mare provocato dall'azione gravitazionale della Luna e del Sole. Le maree hanno ampiezza (dislivello tra l'alta marea e la bassa marea) solitamente inferiore a 1 metro. In alcune zone, per la particolare configurazione del sito, i valori del dislivello possono raggiungere valori elevati, interessanti lo sfruttamento e la produzione di energia elettrica. Uno degli impianti più significativi è in funzione da più di 30 anni e si trova in Francia, alla foce del fiume Rance sulla Manica; la differenza tra il livello minimo e il livello massimo dell'acqua è di 12-13 metri e la potenza è di 240 MW. Per costruire una centrale di marea l'estuario è sbarrato in direzione del mare con una diga artificiale. L'acqua affluisce e defluisce in un vasto bacino, passando attraverso una serie di tunnel nei quali, acquistando velocità, fa girare delle turbine collegate a generatori. Durante la bassa marea l'acqua del bacino defluisce verso il mare aperto, mettendo in rotazione la turbina; quando il livello del mare comincia a salire e l'onda di marea è sufficientemente alta, si fa fluire l'acqua del mare nel bacino e la turbina si mette nuovamente in rotazione (Fig. 1.26).



**Figura 1.26** – Schema di una centrale di marea

Si utilizzano particolari turbine reversibili, che funzionano cioè con entrambe le direzioni del flusso. Alcuni limiti di queste centrali sono il costo di installazione elevato (indicativamente, i siti idonei devono avere ampiezze di marea superiore ai 3 metri e topografia favorevole all'installazione); la discontinuità nella produzione e l'impatto ambientale poiché le centrali di marea costiere creano erosione nelle coste e provocano sedimentazione all'interno del bacino inoltre, possono rappresentare un elemento di disturbo per i pesci.

### ***Energia delle correnti marine***

L'energia dalle correnti di marea è una delle fonti più interessanti ed inesplorate tra le fonti di energie rinnovabili. Si pensi che nella sola Europa la disponibilità di questo tipo di energia è pari a circa 75 gigawatt (75 milioni di chilowatt). Come si sa, oltre alla potenza, ciò che è importante è la stima dell'energia sfruttabile: questa in Europa è pari a circa 50 terawatt (terawattora equivalenti a 50 miliardi di chilowattora). Le turbine per lo sfruttamento delle correnti marine possono essere ad asse orizzontale o ad asse verticale. Le turbine ad asse orizzontale sono più adatte alle correnti marine costanti, come quelle presenti nel Mediterraneo, mentre le turbine ad asse verticale sono più adatte alle correnti di marea per il fatto che queste cambiano direzione, di circa 180 gradi, più volte nell'arco della giornata<sup>[23,26]</sup>.

### ***Energia dal gradiente termico***

La prima centrale per la conversione dell'energia termica degli oceani è nata nel 1996 al largo delle isole Hawaii e produce energia sfruttando la differenza di temperatura tra i diversi strati dell'oceano. L'energia solare assorbita dalla superficie del mare la riscalda, creando una differenza di temperatura fra le acque superficiali, che possono raggiungere i 25-28 gradi centigradi, e quelle situate per esempio ad una profondità di 600 metri, che non superano i 6-7 gradi centigradi. Le acque superficiali, più calde, consentono di far evaporare sostanze come ammoniaca e fluoro; i vapori ad alta pressione mettono in moto una turbina e un generatore di elettricità, passano in un condensatore e tornano allo stato liquido raffreddati dall'acqua aspirata dal fondo (Fig. 1.27).

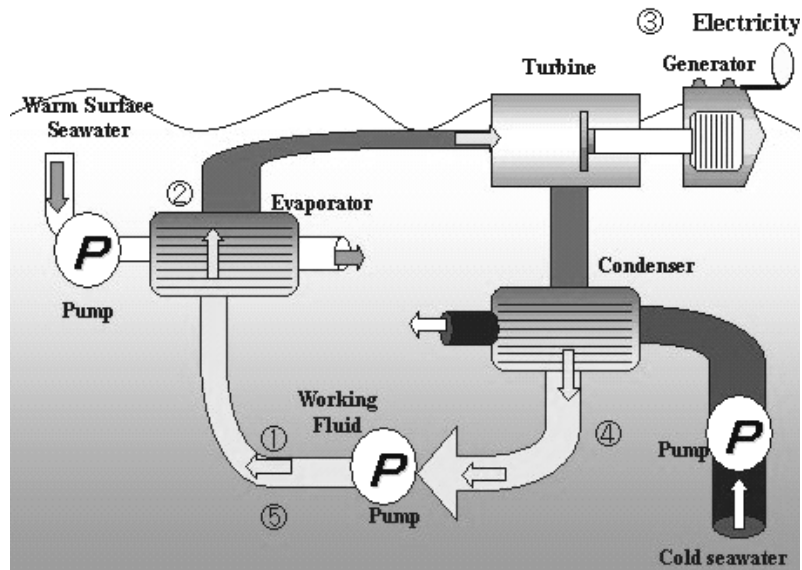


Figura 1.27 – Schema di una centrale a gradiente termico

Una differenza di 20 gradi centigradi basta a garantire la produzione di una quantità di energia economicamente sfruttabile. Attualmente si ha una potenza di 50 KW, ma si pensa di poter arrivare a 2 MW anche se i costi sono molto alti. Numerose piattaforme marine per l'estrazione di idrocarburi in disuso possono essere convertite per l'applicazione di questa tecnologia<sup>[23]</sup>.

### 1.3.3 Energia idroelettrica

L'energia idroelettrica si ottiene sfruttando la caduta d'acqua attraverso un dislivello, oppure sfruttando la velocità di una corrente d'acqua; è una risorsa rinnovabile, disponibile ovunque esista un sufficiente flusso d'acqua costante.

La potenza di un impianto che utilizza una caduta dipende da due fattori quali la portata e il salto, ossia il dislivello tra la quota dove è presente la risorsa idrica svasata e dove questa viene restituita all'ambiente naturale attraverso una turbina che trasferisce l'energia meccanica ad un generatore di energia elettrica (Fig. 1.28). La potenza di un impianto che utilizza una corrente d'acqua, invece, dipende dalla velocità della corrente e dalla superficie attiva della turbina collocata, similmente a quanto avviene nella generazione di energia elettrica con un impianto eolico, però a parità di velocità della corrente e di superficie della turbina un sistema idrico sviluppa una potenza dieci volte maggiore rispetto ad un sistema eolico<sup>[26]</sup>.

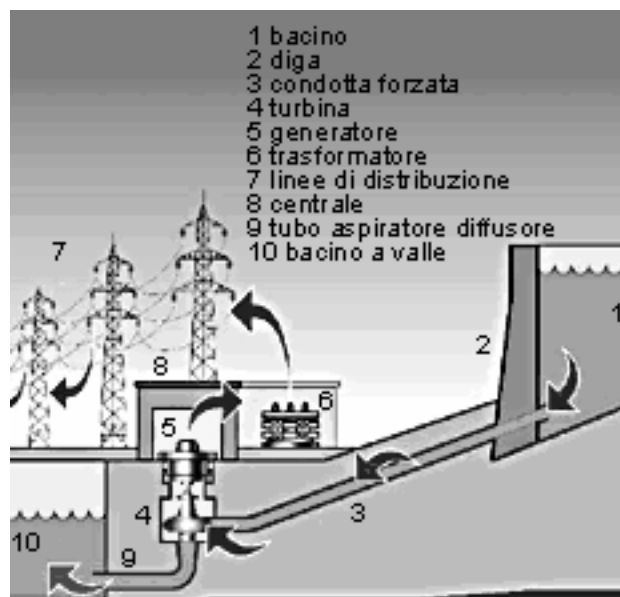


Figura 1.28 – Schema di una centrale idroelettrica a bacino<sup>[27]</sup>

### 1.3.4 Energia dalle biomasse

Biomassa è un termine che riunisce una gran quantità di materiali di natura estremamente eterogenea. In forma generale, si può dire che è biomassa tutto ciò che ha una matrice organica, con esclusione delle plastiche e dei materiali fossili. Le più importanti tipologie di biomassa sono i residui forestali, gli scarti dell'industria di trasformazione del legno (trucioli, segatura, ecc.), gli scarti delle aziende zootecniche, gli scarti mercatali ed i rifiuti solidi urbani. Le principali applicazioni delle biomasse sono: produzione di energia (biopower), sintesi di carburanti (biofuels) e sintesi. In relazione alla loro natura e composizione, le biomasse possono essere convertite in combustibili di vario tipo attraverso tre principali sistemi:

- la gassificazione, che consiste nel sottoporre le biomasse a processi di fermentazione anaerobica, dai quali si ottiene il biogas, una miscela di metano ed anidride carbonica;
- la conversione biologica ad alcoli, nella quale l'amido viene demolito a glucosio e poi sottoposto all'azione di microrganismi che operano la fermentazione alcolica. L'alcol etilico è un ottimo carburante ed è meno inquinante dei derivati del petrolio;
- la combustione diretta, dalla quale il calore prodotto è convertito in energia elettrica, con l'ulteriore possibilità del teleriscaldamento.

Il biogas è prodotto per fermentazione anaerobica di materiale organico, un processo di conversione biochimico in assenza di ossigeno che consiste nella demolizione delle sostanze organiche complesse contenute nei vegetali e nei sottoprodotti animali ad opera di micro-organismi. La digestione o fermentazione anaerobica è condotta in reattori (digestori), concepiti per evitare il contatto tra la massa e l'ossigeno atmosferico e mantenere una temperatura costante. Il processo di digestione, come riportato in figura 1.29, inizia con la fase idrolitica, che è la trasformazione dei carboidrati, delle proteine e dei lipidi in acidi grassi.

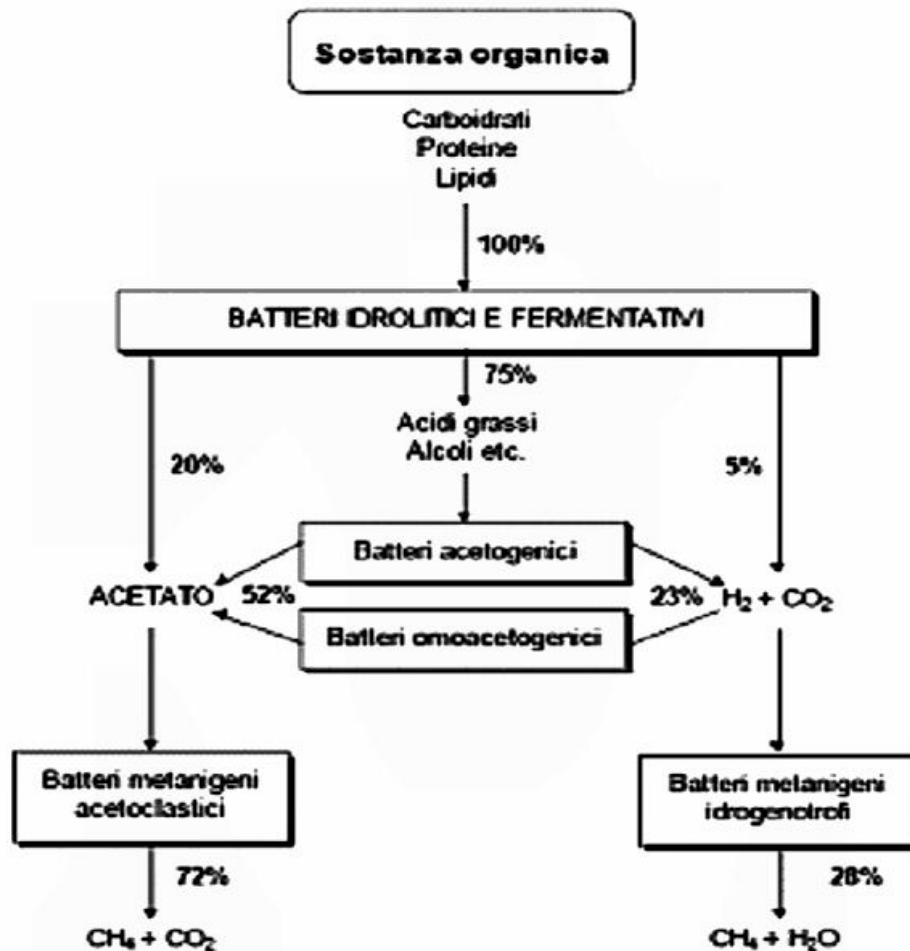


Figura 1.29 – Processo di fermentazione anaerobica<sup>[28]</sup>

La fase acidogenica che segue quella idrolitica, con l'ausilio di batteri acetogenici trasforma gli acidi grassi in acido acetico, acido formico ed idrogeno. L'ultima fase quella metanigenica, trasforma i composti della fase precedente in metano ed anidride carbonica. Nel digestore queste tre fasi possono avvenire simultaneamente o con l'ultima fase separata dalle altre, per cui si parlerà di digestori ad una o due fasi.

Il prodotto finale potrà essere:



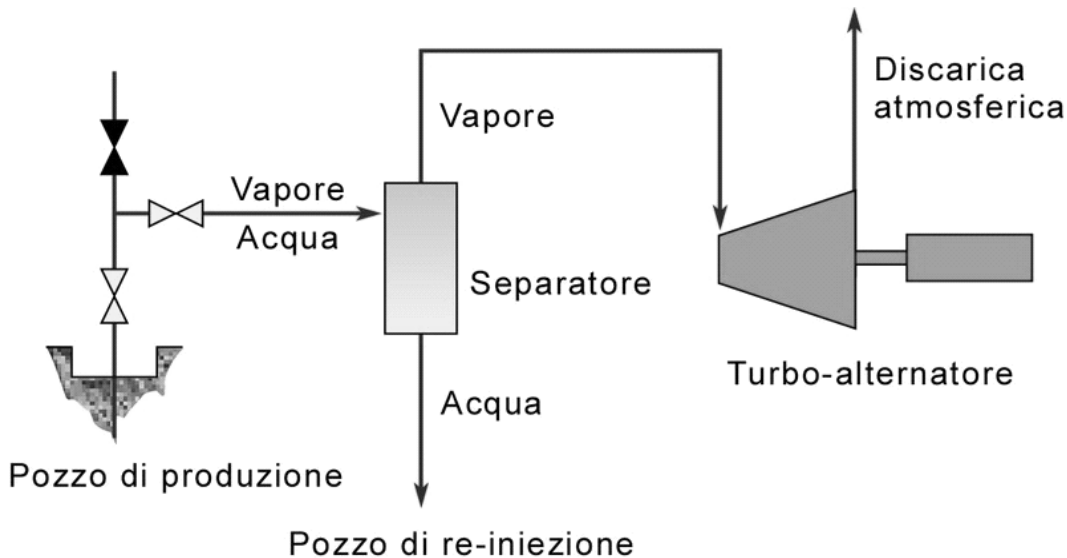
- gas combustibile con potere calorifico medio di  $23\text{MJ/Nm}^3$ , costituito per il 65÷70% da metano ( $\text{CH}_4$ ) e per la restante parte da  $\text{CO}_2$  in relazione al tipo di sostanza organica digerita ed alle condizioni di processo.
- liquido chiarificato, utilizzato per diluire la sostanza organica in ingresso al digestore o come fertilizzante.
- fango con buone caratteristiche fertilizzanti, poiché è un prodotto quasi inodore e stabile, contenente azoto in forma fissata e quindi direttamente utilizzabile dalle piante. Il fango contiene inoltre minerali come fosforo e potassio. Per questo processo risultano idonei i sottoprodotti colturali (foglie, steli di barbabietola, patate ecc.), i reflui zootecnici ed alcuni scarti della filiera agroalimentare. Il gas prodotto da questi digestori prima di essere utilizzato in motori endotermici o in microturbine deve essere purificato, deumidificato ed in alcuni casi anche desolforizzato. Attualmente la biomassa rappresenta una fonte energetica importante principalmente nei paesi in via di sviluppo<sup>[28]</sup>.

### 1.3.5 Energia geotermica

Per energia geotermica si intende quella contenuta all'interno della terra, sotto forma di calore. L'origine di questo calore è in relazione con la natura interna del nostro pianeta e con i processi fisici che in esso hanno luogo. Tale fonte d'energia si propaga per conduzione nelle rocce compatte e per convezione in quelle permeabili e fratturate affluendo su tutta la superficie del globo, con un gradiente di temperatura media di  $3.3^\circ\text{C}$  ogni 100 metri, procedendo dalla superficie in profondità. In prossimità di vulcani, fumarole, geysir, o sorgenti di acqua calda il calore terrestre è particolarmente elevato. In alcune particolari zone si possono presentare condizioni in cui la temperatura del sottosuolo è leggermente più alta della media, un fenomeno causato dai fenomeni vulcanici o tettonici. In queste zone "calde" l'energia può essere facilmente recuperata mediante la geotermia. La geotermia consiste nel convogliare i vapori provenienti dalle sorgenti d'acqua del sottosuolo verso apposite turbine adibite alla produzione di energia elettrica e riutilizzando il vapore acqueo per il riscaldamento, le coltivazioni in serra e il termalismo. La geotermia è una fonte energetica marginale da utilizzare solo in limitati contesti territoriali. È molto sfruttata in Islanda ma il più grande

complesso geotermico al mondo si trova in California a The Geysers (l'impianto ha un potenziale di 1400 MW, sufficiente a soddisfare le richieste energetiche dell'area metropolitana di San Francisco); in Italia invece la produzione di energia elettrica dalla geotermia è fortemente concentrata in Toscana (Pisa, Siena e Grosseto).

Le principali applicazioni del vapore naturale proveniente dal sottosuolo sono la produzione di energia elettrica tramite il classico metodo delle turbine oppure per attività locali di riscaldamento il calore geotermico viene incanalato in un sistema di tubature. L'energia elettrica è prodotta in impianti convenzionali o a ciclo binario, secondo le caratteristiche delle risorse geotermiche disponibili. Gli impianti convenzionali richiedono fluidi con una temperatura di almeno 150°C e sono disponibili nel tipo a contropressione (con scarico diretto nell'atmosfera) e a condensazione. Gli impianti a contropressione sono più semplici e meno costosi. Il vapore, proveniente direttamente dai pozzi, se questi producono vapore secco, oppure dopo la separazione della parte liquida, se i pozzi producono vapore umido, passa attraverso la turbina ed è poi scaricato nell'atmosfera (Fig. 1.30).

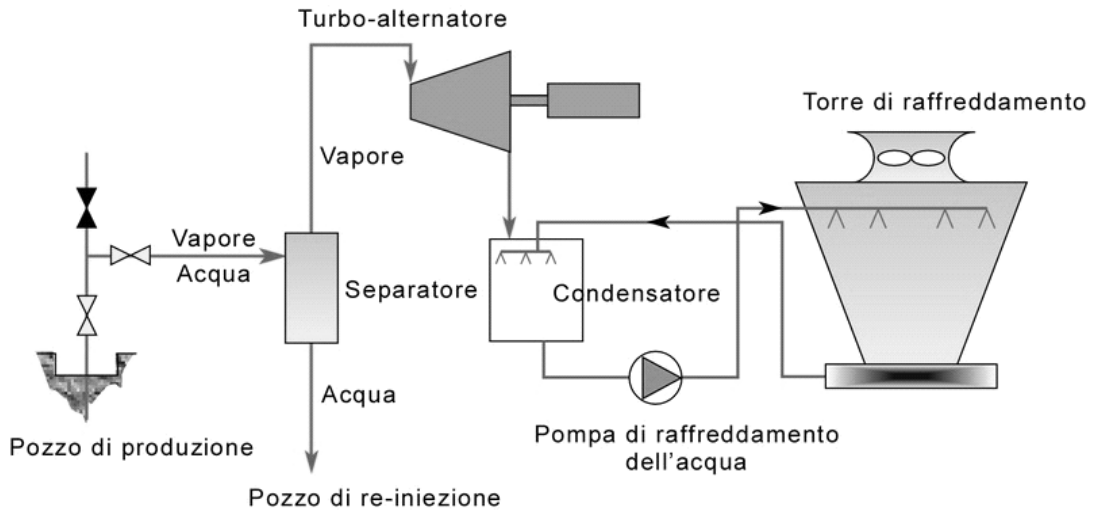


**Figura 1.30** – Schema impianto a contropressione per la generazione di elettricità<sup>[29]</sup>

Gli impianti a contropressione, tuttavia, sono molto utili come impianti pilota, come impianti temporanei collegati a pozzi isolati di portata modesta, e per produrre elettricità da pozzi sperimentali durante lo sviluppo di un campo geotermico. Essi sono utilizzati anche quando il vapore ha un contenuto elevato di gas incondensabili (> 12% in peso). Le unità a contropressione possono essere costruite ed installate molto rapidamente; questi impianti sono generalmente di

piccole dimensioni (2,5–5 MWe).

Le unità a condensazione (Fig. 1.31), che richiedono più impiantistica ausiliaria, sono più complesse di quelle a contropressione e, anche per le loro maggiori dimensioni, è necessario un tempo almeno doppio per la loro costruzione ed installazione. Il consumo specifico delle unità a condensazione è, tuttavia, circa la metà di quelle a contropressione.



**Figura 1.31** – Schema impianto a condensazione per la generazione di elettricità<sup>[29]</sup>

Attualmente sono molto diffusi impianti a condensazione della potenza di 55–60 MWe, ma recentemente sono state costruite ed installate anche unità da 110 MWe.

Negli ultimi decenni si sono realizzati notevoli progressi con la tecnologia dei cicli binari che hanno reso possibile la produzione di elettricità, sfruttando fluidi geotermici a temperatura medio-bassa e acque calde di scarico emesse dai separatori nei campi geotermici ad acqua dominante. Gli impianti binari utilizzano un fluido secondario di lavoro, di solito un fluido organico (come n-pentano), che ha un basso punto di ebollizione ed un'elevata pressione di vapore a bassa temperatura rispetto al vapore acqueo. In questi impianti il fluido geotermico cede calore al fluido secondario attraverso uno scambiatore di calore, nel quale questo fluido si riscalda e poi vaporizza; il vapore prodotto aziona una normale turbina a flusso assiale collegata ad un generatore, è poi raffreddato, passando allo stato liquido, ed il ciclo comincia di nuovo<sup>[29]</sup>.

### 1.3.6 Energia eolica

L'energia eolica è il prodotto della conversione dell'energia cinetica del vento in elettrica. Prima tra tutte le energie rinnovabili per il rapporto costo/produzione è stata anche la prima fonte energetica rinnovabile usata dall'uomo. Il suo sfruttamento, relativamente semplice e poco costoso, è attuato tramite turbine eoliche di cui un esempio è raffigurato in figura 1.32 - a.

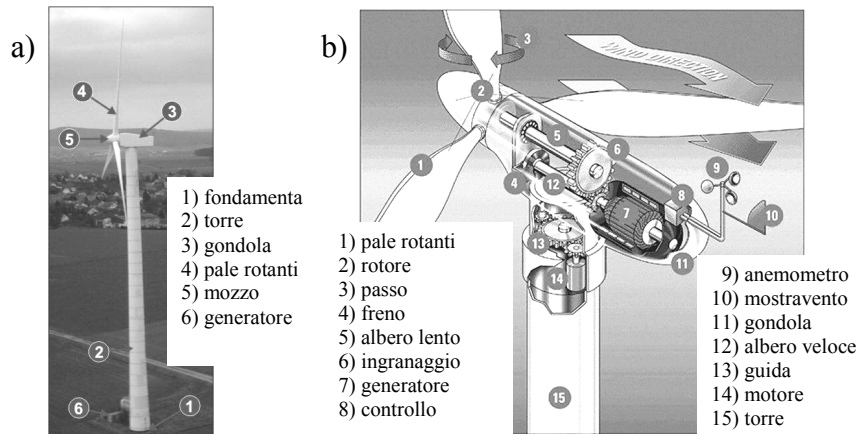


Figura 1.32 – (a) Immagine di una turbina eolica; (b) Schema del generatore<sup>[30]</sup>

Una turbina eolica è costituita da fondamenta progettate per garantire la stabilità della struttura fissando al terreno la torre la cui altezza è direttamente proporzionale dalle dimensioni del rotore e quindi alla potenza erogata. Il rotore è il componente in cui, con l'aiuto delle pale rotanti, si converte l'energia eolica in energia meccanica. La gondola contiene tutti i componenti della turbina e poiché deve essere capace di seguire il vento, è connessa alla torre mediante dei un sistema che le consente di ruotare. Un ingranaggio consente di trasformare una velocità di 18-50 giri al minuto dell'albero lento in una velocità di 1500 giri al minuto che l'albero veloce trasferisce al generatore (Fig. 1.32 - b) che converte infine l'energia meccanica in energia elettrica.

La tecnologia eolica è pensata tenendo presente sia una produzione centralizzata in impianti da porre in luoghi alti e ventilati, sia un eventuale decentramento energetico, per il quale ogni Comune ha impianti di piccola taglia, composti da un numero esiguo di pale (1-3 pale da 3-4 MW) con le quali genera in loco l'energia consumata dai suoi abitanti. Il tempo di installazione di un impianto è molto breve ed è l'energia meno costosa ma la mancanza di leggi quadro e sovvenzioni, come vi sono ad esempio per lo sviluppo dell'energia solare, ne limita l'introduzione<sup>[30]</sup>.

## CAPITOLO 2

# CARATTERISTICHE DELL'IMPIANTO SOLARE TERMODINAMICO ENEA

La tecnologia del solare termico consente di trasformare direttamente l'energia della radiazione solare in energia termica sfruttando i principi basilari della termodinamica, in particolare la trasmissione del calore da un corpo "caldo" ad uno "freddo". La radiazione solare incidente è utilizzata per riscaldare un fluido (acqua, aria o soluzioni a differente calore specifico) che può circolare infine in uno scambiatore di calore.

La tecnologia solare termica a concentrazione (CSP, concentrating solar power), o solare termodinamico, si presta in modo particolare per ottenere un elevato sfruttamento energetico. Vengono utilizzate tecnologie solari a concentrazione, concentrando mediante specchi o lenti la luce proveniente dal sole ed ottenendo elevati accumuli di energia termica. I vantaggi ambientali di queste tecnologie sono molto elevati, ma gli scarsi rendimenti degli impianti fino ad ora sviluppati ne hanno limitato l'utilizzo.

A partire dal 2000 l'ENEA ha intrapreso un'attività di ricerca, sviluppo e produzione dimostrativa nel campo delle tecnologie solari a concentrazione, finalizzata nella prospettiva di breve-medio termine alla produzione di elettricità e nel lungo termine alla produzione diretta di idrogeno da fonte solare. L'ENEA nell'ambito del Grande Progetto Solare Termodinamico (SOLTERM) ha in fase di sviluppo un nuovo impianto solare termodinamico a concentrazione nel quale l'impiego di tecnologie innovative è rivolto al miglioramento dell'efficienza nella produzione dell'energia elettrica.

## 2.1 Principio di funzionamento

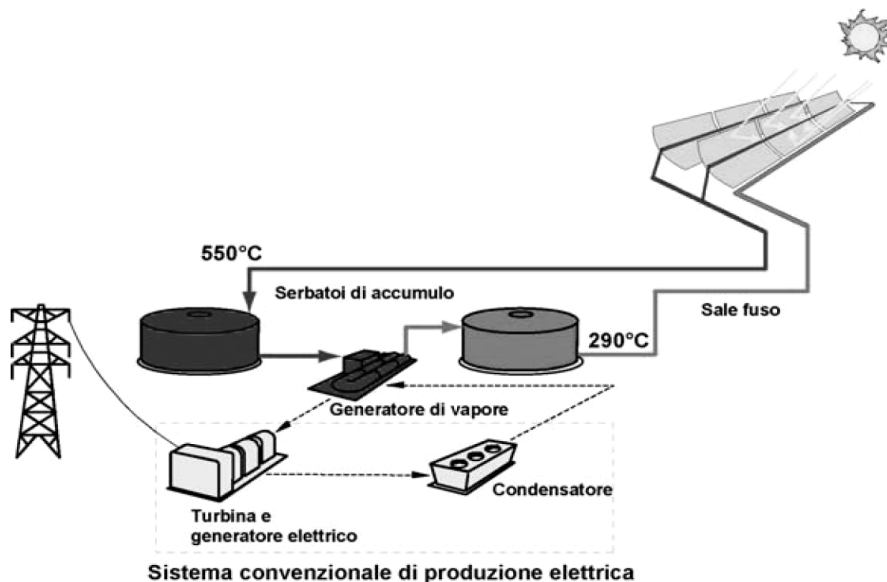
Il progetto si è largamente ispirato ai sistemi a collettori parabolici lineari (SEGS, Solar Electric Generating Systems) che operano con successo come impianti ibridi solare - gas da circa venti anni a Kramer Junction, in California.

I miglioramenti principali rispetto a tale tecnologia sono:

- nuovi specchi parabolici per aumentarne la robustezza e diminuirne il costo;
- temperatura di funzionamento più alta, circa 550 °C, che richiede conseguentemente un nuovo rivestimento selettivo del sistema che assorbe la luce concentrata;
- uso di un liquido termovettore con minore impatto ambientale e non infiammabile;
- introduzione di un accumulo termico in grado di compensare le discontinuità della sorgente solare.

Questi miglioramenti comportano un costo di produzione inferiore, più alte efficienze di conversione del calore solare in energia elettrica e un funzionamento dell'impianto di generazione continuo basato esclusivamente sull'energia solare.

Uno schema dell'impianto è riportato in figura 2.1.



**Figura 2.1** - Schema dell'impianto solare termodinamico a concentrazione progettato da ENEA<sup>[19]</sup>

In sintesi, gli specchi parabolici lineari concentrano la luce diretta del sole su un tubo ricevitore lineare che assorbe l'energia raggiante e la converte in calore ad alta temperatura. Nell'intento di compensare le irregolarità dell'irraggiamento

solare e il ciclo notte/giorno, il calore è accumulato sotto forma di sali fusi ad alta temperatura, utilizzati in seguito per produrre vapore e alimentare un ciclo di potenza convenzionale. L'accumulo termico ha una capacità adeguata a garantire l'erogazione di potenza quando richiesto, in particolare la notte o quando la sorgente solare è assente.

## 2.2 Specchi parabolici

La radiazione solare diretta è focalizzata su un tubo collettore-ricevitore mediante l'uso di grandi specchi parabolici lineari (Fig. 2.2). L'apertura degli specchi è di 5,76 m, con una altezza focale di 1,81 m. Il collettore solare rappresenta la voce principale nell'analisi economica attuata per decidere la realizzazione di un impianto solare, quindi il suo costo e la sua efficienza rivestono una particolare importanza per la diffusione della tecnologia solare a concentrazione.

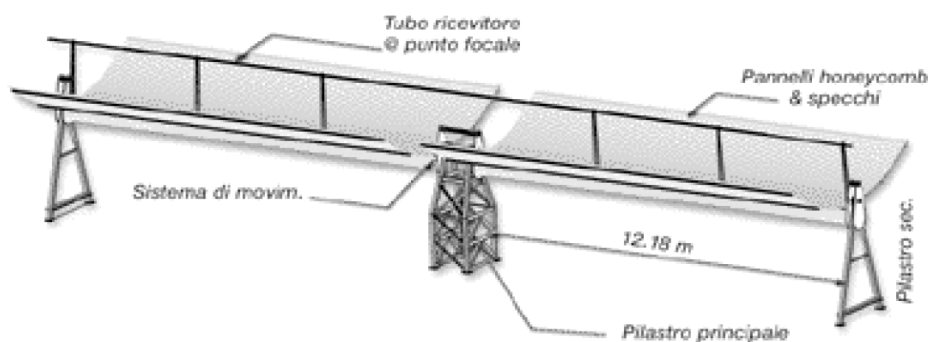


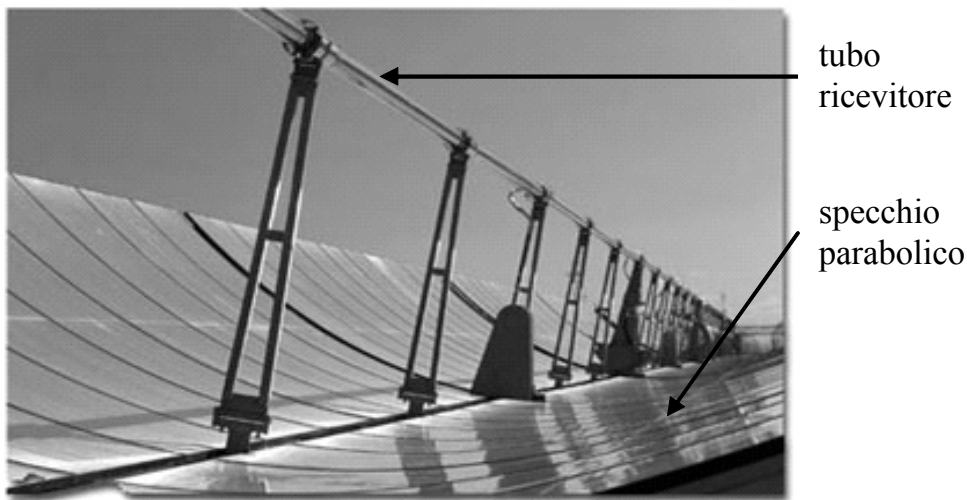
Figura 2.2 - Schema modulo di collettore solare<sup>[20]</sup>

Il collettore è costituito da:

- una struttura che supporta gli specchi, realizzando la geometria parabolica, e permette di orientarli in modo da inseguire il moto del sole;
- una serie di specchi di opportuno disegno geometrico;
- un sistema di movimentazione in grado di far ruotare la struttura con la precisione di puntamento richiesta;
- una serie di tubi ricevitori, su cui vengono concentrati i raggi solari, all'interno dei quali l'energia termica viene conferita al fluido vettore.

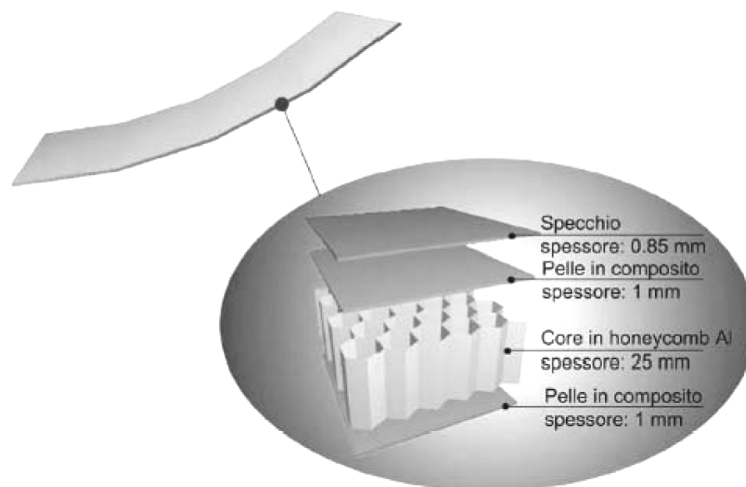
La struttura deve assicurare contemporaneamente rigidità, precisione geometrica elevata e basso costo.

Gli specchi parabolici sono stati realizzati con tecnologie tali da minimizzarne il costo e fornire ottime caratteristiche meccaniche ed ottiche. L'idea è quella di impiegare uno specchio in vetro (Fig. 2.3) sufficientemente sottile (850  $\mu\text{m}$ ), che concentra i raggi solari su un tubo ricevitore posizionato nel fuoco della parabola. Il sistema di movimentazione è costituito da un'unità oleodinamica autonoma in grado di movimentare l'intero collettore da 100 m, sulla base di comandi inviati dal sistema di supervisione di centrale, assicurando l'inseguimento del sole con una precisione di 0,8 mrad.



**Figura 2.3** – Specchi parabolici e tubo ricevitore nell'impianto pilota in ENEA - Casaccia<sup>[19]</sup>

Gli specchi, adatti ad una produzione economica in serie, sono costituiti da pannelli a nido d'ape (honeycomb) di 2,5 cm di spessore, con struttura interna in alluminio e strati superficiali in fibra di vetro (Fig. 2.4), che presentano un'elevatissima rigidità.



**Figura 2.4** - Schema della tecnologia honeycomb<sup>[32]</sup>

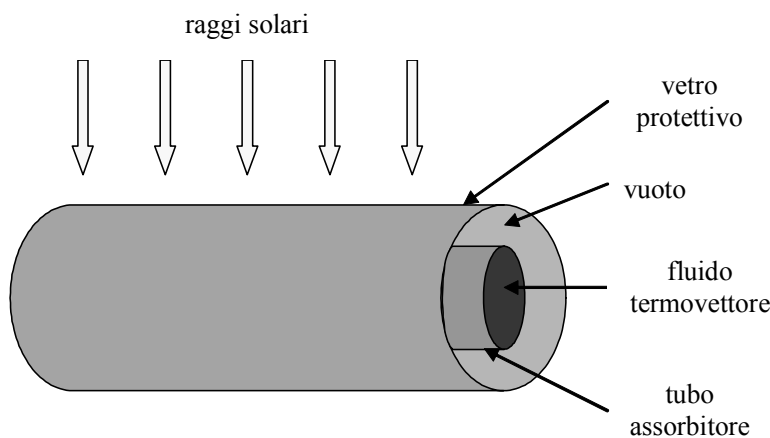


Sulla superficie esterna di questi pannelli aderisce un sottile specchio di vetro ad alta riflettività. Un insieme di tali pannelli riflettenti è rigidamente fissato ad una struttura di supporto, lunga circa 25 m, che ne consente la rotazione per seguire il percorso del sole .

### 2.3 Tubo ricevitore

I tubi ricevitori sono lunghi circa 4 metri e sono saldati tra loro e collocati nella posizione di riferimento, che deve essere in asse con la retta focale degli specchi parabolici. La funzione dei tubi ricevitori è quella di trasformare in calore ad alta temperatura e trasferire al fluido termovettore la massima quantità di energia solare concentrata dagli specchi riflettenti, riducendo al minimo le perdite di energia per irraggiamento. Ogni tubo ricevitore (Fig. 2.5) è costituito da un tubo assorbitore in cui scorre il fluido termovettore e da un tubo esterno in vetro borosilicato che ha la funzione di proteggere il tubo interno; tra i due tubi viene mantenuto il vuoto  $10^{-2}$  Pa per minimizzare la dispersione di energia.

Il tubo assorbitore è in acciaio inossidabile, sulla cui superficie esterna viene depositato, con tecnologia di sputtering, un rivestimento spettralmente selettivo di un materiale composito metallo-ceramico (CERMET), caratterizzato da una elevata assorbanza della radiazione solare e una bassa emissività di calore nell'infrarosso. Un tubo esterno di vetro borosilicato coassiale al tubo assorbitore assicura l'isolamento termico e protegge dall'ambiente esterno il rivestimento.



**Figura 2.5** – Schema del tubo ricevitore

Il vetro borosilicato è caratterizzato da una trasmittanza solare (ossia la media

sullo spettro di emissione solare) ad incidenza normale pari al 91,5%. Questo significa che circa l'8% della radiazione solare non raggiunge il fluido termovettore, essendo principalmente riflessa dal vetro. I collegamenti fra i tubi di vetro e d'acciaio sono realizzati con due soffiotti d'acciaio inossidabile (posti all'estremità del tubo in vetro) in grado di compensare le dilatazioni termiche dei due materiali.

Di particolare interesse tecnologico è lo sviluppo del rivestimento antiriflesso, oggetto del presente lavoro di tesi, capace di incrementare sensibilmente la trasmittanza del tubo in vetro. E' noto dalla letteratura che mediante la deposizione di un opportuno rivestimento è possibile migliorare la trasmittanza fino a valori del 98-99%.

Il tubo ricevitore è l'elemento più delicato della tecnologia solare, perché deve garantire nel tempo un alto coefficiente di assorbimento dell'energia concentrata dagli specchi parabolici, limitando al massimo le perdite per irraggiamento verso l'ambiente. Per raggiungere un'elevata affidabilità, sono quindi importanti due caratteristiche:

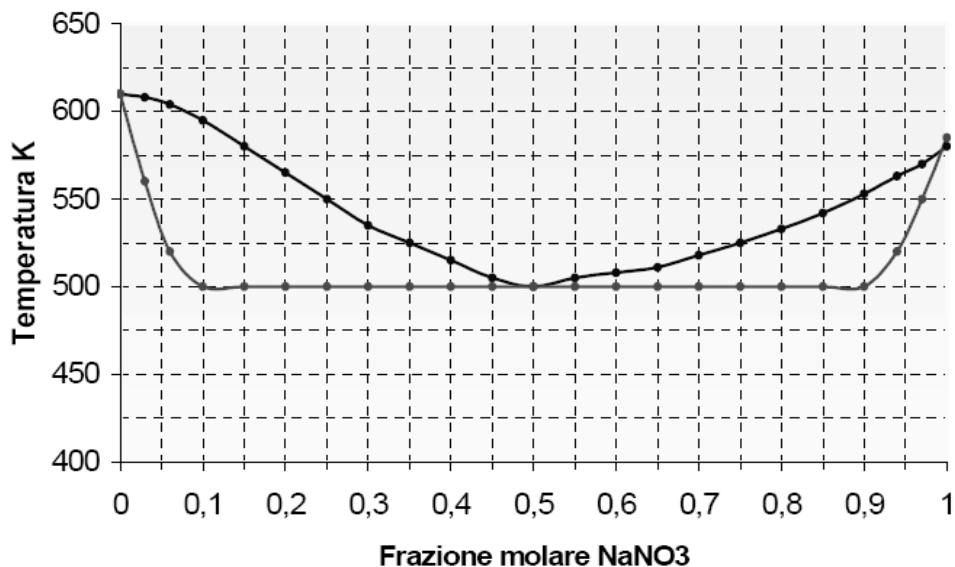
- capacità del CERMET di mantenere pressoché inalterate nel tempo le caratteristiche fototermiche alla massima temperatura di esercizio del rivestimento (580 °C);
- capacità delle giunzioni vetro-metallo di resistere alle sollecitazioni di fatica termomeccanica, originate dalla variabilità dell'irraggiamento solare (la temperatura massima di riferimento delle giunzioni è di 400 °C).

Queste caratteristiche, peculiari del progetto ENEA, hanno richiesto lo sviluppo di nuove soluzioni tecnologiche, in quanto i tubi ricevitori disponibili sul mercato sono progettati per operare fino ad una temperatura massima del rivestimento assorbitore di 400°C<sup>[19]</sup>.

## 2.4 Fluido termovettore

Il fluido termovettore degli impianti convenzionali è un olio minerale infiammabile e tossico. Le proprietà di questo liquido, inoltre, limitano la temperatura di funzionamento dell'impianto e per motivi di sicurezza e di costo non permettono l'immagazzinamento del liquido caldo in volumi tali da costituire

un efficace accumulo termico. In realtà questi impianti sono dei sistemi ibridi solare-gas naturale, in quanto necessitano di una pesante integrazione con gas naturale per coprire le discontinuità giornaliere della fonte solare. Per queste ragioni, nel progetto ENEA si è preferito adottare come fluido termovettore una miscela eutettica di sali fusi, 60%  $\text{NaNO}_3$  – 40%  $\text{KNO}_3$ . Questi sali sono largamente usati in agricoltura come fertilizzanti, sono economici e disponibili in grandissime quantità. La loro temperatura varia tra i 290 e i 550°C, quando il campo solare è operativo; la temperatura massima è limitata dal fatto che a circa 600 °C i nitrati si decompongono in nitriti, con potenziali problemi di corrosione. La scelta della composizione di utilizzo è dettata dalla necessità di avere un fluido con minore temperatura di fusione possibile, tale considerazione porterebbe alla scelta di una miscela con composizione eutettica e quindi in base al diagramma di stato equimolare (Fig. 2.6).



**Figura 2.6** – Diagramma di stato miscela  $\text{NaNO}_3$ - $\text{KNO}_3$

Poiché il costo del nitrato di potassio è circa il doppio rispetto al nitrato di sodio, al fine di ridurre il costo complessivo della miscela, pur cercando di avere una temperatura minima di processo (290°C) superiore al meno di 50°C alla temperatura di solidificazione del fluido, si sceglie una composizione nominale di progetto pari al 64% in moli di nitrato di sodio (60% in massa), composizione la cui temperatura di inizio cristallizzazione è 238°C. Tale condizione implica che in nessun punto dell'impianto il fluido termovettore dovrà trovarsi, nel caso in cui esso si presenti perfettamente miscelato, ad un valore di temperatura inferiore al suddetto.

## 2.5 Accumulo termico

Nel settore della produzione elettrica, una tecnologia matura deve erogare l'energia in funzione della domanda. Fino ad oggi, l'unica energia rinnovabile che ha avuto una diffusione estesa in questo settore è stata quella idroelettrica. Ciò è dovuto sia alla competitività dei suoi costi sia alla presenza del sistema bacino/sbarramento, che è in grado di compensare le fluttuazioni dovute alla variabilità delle precipitazioni. Nel caso dell'energia solare, il calore accumulato nel serbatoio caldo svolge la stessa funzione dell'accumulo di acqua nel bacino idroelettrico. Fortunatamente, poiché l'energia solare è generalmente disponibile su base giornaliera, la quantità di energia da immagazzinare, al fine di garantire la stessa continuità di funzionamento, è tuttavia molto più modesta. Un elevato salto termico (260 °C) tra il serbatoio caldo e quello freddo permette una notevole capacità di accumulo (per immagazzinare 1 kWh di energia termica sono sufficienti circa 5 litri di sale fuso nel serbatoio caldo)<sup>[19,33,34]</sup>.

## CAPITOLO 3

# PROPRIETA' DEI RIVESTIMENTI ANTIRIFLESSO

Quando una radiazione incide su una interfaccia tra due materiali a diverso indice di rifrazione, una frazione viene riflessa, mentre la rimanente viene trasmessa o assorbita.

Al fine di incrementare la quantità di luce trasmessa attraverso l'interfaccia, è possibile diminuire la frazione di luce riflessa mediante la modifica superficiale dell'interfaccia stessa. Tali modifiche prevedono l'applicazione di opportuni rivestimenti antiriflesso (AR), che hanno la funzione di minimizzare la riflessione della luce.

I rivestimenti antiriflesso sono particolari sistemi ottici e la comprensione del loro principio di funzionamento rende necessario l'approfondimento di alcuni concetti di fisica ottica.

### 3.1 Richiami di fisica ottica

L'indice di rifrazione di un materiale è un parametro macroscopico, solitamente indicato col simbolo  $n$ , che rappresenta il fattore numerico con il quale la velocità di propagazione di una radiazione elettromagnetica attraverso un materiale, ( $v$ ), viene rallentata, rispetto alla sua velocità nel vuoto, ( $c$ ):

$$n = \frac{c}{v} \quad (3.1)$$

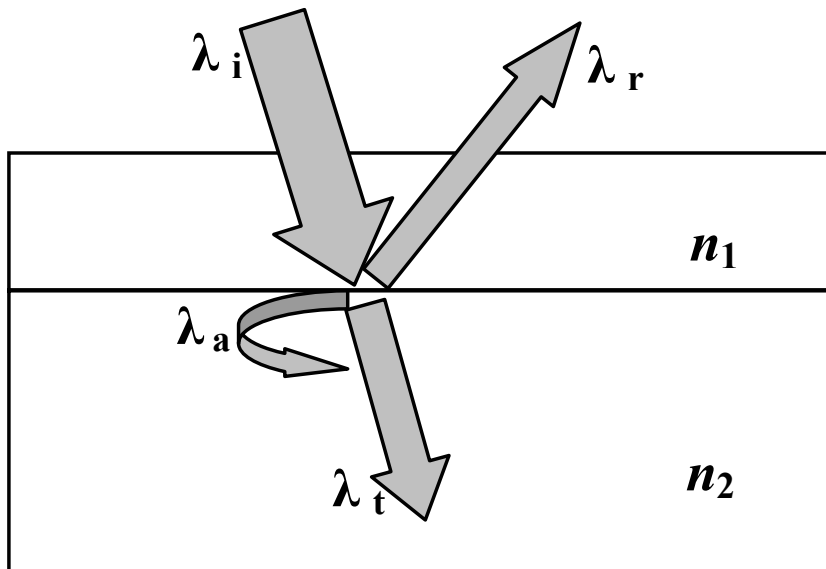
L'indice di rifrazione è funzione della lunghezza d'onda della radiazione elettromagnetica e della natura del materiale attraversato.

Quando un materiale presenta assorbimento non è più possibile descrivere l'indice di rifrazione tramite un numero reale, ma bisogna definire un indice di rifrazione complesso  $N$ :

$$N = n + ik \quad (3.2)$$

dove  $n$  definisce la velocità di fase con la quale si propaga l'onda (1) e  $k$  è il coefficiente di assorbimento (o coefficiente di estinzione) del materiale.

Quando una radiazione con lunghezza d'onda  $\lambda_i$  giunge sull'interfaccia data da due materiali ad indice di rifrazione diversi  $n_1$  e  $n_2$ , questa può essere riflessa  $\lambda_r$ , trasmessa  $\lambda_t$  o assorbita  $\lambda_a$ , (Fig. 3.1) dando luogo ai rispettivi fenomeni di riflessione, trasmissione e assorbimento.



**Figura 3.1** – Comportamento della luce all'interfaccia di due materiali diversi

Per la legge di conservazione dell'energia, la somma delle quantità di energia rispettivamente assorbita, riflessa e trasmessa è uguale alla quantità di energia incidente. La riflessione di onde elettromagnetiche è regolata da due leggi fondamentali: il raggio incidente ed il raggio rifratto giacciono sullo stesso piano; l'angolo di incidenza e l'angolo riflesso sono equivalenti.

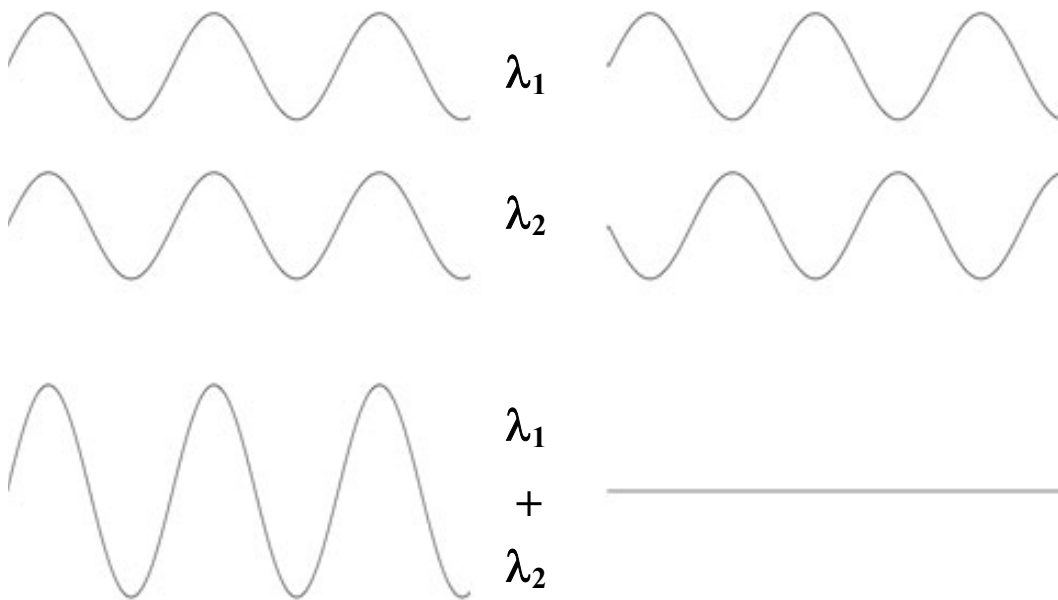
Quando due o più onde elettromagnetiche si sovrappongono danno luogo al fenomeno di interferenza. L'intensità dell'onda risultante può essere maggiore o

minore dell'intensità di ogni singola onda di partenza: l'interferenza viene detta costruttiva, quando l'intensità risultante è maggiore di ogni singola intensità originaria, o distruttiva, quando risulta inferiore.

Consideriamo l'interferenza tra due sole onde aventi la stessa lunghezza d'onda e la stessa intensità. In figura 3.2 è mostrata la dipendenza dal tempo di due onde identiche che giungono nello stesso punto dello spazio.

Nel primo caso le onde giungono in concordanza di fase: l'effetto risultante è che le due onde si sovrappongono esattamente e l'onda risultante ha ampiezza doppia rispetto alle onde componenti.

Si parla quindi di interferenza totalmente costruttiva se due onde identiche giungono in un punto con differenza di fase nulla.



**Figura 3.2** – Schema interferenza tra due onde

Nel secondo caso le onde arrivano in opposizione di fase: le creste di un'onda si sovrappongono agli avvallamenti dell'altra, quindi le due onde si elidono a vicenda e la risultante è nulla. Si ha quindi interferenza totalmente distruttiva quando le due onde giungono in un punto con differenza di fase pari a  $180^\circ$ .

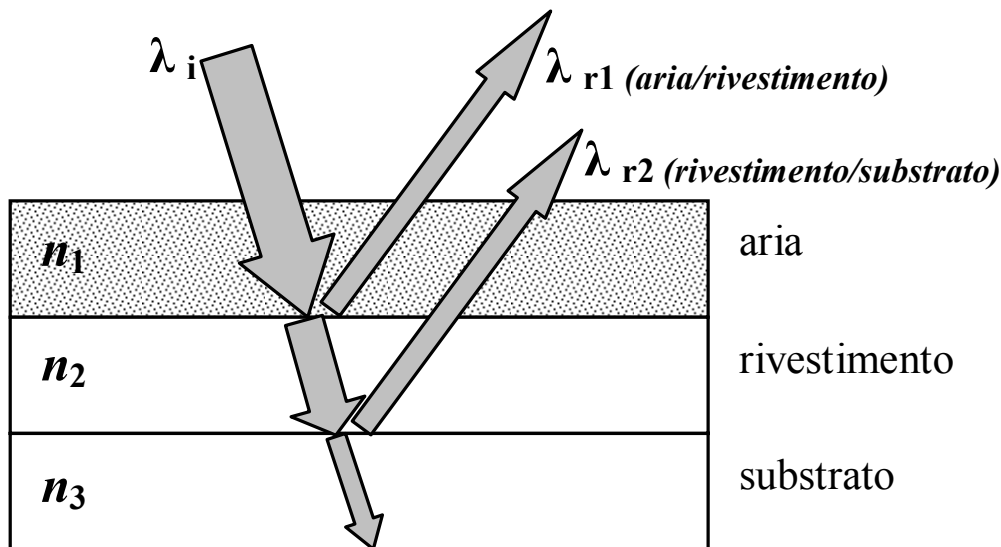
Quando due sorgenti emettono onde nello spazio, possono esserci regioni in cui l'interferenza è costruttiva (detti massimi di interferenza) e altre in cui l'interferenza è distruttiva (detti minimi di interferenza) oppure situazioni intermedie in cui è necessario determinare il vettore risultante<sup>[35]</sup>.

### 3.2 Interferenza e rivestimenti antiriflesso

I rivestimenti antiriflesso, che si basano sul fenomeno dell'interferenza delle onde elettromagnetiche, sono detti anche rivestimenti interferometrici.

In questo caso il sistema ottico è schematizzato in figura 3.3 ed è costituito da tre materiali a diverso indice di rifrazione (aria/rivestimento/substrato) caratterizzati rispettivamente da  $n_1$ ,  $n_2$  e  $n_3$ .

L'onda elettromagnetica che raggiunge il sistema incontra tre diversi materiali (aria/rivestimento/substrato) e due diverse interfacce (aria/rivestimento e rivestimento/substrato). Da entrambe le interfacce si generano due radiazioni riflesse ( $\lambda_{r1}$  e  $\lambda_{r2}$ ) e l'ammontare totale della luce riflessa è la somma di queste due individuali riflessioni.



**Figura 3.3-** Interazione di una radiazione di lunghezza d'onda  $\lambda_i$  nel sistema ottico aria/rivestimento/substrato

Se le due onde riflesse sono in fase danno luogo ad interferenza costruttiva e ciò avviene quando il percorso che ha seguito  $\lambda_2$  è uguale ad un multiplo intero della sua lunghezza d'onda. Per un'incidenza perpendicolare della luce su un rivestimento trasparente, si ha interferenza costruttiva quando si verifica la condizione:

$$2 \cdot n \cdot d = i \cdot \lambda \quad (3.3)$$

dove  $d$  è lo spessore del rivestimento,  $n$  è l'indice di rifrazione del rivestimento,  $i$  è un numero intero ( il fattore due è dovuto al fatto che la luce passa attraverso il



rivestimento due volte) e  $\lambda$  è la lunghezza d'onda.

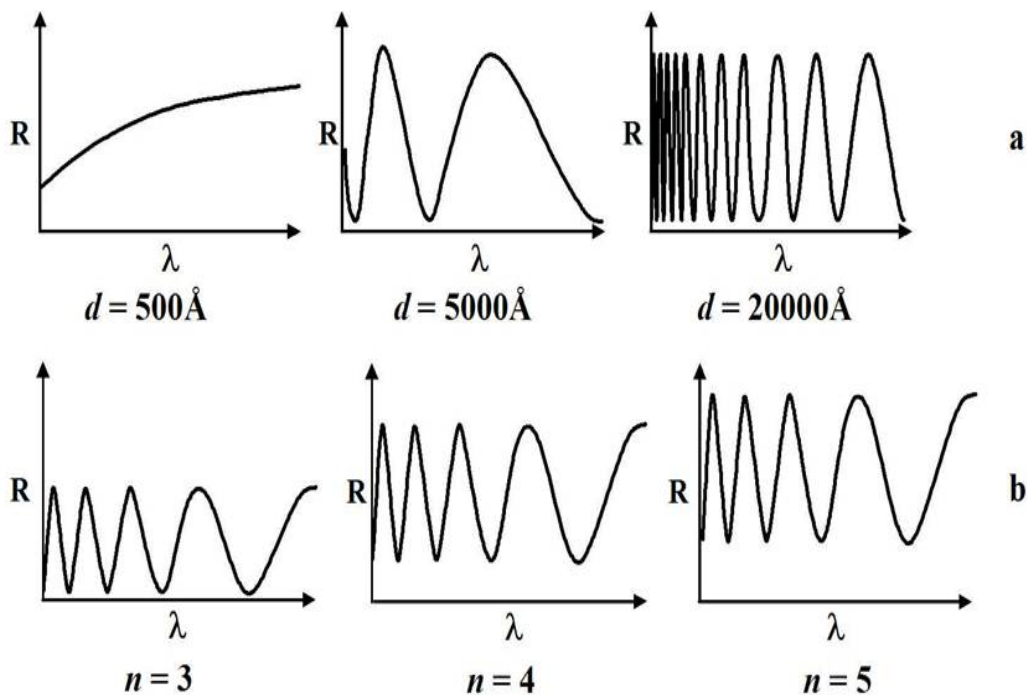
Se le due onde riflesse sono fuori fase si ha interferenza distruttiva e ciò avviene quando si verifica la condizione:

$$2 \cdot n \cdot d = \left(i + \frac{1}{2}\right) \cdot \lambda \quad (3.4).$$

Dalle condizioni (3) e (4) si osserva che la riflettanza del sistema ottico aria/rivestimento/substrato dipende dalla lunghezza d'onda, dall'indice di rifrazione e dallo spessore del rivestimento<sup>[35]</sup>.

Da un punto di vista qualitativo lo spettro di riflettanza del sistema considerato varia come illustrato in figura 3.4.

All'aumentare di  $d$ , si osserva un aumento del numero di frange a parità di intervallo di  $\lambda$  (Fig. 3.4.a); all'aumentare di  $n$  si ha un incremento del valore della riflettanza.



**Figura 3.4** – Spettri di riflettanza in funzione dello spessore  $d$  (a) e dell'indice di rifrazione  $n$  (b)

Gli spettri di trasmittanza ottenuti con il sistema ottico aria/rivestimento/substrato evidenziano andamenti che sono funzione di  $d$  e  $n$  in modo analogo agli spettri di riflettanza.

### 3.3 Tipologie di rivestimenti antiriflesso

I rivestimenti antiriflesso, sono i trattamenti a film sottile più diffusi e possono essere a singolo strato, costituiti da un unico materiale, oppure multistrato e perciò costituiti da deposizioni successive di materiali diversi. In linea ideale, rivestimenti a singolo strato hanno riflettanza nulla ad una singola lunghezza d'onda, mentre i rivestimenti multistrato minimizzano la riflettanza per intervalli di lunghezza d'onda. La scelta del tipo di rivestimento dipende dalla particolare applicazione che consiste nel valutare il materiale del substrato, la regione di lunghezze d'onda di interesse, le prestazioni richieste e il costo.

Per progettare rivestimenti antiriflesso è necessario avvalersi delle metodologie di progettazione che consistono nell'utilizzo di specifici programmi di calcolo e di simulazione in grado di determinare i valori ottimali di  $d$  e  $n$  del rivestimento a singolo strato oppure, sono in grado di determinare anche la giusta successione degli strati in un rivestimento multistrato. I metodi di calcolo si basano sulle leggi fondamentali della fisica ottica riguardanti in particolare la teoria dell'interferenza di lamine sottili. Solitamente sono metodi iterativi assistiti da tecniche di approssimazione e raffinamento eseguiti mediante accurati calcoli elaborati al computer.

#### 3.3.1 Rivestimenti a singolo strato

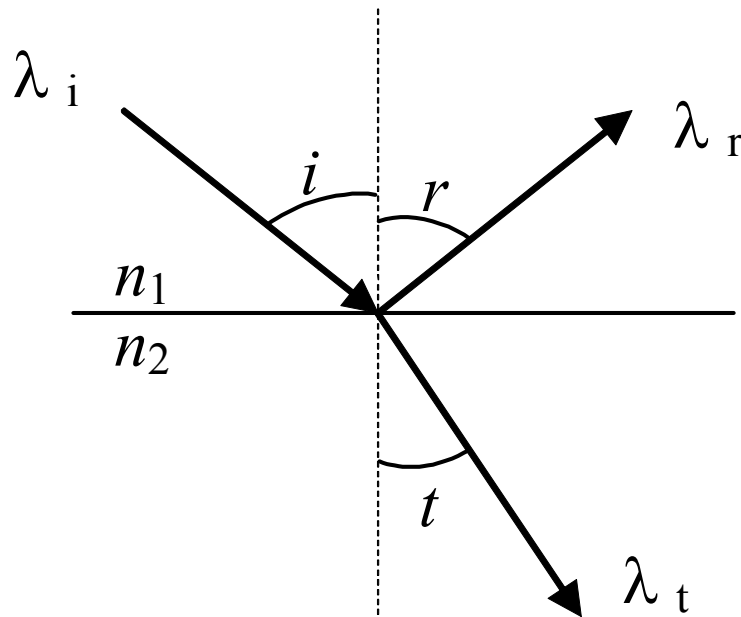
Considerando una lamina vetrosa trasparente si ha che la riflettanza è data dall'equazione di Fresnel:

$$R = \frac{I}{2} \left[ \frac{\sin^2(i-r)}{\sin^2(i+r)} + \frac{\tan^2(i-r)}{\tan^2(i+r)} \right] \quad (3.5)$$

dove  $i$  è l'angolo di incidenza e  $r$  è l'angolo di riflessione (Fig. 3.5).

Se l'angolo di incidenza è normale si ha  $i = 0$ , l'equazione si semplifica:

$$R = \left( \frac{n_2 - n_1}{n_2 + n_1} \right)^2 \quad (3.6)$$



**Figura 3.5** – Interazione di una radiazione incidente con un mezzo trasparente

Se si considera come mezzo aria ( $n_1 = 1.00$ ) e come lamina un vetro con  $n_2 \sim 1.52$  si ha che la frazione riflessa è pari a circa il 4.3%.

Per un rivestimento a singolo strato ossia un sistema ottico substrato/rivestimento/aria si ha che la riflettanza minima  $R_m$  è data dall'equazione di Fresnel:

$$R_m = \left( \frac{n_2^2 - n_1 \cdot n_3}{n_2^2 + n_1 \cdot n_3} \right)^2 \quad (3.7)$$

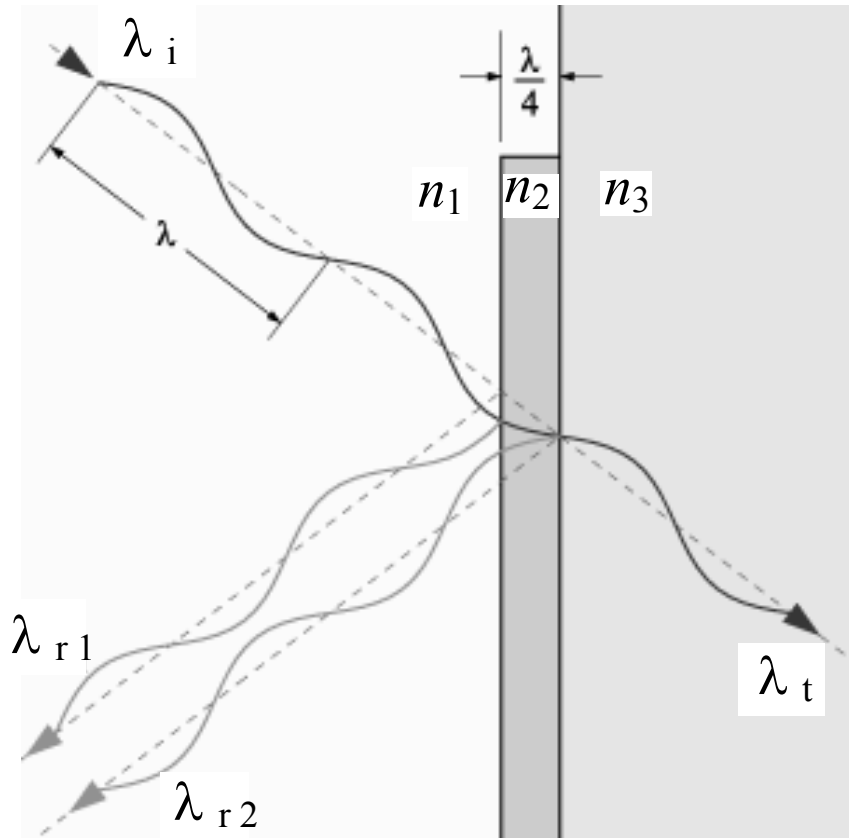
dove  $n_1$ ,  $n_2$  e  $n_3$  sono rispettivamente gli indici di rifrazione del mezzo (aria), del rivestimento e del substrato. Imponendo la condizione di  $R_m$  nulla, l'equazione 7 è soddisfatta se l'indice di rifrazione del rivestimento è pari a:

$$n_2 = (n_1 \cdot n_3)^{1/2} \quad (3.8)$$

mentre lo spessore del rivestimento è definito in base alla lunghezza d'onda  $\lambda_0$  alla quale si vuole ottenere la minima riflettanza dall'equazione<sup>[36]</sup>:

$$d_2 = \frac{\lambda_0}{4 \cdot n_2} \quad (3.9)$$

In figura 3.5 è riportato lo schema del sistema ottico con il rivestimento antiriflesso a singolo strato ottimizzato per una singola lunghezza d'onda.



**Figura 3.5** – Schema del sistema ottico con rivestimento antiriflesso per una singola  $\lambda$

Quando lo spessore del rivestimento è pari ad un quarto  $\lambda$  (in fisica il contributo di  $n_2$  nell'equazione 3.7 è sottinteso) i riflessi  $\lambda_r$  danno luogo a interferenza distruttiva annullando la percentuale di luce riflessa. Come si può osservare dall'equazione 3.8, se il mezzo è aria si ha che l'indice di rifrazione del rivestimento dipende solamente dall'indice di rifrazione del substrato ed in particolare è pari alla sua radice quadrata:

$$n_2 = \sqrt{n_3} \quad (3.10)$$

Questo significa che per ottenere un rivestimento antiriflesso su vetro, il quale ha tipicamente un indice di rifrazione di circa 1.52, il rivestimento deve avere un indice di rifrazione di circa 1.23. Questo valore è molto basso e praticamente non esistono materiali che lo possiedono; il materiale inorganico che ha l' $n$  inferiore è il fluoruro di magnesio che con un indice di 1.38 e può ridurre la riflettanza fino a valori massimi dell'1.2%. I rivestimenti di  $\text{MgF}_2$ , ad esempio, sono molto utilizzati nell'industria ottica per le lenti antiriflesso. Tra i materiali organici si

distinguono i polimeri fluorurati il cui indice di rifrazione minimo raggiunge valori prossimi a 1.35; tali materiali hanno però una temperatura limite di applicazione che è al massimo di 250°C.

Il problema può essere trattato anche in un altro modo: poiché l'indice di rifrazione di un materiale è correlato alla sua densità, incrementando il contenuto di porosità è possibile diminuire il valore dell'indice di rifrazione. La distribuzione dei pori deve essere omogenea e la loro dimensione deve essere inferiore rispetto alla lunghezza d'onda della luce al fine di non influenzare la trasmittanza e di evitare fenomeni di scattering.

La densità e l'indice di rifrazione per i materiali inorganici sono correlati dalla relazione:

$$\frac{(n_p^2 - 1)}{(n^2 - 1)} = \frac{d_p}{d} = 1 - \frac{P}{100} \quad (3.11)$$

dove  $n$  e  $d$  sono l'indice e la densità del materiale non poroso,  $n_p$  e  $d_p$  sono l'indice e la densità del materiale poroso mentre  $P$  è la percentuale di porosità<sup>[37]</sup>.

### 3.3.2 Rivestimenti multistrato

La deposizione successiva di strati diversi permette di ottenere un effetto antiriflesso in una certa regione di lunghezze d'onda; incrementando opportunamente il numero degli strati è possibile allargare la regione di lavoro, pur tenendo conto del conseguente incremento dei costi, proporzionale al numero di deposizioni. Seguendo modelli matematici piuttosto complessi ma basati sulle stesse considerazioni viste per il singolo strato, è possibile progettare sistemi in grado di operare nel campo dell'visibile e del vicino infrarosso. I rivestimenti più comuni sono a doppio o a triplo strato e hanno trovato da tempo applicazione per i vetri delle finestre o delle automobili oppure per particolari dispositivi ottici. Generalmente si preferiscono sistemi non troppo complessi e sottili al fine di ridurre i costi di realizzazione e minimizzare i possibili fenomeni di assorbimento della radiazione da parte del rivestimento.

Nelle applicazioni in cui sono richieste anche particolari prestazioni meccaniche

come la resistenza all'abrasione o alla sporcabilità, è preferibile utilizzare i rivestimenti multistrato ad elevata densità rispetto a quelli porosi a singolo strato<sup>[35,38-40]</sup>.

## CAPITOLO 4

### **RIVESTIMENTI DA TECNICA SOL-GEL**

I rivestimenti antiriflesso sono generalmente materiali inorganici e sono realizzati industrialmente mediante tecniche di deposizione per via fisica come lo sputtering o la deposizione fisica da fase vapore (PVD, physical vapour deposition), oppure mediante la deposizione chimica da fase vapore (CVD, chemical vapour deposition). Tali tecniche sono molto usate ma hanno alcune limitazioni che riguardano la limitata produttività e versatilità, costi elevati di deposizione, difficoltà per il rivestimento di aree elevate o geometrie complesse oltre che uno scarso controllo composizionale del rivestimento finito soprattutto nel caso della deposizione fisica. Tali limitazioni possono essere superate mediante l'impiego delle tecniche di deposizione per via chimica. Rispetto alle altre tecniche, è stato dimostrato<sup>[42]</sup> come i rivestimenti ottenuti mediante tecnica sol-gel, o *sol-gel coating*, possano esibire proprietà analoghe o superiori, come l'omogeneità composizionale, il controllo stechiometrico, la purezza, la facilità di processo e la possibilità di rivestire substrati a geometria relativamente semplice e con dimensioni elevate. Inoltre, variando la composizione del sol coprente, la tecnica permette il controllo della porosità, sia per il contenuto che per la dimensione dei pori mentre, lo spessore è controllabile mediante deposizioni successive con apparecchiature poco complesse ed economiche<sup>[43]</sup>.

#### **4.1 Processo sol-gel**

Il termine “processo sol-gel” è genericamente utilizzato per indicare un processo di preparazione di materiali ceramici in qualsiasi forma, nel quale una

sospensione colloidale di particelle solide in un liquido o una soluzione colloidale si trasforma in un gel attraverso fasi di idrolisi e polimerizzazione. Il processo sol-gel permette di ottenere materiali, compositi e rivestimenti anche nanostrutturati. Prevede l'esistenza di due fasi essenziali dove la prima è una fase liquida omogenea *sol*, mentre l'altra è una fase solida elastica *gel*. Quando la fase liquida viene essiccata si trasforma in un gel mantenendo il volume pressoché invariato. Il successivo essiccamento implica una ulteriore trasformazione di fase del gel che comporta una riduzione di volume e l'ottenimento della fase desiderata.

Il primo stadio del processo sol-gel (Fig. 4.1) è la scelta del precursore per ottenere il prodotto desiderato, in quanto è la chimica del precursore che conduce alla formazione prima di un sol, grazie a reazioni di idrolisi, e poi a un gel colloidale o a un gel polimerico, in seguito a reazioni di condensazione. Le proprietà del gel possono essere modificate agendo sulle condizioni operative: ad esempio, aumentando la temperatura, promuovendo l'evaporazione del solvente, variando il pH o con un irraggiamento UV. In seguito un opportuno trattamento termico permette di ottenere polveri, fibre o rivestimenti.

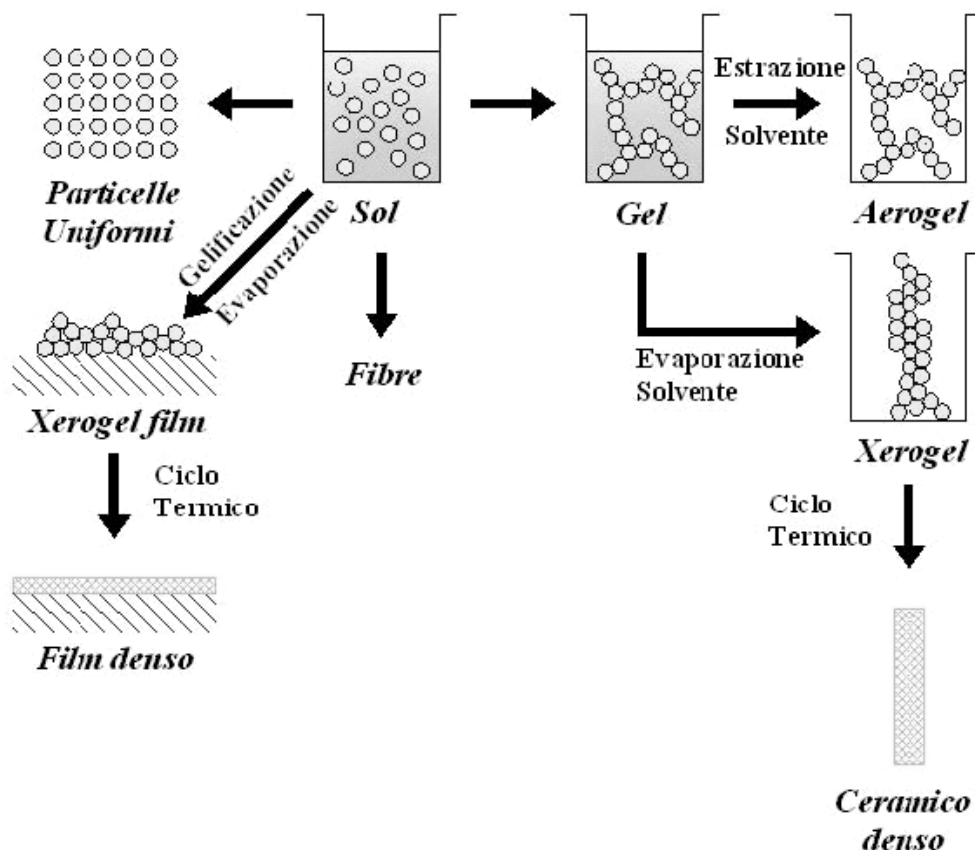


Figura 4.1 - Schema di massima del processo sol-gel<sup>[43]</sup>



Il processo sol-gel presenta notevoli vantaggi, non solo permette di ottenere materiali di composizione voluta, ma anche la produzione di ibridi organico-inorganici che non esistono in natura. I prodotti ottenuti presentano elevata purezza, omogeneità composizionale a livello atomico, elevata densità e durezza che permettono buone prestazioni meccaniche. È un processo versatile e semplice che permette di operare con temperature inferiori rispetto alle sintesi tradizionali dei ceramici grazie all'elevata reattività che i sistemi presentano rispetto al metodo della miscelazione delle polveri. Le proprietà reologiche dei sol o dei gel permettono la produzione di fibre, rivestimenti o materiali compositi<sup>[43]</sup>.

Per sospensione colloidale (*sol*) si intende una sospensione di particelle solide disperse in un liquido, con diametro medio tra 1 e 1000 nm; particelle di queste dimensioni non risentono delle forze di natura gravitazionale, ma tendono a muoversi nella fase liquida in seguito all'azione di forze di interazione a corto raggio, come quelle di Van der Waals, e di interazioni elettriche causate dalle cariche superficiali delle particelle. Inoltre, la fase dispersa ha un'inerzia così piccola che il suo moto è di tipo browniano, cioè è un cammino casuale dovuto agli urti delle molecole sospese con il liquido sospendente indipendente da forze gravitazionali.

Il *gel* è costituito da una struttura solida tridimensionale porosa che si espande in modo stabile in un mezzo liquido. Se la rete solida che costituisce il gel è formata dalle particelle colloidali di sol, il gel sarà di tipo colloidale, mentre se la rete solida è fatta da unità chimiche complesse (macromolecole) il gel sarà di tipo polimerico. La natura del gel dipende dalla coesistenza fra la struttura solida ed il mezzo liquido. Il solvente è presente fra le maglie della rete solida che compone il gel, non esce spontaneamente ed è in equilibrio termodinamico con la rete solida.

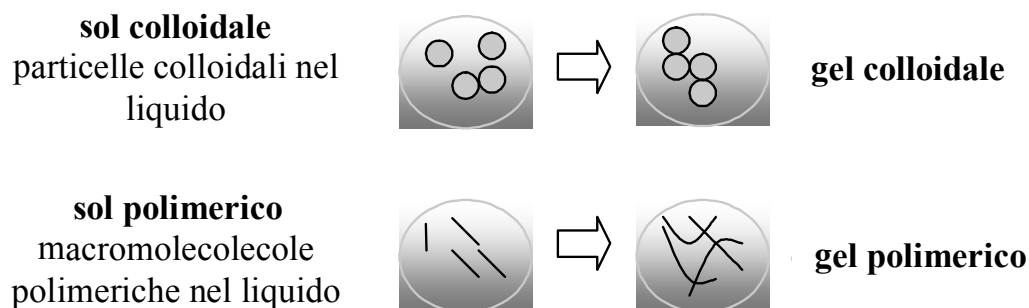
Se il liquido è principalmente acqua ed essa è presente in eccesso, allora il gel corrispondente è detto idrogel o aquagel. Se la fase liquida è in gran parte alcool il gel è detto alcogel. La rimozione del liquido situato all'interno dei pori conduce all'ottenimento di un gel, la cui nomenclatura dipende dal metodo di essiccamento utilizzato:

- cryogel; deriva da un processo di liofilizzazione di materiale idrofilo; il gel ottenuto può reagire molto rapidamente con l'acqua e formare un sol identico a quello dal quale è stato ottenuto;

- aerogel; deriva da un processo di essiccamento in condizioni ipercritiche; l'operazione di essiccamento è effettuata all'interno di un'autoclave e prevede il superamento del punto critico ( $P_C$ ,  $T_C$ ) del solvente; ci sono modalità differenti per raggiungere il punto critico del solvente, che può essere scelto sulla base della natura della parte solida; i solidi inorganici sono comunemente essiccati usando alcool o acetone, mentre i solidi organici, che possono decomporsi a temperature superiori a  $100^\circ\text{C}$ , sono essiccati utilizzando  $\text{CO}_2$ ;
- xerogel, parola che deriva dal greco "xeros" che significa asciutto, sono gel ottenuti mediante l'evaporazione del solvente ad una temperatura prossima a quella ambiente e a pressione atmosferica.

La *transizione sol-gel* avviene quando la dispersione omogenea presente nel sol iniziale irrigidisce e forma il gel. Il processo di gelificazione è un fenomeno tipico di molti sistemi di interesse sia scientifico che tecnologico, caratterizzato dal cambiamento nelle proprietà visco-elastiche di una soluzione polimerica in corrispondenza della costituzione di una struttura polimerica macroscopica, la fase gel. In particolare, i processi di rilassamento complessi e non esponenziali presentano forti analogie con i meccanismi di rilassamento nei sistemi vetrosi. Il network polimerico è permanente nel caso della gelificazione forte mentre nella gelificazione debole i legami sono reversibili e la fase gel è caratterizzata da una struttura percolante che evolve dinamicamente: in questo caso non si osserva una soglia netta di transizione, ma piuttosto una regione di transizione tra due diversi regimi viscoelastici.

Il gel può essere di tipo polimerico a colloidale a seconda delle caratteristiche del sol iniziale come mostrato in figura 4.2.



**Figura 4.2** – Schema delle tipologie di sol e gel

A seconda dei precursori utilizzati o della catalisi impiegata per la preparazione del sol, in soluzione possono formarsi delle particelle colloidali oppure dei polimeri, ossia delle macromolecole con dimensioni inferiori a quelle delle particelle colloidali. Di conseguenza il gel ottenuto, colloidale o polimerico rispettivamente, ha caratteristiche intrinseche diverse che si riflettono successivamente sul componente finito, in particolare i gel polimerici permettono di ottenere elevate densità finali mentre i sistemi colloidali vengono impiegati per la preparazione di materiali a porosità controllata<sup>[43-44]</sup>.

## 4.2 Tecniche di sol-gel coating

Il sol-gel coating è una tecnica di deposizione di rivestimenti per via umida e chimica. La deposizione per via chimica può essere effettuata utilizzando come mezzo di trasporto verso il substrato una fase gassosa e in tal caso si parla di deposizione da fase vapore come accade nel CVD, oppure il mezzo di trasporto può essere una fase liquida come avviene nelle deposizioni da soluzioni chimiche mediante il processo di sol-gel coating. In entrambi i metodi si utilizzano dei precursori che producono il rivestimento desiderato sulla superficie del substrato mediante delle reazioni chimiche<sup>[45]</sup>.

Sia i sol colloidali che le soluzioni polimeriche possono essere utilizzate come precursori per la preparazione di rivestimenti su substrati di varia natura (vetro, metallo, ceramica, plastica, tessile) che possono coprire una ampia varietà di applicazioni.

I rivestimenti ottenuti possono essere di natura inorganica, tipicamente ossidi ceramici, ma grazie allo sviluppo del metodo sol-gel è possibile ottenere diverse tipologie di materiali rivestenti come gli ibridi organici-inorganici (ORMOCER, ORganically MOdified CERamic)<sup>[43]</sup> che permettono di includere funzionalità diverse per applicazioni a temperature non superiori a quelle di degradazione della componente organica. I materiali ibridi permettono di ottenere rivestimenti con caratteristiche diverse dai singoli materiali di partenza: come i rivestimenti organici sono più flessibili e come i materiali inorganici hanno una resistenza tribo-meccanica più elevata.

In tabella 4.1 sono riportati alcuni esempi delle possibili applicazioni del sol-gel

coating su substrati di diversa natura.

<b>Substrato</b>	<b>Funzione</b>	<b>Riferimenti</b>
Vetro	resistenza chimica resistenza agli alcali resistenza meccanica controllo della riflettanza colore e decorativo conduzione elettrica elettromagnetica catalitica	[46-64]
Metallo	resistenza alla corrosione resistenza all'ossidazione caratteristiche tribologiche isolamento elettrico biocompatibilità	[65-100]
Polimeri	protezione superficiale controllo della riflettanza antibatterica idrofobica	[101-108]
Ceramica	resistenza all'ossidazione resistenza alla corrosione elettromagnetica	[109-114]

**Tabella 4.1** – Effetti dei rivestimenti ottenuti da sol-gel coating

La produzione di un rivestimento da un sol può essere effettuata mediante diverse tecniche schematizzate in figura 4.3:

- spin coating: si deposita un eccesso di sol sul substrato, a causa della forza centrifuga dovuta dalla rotazione del supporto, il sol tende a ricoprire uniformemente la superficie; il liquido in eccesso è spinto all'esterno del substrato e lo spessore del rivestimento dipende principalmente dalla velocità di rotazione; è una tecnica particolarmente adatta al rivestimento di substrati a forma di disco.
- dip coating: prevede la formazione del rivestimento mediante un processo di trasporto del liquido che può essere di natura continua o discontinua; gli stadi del processo prevedono l'immersione del substrato nel sol precursore, l'inizio

- di emersione dove il substrato inizia ad essere ritirato dal liquido, la deposizione del rivestimento, l'evaporazione del solvente e il drenaggio continuo fino a che il substrato non è completamente estratto dal liquido; lo spessore del rivestimento ottenuto dipende principalmente dalla viscosità del sol, dalla forza di gravità e dalla tensione superficiale; è una tecnica particolarmente adatta a superfici piane anche tubolari e permette il rivestimento completo di tutti i lati del substrato a contatto con il liquido.
- spray coating: ha il vantaggio di poter effettuare deposizioni anche su superfici non planari (es. angoli, sporgenze, cavità); la tecnica si basa sulla trasformazione del sol coprente in un aerosol mediante un nebulizzatore; la viscosità del sol deve essere inferiore rispetto alle altre tecniche elencate infatti, la bassa viscosità promuove la completa nebulizzazione e la formazione di gocce sufficientemente piccole; il nebulizzato è trasferito nella camera di nebulizzazione mediante un gas carrier e si deposita sul substrato mediante gravità oppure per impatto diretto.

In seguito alla deposizione del sol sul substrato opportunamente preparato, sono necessari trattamenti termici successivi per raggiungere il consolidamento del rivestimento al substrato<sup>[43]</sup>.

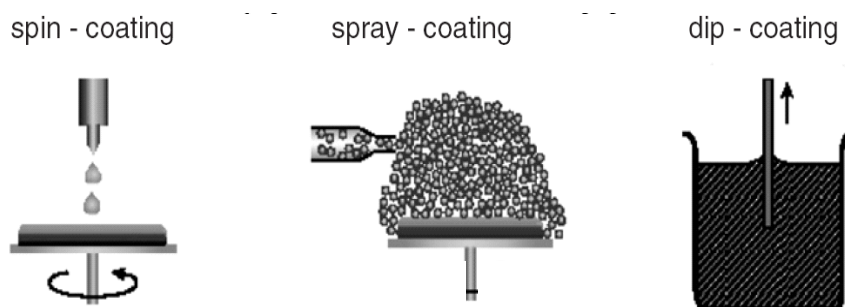


Figura 4.3 – Illustrazione delle comuni tecniche di sol-gel coating<sup>[115]</sup>

### 4.3 Preparazione del sol coprente

La preparazione del sol coprente è il primo stadio di tutte le tecniche di sol-gel coating. I sol inorganici possono essere ottenuti da vari metodi, ma spesso sono sintetizzati direttamente dai reattivi chimici disciolti in un mezzo liquido. Il reattivo chimico, che contiene il catione M presente nel sol finale, dà luogo a trasformazioni chimiche che permettono di ottenere la dispersione controllata

delle particelle colloidali dense in un sol o della loro agglomerazione in un gel. Si distinguono due gruppi principali di precursori chimici: gli alcossidi e i sali metallici. La formula generale di un precursore metallico è  $M_nX_m$  dove M è il metallo, X è un gruppo alcossido o un gruppo anionico ed n e m sono i rispettivi coefficienti stechiometrici. La scelta del solvente organico o acquoso determina la tipologie di reazioni chimiche in gioco ma un certo contenuto di acqua è sempre presente poiché nella trasformazione del precursore agisce da reattivo. Oltre agli alcossidi e ai sali metallici, vengono utilizzati anche precursori metallorganici in cui il metallo M è legato direttamente ad un atomo di carbonio di un gruppo organico. L'impiego dei precursori metallorganici permette di ottenere materiali ceramici non ossidici come carburi, nitruri o solfuri difficilmente ottenibili con altri metodi di sintesi in soluzione<sup>[44]</sup>.

### 4.3.1 Alcossidi

Gli alcossidi, detti anche alcolati, sono composti di formula generale  $M(OR)_z$  ottenuti dalla reazione diretta di un metallo con un alcol alifatico ROH. Data l'esistenza di un numero elevato di alcol, si possono produrre diversi alcossidi per ogni metallo. La maggior parte degli alcossidi sono liquidi e solubili in solventi organici e sono disponibili in commercio per un'ampia varietà di metalli.

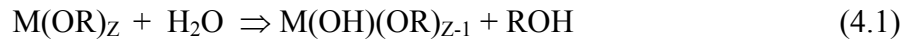
Il processo sol-gel a partire da precursori organici implica l'idrolisi dell'alcossido, la formazione di una sospensione colloidale e l'evoluzione di quest'ultima allo stato di un gel grazie a reazioni di condensazione.

Durante la reazione di *idrolisi* i gruppi alcossidici (OR) subiscono una sostituzione da parte dei leganti idrossido (OH) o osso (O). Questa reazione è influenzata da diversi fattori che includono:

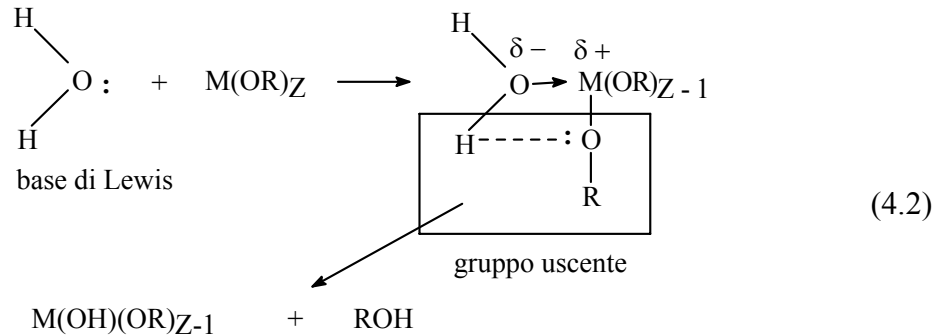
- natura del gruppo alchilico
- natura del solvente
- concentrazione di ogni specie nel solvente
- rapporto molare tra la concentrazione di acqua e quella del gruppo alchilico
- temperatura

Nella formazione di *idrosso-complessi* (4.1) la reazione di idrolisi prevede la

sostituzione del gruppo alcossidico con un gruppo idrossilico:



Il meccanismo di idrolisi (4.2) consiste in una sostituzione nucleofila dove il doppietto elettronico dell'ossigeno delle molecole di acqua si coordina al metallo (carica parziale positiva) e il gruppo uscente è un alcool.

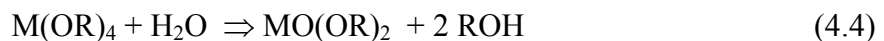


L'alcossido con la formula  $M(OR)_Z$  subisce idrolisi se il metallo funge da elettrofilo ( $\delta(M) > 0$ ), l'ossigeno funge da nucleofilo ( $\delta(M) < 0$ ) e il gruppo uscente ha una carica parziale positiva che gli permette di lasciare la struttura come molecola neutra. Di solito il gruppo uscente è costituito da una molecola di alcool o di acqua e la reazione generalmente è seguita da altre sostituzioni analoghe.

La formazione di *osso complessi* (4.3) avviene quando nella soluzione vi sono basi di Lewis  $:B$  (es.  $NH_3$  o ioni  $OH^-$ ), ossia nucleofili forti in grado di deprotonare gli ioni  $OH$  legati ai cationi metallici:



Gli osso complessi possono anche formarsi per reazione di idrolisi dell'alcossido con l'umidità dell'aria (4.4).

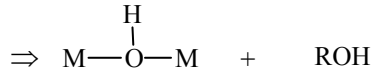
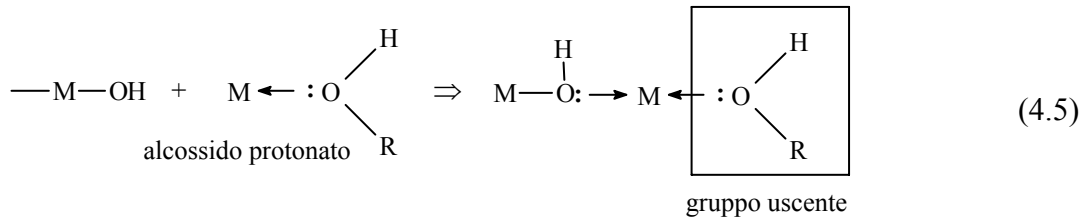


La reazione di *condensazione* dei precursori organici, successiva alla reazione di idrolisi, può avvenire mediante la formazione di ponti "idrosso" o di ponti "osso".

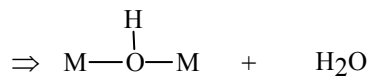
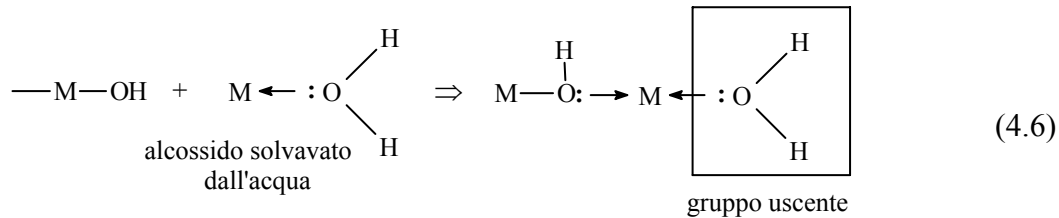
La condensazione tramite *ponti idrosso* (idrossilazione) (4.5) prevede una sostituzione nucleofila bimolecolare  $SN_2$  in due stadi:

il primo stadio prevede l'aggiunta nucleofila mentre nel secondo stadio il gruppo uscente esce dal complesso.

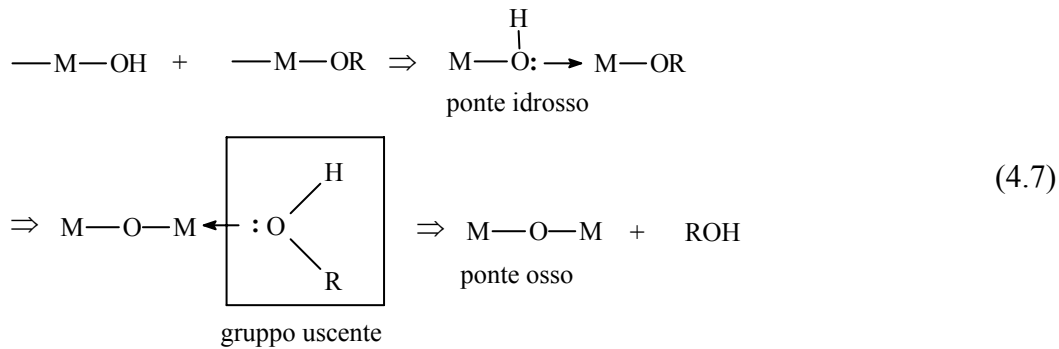
Il gruppo uscente dipende dalla specie solvatata al metallo e può essere un alcool.



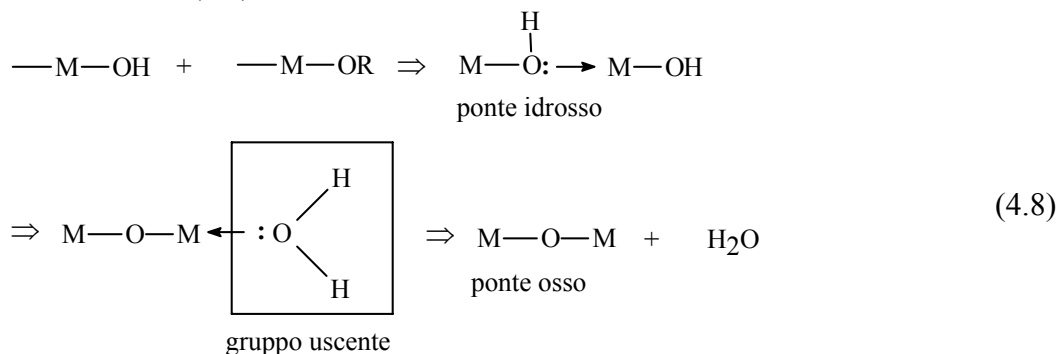
oppure una molecola di acqua (4.6):



La condensazione tramite *ponti osso* (ossolazione) (4.7) prevede prima la formazione di un intermedio con un ponte idrosso che poi evolve nella struttura finale formando ponte ossonio. Nel momento in cui si forma il ponte idrosso, il corrispondente idrogeno viene trasferito ad un legante alcossidico oppure ad un legante idrossilico per formare il ponte osso. Nel primo caso il trasferimento di un idrogeno al legante OR segue la reazione di alcossolazione:



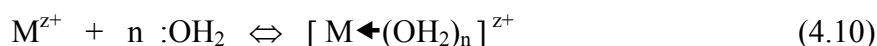
Nel secondo caso, l'idrogeno è trasferito al gruppo idrossilico secondo la reazione di ossolazione (4.8)<sup>[44]</sup>.





### 4.3.2 Sali metallici

La chimica in soluzione acquosa dei sali inorganici è abbastanza complicata a causa delle reazioni di idrolisi che può convertire gli ioni in nuove specie ioniche oppure in precipitati. L'idrolisi dei sali può coinvolgere il catione, l'anione o persino entrambi ma per il processo sol-gel ha maggior interesse l'idrolisi del catione. Quando un catione  $M^{z+}$  è disciolto in solvente acquoso viene solvatato dalle stesse molecole di acqua grazie alla loro natura polare (4.10):



Z è la carica formale mentre il valore di n corrispondente al numero di molecole di acqua coordinate nella prima sfera di solvatazione, può variare da 4 a 8 a seconda del metallo e spesso è 6 come ad esempio per l' $[Al(H_2O)_6]^{3+}$ ; esternamente alla prima sfera di solvatazione vi è anche la seconda sfera di solvatazione creata dall'interazione tra le cariche positive esterne alla prima sfera e gli ossigeni negativi di altre molecole di acqua. La seconda sfera di solvatazione in realtà è debolmente legata al metallo e non partecipa alle reazioni chimiche di evoluzione dei precursori. L'acqua solvata anche gli anioni orientando gli idrogeni positivi verso l'anione ma non viene approfondita poiché è la solvatazione dei cationi a promuovere le reazioni di idrolisi necessarie per la formazione del sol.

Per i metalli di transizione la solvatazione (4.11) può portare alla formazione di parziali legami covalenti quando si ha un trasferimento parziale della carica dall'orbitale legante della molecola di acqua agli orbitali vuoti del metallo di transizione. La carica positiva sugli atomi dell'idrogeno aumenta e la molecola di acqua, nell'insieme, diventa più acida. Si possono quindi presentare le seguenti reazioni di equilibrio:

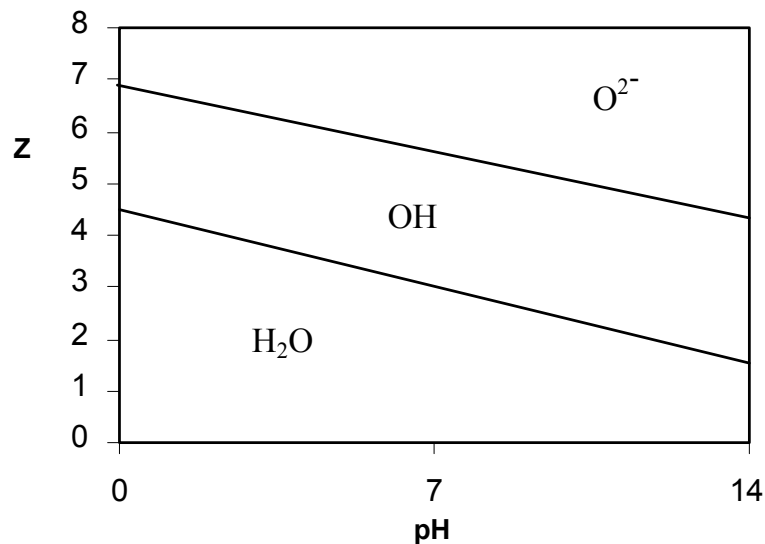


In solvente acquoso non complessante si distinguono tre tipi di leganti quali: aquo-leganti ( $-OH_2$ ), idrosso-leganti ( $-OH$ ) ed osso-leganti ( $=O$ ). La formula approssimativa per tutti i precursori inorganici, disciolti in acqua, può essere scritta come  $[MO_hH_{2N-h}]^{(z-h)+}$ , dove N è il numero di molecole di acqua legate covalentemente, mentre h è definito come la percentuale in moli del grado di

idrolisi; in solvente acquoso si distinguono quindi le seguenti tipologie di precursori:

- “acquo-ione”  $[M(OH_2)_N]^{z+}$ , quando  $h = 0$ ;
- “osso-ione”  $[MO_N]^{(2N-z)-}$  quando  $h = 2N$  e  $2N > z$ ;
- complesso “osso-idrosso”  $[MO_xOH_{N-x}]^{(N+x-z)-}$  se  $h > N$ ;
- complesso “idrosso-acquo”  $[M(OH)_h(OH_2)_{N-h}]^{(z-h)+}$  se  $h < N$ ;
- complesso “idrosso”  $[M(OH)_N]^{(N-z)-}$  nel caso in cui  $h = N$ ;
- complessi “osso-idrosso-acquo”  $[MO_x(OH)_y(OH_2)_{N-x-y}]^{(z-y-2x)+}$

Le stesse osservazioni possono essere dedotte anche dal diagramma carica-pH mostrato in figura 4.4.



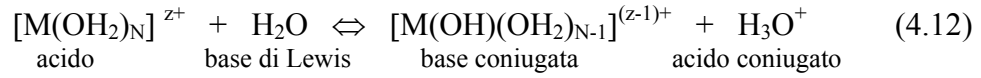
**Figura 4.4** –Domini di esistenza dei leganti in funzione della carica formale Z vs pH<sup>[44]</sup>

Il diagramma (Fig. 4.4) mette in relazione la natura del precursore in funzione della carica convenzionale z del catione  $M^{z+}$  e il pH dei domini della soluzione acquosa. Si possono definire tre regioni in cui sono presenti acquo, idrosso ed osso complessi. I cationi con basse-valenze ( $z < 4+$ ) determinano complessi idrosso e/o acquo-idrosso per l'intero intervallo di pH, mentre cationi con alta valenza ( $z > 5+$ ) formano complessi osso-idrosso e/o osso complessi. I cationi tetravalenti si trovano sulla “border line” e come conseguenza possono condurre a tantissimi tipi di precursori.

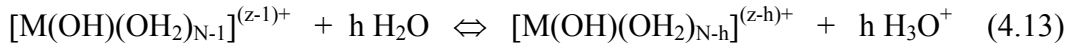
La chimica di tali ioni e complessi in soluzione può essere piuttosto articolata e complicata e prevedere la trasformazione da una forma all'altra.

La reazione di *idrolisi* può comportare la formazione di leganti idrosso oppure di leganti osso.

I leganti idrosso si formano quando il metallo solvatato è acido e l'acqua si comporta da base di Lewis (4.12):



Il complesso idrosso-acquo prodotto può subire successive deprotonazioni formando complessi osso-acquo secondo la reazione (4.13):

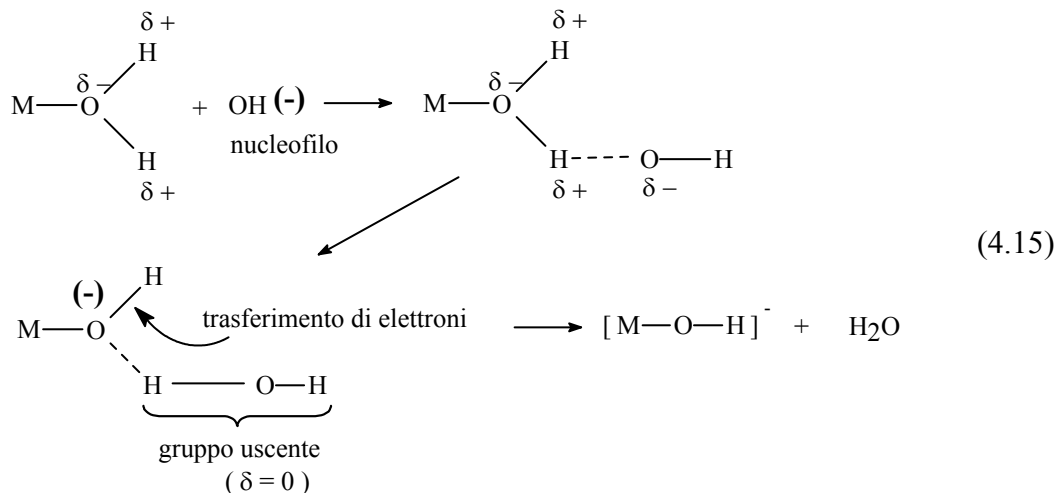


Nel complesso  $[M(OH_2)_N]^{z+}$  tutti i leganti sono molecole di acqua ed è la forma più acida del complesso metallico; al contrario il complesso "idrosso-acquo"  $[M(OH)(OH_2)_{N-1}]^{(z-1)+}$  è la forma più basica del metallo e contiene sia leganti acquo che idrosso.

Se il metallo ha un corrispondente ossido acido, la reazione di deprotonazione può avvenire anche in ambiente basico (4.14) e comportare la formazione di *leganti idrosso*:



ossia mediante una reazione (4.15) che procede secondo un meccanismo che prevede l'attacco nucleofilo del gruppo  $OH^-$  libero ad un atomo di idrogeno di una molecola di acqua legata al metallo M nella prima sfera di solvatazione. L'idrogeno porta una carica positiva che favorisce il trasferimento di elettroni tra lo ione idrossilico entrante e il complesso metallico; di conseguenza la carica parziale del gruppo uscente, costituito dallo ione  $OH^-$  che entrando ha attaccato l'atomo di idrogeno, diminuisce fino ad annullarsi nel momento in cui la molecola di acqua esce definitivamente.

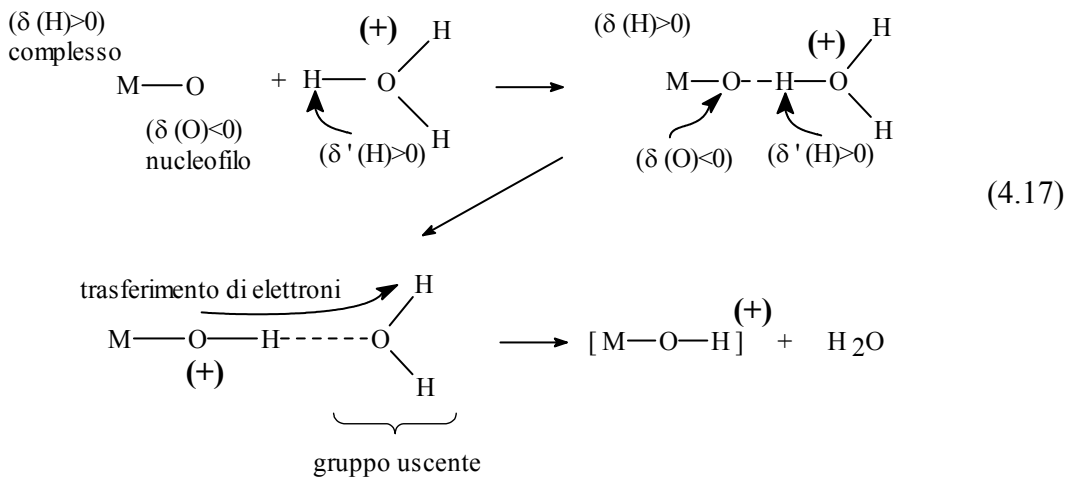


Le reazioni di protonazione continuano in successione fino a quando, per il gruppo uscente H<sub>2</sub>O si ha la condizione  $\delta(O)_{\text{acqua libera}} < \delta(O)_{\text{complesso}} < 0$ .

Se il metallo ha un corrispondente ossido basico il legante idrosso può essere prodotto in ambiente acido quando un H<sup>+</sup> libero attacca l'ossigeno nucleofilo di un legante osso(4.16):



secondo il seguente meccanismo (4.17):



In questo caso la reazione di deprotonazione continua fino a quando si verifica la condizione  $0 < \delta(O)_{\text{complesso}} < \delta'(O)_{\text{acqua libera}}$ .

La formazione di leganti *osso* si ottiene per deprotonazione di un legante idrosso in accordo con la reazione acido-base (4.18):



da cui si ottiene un acquo-osso complesso.

La reazione di idrolisi dipende dalle condizioni di reazione e porta a complessi diversi a seconda della natura del metallo e in particolare della sua valenza:

- valenza I: i cationi con numero di ossidazione uguale a 1 possiedono una bassa carica e bassa elettronegatività; non subiscono idrolisi in soluzione ma restano come cationi solvatati, nella forma  $[\text{M}(\text{OH}_2)_{\text{N}}]^{z+}$ . Formano ossidi basici liberando ioni OH<sup>-</sup> quando reagiscono con l'acqua.

- valenza II: pur avendo una carica leggermente maggiore e una elettronegatività paragonabile a quelli con valenza 1, subiscono condensazione e precipitano sotto

forma di idrossidi. In soluzione cationi come Mn, Co, Ni formano tetraedri compatti che si trasformano in idrossidi solidi con struttura lamellare.

- valenza III: i cationi con numero di ossidazione 3, come Al, Fe, Cr, Sc, polimerizzano facilmente, costituendo fasi solide diverse. Queste fasi sono prodotte dalla successione di reazioni di idrolisi fino a formare complessi polinucleari del tipo  $[\text{MO}_x(\text{OH})_h(\text{H}_2\text{O})_{\text{N}-\text{h}-2x}]^{(z-\text{h}-2x)+}$ , precursori di ossi idrossi ossidi a seguito della condensazione.

- valenza IV: questo gruppo include elementi come Ti, Zr e Hf, generalmente cationi solubili solo in un ristretto intervallo di pH e formano osso-idrossocomplessi di formula generale  $\text{MO}_x(\text{OH})_y$ .

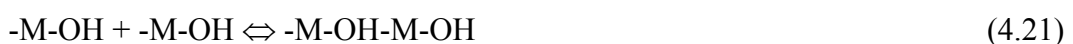
- valenza V o maggiore: includiamo V(V), Nb(V), Mo(VI), Cr(VI), W(VI) e Mn(VII) che in soluzione basica formano monomeri del tipo  $[\text{MO}_4^{(8-z)}]$ . I cationi V, Mo e W possono dare anioni polinucleari rispettivamente con 10, 8, e 12 atomi metallici. Cationi che presentano alta carica e alta elettronegatività come S e P, possono formare osso anioni del tipo  $[\text{MO}_4]^-$ , che mostrano carattere elettrofilo e possono condensare in composti polimerici.

La successiva reazione di *condensazione* avviene mediante polimerizzazione dei complessi mononucleari del metallo con formazione di complessi polinucleari con meccanismi che dipendono dal tipo di metallo. In genere la polimerizzazione avviene se un legante idrosso è legato al catione M. Un legante idrosso può essere presente sia in complessi idrosso-acquo che in complessi osso-idrosso, che per semplicità indicheremo M-OH.

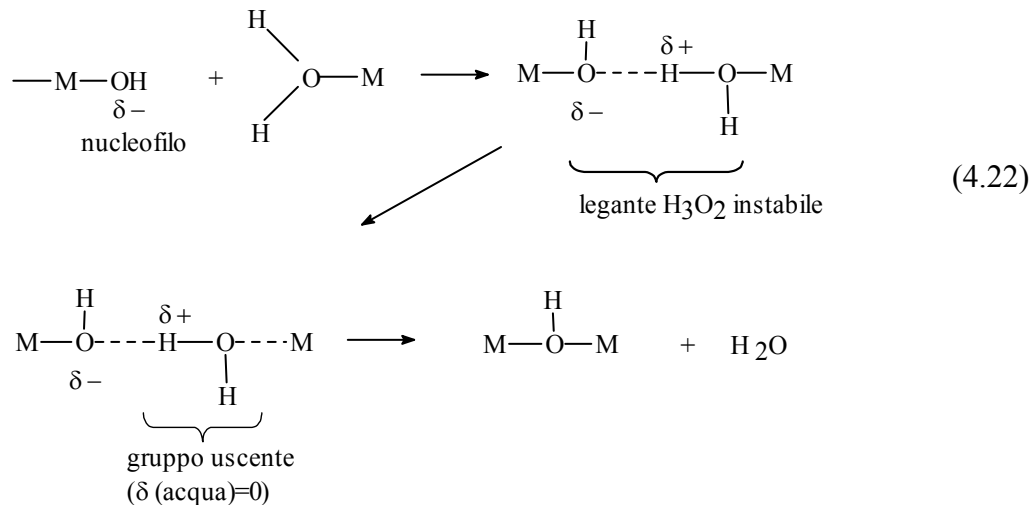
Il primo stadio di una reazione di condensazione avviene sempre mediante la formazione di un *ponte idrosso* in cui il legante idrosso reste legato tra due atomi metallici. Per cationi a bassa carica la reazione (4.19 - 20) avviene mediante un meccanismo dissociativo con sostituzione nucleofila di tipo  $\text{SN}_1$ :



L'addizione nucleofila ( $\text{A}_\text{N}$ ) avviene quando il numero di coordinazione del metallo è superiore a quello dell'atomo nella molecola di partenza (4.21):

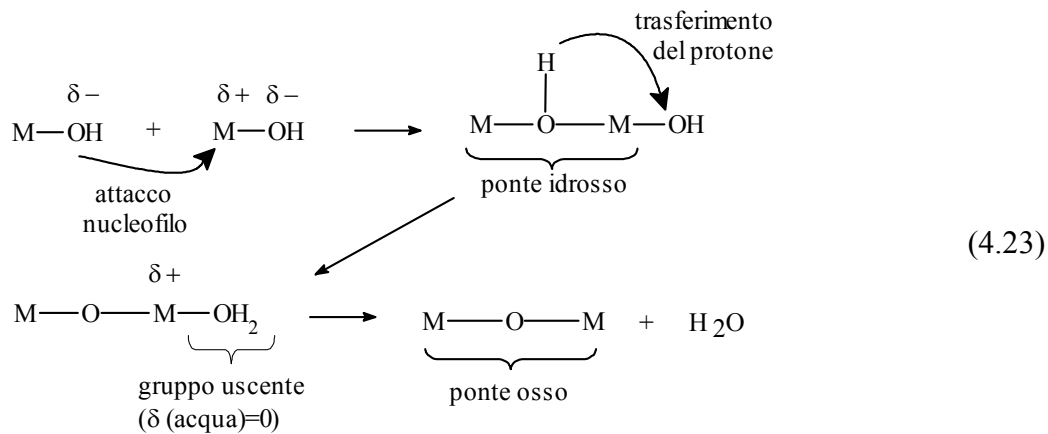


Nel caso di metalli di transizione il meccanismo previsto è una sostituzione nucleofila associativa di tipo  $S_N2$  (4.22):



La reazione di condensazione in soluzione procede fino alla formazione del complesso  $[\text{M}(\text{OH})_h(\text{OH}_2)_{\text{N}-h}]^{(z-h)+}$  in cui  $h < z$  e non si può più proseguire con la sostituzione oppure, si ha una polimerizzazione illimitata del complesso  $[\text{M}(\text{OH})_h(\text{OH}_2)_{\text{N}-h}]^{(z-h)+}$  fino alla precipitazione.

La condensazione può avvenire tramite *ponte osso* (4.23) con formazione di un ponte “idrosso” tra due atomi metallici che successivamente si trasforma in un ponte “osso” mediante addizione nucleofila  $S_N2$  ed eliminazione di acqua:



Secondo questo meccanismo, il massimo numero di coordinazione del metallo nell’intermedio è soddisfatto e la reazione può essere condotta sia in catalisi acida che in catalisi basica.

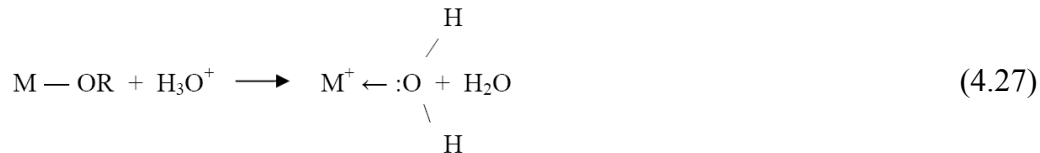
Durante la catalisi basica (4.24) la formazione del ponte osso avviene per attacco nucleofilo dell’anione idrossile all’atomo di idrogeno di un legante idrosso legato al complesso metallico. La carica parziale negativa dell’atomo di ossigeno del



### 4.3.3 Ruolo del catalizzatore ed effetto del solvente

I catalizzatori utilizzati, sia acidi che basici influenzano la velocità delle reazioni di idrolisi e di condensazione oltre che la struttura stessa dei prodotti condensati.

I *catalizzatori acidi* (4.27) vengono utilizzati per caricare negativamente i gruppi alcossidi, in quanto incrementano la cinetica di reazione con la produzione di gruppi uscenti:



Si ottiene il completamento dell'idrolisi quando è presente un adeguato rapporto molare di acqua e le differenze di protonazione dei diversi leganti alcossidi possono influenzare il percorso di condensazione.

La condensazione da catalizzatore acido si verifica principalmente alla fine delle catene piuttosto che nel centro, dando luogo a catene più lunghe e meno ramificate. La presenza di un catalizzatore acido, unitamente a bassi rapporti acqua-metallo, spesso dà luogo a gel monolitici o a sol polimerici. Alte concentrazioni acide ( $H^+/M \rightarrow 1$ ) ritardano fortemente la cinetica di condensazione.

In presenza di un *catalizzatore basico* (4.28) si ottengono forti nucleofili in seguito a deprotonazione dei leganti:



dove con L è il metallo o l'idrogeno, mentre B è un gruppo  $OH^-$  o  $NH_3$ . La velocità di idrolisi in condizioni basiche è generalmente più lenta che in condizioni acide o neutre probabilmente perché l'addizione nucleofila dei gruppi  $OH^-$  riduce il  $\delta(M)$ . Questo genere di catalizzatori favorisce la condensazione in corrispondenza di punti centrali delle catene più che agli estremi, dando così luogo a specie maggiormente compatte e altamente ramificate.

Oltre alla scelta del catalizzatore, anche quella del *solvente* influenza la cinetica delle reazioni di idrolisi e condensazione, e le risultanti strutture formanti un sol. I solventi possono essere classificati come protici (contenenti un protone facilmente rimovibile) o aprotici, come polari o non polari. Solventi più polari, come ad esempio gli alcool, hanno un buon potere solvatante nei confronti di



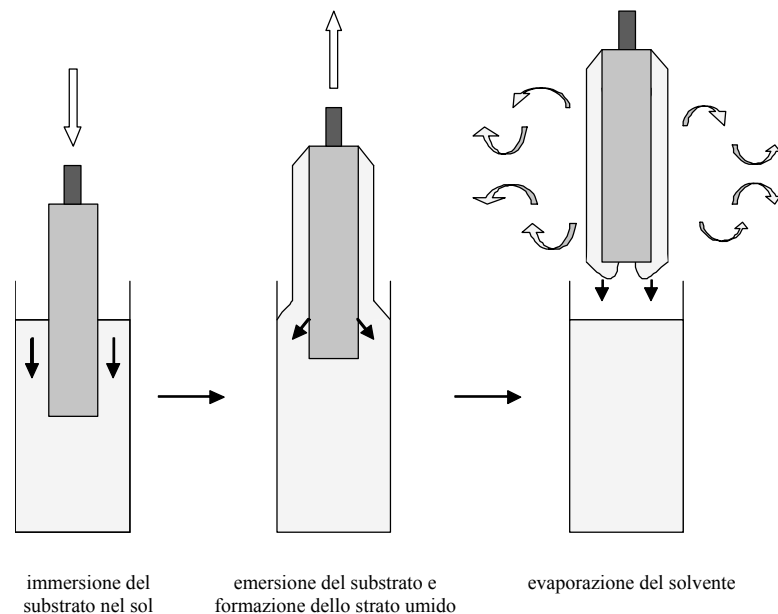
silicati polari, come il TEOS. I solventi protici (gli alcool) formano legami idrogeno con i silanoli deprotonati nucleofili, mentre gli aprotici formano legami idrogeno con i silanoli protonati elettrofilici. Di conseguenza, i solventi protici ritardano la condensazione catalizzata con basi e favoriscono quella catalizzata con acidi, mentre i solventi aprotici hanno l'effetto inverso<sup>[45]</sup>.

#### 4.4 Sol-gel dip-coating

Il dip-coating è un processo di deposizione, dove il substrato che si vuole rivestire con un rivestimento, è immerso in un sol e successivamente sollevato con una velocità di estrazione ben definita, in un ambiente estremamente controllato.

Il processo dip-coating consta principalmente di tre stadi: immersione, estrazione (startup)/deposizione, drenaggio/evaporazione, come mostrato in figura 4.5.

- immersione del substrato nel sol coprente;
- estrazione del substrato dal sol (start up) e formazione dello strato umido;
- drenaggio ed evaporazione del solvente.

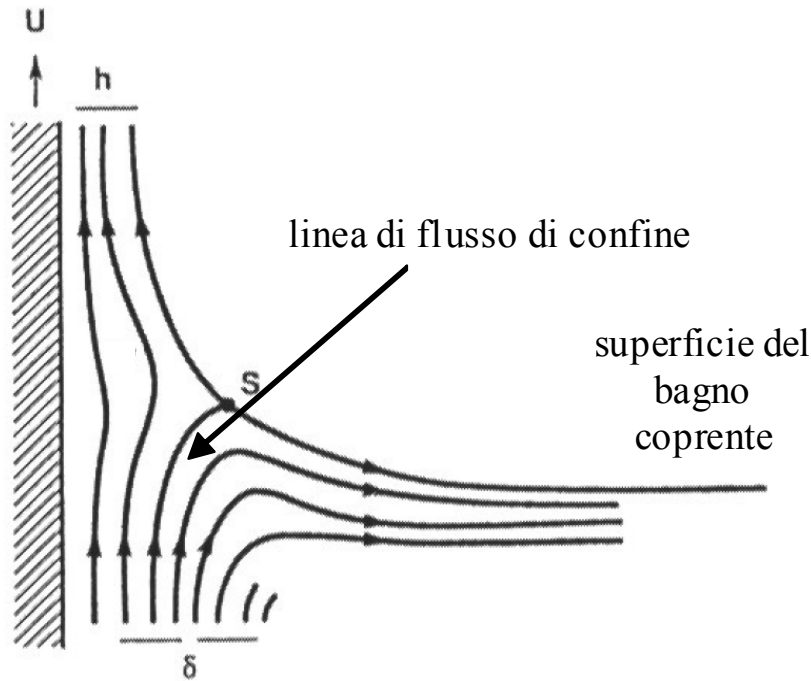


**Figura 4.5** – Stadi del processo di dip-coating

Durante l'emersione del substrato, il liquido, soggetto alla forza di gravità, tende a scorrere verso il basso e lo strato depositato si assottiglia nel tempo; contemporaneamente il solvente evapora dalla superficie, inducendo la gelificazione del rivestimento che stabilizza il proprio spessore ad un valore

determinato. Lo spessore del rivestimento dipende da numerosi fattori come la viscosità e la tensione superficiale della soluzione, la velocità di estrazione e dall'ambiente di deposizione. In presenza di solventi volatili, come gli alcoli, l'evaporazione generalmente accompagna le fasi di start-up, deposizione e drenaggio.

Lo stadio di emersione e formazione dello strato umido può essere osservato da un punto di vista fisico e modellato come rappresentato nella figura 4.6.



$U$ , velocità di estrazione;  $S$ , punto di ristagno;  $\delta$ , strato di confine;  $h$ , spessore del rivestimento

**Figura 4.6** - Modello degli strati fluidi in movimento l'estrazione del substrato<sup>[43,116]</sup>

L'estrazione del substrato dal bagno coprente avviene in verticale ad una velocità costante  $U$ . Il substrato in movimento trattiene il liquido in uno strato fluido che è sottoposto a due diversi movimenti di flusso: il primo è un flusso di trascinamento direzionato verso l'alto mentre il secondo procede verso il basso ed è un flusso di ritorno al bagno; il punto di confine che divide le due zone di flusso è detto punto di ristagno  $S$  raggiunto dalla linea di flusso di confine. Lo spessore e la posizione della linea di flusso di confine dipendono dalla competizione fra seguenti forze, nella regione di deposizione del rivestimento:

- resistenza viscosa del liquido al movimento verso l'alto del substrato
- forza di gravità
- forza risultante della tensione superficiale nel menisco concavo
- forza inerziale dello strato liquido di confine che raggiunge la regione di

deposizione

- gradiente della tensione superficiale
- pressione di separazione o congiunzione (importante per i rivestimenti di spessore minore di 1  $\mu\text{m}$ ).

Quando la viscosità del liquido ( $\eta$ ) e la velocità del substrato ( $U$ ) sono sufficientemente elevate da abbassare la curvatura del menisco, allora lo spessore del rivestimento depositato ( $h$ ) è uguale allo spessore che equilibra la resistenza viscosa ( $\propto \eta U / h$ ) e la forza di gravità ( $\rho gh$ ):

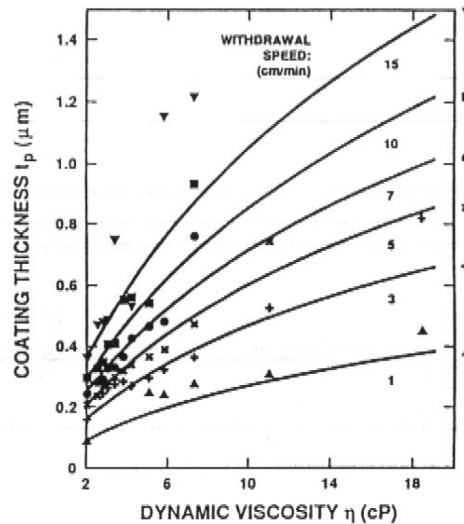
$$h = c_l \left( \frac{\eta \cdot U}{\rho \cdot g} \right)^{1/2} \quad (4.1)$$

dove  $\rho$  è la densità del liquido,  $g$  l'accelerazione di gravità e  $c_l$  è una costante di proporzionalità pari a circa 0,8 per i liquidi Newtoniani. Quando invece la velocità del substrato e la viscosità del liquido non sono sufficientemente alte, come spesso accade nel processo sol-gel, l'equilibrio delle forze in gioco è modulato dal rapporto tra la resistenza viscosa e la tensione superficiale liquido-vapore ( $\gamma_{LV}$ ) in accordo con la relazione di Landau e Levich:

$$h = \frac{0,94 \cdot (\eta \cdot U)^{2/3}}{\gamma_{LV}^{1/6} \cdot (\rho \cdot g)^{1/2}} \quad (4.2)$$

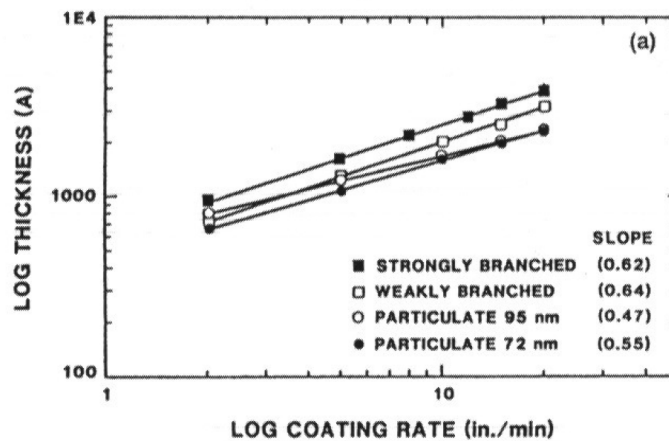
L'equazione 4.2 evidenzia che una volta fissata la velocità di estrazione, se il sistema è mantenuto nel regime newtoniano, lo spessore del rivestimento risulta principalmente definito dalla velocità di estrazione, dal contenuto solido e dalla viscosità del liquido.

L'applicabilità delle equazioni 4.1-2 per la determinazione dello spessore di un rivestimento sol-gel è stata esaminata in un limitato numero di casi. Strawbridge e James<sup>[117]</sup> hanno individuato una relazione tra lo spessore del rivestimento e la viscosità della soluzione, per un sol alcolico di silice (rapporto molare  $r = 1,74$  tra  $\text{H}_2\text{O}/\text{Si}$ ) catalizzato acidamente, depositato su substrati di vetro alla velocità,  $U$ , in un range di 1-15 cm/min. Questi risultati sono rappresentati in figura 4.7, dove sono comparati con i valori teorici calcolati utilizzando equazioni 4.1 modificata per tener conto del ritiro del rivestimento dovuto all'evaporazione e alla parziale sinterizzazione. Dalla figura si osserva che l'aumento della velocità  $U$  determina significative discrepanze tra i dati sperimentali e quelli teorici.



**Figura 4.7** - Spessore del rivestimento in funzione della viscosità a differenti velocità del substrato  $U$ . Le curve sono quelle previste in accordo con l'equazione 4.1<sup>[43]</sup>

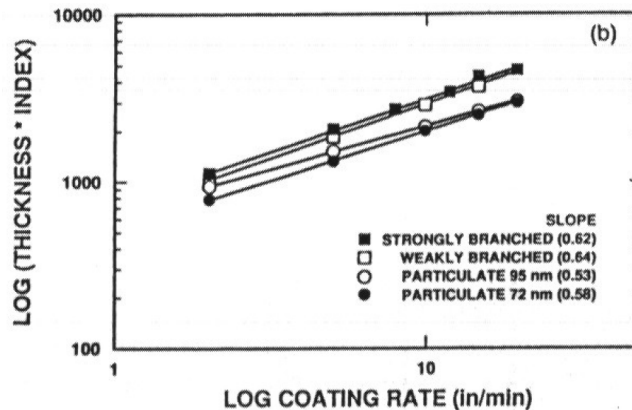
Brinker e Ashley<sup>[43]</sup> hanno anche analizzato la relazione esistente tra lo spessore del rivestimento e la velocità di estrazione del substrato, per vari sol di silice, nei quali la struttura dei precursori variava da polimeri debolmente ramificati a particelle altamente condensate. I risultati riportati in figura 4.8 mostrano che, per i sistemi polimerici,  $h$  varia approssimativamente come  $U^{2/3}$  in accordo con l'equazione 4.2.



**Figura 4.8** - Spessore del rivestimento in funzione della velocità del substrato per sol di silice polimerici e colloidali, diagrammati in accordo con l'equazione 4.2<sup>[43]</sup>

La figura 4.9 in cui si riporta il logaritmo del prodotto di  $h$  e dell'indice di rifrazione ( $n^{\infty\rho}$ ) in funzione di  $\ln U$ , indica un buon accordo dei dati sperimentali con l'andamento dettato dall'equazione 4.2, indicando che il rapporto (massa del rivestimento)/(unità di area) varia con  $U^{2/3}$  per molti dei sistemi esaminati. Un eccezione a tale comportamento è rappresentata dai sol composti da particelle

unidimensionali mutuamente repulsive che tendono ad ordinarsi all'aumentare di  $U$ , deviando quindi dal comportamento previsto.



**Figura 4.9** – Grafico del prodotto proporzionale alla massa ( $h \cdot n$ ) in funzione di  $U$ <sup>[43]</sup>

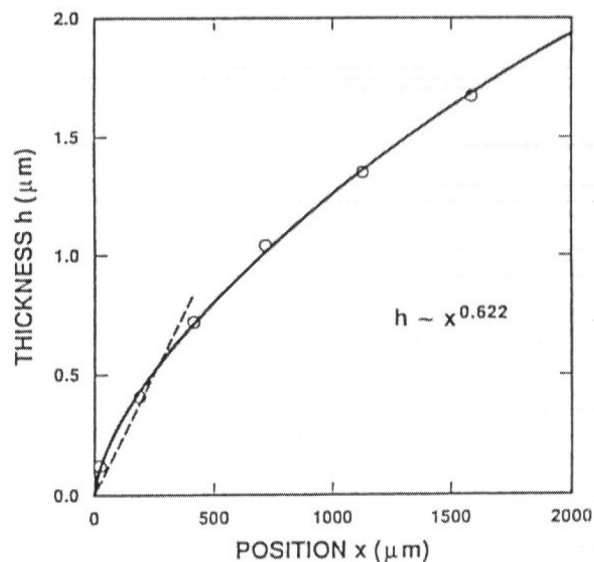
Nei regimi a pH e viscosità variabili, altri fattori possono essere responsabili della deviazione dal comportamento teorico. Nelle equazioni 4.1-2 si assume costante la viscosità newtoniana e si trascurano gli effetti dell'evaporazione. Poiché polimeri estesi o aggregati, esibiscono una forte concentrazione dipendente dalla viscosità, si presume che l'effetto della concentrazione legato all'evaporazione del solvente ne aumenti progressivamente la viscosità determinando in ultimo la formazione di un network e quindi un comportamento non newtoniano; i rivestimenti ottenuti, risulteranno di conseguenza più spessi rispetto a quanto previsto teoricamente.

Nella deposizione di un rivestimento mediante processo sol-gel l'evaporazione ne determina la solidificazione. Il fattore più importante che influenza la velocità di evaporazione è la velocità di diffusione del vapore dalla superficie del rivestimento. La velocità di evaporazione,  $m$ , è generalmente espressa in termini di un empirico coefficiente di trasferimento di massa,  $k$ , in accordo con la seguente equazione<sup>[118]</sup>:

$$m = k \cdot (p_e - p_i) \quad (4.3)$$

dove  $p_e$  è la pressione parziale delle specie volatili in equilibrio locale con la superficie e  $p_i$  è la pressione parziale a distanza di circa 1mm, lontano dalla superficie stessa. In prima approssimazione la velocità di evaporazione è indipendente dalla profondità dello strato liquido. Il rivestimento più sottile subisce un sostanziale incremento nella concentrazione anche se la composizione del sol può non essere affetta dall'evaporazione. Più bassa è la velocità di estrazione del substrato, più sottile è il rivestimento e maggiore la

sovrapposizione delle fasi di deposizione e asciugatura. Poiché la fase di condensazione continua a verificarsi durante la formazione del rivestimento, le relative velocità di condensazione ed evaporazione imporranno l'estensione di ulteriori crosslinking che accompagnano le fasi di deposizione e drenaggio. La velocità di evaporazione può essere controllata scegliendo opportunamente l'ambiente di deposizione, mentre sulla velocità di condensazione si può intervenire variando il pH del sol di deposizione. La sovrapposizione delle fasi di deposizione e di drenaggio è stata analizzata usando l'ellipsometro che permette la determinazione dell'andamento dello spessore stazionario e dell'indice di rifrazione del rivestimento<sup>[119]</sup>. La figura 4.10 mostra l'andamento dello spessore di un rivestimento depositato da un sol di titania, a 10 cm/min.



**Figura 4.10** – Profilo dello spessore del rivestimento di titania<sup>[43]</sup>

La linea tratteggiata rappresenta il profilo previsto per una evaporazione costante, assumendo che la velocità di perdita di massa dovuta all'evaporazione sia proporzionale all'area superficiale del rivestimento. La linea continua è il profilo del drenaggio gravitazionale con velocità di evaporazione non costante; lo spessore varia con  $h \sim x^{0.62}$ .

Poiché la forma dei profili dello spessore per solventi puri è qualitativamente simile a quella in figura 4.10 (linea continua), la differenza tra teoria e sperimentazione non è probabilmente dovuta agli effetti del gel network. La spiegazione più probabile è che la velocità di evaporazione non sia costante lungo il rivestimento a causa delle differenti velocità di diffusione dei solventi volatili dalla superficie del rivestimento dato che la forma del profilo del rivestimento

liquido cambia. Il fenomeno è particolarmente evidente agli estremi dei fronti di deposizione (bordi) del rivestimento rispetto al substrato. La sovrapposizione delle fasi di deposizione ed essiccamento può determinare il trascinamento del fluido a causa di un gradiente nella tensione superficiale. Infatti, una differente evaporazione dei componenti volatili causa un gradiente nella composizione e di conseguenza causa un potenziale gradiente nella tensione superficiale. Un simile profilo dello spessore può essere generato se uno dei componenti liquidi ha una maggiore affinità per la superficie del substrato oppure se si ha un sistema che è formato da azeotropi con basso punto di ebollizione: l'azeotropo acqua-alcool evapora prima determinando una concentrazione di alcool sul bordo di attacco del rivestimento. Altri fattori che possono influenzare la curvatura del profilo di essiccamento sono le forze di Van der Waals e la pressione capillare<sup>[43]</sup>.

#### 4.4.1 Formazione del rivestimento

Le dimensioni e il grado di reticolazione delle specie in soluzione, prima della deposizione del rivestimento e le relative velocità di condensazione ed evaporazione durante la deposizione, controllano il volume dei pori, la loro dimensione e l'area superficiale del rivestimento finale.

In figura 4.11 è rappresentato schematicamente lo stato stazionario della fase di deposizione del processo di dip-coating raffigurante le fasi successive dell'evoluzione strutturale del rivestimento.

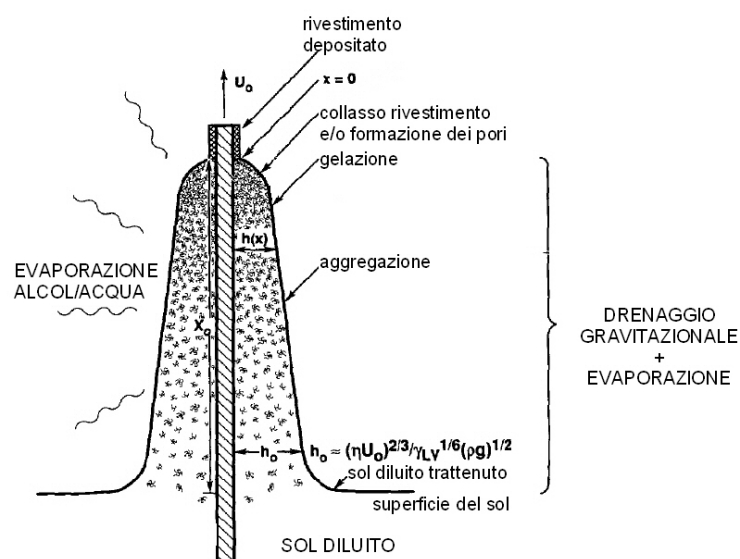


Figura 4.11 – Schematizzazione dello stato stazionario del processo dip-coating<sup>[116]</sup>

Il substrato è normalmente ritirato verticalmente dal bagno coprente ad una velocità costante  $U_0$ . Poiché il solvente tende sia ad evaporare che a drenare, il rivestimento trattenuto acquista approssimativamente la forma di un cuneo che termina alla linea di essiccamento ben definita ( $x = 0$  nella Fig. 4.11). Sopra al punto di ristagno  $S$  (Fig. 4.6), quando il flusso ascendente è bilanciato dall'evaporazione, si ha che la posizione e la forma del profilo del rivestimento rimangono costanti rispetto alla superficie del bagno coprente. Verso l'alto il rivestimento si assottiglia sempre più e progressivamente le specie inorganiche all'interno si concentrano a causa dell'evaporazione; tale concentrazione conduce all'aggregazione, alla gelificazione e alla fase finale di essiccamento per formare il gel secco o xerogel. Durante il processo quindi la struttura del rivestimento si modifica poiché la fase di drenaggio, che avviene contemporaneamente all'evaporazione del solvente, si verificano anche le reazioni di condensazione. Sul rivestimento umido, la concentrazione della soluzione iniziale incrementa di un fattore pari a 20 o 30, promuovendo l'avvicinamento e l'interazione delle molecole di precursore. Contemporaneamente aumenta la viscosità sia per l'incremento della concentrazione che per le reazioni di condensazione promosse dall'aumento della concentrazione stessa. La crescita polimerica che avviene durante lo stadio di deposizione è probabilmente dovuta ad un processo simile a quello di aggregazione cluster-cluster con un allineamento delle traiettorie da Browniane (condizioni di diluizione) a balistiche; quanto detto avviene nell'ultima parte dello stadio di deposizione caratterizzato da forti moti convettivi connessi all'evaporazione. Si ha gelificazione quando il network quasi condensato è sufficientemente rigido (non subisce più drenaggio gravitazionale) ma è ancora saturo di solvente; l'ulteriore evaporazione promuove il collasso del rivestimento e in questa fase si può verificare la formazione di pori.

Le proprietà fisiche e chimiche fondamentali che governano la crescita polimerica e la gelificazione sono essenzialmente le stesse sia per i rivestimenti che per i gel monolitici ma alcuni importanti fattori distinguono l'evoluzione strutturale dei rivestimenti:

- la sovrapposizione della fasi di deposizione ed evaporazione, determina una competizione tra l'evaporazione che consolida la struttura e le continue reazioni di condensazione che la irrigidiscono incrementando di conseguenza la resistenza al consolidamento; per i sistemi monolitici invece le fasi di



- gelificazione e di essiccazione sono normalmente separate;
- durante il processo di dip-coating gli stadi di aggregazione, gelificazione e essiccamento avvengono in un tempo relativamente breve (secondi o minuti); fino all'ultimo 10% della fase di essiccamento il trasporto delle specie avviene principalmente per diffusione browniana che domina sul moto convettivo che governa invece la fase di evaporazione; durante la fase della diffusione browniana i precursori, hanno il tempo per riarrangiarsi nelle nuove configurazioni a meno di condensazioni irreversibili mentre nell'ultimo 10% del tempo di essiccamento, la concentrazione e la viscosità crescono rapidamente e il sistema ha una minore probabilità di raggiungere l'equilibrio;
  - la breve durata delle fasi di deposizione ed essiccamento permette al rivestimento un invecchiamento veloce rispetto a quanto avviene nei gel monolitici, diminuendo la possibilità delle reazioni di crosslinking;
  - il flusso di liquido causato dalle fasi di drenaggio e di evaporazione combinato con l'adesione delle specie dei precursori al substrato impone delle resistenze di taglio all'interno del rivestimento durante la deposizione; in seguito alla gelificazione, il continuo ritiro dovuto all'essiccamento e alle ulteriori reazioni di condensazione crea una tensione di trazione all'interno del rivestimento; al contrario i gel monolitici, non sono vincolati in nessuna direzione<sup>[43,116]</sup>.

#### 4.4.2 Solventi puri e binari

L'equazione 4.2 è stata sviluppata per liquidi puri senza considerare la presenza di fasi condensate e vari studi hanno verificato che la relazione  $h \propto \eta U_o^{2/3}$  prevista suggerisce che il trattenimento della specie inorganica ha un limitato effetto sull'idrodinamica del dip-coating, almeno nelle fasi iniziali della deposizione dove il sol trattenuto è abbastanza diluito<sup>[120]</sup>. Lo spessore del rivestimento trattenuto immediatamente sopra il punto di ristagno dipende da fattori idrodinamici<sup>[116]</sup>, la forma del profilo del rivestimento  $h(x)$  nelle vicinanze della linea di essiccamento è stabilito dalla velocità di evaporazione. Per un substrato a geometria planare, la velocità di evaporazione  $E$  di un liquido puro non è costante ma diverso lungo la linea di essiccamento ( $x=0$ , figura 4.11) in accordo con

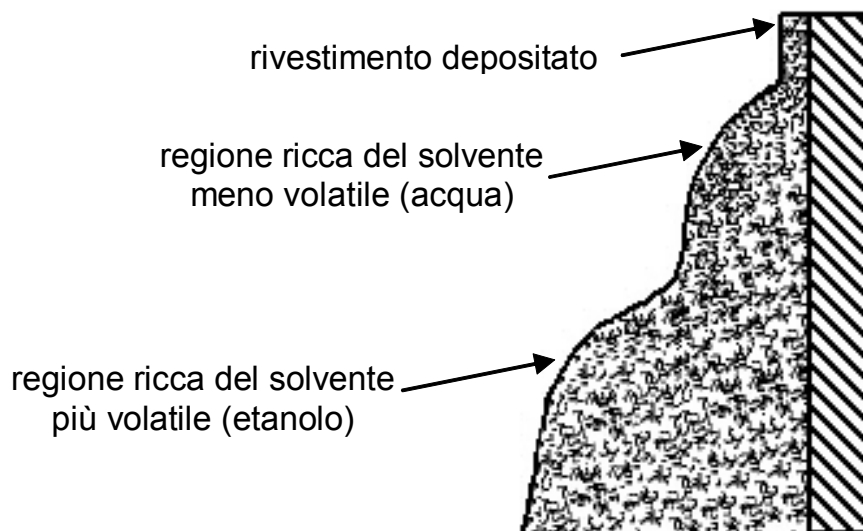
l'equazione:

$$E(x) = -D_v \cdot a \cdot x^{-1/2} \quad (4.4)$$

dove  $D_v$  è il coefficiente di diffusione della fase vapore e  $a$  è una costante. La diversa velocità di evaporazione induce un assottigliamento più evidente del rivestimento all'intorno della linea di essiccamento producendo non un profilo del rivestimento a cuneo (forma attesa dall'evaporazione uniforme) ma un profilo del rivestimento parabolico:

$$h(x) \approx \int E(x)dx \approx x^{1/2} \quad (4.5)$$

Per i liquidi a più componenti (per esempio, miscele alcool/acqua usate spesso in sol preparati da alcossidi) le diverse velocità di evaporazione e le tensioni superficiali dei singoli componenti fluidi modificano la forma del profilo del rivestimento generando flussi convettivi. Per esempio, per le miscele binarie alcool/acqua il profilo del rivestimento mostra due regioni approssimativamente paraboliche (Fig. 4.12)<sup>[116]</sup>.



**Figura 4.12** – Profilo del rivestimento per solventi binari<sup>[116]</sup>

La prima parabola si osserva in corrispondenza dell'evaporazione preferenziale dell'alcool che lascia una fase liquida ricca in acqua. La differenza nelle tensioni superficiali fra le fasi in cui prevale l'acqua e quella in cui prevale l'alcool inducono un ulteriore flusso che permane fino al momento in cui non si

raggiunge l'equilibrio con la fase in evaporazione dalla superficie.

I fenomeni di evaporazione preferenziale e il flusso causato dal gradiente di tensione superficiale comportano alcune conseguenze sulla deposizione del rivestimento:

- il solvente che evapora più lentamente determina la tensione superficiale e di conseguenza l'entità della pressione capillare esercitata sulla fase condensata;
- il flusso causato dal gradiente di tensione superficiale del fluido nella parte sottile del rivestimento può creare una resistenza di taglio elevata durante il dip-coating sufficientemente forte da ordinare e allineare la fase inorganica trattenuta.

#### 4.4.3 Effetto della concentrazione di solido e tempo di deposizione

Durante la deposizione il rivestimento si assottiglia a causa dei fenomeni di drenaggio ed evaporazione e le specie condensate trattenute si concentrano. Al di sopra del punto di ristagno  $S$  (Fig. 4.6) tutte le specie trattenute sono quelle che rimarranno nel rivestimento finale. Su una tratto orizzontale è possibile calcolare il seguente bilancio di flusso<sup>[116]</sup>:

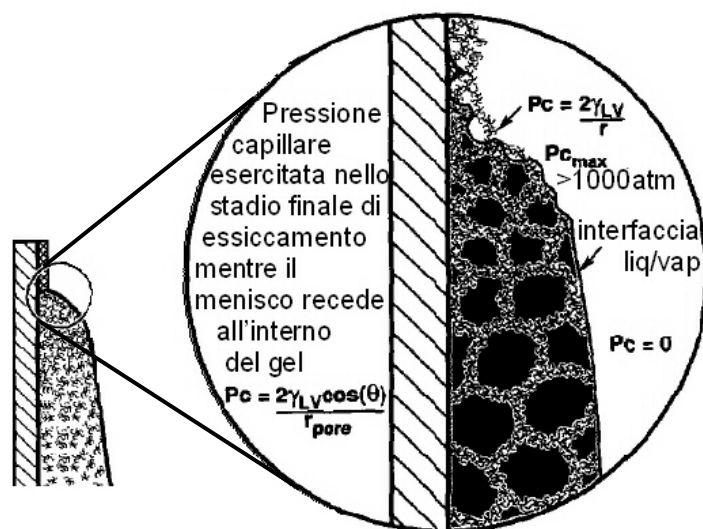
$$h_{(x)} \cdot \phi_{(x)} = c + \mathcal{G} \cdot \left( \frac{h^2}{h_0^2} \right) \quad (4.6)$$

dove  $\phi_{(x)}$  è la frazione di volume occupata dalla fase solida e  $c$  è una costante. Si osserva che  $\phi$  è inversamente proporzionale ad  $h$  (Fig. 4.11) se  $h \ll h_0$  come si avviene normalmente per il sol-gel dip coating. Questa rapida concentrazione è ancora più evidente se si considera la distanza media di separazione delle particelle, o dei polimeri,  $\langle r \rangle$  che varia come l'inverso della radice cubica di  $\phi$  e si ha  $\langle r \rangle \sim x^{1/6}$ . Questa semplice relazione implica che al 2% circa del processo di deposizione, le particelle si trovano ad una distanza ravvicinata pari alla metà della dimensione della loro grandezza; dopo circa 1s dall'inizio dell'emersione del substrato dal bagno coprente, le particelle si trovano in stretta prossimità. Il breve tempo di deposizione comporta i seguenti effetti:

- le specie reagenti hanno poco tempo per riarrangiarsi in configurazioni a

basse energia; per i sistemi reattivi, il processo di aggregazione responsabile della formazione del network è dominato dalla velocità delle reazioni chimiche vicino al bagno di immersione mentre dipende dai fenomeni di trasporto in prossimità della linea di essiccamento;

- nei sol costituiti da particelle repulsive, il tempo disponibile per la disposizione ordinata delle particelle all'interno del rivestimento sottile (concentrazione elevata) è breve;
- il tempo disponibile per le reazioni di condensazione è anch'esso ridotto; la gelificazione avviene preferibilmente mediante processi fisici dipendenti dalla viscosità piuttosto che dal processo chimico; in alcuni sistemi tale effetto è evidente poiché il rivestimento viene facilmente solubilizzato quando viene reimmerso nel solvente;
- i gel sottili, sia fisici che chimici, sono probabilmente meno condensati e quindi più flessibili rispetto ai gel bulk; tali gel si compattano più facilmente, prima mediante l'evaporazione e successivamente tramite la pressione capillare esercitata nello stadio finale del processo di deposizione; i gel sottili che costituiscono il rivestimento sono elastici e flessibili e subiscono la pressione gli effetti delle forze capillari; le forze capillari sono enfatizzate a causa dell'elevato ritiro che precede la fase finale di deposizione quando l'interfaccia liquido-vapore ritira gelificando e diminuendo la dimensione dei pori che incrementano la pressione capillare (Fig. 4.13).



**Figura 4.13** – Particolare dello stadio finale del processo di dip-coating<sup>[116]</sup>

#### 4.4.4 Effetto della fase condensata nello stadio di essiccamento

L'essiccamento dei gel può essere suddiviso in due fasi caratterizzate da un diverso profilo di velocità: una fase prosegue a velocità di essiccamento costante (CRP, constant rate period) e una invece prosegue a velocità di essiccamento decrescente<sup>[43]</sup>. Durante la fase di essiccamento a velocità costante, il trasferimento di massa è determinato da movimenti convettivi che spostano le specie fuori dalla superficie del gel, mentre nella fase a velocità decrescente il trasferimento di massa è determinato dalla permeabilità del gel. Estendendo questi fenomeni al processo di dip-coating, si osserva che l'interfaccia liquido-vapore è localizzata alla superficie esterna del rivestimento, tranne che nello stadio finale dell'essiccamento (Fig. 4.13), perciò la maggior parte del processo di essiccamento del rivestimento avviene con una fase CRP. Una velocità costante di evaporazione implica un profilo del rivestimento a cuneo che sperimentalmente non si osserva né per i liquidi puri, né per i sol inorganici. Il profilo del rivestimento ottenuto dal sol di titanio etossido idrolizzato in etanolo con catalisi acida è descritto da  $h(x) \sim x^{0,62}$  che indica una diminuzione della velocità di evaporazione per  $x \rightarrow 0$  anche se meno evidente che nell'etanolo puro ( $h(x) \sim x^{0,5}$ ). Al punto critico, quando il liquido inizia a gelificare, inizia la fase di evaporazione a velocità decrescente. Anche per la deposizione dei sol inorganici, il profilo del rivestimento e il profilo di concentrazione dipendono della velocità di evaporazione lungo il rivestimento. Gli esperimenti effettuati su substrati di natura diversa come metalli, ceramici e plastiche hanno mostrato che il profilo della velocità di essiccamento è simile per tutti i casi studiati avvalorando l'ipotesi che il profilo del rivestimento dipende dalla velocità di evaporazione e non dalla bagnabilità del substrato. Per i sol che contengono miscele di fluidi a volatilità differenti, la composizione varia con la distanza  $x$ , contribuendo ad ulteriori variazioni della velocità di evaporazione.

#### 4.4.5 Comportamento reologico

Durante la concentrazione del rivestimento nella fase condensata in seguito all'evaporazione, il comportamento reologico del rivestimento cambia da

newtoniano a tissootropico ed infine a viscoelastico. Quando la gelificazione si estende a tutto il rivestimento e la fase solida ha terminato la compattazione, può comportarsi come solido elastico. Nella fase finale del processo di deposizione la pressione capillare  $P_c$  creata dal piccolo menisco è massima (Fig. 4.13). La curvatura del menisco induce tensioni sul liquido e compressioni sul network. Genericamente la pressione capillare è calcolata dall'equazione di Laplace:

$$P_c = \frac{-2\gamma_{LV} \cos(\theta)}{r_p} \quad (4.7)$$

dove  $\theta$  è l'angolo di contatto mentre  $r_p$  è l'angolo formato dal poro. Per il caso considerato ( $\cos \theta \rightarrow 1$ )  $P_c$  potrebbe raggiungere all'incirca i 1000 bar, dato che la dimensione del poro è simile alle dimensioni molecolari. La pressione capillare rappresenta così una forza molto intensa e determinante nella densificazione del rivestimento. L'equilibrio fra la pressione capillare che comprime e la resistenza opposta dal network che gli permette di resistere al collasso, stabilisce la densità e la dimensione dei pori nel rivestimento finito.

Inizialmente, poiché il solvente evapora, il gel tende a ritirarsi. Mentre la frazione del volume di solido  $\phi$  aumenta, il modulo di compressibilità  $K$  cresce secondo una legge di potenza. Allo stesso tempo, diminuisce lo spazio effettivo tra le molecole polimeriche che provoca un incremento della pressione capillare. Quando  $K$  è sufficientemente elevato da bilanciare la pressione capillare, il ritiro si arresta fissando la dimensione dei pori e la densità. Oltre il punto critico, qualsiasi perdita di solvente comporta la formazione di porosità all'interno del rivestimento. Nei sistemi in cui  $K$  esibisce un minor dipendenza da  $\phi$ , ad esempio in seguito a modificazioni organiche o complessazioni del metallo centrale con leganti non idrolizzabili, il network viene compattato solo per l'azione della pressione capillare.

Il tempo breve a disposizione e l'incremento della viscosità che accompagna l'evaporazione rappresentano una limitazione cinetica al processo di densificazione. Dato che la rimozione successiva mediante termolisi incrementa l'eventuale formazione di porosità, i rivestimenti appena depositati si considerano densi.

#### 4.4.6 Formazione di fratture durante l'essiccamento

Durante la fase di essiccamento si ha un ritiro in volume che crea delle tensioni; tali tensioni promuovono la formazione di fratture. Il ritiro del rivestimento è vincolato poichè aderisce al substrato e non è libero di muoversi in quella direzione perciò la riduzione di volume è completamente dedicata alla riduzione dello spessore. Quando il rivestimento è solidificato, le tensioni non possono più essere compensate da movimenti fluidi e nel piano del substrato si sviluppano degli sforzi di tensione. Croll ha stimato una equazione per valutare tali sforzi ( $\sigma$ )<sup>[122]</sup>:

$$\sigma = \frac{E}{1-\nu} \cdot \frac{f_s - f_r}{3} \quad (4.8)$$

dove  $E$  è il modulo di Young (Pa),  $\nu$  è il rapporto di Poisson,  $f_s$  è la frazione in volume di solvente al punto di solidificazione e  $f_r$  è la frazione di volume di solvente residuo nel rivestimento secco. Le tensioni all'interno del rivestimento assumono un valore simile alla pressione capillare presente all'interno del liquido ( $\sigma \approx P_c$ ); nonostante il valore elevato delle tensioni, la presenza di fratture si osserva solo se lo spessore supera un certo valore detto *spessore critico* ( $h_c \approx 0.5 - 1 \mu\text{m}$ )<sup>[121]</sup>. Per i rivestimenti che ben aderiscono al substrato lo spessore critico oltre il quale si ha la propagazione delle fratture o la formazione di cavità è dato da<sup>[123]</sup>:

$$h_c = \left( \frac{K_{Ic}}{\sigma \cdot \Omega} \right)^2 \quad (4.9)$$

dove  $K_{Ic}$  è la resistenza alla frattura e  $\Omega$  è un parametro detto numero di decoesione che dipende dal rapporto dei moduli elastici del rivestimento e del substrato, ad esempio per rivestimenti gelificati  $\Omega \cong 1$ . Per rivestimenti con spessore inferiore a  $h_c$  l'energia richiesta per la propagazione della frattura è maggiore rispetto all'energia guadagnata dal rilassamento delle tensioni in prossimità della possibile frattura perciò non si formano. Quando lo spessore del rivestimento è superiore a  $h_c$  avviene la propagazione della frattura e i profili delle fratture osservati sperimentalmente sono superiori rispetto a quelli calcolati;

la distanza tra le fratture aumenta all'aumentare dello spessore del rivestimento probabilmente a causa del distacco dal substrato, fenomeno che può contemporaneamente avvenire.

Sulla base delle equazioni 4.8-9 si osserva che la formazione delle fratture può essere minimizzata intervenendo su più fattori:

- incremento della tenacità a frattura  $K_{Ic}$  del rivestimento;
- riduzione del modulo di Young  $E$  del rivestimento;
- riduzione della quantità di solvente al punto di solidificazione;
- riduzione dello spessore del rivestimento.

Per ridurre la rigidità del rivestimento ed evitare la formazione delle fratture, nei rivestimenti organici polimerici sono spesso utilizzati i plasticizzanti. Per i sistemi sol-gel risultati analoghi si possono ottenere modificando i precursori alcossidici, chelando i metalli con leganti multidentati oppure riducendo il grado di idrolisi degli alcossidi precursori. Per rivestimenti costituiti da particelle si osserva che lo spessore critico diminuisce linearmente al diminuire della dimensione delle particelle. Per rivestimenti costituiti da particelle non aggregate, la dimensione dei pori diminuisce all'aumentare della dimensione delle particelle sia a causa di un aumento delle tensioni causato dall'aumento della pressione capillare ( $\sigma \cong P_c$ ), sia a causa di un aumento del solvente al punto di solidificazione che dipende dal modo in cui lo spessore del doppio strato elettrostatico varia con la dimensione delle particelle.

#### 4.4.7 Controllo della microstruttura

La microstruttura del rivestimento finale dipende da vari fattori:

- struttura, geometria e dimensioni delle specie inorganiche formatesi nel sol coprente;
- reattività delle specie inorganiche in termini di velocità di condensazione e di aggregazione;
- tempo di deposizione correlato al tempo di evaporazione e allo spessore del rivestimento;
- intensità delle resistenze di taglio e delle forze capillari che si instaurano durante la deposizione correlate alla tensione superficiale del solvente al



gradiente della tensione superficiale lungo il rivestimento.

Il metodo più comune per il controllo della microstruttura del rivestimento è il controllo della dimensione delle particelle costituenti il sol coprente. Per sol costituiti da particelle monodimensionali e non aggregate, la dimensione dei pori si riduce al diminuire della dimensione delle particelle mentre l'area superficiale aumenta. I sol colloidali invece possono aggregarsi prima della formazione del rivestimento indicando porosità elevate con volumi superiori al 65%<sup>[124]</sup>. Per i sol di silice stabilizzati elettrostaticamente, si osserva che all'aumentare della velocità di emersione si passa da un riarrangiamento casuale delle particelle ad uno ordinato; è probabile che un maggior tempo di deposizione permetta un maggior tempo di riarrangiamento spaziale delle particelle inoltre, all'aumentare della velocità di emersione aumenta anche la velocità di taglio.

Un altro metodo per il controllo della porosità si basa sul bilanciamento della massa  $M_f$  e della dimensione  $r_f$  della massa frattale dell'oggetto:

$$M_f \approx r_f^D \quad (4.10)$$

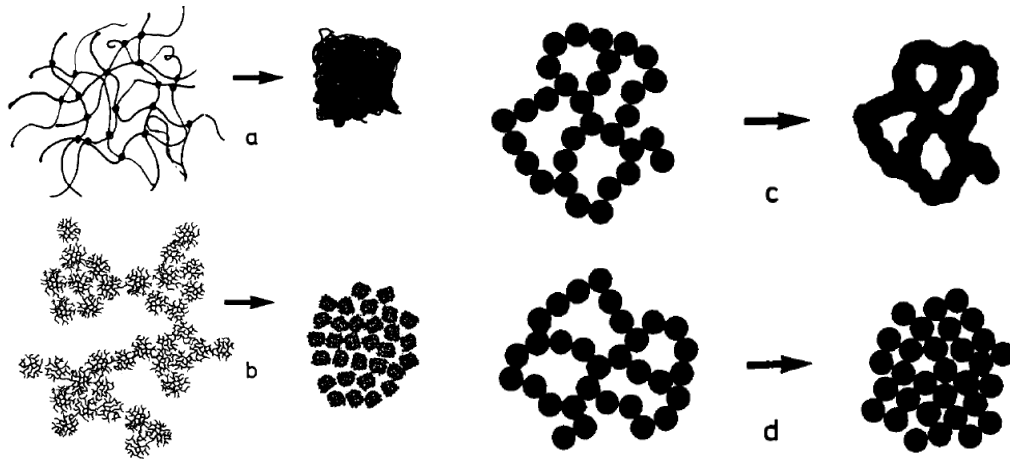
dove  $D$  è la dimensione spaziale della massa ( $0 < D < 3$ ). Poiché la densità è uguale al rapporto massa su volume, per un oggetto frattale la densità varia nello spazio tridimensionale come la massa,  $\rho_f \approx r_f^D / r_f^3$ ; la porosità invece varia in modo inverso  $1 / \rho_f \approx r_f^{(3-D)}$ . La porosità di un oggetto a massa frattale aumenta all'aumentare della sua dimensione perciò, controllando la dimensione delle specie frattali nel sol coprente, è possibile modulare la porosità nel rivestimento<sup>[116]</sup>.

La microstruttura del rivestimento dipende essenzialmente dalle caratteristiche strutturali del sol coprente, così come la struttura dei gel bulk dipende dal sol di partenza anche se, come descritto in precedenza, durante la gelificazione e l'essiccamento intervengono condizioni profondamente diverse.

Nella figura 4. 14 sono schematizzate le situazioni più comuni di densificazione del gel che comportano la formazione di microstrutture diverse.

Rivestimenti con densità elevate si ottengono da gel polimerici in cui la densificazione è promossa dalle continue reazioni di crosslinking che avvengono con i terminali di catena reattivi, gruppo OH e/o OR che continuano la reazione di condensazione (Fig. 4.14 a); i rivestimenti ottenuti dai gel colloidali sono

invece porosi e la porosità può variare a seconda della dimensione delle particelle in sospensione, oppure a causa delle diverse interazioni tra le particelle stesse; all'aumentare delle dimensioni delle particelle diminuisce il contenuto di porosità ma aumenta il diametro medio dei pori presenti



**Figura 4.14** – Rappresentazione schematica dell'essiccamento per (a) gel polimerico, (b) gel colloidale, (c) gel colloidale costituito da particelle fortemente legate e (d) gel colloidale costituito da particelle debolmente legate <sup>[125]</sup>

## 4.5 Pretrattamento del substrato

L'adesione del rivestimento al substrato lo studio dell'interfaccia rivestimento/substrato che prevede l'analisi delle caratteristiche chimico-fisiche sia del rivestimento finale sia della superficie del substrato.

Nello studio del substrato è importante conoscere il coefficiente di dilatazione termico (CTE, coefficient of thermal expansion) del materiale nell'intervallo di temperatura di interesse ma anche le sue proprietà chimico-fisiche superficiali quali geometria, rugosità, porosità, gruppi funzionali o dipoli disponibili a creare legami sia forti che deboli con il materiale costituente il rivestimento. Quando si verifica una scarsa adesione i fattori importanti possono essere differenze elevate del CTE, elevata o insufficiente rugosità, mancanza di punti di aggancio quali interazioni deboli o legami chimici. Una elevata rugosità superficiale è importante per le tecniche di deposizione di tipo fisico come il plasma spray mentre la disponibilità di gruppi funzionali è particolarmente importante per le deposizioni di tipo chimico come nel sol-gel coating. Per l'applicazione di tutte le tecniche la superficie di deposizione del substrato deve essere il più possibile

pulita e priva di polveri o residui organici al fine di non inficiare la bagnabilità del substrato, l'adesione del rivestimento o l'omogeneità stessa del rivestimento finito.

Nei substrati vetrosi ci sono quattro tipi di imperfezioni tipiche che sono causate da<sup>[126]</sup>:

- processo di produzione del vetro: la presenza di bolle o di materiali non disciolti e una omogeneizzazione impropria del fuso possono apportare striature di composizione differente che modificano le caratteristiche ottiche del vetro oltre ad apportare delle imperfezioni di superficie; anche la parziale devettrificazione (cristallizzazione) del vetro può lasciare dei cristalli sulla superficie;
- attacco chimico o alterazioni dall'atmosfera; alcune imperfezioni sono il risultato di una azione corrosiva atmosferica del vetro durante lo stoccaggio. Gli ioni alcalini presenti nel vetro, per esempio, possono essere lisciviati dall'anidride carbonica o dall'anidride solforosa in un ambiente umido e lasciano un residuo cristallino di carbonati o di solfati sulla superficie. Tali residui possono essere eliminati con una adeguata procedura di pulizia. Alcuni vetri borosilicati sono inclini alla separazione di fase se riscaldati per i periodi lunghi sopra il punto di ricottura e un successivo trattamento chimico può provocare danni drastici alla superficie;
- danneggiamento meccanico; le imperfezioni che derivano da danni meccanici come graffi, incrinature, urti, ecc... possono essere minimizzate soltanto da un attenta manipolazione; dovrebbe essere evitato qualsiasi contatto vetro-vetro sia nello stoccaggio che nel trasporto utilizzando carta non abrasiva per l'imballaggio;
- presenza di sporco o di contaminazioni chimiche; l'imperfezione più comune dei substrati nell'uso reale è data dalla presenza di polvere, fili, schegge di vetro, grasso, ecc... queste imperfezioni determinano le caratteristiche della superficie e possono influire nella deposizione di rivestimenti ma possono essere rimossi con adeguati metodi adeguati di pulizia. Un'altra proprietà importante che può influire sull'uso del vetro è la presenza di acqua adsorbita sulla superficie e all'interno del componente. L'acqua presente all'interno diffonde verso la superficie

molto lentamente mentre l'acqua presente in superficie può fungere da donatore di ossigeno al rivestimento soprattutto durante i trattamenti termici; tale interazione può promuovere l'adesione nel caso di rivestimenti ossidici oppure da ossidante per rivestimenti metallici. Poiché il contenuto di acqua dipende dalla composizione di vetro, eventuali eterogeneità composizionali del vetro possono inficiare una adesione uniforme del rivestimento al vetro.

A seconda della natura del substrato che può essere vetroso, ceramico o polimerico, è necessario mettere a punto una opportuna metodologia di pulizia.

Nel sol-gel coating il sol coprente preparato da alcossidi contiene gruppi idrossilici o alcossidici idrolizzabili che possono reagire con altri gruppi funzionali presenti sulla superficie del substrato. Le superfici vetrose ad esempio hanno silanoli superficiali liberi che possono reagire con il rivestimento instaurando dei forti legami covalenti.

Per i substrati vetrosi l'operazione di pulitura consta generalmente di una fase prevede la rimozione delle particelle e dei residui organici, mentre la seconda fase prevede un attacco chimico per la formazione di silanoli superficiali.

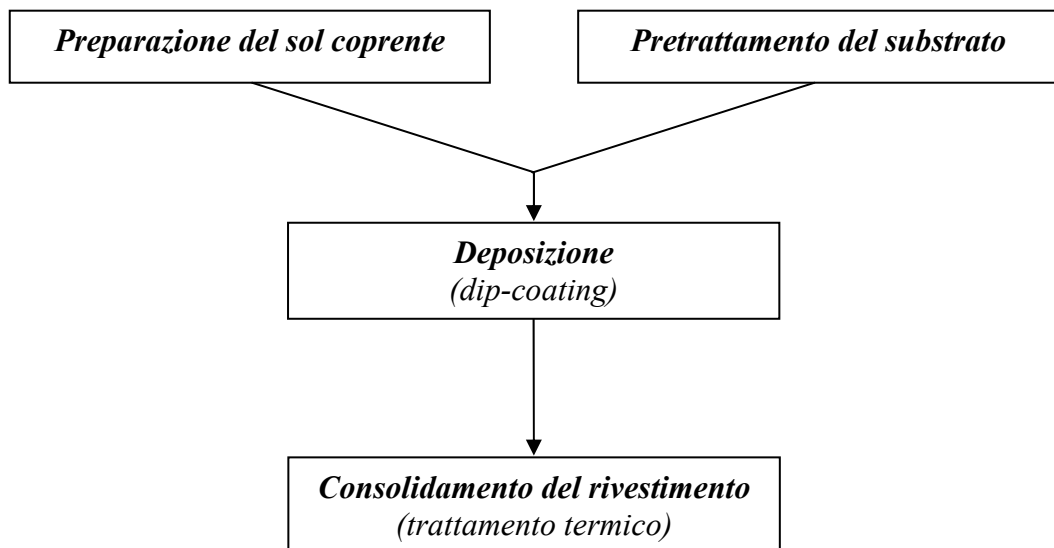
La rimozione della polvere e dei residui organici può essere effettuata mediante un lavaggio in una soluzione acquosa contenente un detergente e l'azione di pulitura può essere più efficace con l'uso del bagno ad ultrasuoni. L'attivazione del substrato per la formazione di gruppi attivi viene normalmente effettuata mediante bagni in soluzioni acide o basiche; l'efficacia dei trattamenti può essere incrementata mediante l'utilizzo di ultrasuoni.

I gruppi attivi che si formano sul vetro sono i silanoli che migliorano le condizioni di bagnabilità e favoriscono la formazione di legami di tipo covalente tra rivestimento e substrato, favorendo l'adesione<sup>[127]</sup>.

## CAPITOLO 5

# PRODUZIONE DEL RIVESTIMENTO ANTIRIFLESSO

Il rivestimento che si intende preparare deve mostrare elevate prestazioni antiriflesso nell'intervallo di lunghezze d'onda dello spettro solare (da 300 a 24000 nm). Le prestazioni del rivestimento dipendono strettamente dalla microstruttura, dall'indice di rifrazione e dallo spessore, caratteristiche che possono essere definite mediante un accurato controllo delle variabili operative di ciascuno stadio del processo di produzione di sol-gel dip-coating, schematizzato in figura 5.1.



**Figura 5.1** – Schema di produzione del rivestimento da sol-gel dip-coating

La gestione dell'intero processo è complessa, così come è difficile riuscire ad ottimizzare ogni singolo stadio per ottenere un rivestimento con buone proprietà antiriflesso. I fattori che hanno un effetto rilevante sul comportamento antiriflesso, sull'adesione e sulla resistenza meccanica del rivestimento sono

riconducibili a:

- composizione;
- microstruttura;
- porosità;
- interazione rivestimento/substrato.

Poiché il rivestimento conserva una sorta di memoria di tutti gli stadi del processo produttivo, il mancato controllo di una fase può compromettere le prestazioni finali.

Durante il periodo di tesi sono stati studiati principalmente gli stadi di preparazione del sol coprente e della deposizione mediante dip-coating. I rivestimenti antiriflesso sono realizzati industrialmente mediante tecniche di deposizione come lo sputtering, la deposizione fisica da fase vapore (PVD, physical vapour deposition), oppure mediante la deposizione chimica da fase vapore (CVD, chemical vapour deposition). Tali tecniche sono caratterizzate da limitate produttività e versatilità che comportano costi elevati di produzione, difficoltà nel rivestire superfici di grandi dimensioni o geometrie complesse, oltre che uno scarso controllo composizionale del rivestimento finito, soprattutto nel caso della PVD. I rivestimenti ottenuti mediante tecnica di sol-gel dip-coating possono esibire proprietà analoghe o superiori, come l'omogeneità composizionale, grazie al controllo della stechiometria, della porosità e della purezza. Il processo permette il rivestimento di substrati a geometria relativamente semplice e con dimensioni elevate. La tecnica di deposizione di dip-coating appare particolarmente adatta al rivestimento di geometrie tubolari poiché l'immersione completa del componente nel sol coprente permette la contemporanea deposizione del rivestimento su tutta la superficie, sia interna che esterna. Inoltre, lo spessore depositato è definito mediante il controllo della velocità di emersione del substrato dal bagno coprente e la possibilità di effettuare deposizioni successive con apparecchiature poco complesse ed economiche<sup>[43]</sup>.

Durante il lavoro di tesi sono stati scelti i materiali dei rivestimenti che sono stati successivamente preparati effettuando in laboratorio l'intero processo di produzione. Nel caso specifico, sono stati approfonditi la fase di preparazione del sol coprente, che varia in funzione della tipologia di materiale che costituisce il rivestimento da produrre, e la fase di deposizione, che ha richiesto la

progettazione e realizzazione di una apparecchiatura prototipale ossia un dip-coater in grado di garantire un accurato controllo della velocità di emersione e dell'ambiente di deposizione (temperatura e umidità).

Il percorso seguito per la realizzazione del rivestimento antiriflesso prevede le seguenti fasi:

- individuazione dei rivestimenti più promettenti;
- scelta delle materie prime;
- pulizia e attivazione del substrato;
- preparazione del sol coprente a composizione controllata;
- deposizione mediante dip-coating in condizioni controllate;
- densificazione mediante opportuni trattamenti termici.

Il lavoro di tesi è stato svolto all'interno dell'ENEA Centro Ricerche Faenza (RA) dove si è sviluppato il processo in ogni suo stadio e dove, in collaborazione con ENEA Centro Ricerche Casaccia (Roma), sono state compiute le prove di caratterizzazione.

## 5.1 Scelta dei rivestimenti antiriflesso

Un rivestimento applicato sul tubo esterno del sistema ricevitore (Fig. 2.5) ha la funzione di aumentare l'efficienza dell'impianto solare termodinamico mediante un incremento della trasmittanza del tubo in vetro borosilicato nell'intervallo di lunghezze d'onda dello spettro solare (da 300 a 24000 nm). Oltre alle caratteristiche ottiche richieste, il rivestimento applicato non deve subire alterazioni in seguito all'esposizione all'ambiente esterno (aria, umidità, agenti atmosferici) o in seguito alle operazioni di lavaggio che vengono periodicamente effettuate sui tubi ricevitori dell'impianto. Il rivestimento, inoltre, non deve dar luogo a trasformazioni chimiche o microstrutturali nelle condizioni operative dell'impianto che prevede una temperatura di circa 250°C (Paragrafo 2.3).

I rivestimenti in grado di presentare proprietà antiriflesso per ampi intervalli di lunghezze d'onda sono essenzialmente di due tipi:

- rivestimenti multistrato, costituiti da strati a diverso indice di rifrazione, che richiedono la realizzazione di deposizioni successive di diversi materiali: sono generalmente materiali ad elevata densità che presentano perciò elevate

prestazioni tribo-meccaniche e rendono il componente finito più maneggevole durante lo stoccaggio, il trasporto e il montaggio;

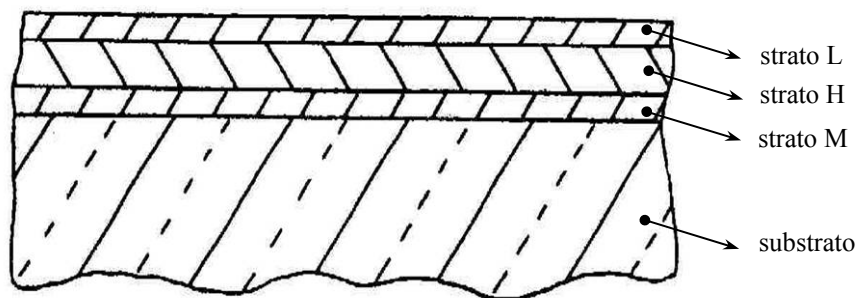
- rivestimenti a singolo strato che possono mostrare proprietà antiriflesso per intervalli di lunghezze d'onda più ampi rispetto ai precedenti, caratterizzati da una microstruttura porosa (Eq. 3.1, Paragrafo 3.3.1): essi presentano perciò una resistenza all'abrasione inferiore rispetto ai rivestimenti densi e una maggior tendenza alla sporcabilità.

Sulla base delle precedenti considerazioni, si è ritenuto opportuno preparare entrambe le tipologie di rivestimenti scegliendo i materiali più adeguati; per la temperatura di applicazione si prevede l'impiego prevalente di materiali ceramici quali gli ossidi inorganici.

### 5.1.1 Materiali per il rivestimento multistrato

I rivestimenti multistrato possono essere idealmente costituiti da un numero indefinito di strati di materiali diversi; maggiore è il numero degli strati, più ampio è l'intervallo di lunghezze d'onda nel quale è possibile ottenere l'effetto antiriflesso. In pratica, per ragioni di tipo prettamente economico, è necessario definire un numero limitato di strati; nel campo industriale si tende a depositare un massimo di tre strati di diversi materiali<sup>[35]</sup>.

Nel caso specifico, il sistema ottico scelto è costituito da un substrato in vetro borosilicato ( $n_s \sim 1.54$ ) su cui viene depositato un rivestimento multistrato<sup>[35, 128]</sup> secondo lo schema di figura 5.2.



**Figura 5.2** - Schema del rivestimento multistrato M/H/L depositato su vetro<sup>[128]</sup>

Il rivestimento è indicato semplicemente come M/H/L dove ogni lettera è riferita all'indice di rifrazione di ciascun strato: M equivale a "Medium", H a "High" e L



a “Low”. Il rivestimento M/H/L richiede caratteristiche ottiche ben definite, quali l’indice di rifrazione  $n$  e lo spessore  $d$ ; nella tabella 5.1 sono indicati i valori caratteristici di ogni singolo strato.

Strato	$n$	$d$
M	1.68 ÷ 1.82	$d_M = \lambda_o / 4 \cdot n_M$
H	> 1.90	$d_H = \lambda_o / 2 \cdot n_H$
L	< 1.54	$d_L = \lambda_o / 4 \cdot n_L$

**Tabella 5.1** – Caratteristiche degli strati del rivestimento M/H/L<sup>[128]</sup>

La realizzazione del sistema ottico M/H/L richiede una adeguata scelta dei materiali, al fine di soddisfare le caratteristiche ottiche richieste. Infatti, mentre lo spessore viene definito dai parametri operativi del processo di deposizione, l’indice di rifrazione è unicamente determinato dal materiale. Come detto in precedenza, i materiali ceramici risultano essere i più idonei, in considerazione della temperatura di esercizio (circa 250°C); nella tabella 5.2 si riportano i valori dell’indice di rifrazione dei principali ossidi inorganici.

Ossido	Struttura	Indice di rifrazione $n$
Allumina Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Amorfo	1,62
Ceria CeO <sub>2</sub>	Cristallino	2,11
Hafnia HfO <sub>2</sub>	Cristallino	2,04
India In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cristallino	1,95
Silice SiO <sub>2</sub>	Amorfo	1,45
Thoria ThO <sub>2</sub>	Cristallino	1,93
Titania TiO <sub>2</sub>	Cristallino	2,30
Zirconia ZrO <sub>2</sub>	Cristallino	1,78-2.19

**Tabella 5.2-** Indice di rifrazione di vari ossidi metallici<sup>[44]</sup>

Sulla base delle caratteristiche ottiche individuate e dalle indicazioni di bibliografia<sup>[35, 128]</sup> sono stati individuati i seguenti materiali:

- miscela di  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  per lo strato a medio indice di rifrazione M,
- $\text{ZrO}_2$  per lo strato ad alto indice di rifrazione H,
- miscela di  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  per lo strato a basso indice di rifrazione.

### 5.1.2 Materiali per il rivestimento a singolo strato

In linea teorica, per minimizzare la riflettanza, un rivestimento a singolo strato deve avere un indice di rifrazione  $n_r$  uguale o minore alla radice quadrata dell'indice di rifrazione del substrato  $n_s$ :

$$n_r \leq \sqrt{n_s} \quad (5.1)$$

Secondo l'equazione 5.1, l'indice di rifrazione del rivestimento da depositare sul substrato attualmente utilizzato, costituito da borosilicato avente  $n_s \sim 1,47$ , dovrebbe essere  $n_r \sim 1,20$ .

Dalla tabella 5.2, in cui sono riportati gli indici di rifrazione di alcuni materiali ceramici, si osserva come il materiale con l'indice di rifrazione inferiore sia la silice, il cui valore non è però sufficientemente basso per rientrare nell'intervallo ottimale.

Un modo per diminuire l'indice di rifrazione è quello di indurre una porosità che equivale ad aggiungere aria avente  $n=1,00$ . In particolare, la correlazione tra l'indice di rifrazione e la porosità  $P$  di un rivestimento di silice è data dall'equazione<sup>[129]</sup>:

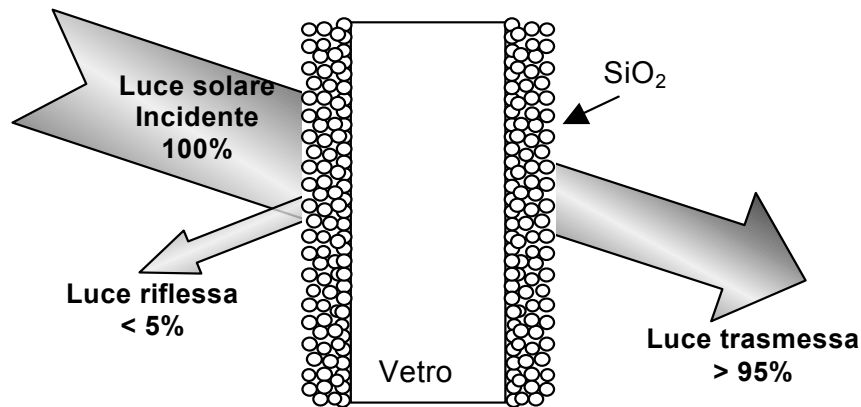
$$P = 1 - \frac{n^2 - 1}{n_d^2 - 1} \quad (5.2)$$

dove  $n$  e  $n_d$  sono rispettivamente gli indici di rifrazione del rivestimento poroso e del rivestimento denso ( $n_d=1,45$ ).

Un altro parametro importante è la dimensione dei pori, poiché la porosità indotta non deve alterare la trasparenza ottica del rivestimento. In particolare, la dimensione dei pori deve quindi essere inferiore alla lunghezza d'onda della luce incidente<sup>[130]</sup>.

Il rivestimento a singolo strato scelto è, quindi, un rivestimento di silice a

porosità controllata, il cui comportamento ottico è illustrato qualitativamente in figura 5.3.



**Figura 5.3** - Schema del rivestimento poroso ed interazione con la luce incidente

## 5.2 Scelta delle materie prime

La tecnica di sol-gel dip-coating prevede l'impiego di solventi volatili, prevalentemente alcolici per promuovere la formazione di un rivestimento omogeneo. Una adeguata velocità di evaporazione del solvente è necessaria per garantire il consolidamento del rivestimento depositato, che avviene grazie alla transizione sol-gel durante l'emersione del substrato dal bagno coprente.

I principali criteri seguiti per la scelta delle materie prime utilizzate per la preparazione dei sol coprenti che contengono i precursori dei materiali definiti sono i seguenti:

- solubilità e stabilità nel solvente alcolico;
- elevata purezza;
- reagenti, prodotti, catalizzatori e solvente a tossicità minima;
- minimizzazione dell'uso di sostanze ausiliarie durante la preparazione;
- la preparazione si esegue in presenza di agenti acidi, basici o complessanti discriminando in base a:
  - tossicità e impatto ambientale;
  - facilità di rimozione durante i processi termici preferibilmente con formazione di composti a bassa tossicità e impatto ambientale;
  - formazione di sottoprodotti che diminuiscono le prestazioni del rivestimento

finito;

- condizioni operative controllate, la preparazione deve essere preferibilmente condotta a temperatura e pressione ambiente;
- sostanze derivanti da fonti rinnovabili;
- economicità e disponibilità commerciale.

Le materie prime scelte come precursori dei materiali costituenti i vari strati del rivestimento multistrato M/H/L sono i seguenti alcossidi e sali metallici:

- Zirconio (IV) tetrabutossido,  $Zr[OC(CH_3)_3]_4$
- Alluminio nitrato nonoidrato,  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$
- Tetraetossisilano,  $Si(OC_2H_5)_4$

il solvente, i catalizzatori e le sostanze ausiliarie impiegate sono le seguenti:

- Etanolo,  $CH_3CH_2OH$
- Acido cloridrico,  $HCl$
- Acido acetico,  $CH_3CO_2H$
- Acetil acetone,  $CH_3COCH_2COCH_3$

Le materie prime e le sostanze commerciali utilizzate sono elencate in tabella 5.3.

Composto	Stato fisico	$M_r$ (g/mol)	Densità (g/l)	Purezza %	Produttore
Zirconio tetrabutossi	Liquido	383.86	0.985	98	Fluka
Alluminio nitrato nonoidrato	Solido	375.13	-	99	Carlo Erba
Tetraetossisilano	Liquido	208.33	0.933	98	Fluka
Etanolo assoluto	Liquido	46.070	0.789	99.8	Carlo Erba
Acetil acetone	Liquido	100.12	0.975	99	Aldrich
Acido cloridrico	Liquido	36.461	1.186	37	Carlo Erba
Acido acetico	Liquido	60.053	1.0499	99.9	Carlo Erba

**Tabella 5.3** – Caratteristiche delle materie prime per il rivestimento M/H/L

Il precursore del materiale costituente il rivestimento poroso a singolo strato è

invece il tetraetossisilano, il solvente è l'etanolo assoluto, il catalizzatore è l'ammoniaca (NH<sub>4</sub>OH) mentre l'additivo organico per il controllo della porosità è l'esametildisilazano (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiNHSi(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>; le caratteristiche dei prodotti commerciali sono indicate in tabella 5.4.

Composto	Stato fisico	M <sub>r</sub> (g/mol)	Densità (g/l)	Purezza %	Produttore
Tetraetossisilano	Liquido	208.33	0.933	98	Fluka
Etanolo assoluto	Liquido	46.07	0.789	99.8	Carlo Erba
Ammoniaca	Liquido	35.045	0.892	30	Carlo Erba
Esametildisilazano	Liquido	161.40	0.774	98	Fluka

**Tabella 5.4** – Caratteristiche delle materie prime per il rivestimento a singolo strato

### 5.3 Preparazione dei sol coprenti

I sol coprenti contengono i precursori che in seguito alla deposizione e ai successivi trattamenti termici si trasformano nei materiali costituenti i rivestimenti finiti.

Durante la preparazione dei rivestimenti antiriflesso sono stati preparati sia sol polimerici che sol colloidali che di seguito vengono analizzati, sia per la preparazione dei tre diversi strati del rivestimento multistrato, sia per la produzione del rivestimento a singolo strato.

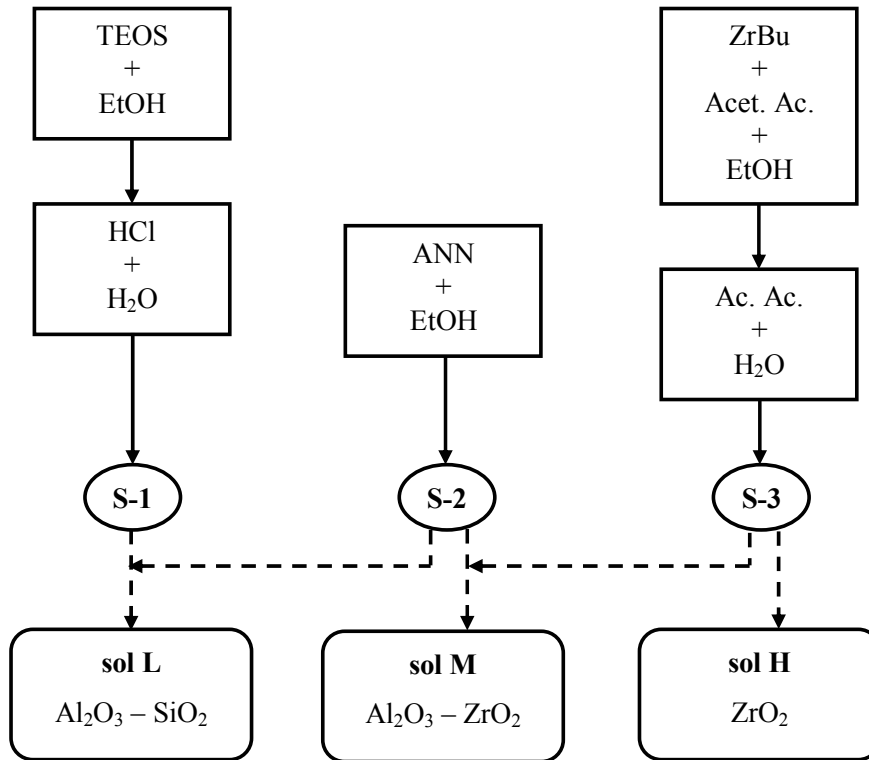
#### 5.3.1 Sol precursori del rivestimento multistrato

La produzione del rivestimento multistrato prevede la preparazione di tre distinti sol, precursori delle tre diverse tipologie di materiali.

In figura 5.4 è riportato lo schema per la preparazione dei sol coprenti precursori dei tre strati del rivestimento multistrato denominati rispettivamente sol M, sol H, sol L<sup>[128]</sup>.

La preparazione dei sol coprenti prevede la precedente preparazione di tre miscele liquide S-1, S-2 e S-3. La miscela S-1 è un sol precursore della SiO<sub>2</sub> ottenuto a partire dalla diluizione del tetraetossisilano (TEOS) in etanolo (EtOH)

e successive idrolisi e polimerizzazione catalizzate in ambiente acido da HCl con i seguenti rapporti molari TEOS:H<sub>2</sub>O:HCl:EtOH=1:0.3:361.3:0.2. Il sol preparato viene mantenuto a 60°C per 3 giorni al fine di favorire le reazioni di idrolisi e polimerizzazione.



**Figura 5.4** - Schema della preparazione dei sol precursori M, H, L

La miscela S-2 è il precursore dell'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ed è costituita da una soluzione di alluminio nitrato nonoidrato (ANN) disciolto in etanolo con un rapporto molare pari a EtOH:ANN=1:0.15. La miscela S-3 è acetil acetone (Acet. Ac.); successivamente si promuove la formazione del sol mediante idrolisi e polimerizzazione in catalisi acida da acido acetico (ac.ac). Il sol viene preparato con una concentrazione in ZrBu di 0.4 mol/l e prevede i seguenti rapporti molari ZrBu:H<sub>2</sub>O:Ac.Ac=1:2.0:1.6. La prima fase di complessazione presume l'ottimizzazione del rapporto complessante/alossido più adatto e a tal fine sono state effettuate delle prove con diversi rapporti Acetil.Ac:Zr pari a 1.0, 1.4 e 1.8. I sol coprenti sono stati ottenuti mediante opportuna miscelazione delle soluzioni liquide preparate. Il sol M è stato ottenuto dalla miscelazione di S-2 e S-3 rispettando un rapporto molare Al:Zr = 1.15; il sol H corrisponde alla S-3 è ha una concentrazione pari a [Zr]=0.4; infine il sol L è stato ottenuto dalla miscelazione di S-1 e S-2 rispettando un rapporto molare Al/Si=0.02.

### 5.3.2 Sol precursore del rivestimento a singolo strato

In seguito ad una accurata ricerca bibliografica<sup>[131,132]</sup> è stata messa a punto una metodica di preparazione del sol precursore della SiO<sub>2</sub>, denominato SH: il tetraetossisilano (TEOS) viene diluito nel solvente, etanolo (EtOH), e quindi idrolizzato in catalisi basica, utilizzando come catalizzatore l'ammoniaca (NH<sub>4</sub>OH); dopo un opportuno tempo di invecchiamento del sol, è stato aggiunto l'additivo organico esametildisilazano (HDMS).

In tabella 5.5 sono riportate le caratteristiche composizionali del sol coprente e i tempi di invecchiamento.

	Composizione		Tempo di invecchiamento
	%	mol/mol	gg
SiO <sub>2</sub>	3,00	-	
HDMS/TEOS	-	0,05	
H <sub>2</sub> O/TEOS	-	2,3	
NH <sub>3</sub> /TEOS	-	0,8	
S1-H			60
S2-H			48
S3-H			25

**Tabella 5.5** - Composizione del sol coprente SH e tempo di invecchiamento

### 5.4 Pretrattamento del substrato

I substrati utilizzati sono vetrini sodici di dimensioni 75x25x1 mm (Carlo Erba Superfrost, Carlo Erba Forlab). Prima di essere sottoposti a deposizione, i vetrini vengono accuratamente puliti, dapprima lavandoli con un detergente liquido per eliminare i residui organici, e poi immergendoli in una soluzione di acido acetico ed etanolo (20:80 %v/v). L'attacco acido è necessario creare gruppi silanoli superficiali che promuovono l'adesione mediante la formazione di legami chimici con il rivestimento. Dopo il lavaggio, i vetrini vengono conservati in etanolo in un contenitore sigillato. Prima dell'utilizzo, si asciugano in forno a 250°C per 30 minuti, rimuovendo successivamente eventuali aloni o polveri con un panno "Whatman" e gas compresso filtrato.

## 5.5 Sol-gel dip-coating e trattamento termico

La deposizione dei sol coprenti è stata effettuata mediante un dip-coater prototipale (Fig. 5.5).

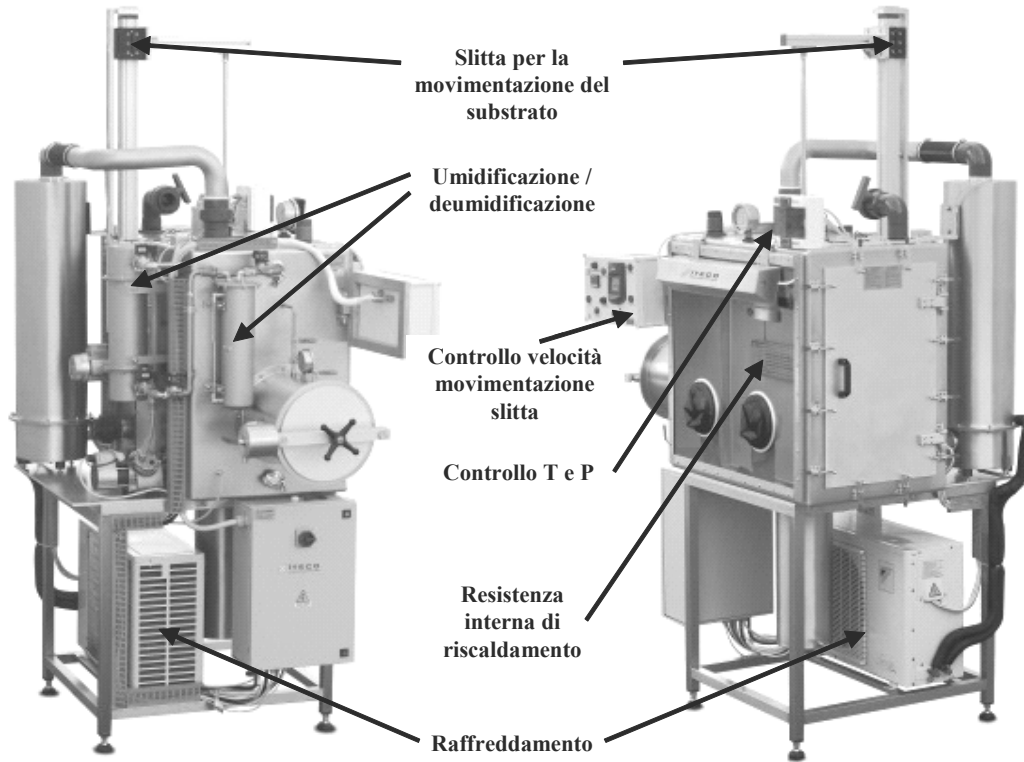


Figura 5.5 – Dip-coater prototipale

La parte funzionale è costituita da un braccio meccanico sul quale scorre una slitta (Fig. 5.6).

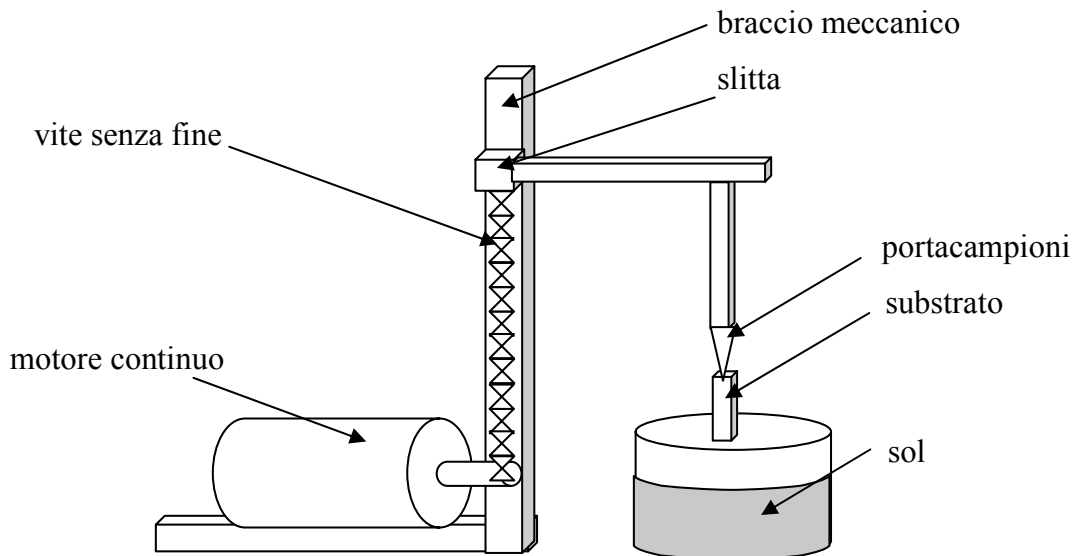


Figura 5.6 – Parte funzionale meccanica del dip-coater



All'estremità della slitta è installato un portacampioni sul quale viene posizionato il substrato. Un motore elettrico permette le operazioni di salita e discesa del portacampioni in modo continuo, con un sistema di controllo che permette di fissare le velocità di spostamento. Il sistema è in grado di assorbire eventuali vibrazioni e lo spostamento della slitta avviene a velocità controllata ( $\pm 0.1$  mm/min) per evitare di creare disomogeneità nello spessore del rivestimento durante l'operazione di ritiro del substrato dal sol coprente.

L'accurato controllo della velocità di spostamento della slitta e dell'ambiente operativo ha richiesto la progettazione e realizzazione di un opportuno prototipo realizzato in collaborazione con l'azienda Iteco s.r.l. (Castel Bolognese (RA)).

### 5.5.1 Deposizione del rivestimento multistrato

Per ciascun sol sono stati preparati una serie di campioni a numero di deposizioni crescenti su vetro sodico (dimensioni 75x25x1 mm; Carlo Erba - ForLab).

La tecnica di dip-coating prevede l'immersione del substrato all'interno del sol e successiva emersione ( $v_{em}$ ) a velocità controllata di 3.00 cm/min; durante l'emersione il substrato trascina sulle proprie pareti uno strato umido; a contatto con l'aria lo strato gelifica per evaporazione del solvente.

L'eliminazione del solvente viene completata grazie ai successivi trattamenti termici, prima in stufa a 60°C per 10 minuti e a 150°C per 20 minuti, poi in muffola a 500°C per 1 ora con rampe di riscaldamento e raffreddamento di 20-50°C/h.

Per lo studio del comportamento dei rivestimenti ottenuti dai singoli sol coprenti e per determinare la relazione tra numero di deposizioni e spessore, sono state preparate tre serie di campioni, riportati in tabella 5.6. La sigla del campione contiene le informazioni relative al sol utilizzato per il bagno coprente, le cui caratteristiche sono descritte al paragrafo 5.3.1. Sono state preparate tre serie di rivestimenti a singolo strato (deposizioni successive ma dello stesso sol coprente) e due rivestimenti multistrato, il primo a doppio strato M/H e il secondo a triplo strato, M/H/L.

<i>Campione</i> <i>Sigla</i>	<i>Sol</i>	<i>n° deposizioni</i>
1-M		1
2-M	M (Al/Zr)	2
3-M		3
4-M		4
1-H		
2-H	H (Zr)	2
3-H		3
4-H		4
5-H		5
6-H		6
7-H		7
1-L		
2-L	L (Al/Si)	2
3-L		3
4-L		4
M/H		M e H in successione
M/H/L	M,H e L in successione	2 di M 4 di H 2 di L

**Tabella 5.6** – Rivestimenti preparati a singolo strato M, H e L e multistrato M/H e M/H/L

### 5.5.2 Deposizione del rivestimento a singolo strato

Per il sol coprente SH stati preparati quattro campioni a numero di deposizioni crescenti; i substrati utilizzati sono dei vetri di dimensioni 75x25x1 mm (vetro sodico Carlo Erba e Superfrost). La tecnica di dip-coating applicata prevede l'immersione del substrato all'interno del sol e successiva emersione a velocità controllata; durante l'emersione il substrato trascina sulle proprie pareti uno strato umido; a contatto con l'aria lo strato gelifica per evaporazione del solvente. In tabella 5.7 sono riportate le denominazioni dei diversi campioni ed i rispettivi

parametri di processo utilizzati per la loro preparazione. I campioni si possono suddividere in cinque serie, ognuna delle quali è costituita da tre campioni nei quali i rivestimenti sono stati ottenuti per deposizioni successive. Dopo ogni deposizione, il campione è mantenuto a temperatura ambiente per 10 minuti ed in seguito riscaldato in stufa a 250 o 450°C per 20 minuti secondo la velocità di riscaldamento/raffreddamento indicata in tabella 5.7. In ogni serie è stato variato un parametro, per poterne valutare l'influenza sulle caratteristiche finali del rivestimento ottenuto. In particolare sono stati studiati:

- tempo di invecchiamento del sol coprente (*Inv.*);
- velocità di emersione del substrato ( $v_{em}$ );
- velocità di riscaldamento/raffreddamento impiegata nel corso del trattamento termico per il consolidamento del rivestimento;
- temperatura massima di trattamento termico;
- numero di deposizioni successive.

<i>Serie</i>	<i>Campione</i> <i>Sigla</i>	<i>Inv.</i> gg	$v_{em}$ mm/min	<i>Trattamento termico</i>	<i>n° immersioni</i>
S1-H <sub>50</sub>	S1-H <sub>50</sub> 1	60	50	250°C x 20 min shock	1
	S1-H <sub>50</sub> 2				2
	S1-H <sub>50</sub> 3				3
S1-H <sub>100</sub>	S1-H <sub>100</sub> 1	60	100	250°C x 20 min shock	1
	S1-H <sub>100</sub> 2				2
	S1-H <sub>100</sub> 3				3
S1-HR <sub>100</sub>	S1-HR <sub>100</sub> 1	60	100	250°C x 20 min ↑↓ 60°C/h	1
	S1-HR <sub>100</sub> 2				2
	S1-HR <sub>100</sub> 3				3
S2-HR <sub>30</sub>	S2-HR <sub>30</sub> 1	48	30	450°C x 20 min shock	1
	S2-HR <sub>30</sub> 2				2
	S2-HR <sub>30</sub> 3				3
	S2-HR <sub>30</sub> 4				4
S3-H <sub>100</sub>	S3-H <sub>100</sub> 1	25	100	250°C x 20 min shock	1
	S3-H <sub>100</sub> 2				2
	S3-H <sub>100</sub> 3				3

**Tabella 5.7** – Condizioni di preparazione dei rivestimenti a singolo strato

Nella tabella 5.7 viene indicata la sigla dei rivestimenti prodotti che contiene le informazioni relative ai diversi parametri operativi utilizzati per il processo di produzione. Le caratteristiche del sol preparato corrispondono alle sigle riportate in tabella 5.7 e si distinguono dal primo numero della sigla che corrisponde ad un diverso tempo di invecchiamento del sol; la velocità di emersione è indicata col numero a pedice che corrisponde alla velocità in cm/min; la lettera H indica la presenza dell'additivo organico esametildisilazano (HDMS); le informazioni sul tipo di trattamento termico sono specificate solo per i campioni consolidati alla massima temperatura con un trattamento di shock termico indicato dalla lettera R; al termine della sigla è, infine, riportato il numero relativo al numero di deposizioni successive.

## 5.6 Tecniche di caratterizzazione

### *Densità dei sol coprenti*

Per i liquidi la misura della densità  $\rho$  è stata effettuata per gravimetria utilizzando un cilindro graduato per la determinazione esatta del volume  $V$  e la bilancia analitica per la determinazione della massa  $m$ :

$$\rho = \frac{m}{V} \quad \left[ \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \right] \quad (5.4)$$

### *Viscosità dei sol coprenti*

La viscosità è stata determinata mediante un viscosimetro di Ostwald che sfrutta il gradiente di pressione legato alla gravità per produrre lo scorrimento del fluido. Mediante la determinazione del tempo  $t$  (in secondi) impiegato dal fluido per scorrere all'interno del capillare si calcola la viscosità cinematica  $\eta_c$ :

$$\eta_c = K \cdot t \quad [\text{cS}] \quad (5.5)$$

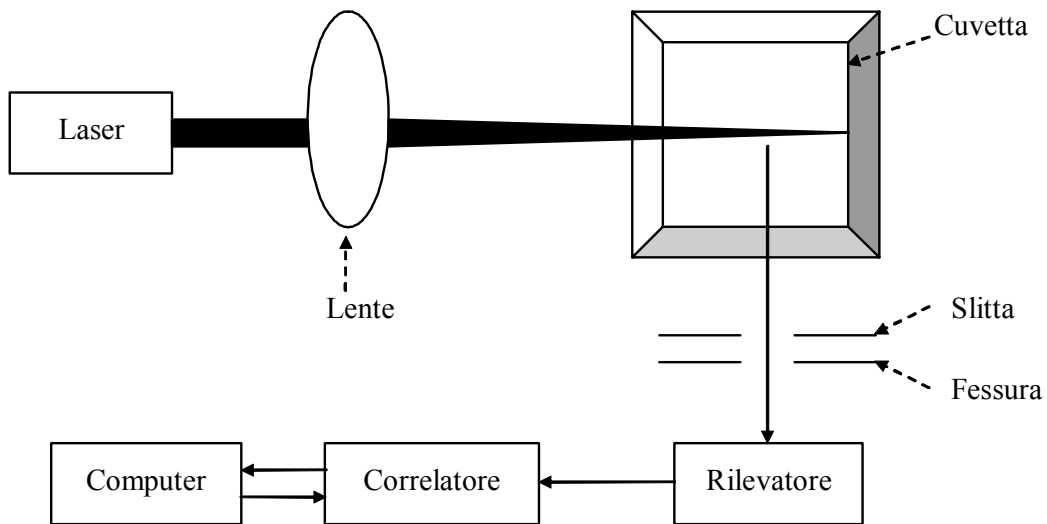
dove  $K$  è la costante del viscosimetro in cS/s. Nota la viscosità cinematica e la densità è possibile calcolare la viscosità dinamica  $\eta_d$ :

$$\eta_d = \rho \cdot \eta_c \quad [cP] \quad (5.6)$$

### Granulometria laser

La determinazione della distribuzione granulometrica e della dimensione media delle particelle di silice disperse nel sol colloidale viene effettuata mediante il granulometro laser.

In figura 5.5 è rappresentato lo schema della parte sensibile dello strumento. Il fascio laser viene focalizzato mediante una lente all'interno di una cuvetta contenente una sospensione stabile delle particelle, che diffondono la luce in tutte le direzioni.



**Figura 5.5** – Schema di funzionamento del granulometro laser

La luce diffusa dalle particelle si addiziona per formare uno spettro di interferenza: l'intensità risultante dello spettro varia istante per istante in funzione delle posizioni reciproche delle particelle in movimento. Il rivelatore raccoglie l'intensità dello spettro di interferenza ad intervalli di tempo successivi ed i dati accumulati sono analizzati da un computer, che calcola la dimensione media delle particelle  $d$ . Il calcolo si basa sullo studio del moto browniano delle particelle disperse in una sospensione stabile. La misura delle fluttuazioni nel tempo dello spettro di interferenza viene effettuata mediante spettroscopia di correlazione fononica e permette di calcolare il coefficiente di diffusione (o velocità di diffusione) delle particelle  $D$ .

La dimensione media delle particelle viene infine calcolata mediante l'equazione

di Stokes-Einstein:

$$D = \frac{k_b \cdot T}{3 \cdot \pi \cdot \eta \cdot d} \quad (5.3)$$

dove  $D$  è il coefficiente di diffusione,  $k_b$  la costante di Boltzman,  $T$  la temperatura,  $\eta$  la viscosità del mezzo e  $d$  il diametro medio delle particelle (o diametro idrodinamico sferico equivalente). La granulometria dei differenti sol colloidali è stata effettuata con un analizzatore di particelle submicroscopiche Coulter Model N4S, con intervallo di determinazione 3-3000 nm.

### ***Microscopia elettronica a scansione***

L'indagine della microstruttura dei vetri rivestiti è stata effettuata utilizzando sia un microscopio elettronico a scansione con sorgente termoionica (SEM, scanning electron microscopy), sia microscopio elettronico a scansione con sorgente ad emissione di campo (SEM-FEG, scanning electron microscopy – field emission gun). Entrambi i microscopi sono costituiti da una sorgente di elettroni, dalla quale vengono emessi elettroni fortemente accelerati, e da un sistema di scansione costituito da una serie di lenti elettromagnetiche che fanno variare la direzione del fascio di elettroni e lo focalizzano il fascio sul campione. La differenza principale tra i due microscopi è la tipologia di sorgente. Nel SEM convenzionale la sorgente è termoionica: un filamento di tungsteno emette gli elettroni in seguito al riscaldamento ad alta temperatura che viene raggiunta mediante l'applicazione di una corrente elettrica. Nel SEM-FEG utilizzato la sorgente è a catodo caldo e il fascio viene generato ad emissione di campo; il filamento è costituito da un tip di tungsteno il cui raggio di curvatura è circa 500 nm, e da un piccolo riporto di zirconia ( $ZrO_2$ ) posto sotto la punta. Il filamento viene scaldato a temperature dell'ordine dei 1800 K: la  $ZrO_2$  migra superficialmente sulla punta del tip firmando un film estremamente sottile che abbassa il potenziale di estrazione del filamento. In questo modo, con campi elettrici relativamente bassi, si ottengono elevate correnti di fascio. Il fascio di elettroni emesso dalla sorgente FEG genera un'immagine virtuale che è solo di qualche centinaio di nanometri, molto più piccola dell'immagine generata dalla sorgente termoionica. La brillantezza ottenuta (densità di corrente per unità di angolo solido) è circa cento volte superiore rispetto alle sorgenti termoioniche, e

tale da consentire osservazioni con ridotte tensioni di accelerazione, pur conservando elevate risoluzioni ( $< 1$  nm).

Il campione investito dal fascio di elettroni produce principalmente due tipi di segnale:

- elettroni secondari (SE); sono gli elettroni legati ai livelli atomici più esterni, che ricevono dal fascio incidente un'energia addizionale sufficiente ad allontanarli. Hanno un'energia compresa tra 0 e 50 eV e sono emessi dagli strati più superficiali del campione ( $\sim 10$  nm), quindi particolarmente adatti allo studio della morfologia superficiale;
- elettroni retrodiffusi (BSE); rappresentano quella porzione di elettroni del fascio che viene riflessa con energia fra 50 eV e quella di incidenza. Sono portatori di segnali principalmente compositivi e morfologici (topografici) e provengono da profondità massime minori di  $1\ \mu\text{m}$ .

Due rivelatori captano gli elettroni SE o BSE emessi dal campione modulando l'intensità luminosa dell'immagine sullo schermo di osservazione permettendo la ricostruzione della morfologia superficiale osservata. Un terzo rivelatore è a dispersione di energia (EDS, energy dispersion spectroscopy) e consente di ottenere informazioni sulla composizione chimica del campione, effettuando una microanalisi semi-quantitativa basata sulla misura dell'energia e della distribuzione delle intensità dei raggi X generati dagli elementi presenti nel campione in conseguenza dell'eccitazione provocata dal fascio elettronico.

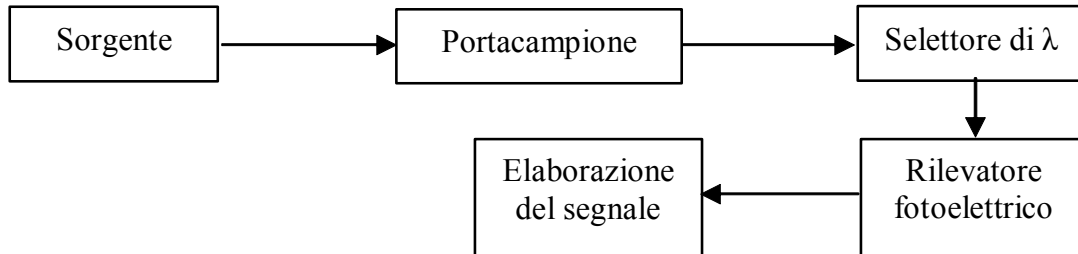
I campioni prodotti sono stati analizzati sia mediante un SEM convenzionale (SEM LEO 438 VP dotato di sistema EDS ISIS 300), sia con un SEM-FEG (SEM-FEG Leo 1530). Prima dell'osservazione con il SEM convenzionale i campioni sono stati ricoperti da un rivestimento conduttivo di oro depositato mediante sputtering mentre, durante l'osservazione con il SEM-FEG i campioni sono stati osservati a bassa tensione senza nessun tipo di ricoprimento.

### ***Spettroscopia UV/VIS/NIR dei rivestimenti***

La determinazione dell'indice di rifrazione e dello spessore dei rivestimenti ottenuti è stata effettuata mediante spettroscopia UV/Vis/NIR, utilizzando uno spettrofotometro Perkin Elmer Lambda 1900 (Fig. 5.6). Lo spettrofotometro è costituito da una sorgente di radiazioni elettromagnetiche (infrarosse, visibili o ultraviolette), un portacampioni, un dispositivo che isola una regione stretta dello

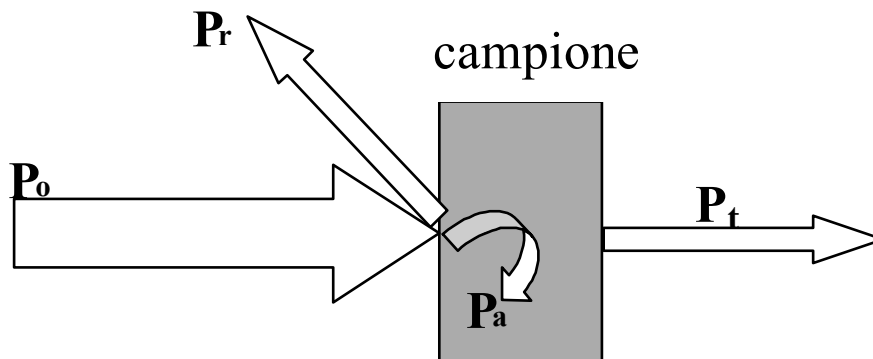
spettro, un rivelatore di radiazioni che trasforma l'energia radiante in un segnale elettrico e in un elaboratore di segnali che fornisce lo spettro di trasmittanza, di assorbanza o di riflettanza in funzione della lunghezza d-onda di analisi.

Mediante diversi portacampioni sono stati registrati sia gli spettri in trasmittanza che gli spettri in riflettanza dei rivestimenti preparati.



**Figura 5.6** – Schema dello spettrofotometro

Nell'analisi di trasmittanza, il campione viene investito dalla radiazione in direzione perpendicolare (Fig. 5.7): in seguito all'interazione con il campione, una parte della radiazione incidente ( $P_0$ ) è trasmessa ( $P_t$ ), una parte assorbita ( $P_a$ ) ed una parte riflessa ( $P_r$ ).



**Figura 5.7** – Analisi di spettroscopica in trasmittanza

La percentuale di luce trasmessa ( $T\%$ ) è data dal rapporto tra l'intensità della radiazione in uscita dal campione ( $P_t$ ) e l'intensità della radiazione incidente ( $P_0$ ):

$$T\% = \frac{P_t}{P_0} \cdot 100 \quad (5.7)$$

Nell'analisi in riflettanza, il campione viene posto con una inclinazione di  $5^\circ$  rispetto alla radiazione proveniente dalla sorgente (Fig. 5.8).

In modo analogo alla analisi in trasmittanza, in seguito all'interazione con il



campione una parte della radiazione incidente ( $P_0$ ) è trasmessa ( $P_t$ ), una parte assorbita ( $P_a$ ) ed una parte riflessa ( $P_r$ ).

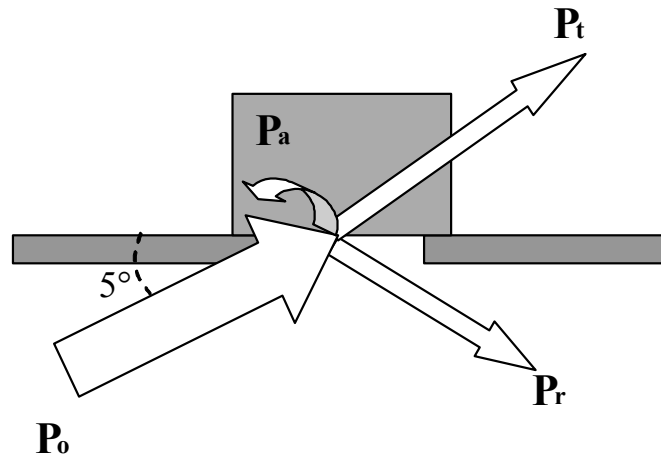


Figura 5.8 – Analisi spettroscopica in riflettanza

Lo spettro di riflettanza viene ottenuto raccogliendo la radiazione riflessa dal campione; la percentuale di luce riflessa è data dal rapporto tra l'intensità della radiazione riflessa dal campione ( $P_r$ ) e l'intensità della radiazione riflessa da uno standard di riferimento ( $P_s$ ):

$$R\% = \frac{P_r}{P_s} \quad (5.8)$$

Le proprietà ottiche vengono determinate per via indiretta e quindi calcolate mediante un modello matematico che, in seguito alle misure sperimentali spettrofotometriche permette la determinazione dell'indice di rifrazione ( $n$ ), del coefficiente di estinzione ( $k$ ) e dello spessore del rivestimento ( $d$ ). Per poter dedurre i parametri da misure spettrofotometriche, si tratta il rivestimento come un film sottile assumendo il seguente modello:

aria || film || vetro || film || aria

con i due film omogenei ed isotropi, perfettamente simmetrici tra loro; tutte le interfacce sono considerate piane e parallele. I parametri fondamentali di questo modello sono gli spessori e gli indici di rifrazione complessi del substrato (pedice  $s$ ) e dei film e si prevede la soluzione del seguente sistema:

$$\begin{cases} T_{\text{exp}}(\lambda) = T(\lambda, d, n, k, d_s, n_s, k_s) \\ R_{\text{exp}}(\lambda) = R(\lambda, d, n, k, d_s, n_s, k_s) \end{cases} \quad (5.9)$$

risolvibile mediante un sistema di calcolo basato sulle leggi dell'ottica riguardanti interfacce semplici, lamine e film sottili; poiché tale sistema prevede soluzioni

multiple si adotta un ulteriore metodo analitico<sup>[133,134]</sup> e, una volta individuato l'insieme delle soluzioni  $n$  nello spazio  $\lambda$ , si considera l'insieme di soluzioni aventi significato fisico.

### ***Tensione superficiale***

Le molecole che si trovano all'interno di una fase liquida interagiscono con le altre molecole in tutte le direzioni mediante forze di coesione con risultante nulla. Questo non vale per le molecole che si trovano sulla superficie, cioè nella regione che costituisce la zona di separazione tra le fasi, in quanto oltre alle forze di coesione con le molecole dello stesso tipo vi sono anche le forze di adesione con le molecole dell'altra fase. Per bilanciare queste forze, all'interfaccia agisce una ulteriore forza che consente alle molecole in superficie di trovarsi in uno stato di equilibrio. Nel caso di una interfaccia liquido-gas si parla di tensione superficiale della fase condensata che si esprime come è una forza per unità di lunghezza (mN/m).

La differenza di pressione esistente all'interfaccia tra due fasi in equilibrio termodinamico è nulla se la superficie di separazione è piatta, mentre negli altri casi ha un valore che dipende dalla tensione interfacciale e dalla curvatura della superficie di separazione. In particolare, la pressione all'interfaccia nella regione convessa  $P_{conv}$  (che è la regione nella quale cade il centro di curvatura per una goccia) è superiore a quella nella regione concava  $P_{conc}$  secondo quanto stabilito dall'equazione di Young-Laplace:

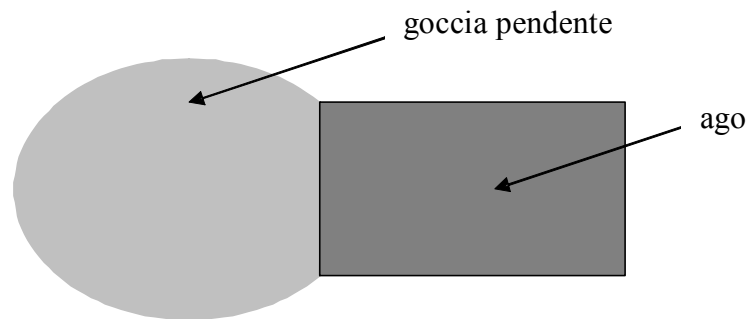
$$P_{conv} - P_{conc} = \gamma_L \cdot \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (5.9)$$

dove  $r_1$  e  $r_2$  sono i raggi di curvatura principali. Nel caso di una superficie sferica i due raggi di curvatura principali coincidono ( $r_1 = r_2 = r$ ) e di conseguenza l'equazione si semplifica:

$$P_{conv} - P_{conc} = \gamma_L \cdot \frac{2}{r} \quad (5.10)$$

Le misure di tensione superficiale sono state effettuate con uno strumento OCA

15 Plus (DataPhysics, Germany). Lo strumento utilizzato [ costituito da una videocamera ad alta risoluzione (752x582 pixel ad una velocità di acquisizione di immagine pari a 25 fotogrammi al secondo), da un sistema automatico di dispensazione di liquidi e da un portacampioni. Il software (SCA 20) permette di ricavare le informazioni sui campioni analizzati mediante l'analisi delle immagini registrate. Utilizzando questo dispositivo è possibile ricavare la tensione superficiale mediante il metodo della goccia pendente. Questo metodo prevede che il liquido penda all'estremità di un ago piatto di una siringa (Fig. 5.9), e la goccia che si forma assume un aspetto che dipende dal proprio peso (quindi dalla densità) e dalla tensione superficiale del liquido.



**Figura 5.9** – Rappresentazione schematica del metodo della goccia pendente

Il profilo della goccia viene rilevato dalla videocamera e descritto mediante opportune equazioni in modo da ricavare la tensione superficiale secondo l'equazione (5.9). Il profilo della goccia può essere approssimato:

- da una curva circolare (metodo sferico), anche se si introducono errori significativi in quanto non si tiene conto dell'effetto della gravità, che allunga e schiaccia la goccia;
- da una curva ellittica (metodo ellittico), che rappresenta meglio del precedente la situazione reale e perciò preferibile.

Approssimando il profilo della goccia con il metodo ellittico, si risolve poi numericamente una equazione di bilancio, considerando sia la tensione superficiale che la forza gravitazionale (metodo di Young-Laplace).

### ***Spettroscopia di emissione atomica***

Il controllo della composizione dei sol coprenti è stato effettuato con l'analisi quantitativa dei cationi allo spettrofotometro di emissione atomica in plasma ad

accoppiamento induttivo (ICP-AES, inductive coupled plasma – atomic emission spectroscopy) utilizzando lo strumento Perkin Elmer, Optima 3300DV. Le soluzioni contenenti gli elementi del sistema analizzato vengono prima aspirate nella camera di nebulizzazione e poi convogliate all'interno del plasma grazie al flusso di argon. Gli elementi passano quindi ad un livello elettronico eccitato grazie all'energia termica del plasma che raggiunge temperature molto elevate, fino a 10000K. Gli atomi ionizzati emettono uno spettro caratteristico costituito da più lunghezze d'onda che possono essere singolarmente rilevate e amplificate da un tubo fotomoltiplicatore. Prima di effettuare l'analisi si calibra lo strumento con la lunghezza d'onda nota dello spettro di emissione di una lampada a mercurio che è il riferimento necessario all'acquisizione di una lunghezza d'onda particolare. Inoltre è fondamentale la scelta della corretta lunghezza d'onda d'indagine per ogni elemento considerato sulla base dei seguenti criteri:

- linea più intensa dell'atomo o dello ione;
- presenza di eventuali interferenze;
- limite di determinazione: si calcola come la concentrazione di analita espressa in intensità del segnale data da due volte la deviazione standard dell'intensità del rumore alla lunghezza d'onda misurata, e si intende anche come la concentrazione di analita corrispondente al più piccolo segnale che possa essere distinto dalle fluttuazioni casuali del rumore di fondo secondo una statistica significativa.

La metodologia di analisi impiegata prevede la preparazione di una curva di taratura con due soluzioni standard a diversa concentrazione per ogni elemento; tali soluzioni dovrebbero riprodurre la composizione globale del campione per minimizzare variazioni causate da un effetto matrice, inoltre devono coprire un intervallo ragionevole di concentrazione dell'analita.

## **CAPITOLO 6**

### **RISULTATI E DISCUSSIONE**

In questo capitolo vengono raccolti e discussi tutti i risultati sperimentali ottenuti. La prima parte del lavoro si è concentrata sulla messa a punto della preparazione dei sol coprenti per la preparazione del rivestimento multistrato M/H/L costituito da tre strati di diversa composizione e diverso indice di rifrazione. Il rivestimento multistrato è stato inizialmente scelto per le caratteristiche di elevata densità e conseguentemente per le migliori proprietà meccaniche e la minor sporcabilità. La seconda parte del lavoro è invece dedicata allo sviluppo del rivestimento poroso a singolo strato costituito da silice che ha richiesto lo studio e la messa a punto del sol coprente. In seguito alla preparazione dei rivestimenti ottenuti mediante tecnica di deposizione ad umido di sol-gel dip-coating, si è cercato di individuare una correlazione tra i parametri del processo e le proprietà ottiche e morfologiche dei prodotti finali.

Come riportato nel capitolo 5, tutti i campioni preparati per il rivestimento multistrato sono stati ottenuti impostando una velocità di emersione del substrato costante e uno stesso trattamento termico.

I rivestimenti a singolo strato di silice porosa sono invece stati preparati secondo differenti condizioni di preparazione del sol coprente e sia con parametri operativi del processo di deposizione diversi.

#### **6.1 Rivestimento multistrato**

La produzione del rivestimento multistrato ha richiesto la messa a punto della preparazione delle singole soluzioni riportate nello schema di figura 5.4 e dei sol utilizzati per il bagno coprente. Successivamente sono riportate le indagini

morfologiche e microstrutturali e i risultati ottenuti dall'analisi spettroscopia eseguite sui rivestimenti prodotti indicati in tabella 6. 1. L'ultima parte del paragrafo è dedicata alla discussione delle proprietà antiriflesso e dell'efficienza alla trasmittanza solare del rivestimento multistrato prodotto.

<i>Campione Sigla</i>	<i>Sol</i>	$v_{em}$ mm/min	<i>Trattamento termico</i>	<i>n° deposizioni</i>
1-M	M (Al/Zr)	30	500°C x 1h min ↑↓ 20-50°C/h	1
2-M				2
3-M				3
4-M				4
1-H	H (Zr)	30	500°C x 1h min ↑↓ 20-50°C/h	1
2-H				2
3-H				3
4-H				4
5-H				5
6-H				6
7-H				7
1-L	L (Al/Si)	30	500°C x 1h min ↑↓ 20-50°C/h	1
2-L				2
3-L				3
4-L				4
M/H	M e H in successione	30	500°C x 1h min ↑↓ 20-50°C/h	2 di M 4 di H
M/H/L	M, H e L in successione	30	500°C x 1h min ↑↓ 20-50°C/h	2 di M 4 di H 2 di L

**Tabella 6.1** – Condizioni operative impiegate per la produzione dei rivestimenti M (, H e L e multistrato M/H e M/H/L e

### 6.1.1 Soluzioni dei precursori

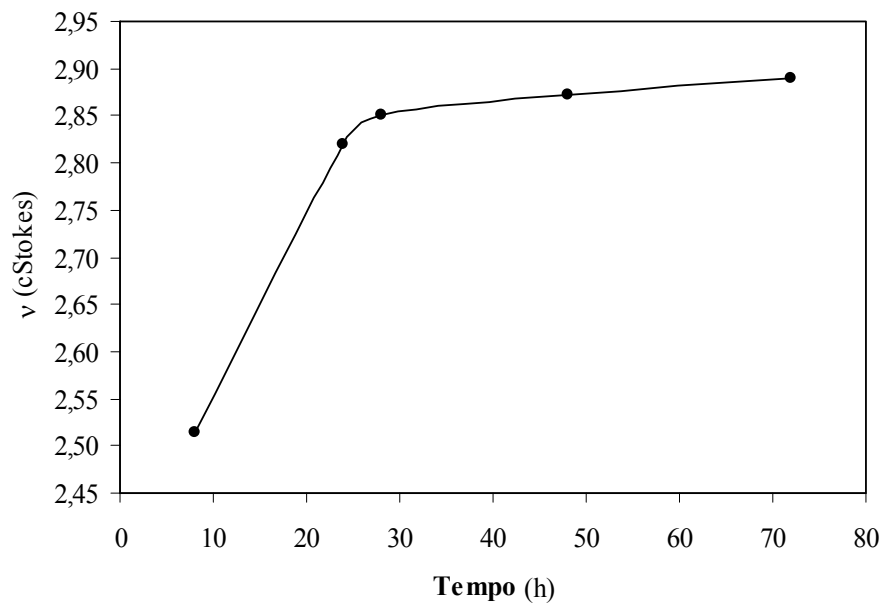
#### *Precursore della silice*

La preparazione della soluzione contenente il precursore della silice (S-1, vedi Fig. 5.4) è stata effettuata mediante catalisi acida dell'alcoossido di silicio in etanolo; al fine di ottenere un sol stabile sono state effettuate delle prove conducendo la reazione alla temperatura di 60°C e controllando la variazione della viscosità nel tempo. I risultati sperimentali ottenuti sono riportati nella tabella 6.2.

Prelievo S-1 h	$\nu$ cS
8	$2.52 \pm 0.02$
24	$2.82 \pm 0.02$
28	$2.85 \pm 0.02$
48	$2.87 \pm 0.02$
72	$2.89 \pm 0.02$

**Tabella 6.2** – Viscosità cinematica  $\nu$  a diversi tempi di reazione

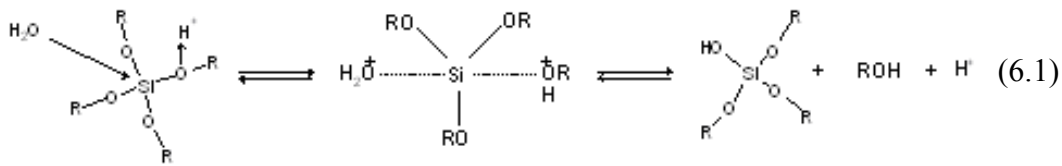
Dal grafico di figura 6.1 si osserva come entro le prime 30 h si abbia l'incremento di viscosità più elevato; successivamente la viscosità tende ad un valore costante. L'andamento sperimentale è in accordo con la teoria che prevede le reazioni di idrolisi e condensazione dell'alcolossido; tali reazioni comportano la formazione di un network polimerico che incrementa la viscosità del sol.



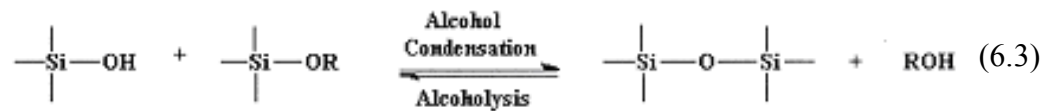
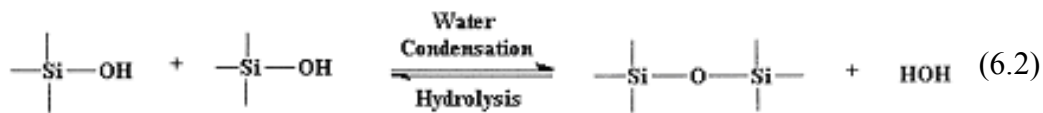
**Figura 6.1** – Viscosità cinematica  $\nu$  in funzione del tempo di reazione

I meccanismi delle reazioni che avvengono con il precursore tetraetossisilano in catalisi acida e in solvente alcolico sono note dalla bibliografia<sup>[43]</sup>: la prima reazione che avviene è l'*idrolisi* del tetraetossisilano in cui un atomo di ossigeno del gruppo alcolossido viene protonato, rendendo il silicio più elettrofilo e quindi più suscettibile di attacco nucleofilo da parte dell'acqua; il meccanismo di reazione più probabile prevede la formazione di un intermedio a cinque termini di

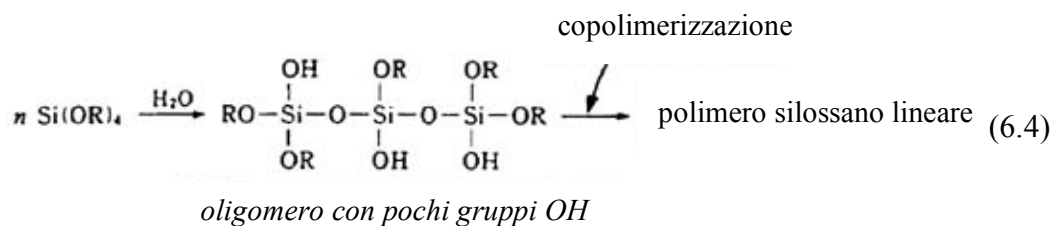
tipo S<sub>N</sub>2 come mostrato nella reazione 6.1 in cui R=CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>:



I gruppi silanolo formatisi nel processo di idrolisi tendono a dare reazioni di polimerizzazione con formazione di legami Si-O-Si. La reazione di *condensazione* può avvenire principalmente secondo due meccanismi: attacco di un gruppo silanolo su un atomo di silicio e successiva espulsione di una molecola di acqua (6.2) ed attacco con eliminazione di una molecola di alcol nel caso di un monomero parzialmente idrolizzato (6.3).



La reazione di condensazione in catalisi acida prosegue per copolimerizzazioni successive promuovendo la formazione di polimeri silossani poco ramificati a catena lunga (6.4) costituenti un sol polimerico.



Secondo il meccanismo generalmente accettato, la reazione di condensazione in ambiente acido implica la protonazione di gruppi silanolo, rendendo il silicio più elettrofilico e quindi più suscettibile di attacco nucleofilo. I gruppi che vengono protonati più facilmente sono naturalmente quelli più basici, e quindi i gruppi silanolo contenuti in monomeri o in oligomeri poco ramificati. Per questo motivo la condensazione avviene probabilmente con reazione di una specie neutra con un gruppo Si - OH situato sul monomero o con un gruppo terminale di una catena. La sostituzione di gruppi alcossidi (elettron-donatori) con gruppi elettron-attrattori



-OH e gruppi -OSi, con l'avanzamento della reazione, tende a destabilizzare la formazione di cariche positive nello stato di transizione, questo effetto rallenta la cinetica di condensazione. In catalisi acida la reazione di idrolisi è veloce, ma è favorita anche la reazione inversa di riesterificazione. La cinetica di condensazione rallenta con l'avanzare del grado di sostituzione. La condensazione procede principalmente per reazione di specie neutre con gruppi Si-OH protonati, portando alla formazione di catene poco ramificate<sup>[43]</sup>.

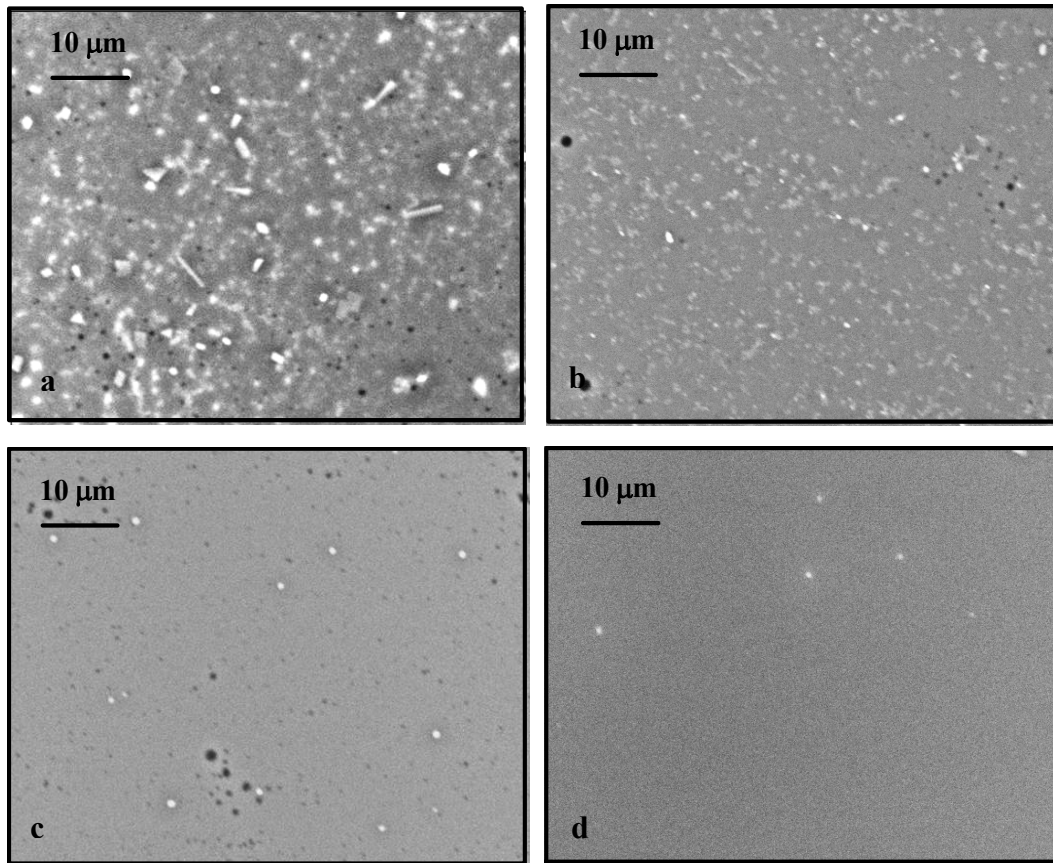
#### *Precursore dell'allumina*

La preparazione della soluzione contenente il precursore dell'allumina (S-2, vedi Fig. 5.4) è stata effettuata mediante dissoluzione dell'alluminio nitrato nonoidrato in etanolo. Mentre in solvente acquoso la solubilità del sale di alluminio è elevata anche a temperatura ambiente, in solvente alcolico, solvente meno polare, è stato necessario un riscaldamento a circa 50°C mantenendo in agitazione per circa 30 minuti.

#### *Precursore della zirconia*

La preparazione della soluzione contenente il precursore della zirconia (S-3, vedi Fig. 5.4) è stata effettuata mediante catalisi acida dell'alcoossido di zirconio in etanolo. Dopo la miscelazione del zirconio tetrabutossi con etanolo si osserva la formazione di una opalescenza bianca. Tale fenomeno è riconducibile ad una reazione di idrolisi del metallo, che per gli alcoossidi di zirconio è molto più veloce della reazione di condensazione. Dopo pochi minuti infatti si evidenzia la formazione di agglomerati bianchi insolubili. Volendo diminuire la velocità di idrolisi si è ritenuta necessaria la complessazione del metallo mediante l'agente chelante acetil acetone. Sono state effettuate più prove per determinare la quantità minima di acetil acetone necessaria per evitare la precoce idrolisi dello zirconio. Sono state preparate tre soluzioni con diversi rapporti molarli Acetil.Ac.:Zr = 1.0; 1.4; 1.8 in etanolo. La soluzione avente Acetil.Ac.:Zr = 1.0 mostra la formazione di una opalescenza dopo circa 30 minuti dalla preparazione mentre le altre due soluzioni restano limpide.

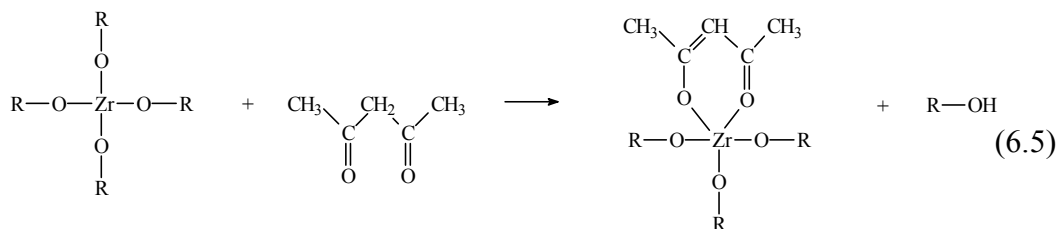
L'influenza del rapporto Acetil.Ac.:Zr è stata inoltre osservata sui rivestimenti finiti di cui si riportano le micrografie in figura 6.2.



**Figura 6.2** – Effetto dell’acetil acetone sulla precipitazione del zirconio nel rivestimento finito; Acetil.Ac.:Zr = 0 (a); = 1.0 (b); = 1.4 (c); = 1.8 (d)

Come si può osservare dalla figura 6.2, all’aumentare della concentrazione di acetil acetone diminuisce la separazione dello zirconio individuati dai precipitati bianchi visibili nelle micrografie riportate.

L’azione complessante dell’acetil acetone si esplica secondo la reazione (6.5) in cui si vede la formazione del complesso con l’azione del chelante bidentato ( $R=CH_3(CH_2)_2CH_2-$ ):



La presenza del complessante impedisca la precipitazione dello zirconio grazie ad un aumento dell’ingombro sterico che riduce la velocità di idrolisi dell’alcossido come confermano le osservazioni sperimentali.

### 6.1.2 Sol coprenti per il rivestimento multistrato

Le miscele contenenti i precursori sono state opportunamente miscelate secondo la procedura schematizzata in figura 5.4 al fine di ottenere i sol coprenti precursori degli strati a diverso indice di rifrazione denominati M, H e L. La composizione dei sol ottenuti è stata determinata mediante analisi chimica all'ICP-AES. I risultati ottenuti espressi in concentrazione dei cationi e rispettivi rapporti molari sono elencati in tabella 6.3 per ogni sol coprente preparato.

	M	H	L
[Al]	$0.2326 \pm 0.0008$	-	$0.0053 \pm 0.0001$
[Zr]	$0.2033 \pm 0.0002$	$0.3691 \pm 0.0009$	-
[Si]	-	-	$0.3861 \pm 0.0009$
Al/Zr	$1.144 \pm 0.008$	-	-
Al/Si	-	-	$0.014 \pm 0.001$

**Tabella 6.3** – Composizione chimica dei sol coprenti M, H e L determinata all'ICP-AES

Le caratteristiche fisiche determinate sperimentalmente quali densità e viscosità cinematica sono riportate in tabella 6.4 assieme ai valori calcolati a partire dai dati sperimentali della viscosità dinamica.

sol	$\rho$ (g/ml)	$\nu$ (cS)	$\mu$ (cP)
M	$0.887 \pm 0.004$	$2.06 \pm 0.02$	$1.80 \pm 0.07$
H	$0.866 \pm 0.004$	$1.21 \pm 0.02$	$1.05 \pm 0.05$
L	$0.814 \pm 0.004$	$1.10 \pm 0.02$	$0.89 \pm 0.04$

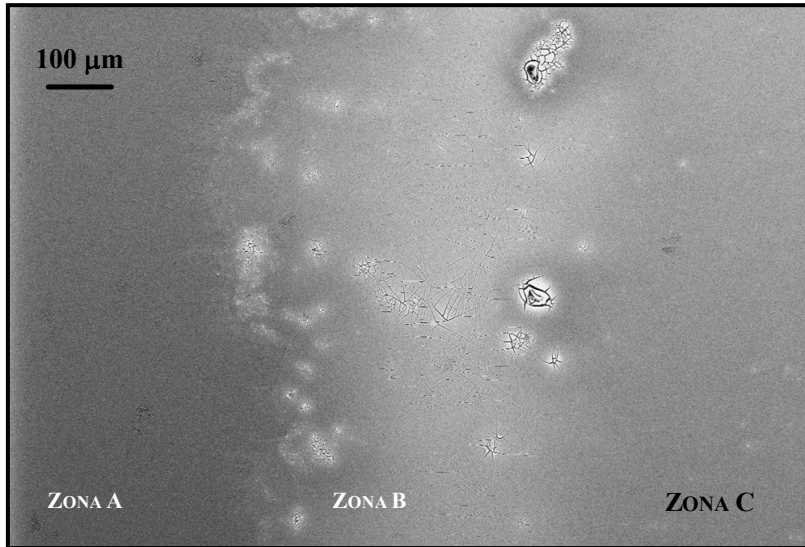
$\rho$ : densità;  $\nu$ : viscosità cinematica;  $\mu$ : viscosità dinamica calcolata ( $\mu = \rho \cdot \nu$ )

**Tabella 6.4** – Valori di densità e viscosità dei sol coprenti M, H e L

### 6.1.3 Morfologia dei rivestimenti multistrato

I rivestimenti ottenuti sui substrati vetrosi mediante tecnica di sol-gel dip-coating sono stati osservati al SEM. Il rivestimento non è omogeneo su tutta la superficie del campione come tipicamente avviene per i rivestimenti ottenuti mediante sol-

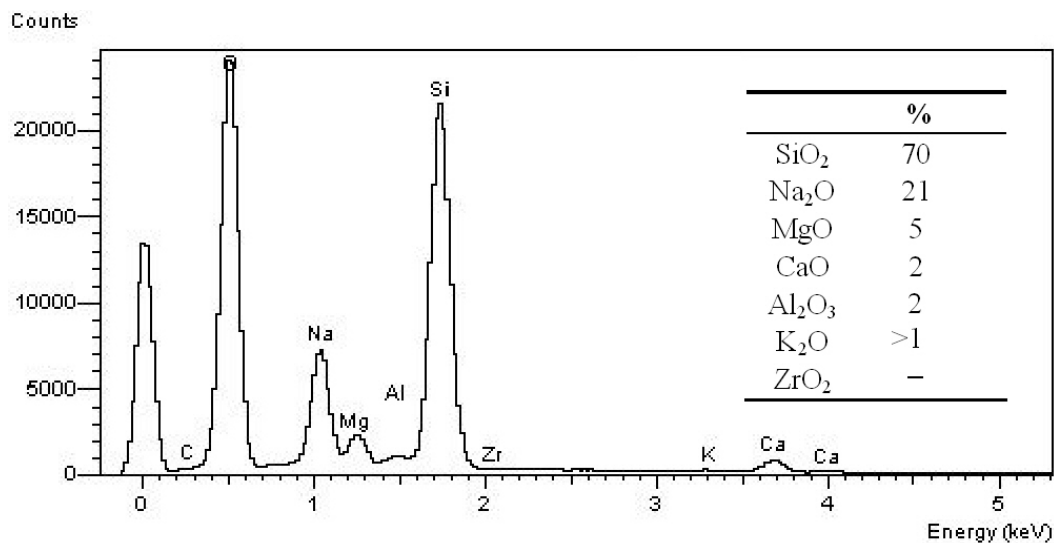
gel dip-coating. In figura 6.3 è riportata l'immagine superficiale del rivestimento 2-M costituito da  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  in cui si osserva la zona b di confine tra il substrato non rivestito (zona a) e il rivestimento finale (zona c). La zona di confine presenta disomogeneità evidenti quali fratture e cavità.



**Figura 6.3** – Immagine SEM del rivestimento  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  2-M (zona a, substrato non rivestito; b, zona di confine; c, rivestimento)

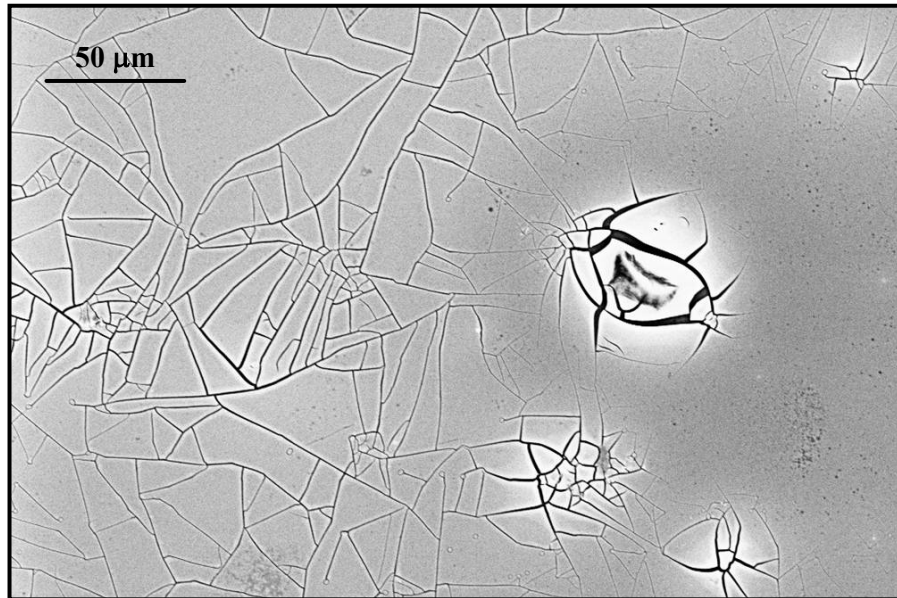
Di seguito sono riportati i risultati ottenuti con l'analisi semiquantitativa elementare effettuata al SEM mediante sonda EDS in corrispondenza delle diverse aree individuate, esprimendo la percentuale di elementi presenti in forma completamente ossidata.

In figura 6.4 vengono riportati lo spettro e l'analisi semiquantitativa in corrispondenza del substrato non rivestito. L'analisi conferma l'utilizzo di un substrato vetroso sodico.



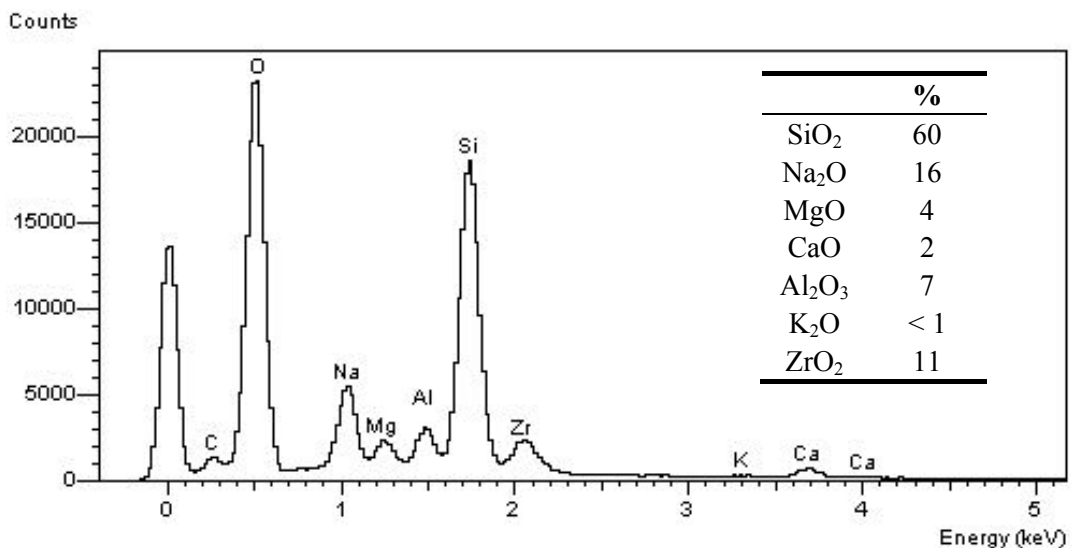
**Figura 6.4** – Analisi semiquantitativa EDS del campione 2-M nella zona a (Fig. 6.3)

In figura 6.5 viene riportata in particolare la superficie della zona di confine b; dall'immagine si osserva che oltre alle evidenti fratture superficiali vi sono zone in cui il rivestimento appare distaccato e sollevato dal rivestimento; appaiono inoltre dei punti più scuri associati a porosità dell'ordine di qualche micron.



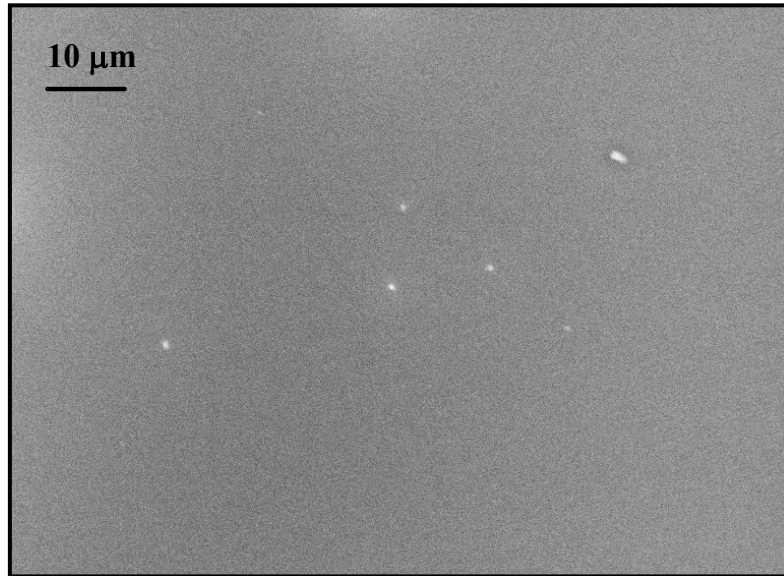
**Figura 6.5** – Immagine SEM del rivestimento  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  2-M nella zona b (Fig. 6.3)

L'analisi semi-quantitativa e il rispettivo spettro EDS della zona b sono riportati nella figura 6.6. Si osserva l'incremento delle percentuali degli ossidi  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{ZrO}_2$  dovuti alla presenza del rivestimento. L'analisi rivela anche la composizione del substrato indicando che il fascio elettronico emesso dal SEM riesce a penetrare fino ad esso. Tale comportamento indica uno spessore del rivestimento piuttosto sottile che si stima, in termini qualitativi, inferiore al micron.



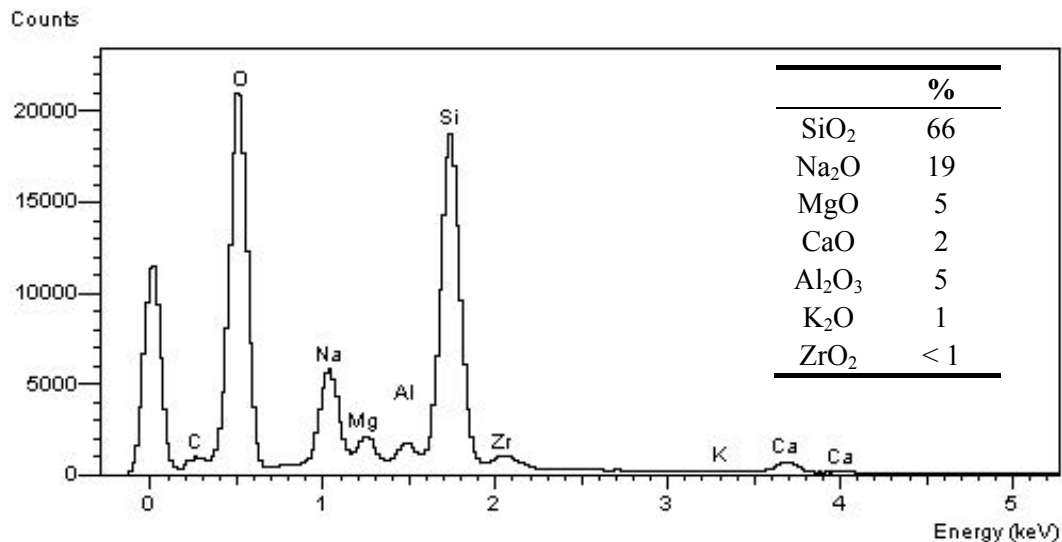
**Figura 6.6** – Analisi EDS del campione 2-M nella zona b (Fig. 6.3-5)

L'immagine della superficie del rivestimento senza fratture individuato come zona c (Fig. 6.3) è riportata in figura 6.7.



**Figura 6.7** – Immagine SEM del rivestimento  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  2-M nella zona c (Fig. 6.3)

Sulla superficie del rivestimento si osserva la compresenza di porosità, individuate dai punti scuri, e di precipitati chiari, associati ad una separazione dello zirconio. Sia la dimensione dei pori che dei precipitati è inferiore al micron. In figura 6.8 vengono riportati lo spettro e l'analisi semiquantitativa puntuale nella zona c.

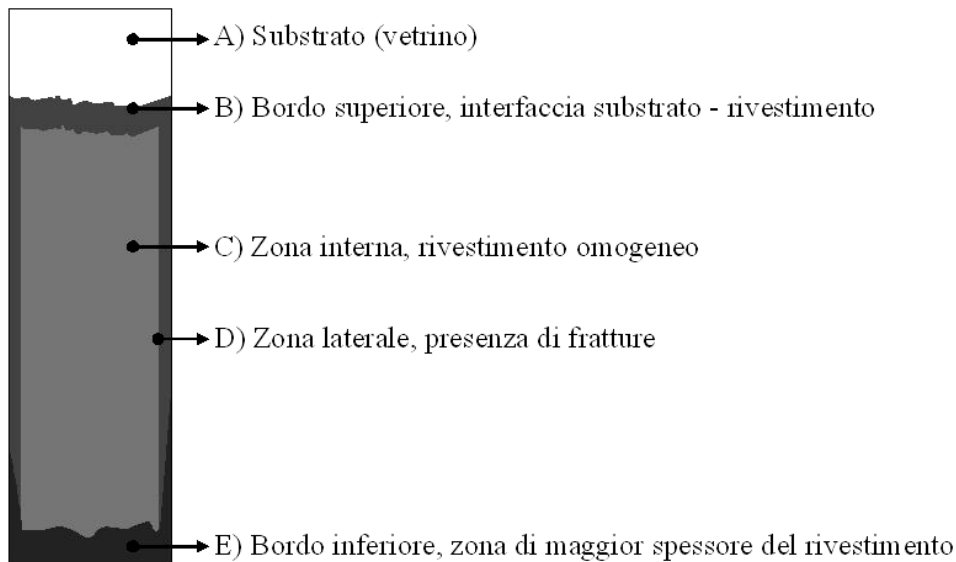


**Figura 6.8** – Analisi EDS del campione 2-M nella zona C (Fig. 6.3-7)

Seppur in termini sempre qualitativi, si possono dedurre due fenomeni interessanti: rispetto alla zona b (Fig. 6.6) la composizione determinata dalla sonda EDS appare più ricca nella composizione del substrato, indicando in tale

zona uno spessore del rivestimento ancora più sottile; inoltre, il rapporto tra le percentuali riscontrate di  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{ZrO}_2$  appare più povero di  $\text{ZrO}_2$  avvalorando l'ipotesi di separazione e formazione di precipitati di zirconio.

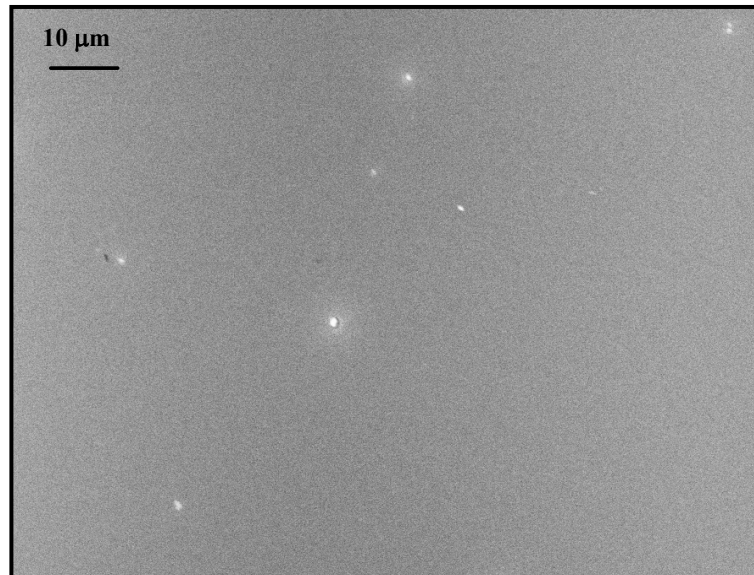
Dall'analisi microscopica effettuata è possibile schematizzare il rivestimento depositato su substrati a geometria piana in diverse zone come mostrato in figura 6.9.



**Figura 6.9** – Schema delle diverse zone del rivestimento ottenuto per sol-gel dip-coating

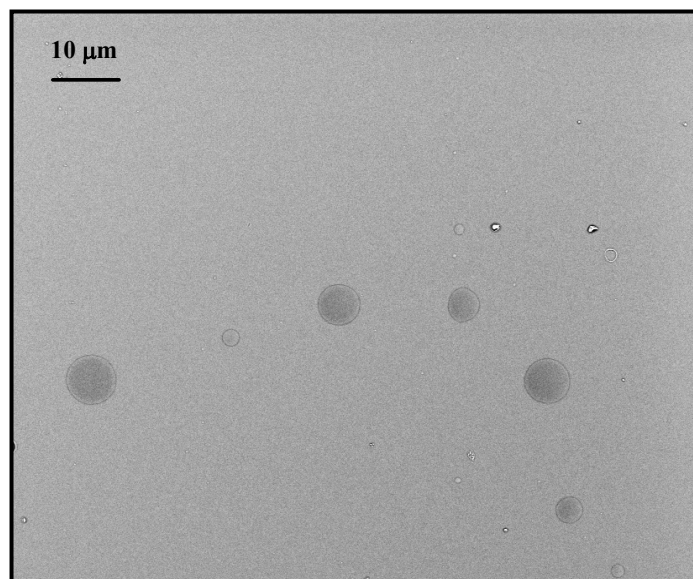
Il rivestimento non è mai omogeneo a livello macroscopico dato che nelle zone di confine come quelle al bordo superiore e come quelle in prossimità degli spigoli esterni e inferiori (rispettivamente Fig. 6.9 b, d, e) si osserva sia un ispessimento del rivestimento che evidenti fratture superficiali. Questo effetto è causato dall'ispessimento dello strato umido che si ha inevitabilmente nelle zone di confine durante l'emersione del substrato dal bagno coprente. Se ne deduce quindi che la zona da considerarsi rappresentativa del rivestimento è quella interna (Fig. 6.9 c) ed è in prossimità di tale zona che si ritiene indicativo effettuare le caratterizzazioni del rivestimento finito.

L'immagine del rivestimento costituito solo da  $\text{ZrO}_2$  è riportata in figura 6.10 dove è possibile osservare che comunque in alcune zone si evidenzia la formazione di precipitati di zirconio probabilmente presenti nel sol coprente H (Fig. 5.4) e che, in seguito alla deposizione e al trattamento termico permangono come fasi separate dal resto del rivestimento che invece appare omogeneo e privo di porosità e fratture superficiali.



**Figura 6.10** – Immagine SEM del rivestimento ZrO<sub>2</sub> 2-H

Il rivestimento a base di Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- SiO<sub>2</sub> ottenuto dal sol L (Fig. 5.4) evidenzia invece delle irregolarità omogenee circolari corrispondenti a zone in cui il rivestimento appare meno spesso e riconducibili a zone di scarsa bagnabilità del sol sul substrato (Fig. 6.11).

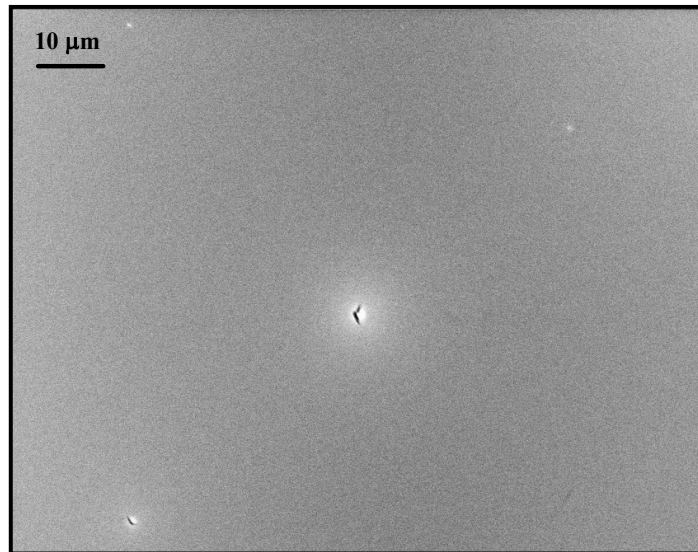


**Figura 6.11** – Immagine SEM del rivestimento Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- SiO<sub>2</sub> 2-L

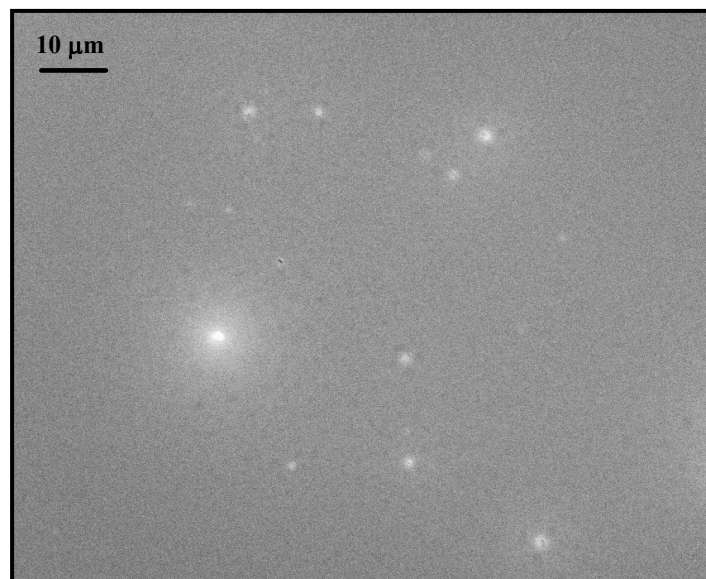
Le analisi microscopiche effettuate sui rivestimenti multistrato preparati M(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>)/H(ZrO<sub>2</sub>) e M(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>)/H(ZrO<sub>2</sub>)/L(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>) sono riportate rispettivamente nelle figure 6.12 e 6.13. I rivestimenti multistrato ottenuti sono piuttosto omogenei, come quelli a singolo strato, ma presentano entrambi dei difetti quali microfratture e separazione di zirconia che, all'aumentare del numero di deposizioni si amplificano. E' evidente come l'effetto di una impurità e di una



frattura venga ingrandito dalla deposizione di strati successivi. Partendo da un rivestimento non omogeneo non è possibile ottenerne uno più omogeneo perché il processo evidenzia una sorta di effetto memoria.



**Figura 6.12** – Immagine SEM dei rivestimenti multistrato M/H

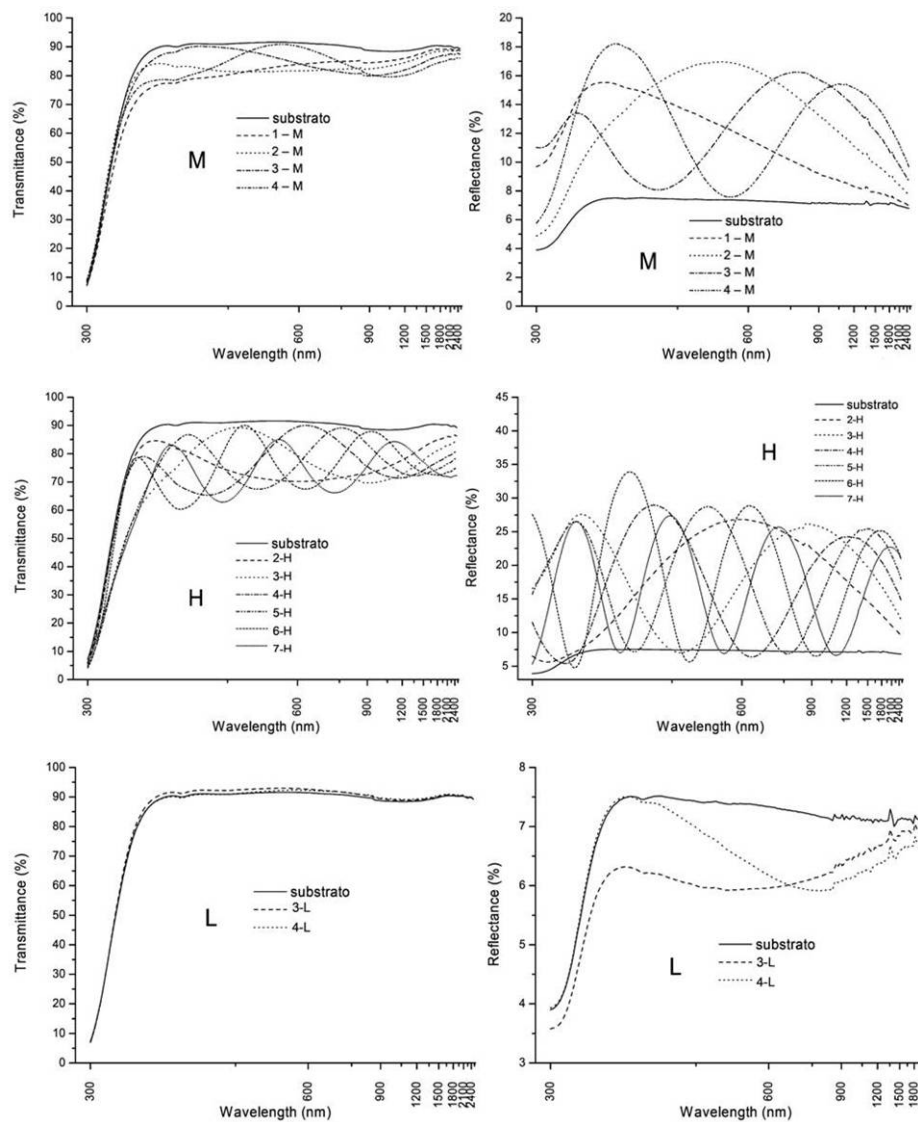


**Figura 6.13** – Immagine SEM dei rivestimenti multistrato M/H/L

#### **6.1.4 Proprietà ottiche dei rivestimenti multistrato**

Mediante spettroscopia UV-Vis-NIR sono stati determinati gli spettri di trasmittanza e di riflettanza dei rivestimenti preparati (Tab. 6.1); gli spettri riportati in figura 6.14 sono posti a confronto con i rispettivi spettri del substrato non rivestito. Dall'osservazione degli spettri, sulla base alle considerazioni esposte al paragrafo 3.2, si deduce che per i rivestimenti M ( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ ) e H

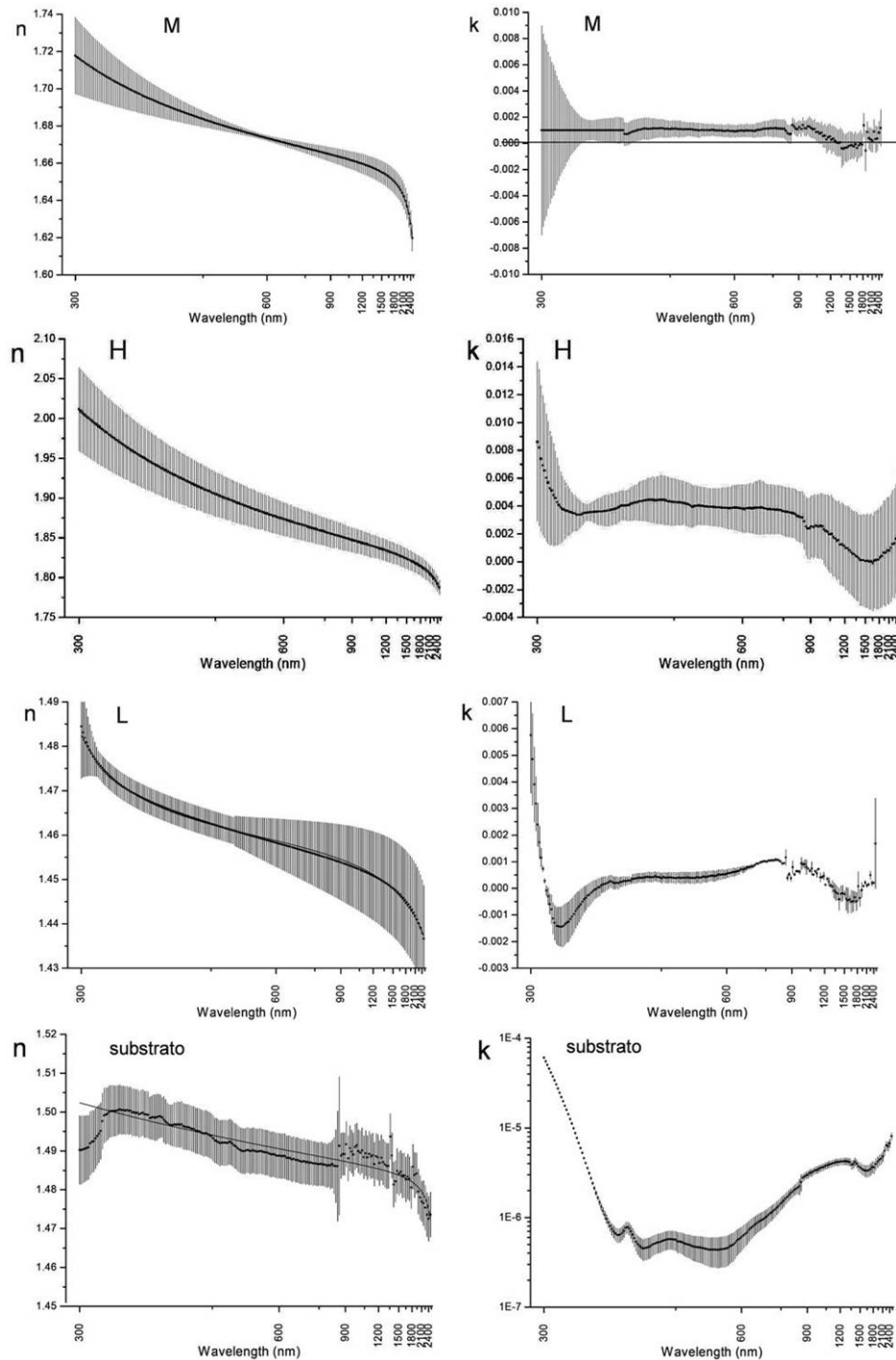
( $ZrO_2$ ) la trasmittanza è maggiore rispetto alla trasmittanza del substrato non rivestito, mentre la riflettanza è minore per tutto l'intervallo di lunghezza d'onda considerato. Nel caso del rivestimento L ( $Al_2O_3-SiO_2$ ) invece il comportamento è diverso e mentre lo spettro di riflettanza si colloca lievemente al di sopra della trasmittanza del substrato non rivestito, i valori della riflettanza sono inferiori per tutto l'intervallo di lunghezze d'onda. Il comportamento ottico in trasmittanza e riflettanza dei diversi rivestimenti è riconducibile alla differenza nei rispettivi valori di indice di rifrazione  $n$ , dovuto alla differente composizione, rispetto all'indice di rifrazione del substrato  $n_s$ : il comportamento associato al rivestimento L indica un  $n_L$  inferiore a  $n_s$  viceversa, i valori di  $n_M$  e di  $n_H$  sono presumibilmente superiori a  $n_s$ .



**Figura 6.14** – Spettri di trasmittanza e riflettanza dei rivestimenti M ( $Al_2O_3-ZrO_2$ ), H ( $ZrO_2$ ) e L ( $Al_2O_3-SiO_2$ )

Per tutti i materiali si osserva che all'aumentare del numero delle deposizioni, e conseguentemente dello spessore del rivestimento, il numero delle frange di interferenza aumenta a parità di intervallo di lunghezza d'onda.

Le variazioni di  $n$  e del coefficiente di estinzione  $k$  in funzione della lunghezza d'onda per i rivestimenti preparati e per il substrato non rivestito sono riportate nei grafici di figura 6.15.



**Figura 6.15** – Indice di rifrazione  $n$  e coefficiente di estinzione  $k$  M ( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ ), H ( $\text{ZrO}_2$ ), L ( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ) e substrato non rivestito

Come dedotto dall'andamento degli spettri di trasmittanza e riflettanza, si osserva dalla figura 6.15 che  $n_L$  è inferiore a  $n_s$  mentre  $n_M$  e di  $n_H$  sono superiori a  $n_s$ . Il coefficiente di estinzione presenta invece degli andamenti anomali, in particolar modo per  $k_s$  che mostra un andamento piuttosto irregolare e indica degli assorbimenti da parte del materiale costituente il substrato; tale effetto può essere causato da una disomogeneità della composizione del vetrino sodico stesso sconsigliando l'impiego dei vetrini Carlo Erba Forlab utilizzati.

L'andamento dell'indice di rifrazione calcolato in funzione della lunghezza d'onda  $n_\lambda$  è descritto dall'equazione:

$$n_\lambda = P_1 \cdot \sqrt{1 + \frac{P_2}{\lambda - P_3} - \frac{P_4}{P_5 - \lambda}} \quad (6.6)$$

In tabella 6.5 sono riportati i parametri di best fit dell'equazione 6.6 per ogni rivestimento studiato e per il substrato non rivestito.

<b>Materiale</b>	<b><math>P_1</math></b>	<b><math>P_2</math> nm</b>	<b><math>P_3</math> nm</b>	<b><math>P_4</math> nm</b>	<b><math>P_5</math> nm</b>
Substrato (vetro Forlab)	1.4859	5.2	100	10	3000
M (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ZrO <sub>2</sub> )	1.666	8.8	180	30	3000
H (ZrO <sub>2</sub> )	1.826	29.2	170	40	3200
L (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - SiO <sub>2</sub> )	1.8408	8.3	260	17000	46000

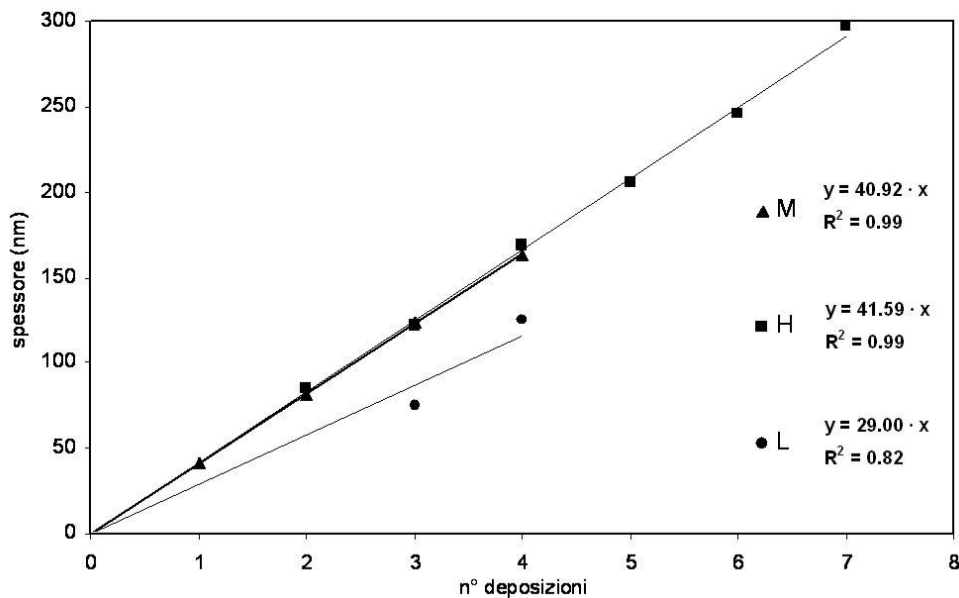
**Tabella 6.5** – Parametri di best fit per il calcolo di  $n_\lambda$  dei rivestimenti M, H , L e del substrato con l'equazione 6.6

I valori di  $n$  per i diversi rivestimenti e per il substrato calcolati per  $\lambda$  pari a 550 nm, lunghezza d'onda a cui si ha il massimo di emissione solare al suolo terrestre, sono riportati in tabella 6.6 e posti a confronto con i valori di  $n$  nominali. Si osserva che l'indice di rifrazione dei rivestimenti ottenuti è in buon accordo con i valori di riferimento; solamente il substrato H a base di zirconia risulta avere un  $n_H$  inferiore; tale effetto è riconducibile alla formazione di zirconia cristallina ( $n$  1.78-1.92, vedi Tab. 5.2) formatasi durante i trattamenti termici probabilmente dai precipitati ottenuti all'interno del sol coprente e visibili anche dalla caratterizzazione microscopica (Fig. 6.10).

Materiale	$n$ a 550 nm	$n$ riferimento a 550 nm
Substrato (vetro Forlab)	1.497	-
M (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ZrO <sub>2</sub> )	1.678	1.68 ÷ 1.82
H (ZrO <sub>2</sub> )	1.881	> 1.90
L (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - SiO <sub>2</sub> )	1.460	< 1.54

**Tabella 6.6** – Indice di rifrazione calcolato e di riferimento dei rivestimenti M, H, L e del substrato

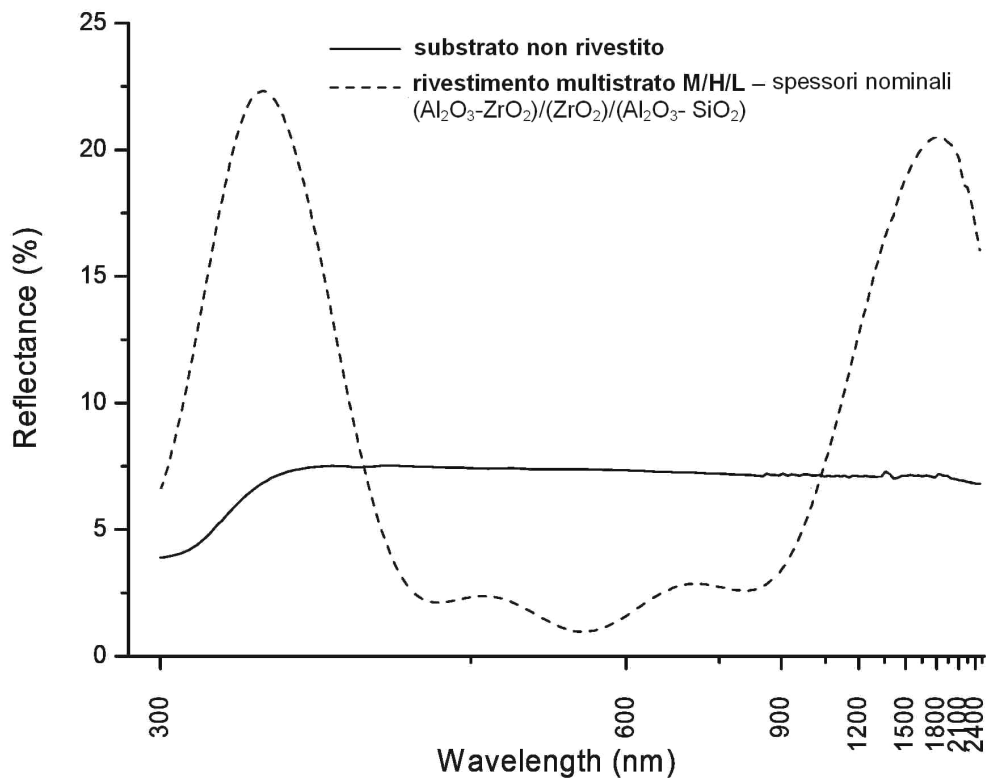
Lo spessore calcolato per i diversi rivestimenti in funzione del numero di deposizione ha mostrato una correlazione di tipo lineare tra i due parametri come mostrato in figura 6.16.



**Figura 6.16** – Variazione dello spessore dei rivestimenti M, H e L in funzione del numero di deposizioni effettuate

Mediante l'applicazione del programma dedicato al design ottico (Optilayer<sup>[135]</sup>) si è cercato di valutare il comportamento antiriflesso del rivestimento multistrato nell'intervallo di lunghezze d'onda dello spettro solare. Utilizzando le costanti ottiche determinate sono stati calcolati i parametri nominali del rivestimento riportati in tabella 6.7; in seguito è stato simulato lo spettro di riflettanza considerando gli indici di rifrazione dei rivestimenti preparati e gli spessori nominali. In figura 6.17 viene riportato lo spettro simulato per il substrato rivestito con il rivestimento antiriflesso multistrato posto a confronto con il substrato non rivestito.

	<b>M</b>	<b>H</b>	<b>L</b>
Spessore ottico	$\lambda / (n 4)$	$\lambda / (n 2)$	$\lambda / (n 4)$
$n$ a 550 nm	1.678	1.881	1.460
Spessore nominale (nm)	81.9	146.2	94.2

**Tabella 6.7** – Parametri nominali del rivestimento antiriflesso multistrato

**Figura 6.17** – Riflettanza simulata per il rivestimento multistrato M/H/L a confronto con lo spettro sperimentale del substrato non rivestito

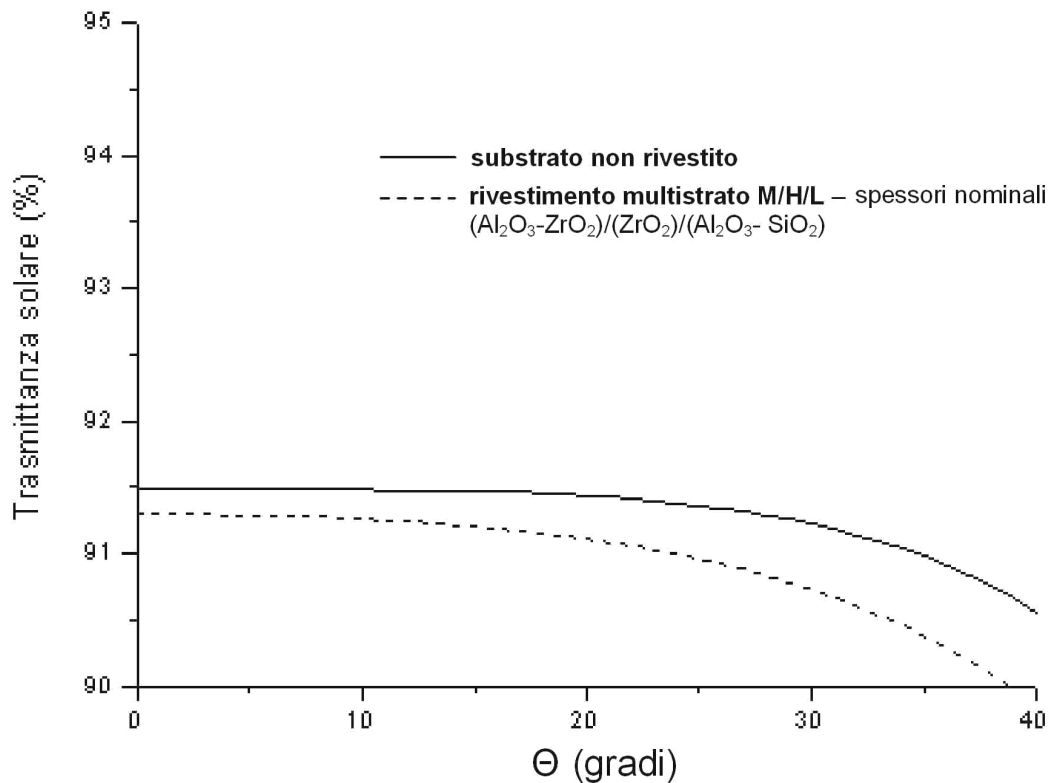
Il rivestimento multistrato esplica un evidente effetto antiriflesso nella regione del visibile e nell'immediato intorno ( $\sim 380\text{-}1030$  nm), mentre nelle regioni degli ultravioletti ( $< 380$  nm) e nell'infrarosso ( $> 1030$  nm) incrementa sensibilmente la riflettanza del substrato. Per valutare correttamente l'efficacia complessiva in luce solare del rivestimento multistrato è necessario considerare la trasmittanza solare angolare. Per riflettanza solare angolare  $\rho_s(\theta)$  si intende la media pesata sullo spettro di emissione solare  $S(\lambda)$  dello spettro di riflettanza  $R(\lambda, \theta)$  del campione in esame, relativo all'angolo di incidenza  $\theta$  come espresso dall'equazione 6.7:

$$\rho_s(\theta) = \frac{\int_{300nm}^{2500nm} S(\lambda) \cdot R(\lambda, \theta) d\lambda}{\int_{300nm}^{2500nm} S(\lambda) d\lambda} \quad (6.7)$$

Per la trasmittanza solare vige un'equazione simile; secondo la normativa ISO 9845-1, la media sullo spettro della radiazione solare diretta può essere più agevolmente calcolata mediante l'equazione 6.8, dove  $\{\lambda_j\}$  sono 100 lunghezze d'onda comprese tra 343.7 e 3714.8 nm, selezionate in modo tale che il peso  $p(\lambda_j)$  associato ad ognuna di esse sia 1/100.

$$\rho_s(\theta) = \sum_{j=1}^{100} p(\lambda_j) \cdot R(\lambda_j, \theta) = \sum_{j=1}^{100} R(\lambda_j, \theta) / 100 \quad (6.8)$$

Nella figura 6.18 viene riportata la trasmittanza solare in funzione dell'angolo di incidenza nell'intervallo 0 – 40 gradi, ossia nell'intervallo di maggiore interesse per l'applicazione nel tubo ricevitore dell'impianto solare termodinamico<sup>[136]</sup>. Risulta evidente che il trattamento a triplo strato non migliora la trasmittanza del substrato per l'intervallo spettrale della radiazione solare.



**Figura 6.18** – Trasmittanza solare angolare per il rivestimento multistrato M/H/L con spessori nominali

## 6.2 Rivestimento poroso a singolo strato

La produzione del rivestimento a singolo strato ha richiesto la preparazione del sol precursore della silice porosa secondo le caratteristiche riportate in tabella 5.5. Parte importante della preparazione del sol coprente è stato lo studio delle particelle costituenti il sol colloidale. Di seguito sono riportate le indagini morfologiche e microstrutturali e i risultati ottenuti dall'analisi spettroscopia eseguite sui rivestimenti prodotti e indicati in tabella 6.8. L'ultima parte del paragrafo è dedicata alla discussione delle proprietà antiriflesso e dell'efficienza alla trasmittanza solare del rivestimento multistrato prodotto.

<i>Serie</i>	<i>Campione</i> <i>Sigla</i>	<i>Inv.</i> gg	$v_{em}$ mm/min	<i>Trattamento termico</i>	<i>n° immersioni</i>
S1-H <sub>50</sub>	S1-H <sub>50</sub> 1	60	50	250°C x 20 min shock	1
	S1-H <sub>50</sub> 2				2
	S1-H <sub>50</sub> 3				3
S1-H <sub>100</sub>	S1-H <sub>100</sub> 1	60	100	250°C x 20 min shock	1
	S1-H <sub>100</sub> 2				2
	S1-H <sub>100</sub> 3				3
S1-HR <sub>100</sub>	S1-HR <sub>100</sub> 1	60	100	250°C x 20 min ↑↓ 60°C/h	1
	S1-HR <sub>100</sub> 2				2
	S1-HR <sub>100</sub> 3				3
S2-HR <sub>30</sub>	S2-HR <sub>30</sub> 1	48	30	450°C x 20 min shock	1
	S2-HR <sub>30</sub> 2				2
	S2-HR <sub>30</sub> 3				3
	S2-HR <sub>30</sub> 4				4
S3-H <sub>100</sub>	S3-H <sub>100</sub> 1	25	100	250°C x 20 min shock	1
	S3-H <sub>100</sub> 2				2
	S3-H <sub>100</sub> 3				3

**Tabella 6.8** – Rivestimenti porosi a singolo strato e condizioni operative impiegate

Come riportato nel paragrafo 5.5.2, le sigle indicate per i campioni riportano le indicazioni relative ai parametri di processo impiegate: il primo numero della sigla corrisponde ad un diverso tempo di invecchiamento del sol; la velocità di emersione è indicata col numero a pedice che corrisponde alla velocità in cm/min; la lettera H indica la presenza dell'additivo organico esametildisilazano (HDMS); le informazioni sul tipo di trattamento termico sono specificate solo per i campioni portati alla massima temperatura con un trattamento di shock termico indicato nella sigla dalla lettera R; al termine della sigla è infine riportato



il numero relativo al numero di deposizioni successive effettuate.

### 6.2.1 Sol coprente per il rivestimento poroso a singolo strato

La preparazione del sol coprente precursore di un rivestimento a base di silice porosa è stata condotta mediante catalisi basica dell'alcoossido di silicio in etanolo. Sperimentalmente si è osservato che il contatto tra il tetraetossisilano e una soluzione di ammoniaca diluita in etanolo comporta l'immediata formazione di una opalescenza in corrispondenza della superficie di contatto tra la soluzione basica e l'alcoossido aggiunto. L'opalescenza viene in parte eliminata grazie alla continua agitazione, ma comporta anche la formazione di aggregati bianchi che nel tempo tendono a precipitare e a separarsi dal resto della sospensione. Tale fenomeno di precoce formazione di particelle colloidali è stato minimizzato aggiungendo una soluzione alcolica di tetraetossisilano diluito in una soluzione di ammoniaca anch'essa diluita nel solvente. Durante le operazioni di miscelazione è risultato necessario garantire una costante agitazione per favorire l'omogeneizzazione della soluzione prima del periodo di invecchiamento.

Le caratteristiche fisiche del sol come la densità e la viscosità, sono riportate in tabella 6.9 per diversi tempi di invecchiamento.

Inv. (gg)	$\rho$ (g/ml)	$\nu$ (cS)	$\mu$ (cP)
32	0.800 ± 0.004	1.023 ± 0.002	0.818 ± 0.004
43	0.796 ± 0.004	1.025 ± 0.002	0.816 ± 0.004
60	0.794 ± 0.004	1.123 ± 0.002	0.892 ± 0.005
84	0.800 ± 0.004	1.546 ± 0.002	1.237 ± 0.006
95	0.802 ± 0.004	1.659 ± 0.002	1.331 ± 0.007
media	0.798	-	-
dev. std	0.003	-	-

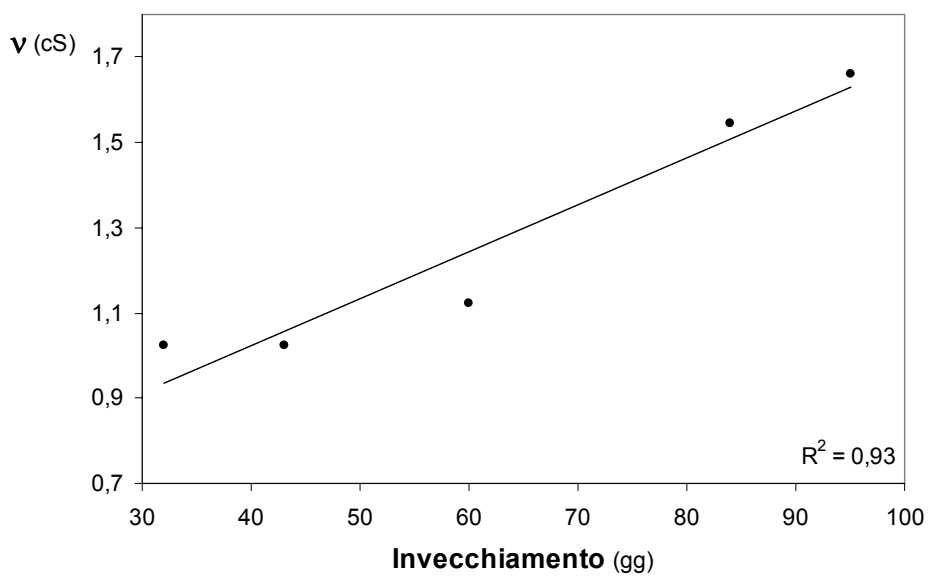
Inv: invecchiamento  $\rho$ : densità;  $\nu$ : viscosità cinematica;  $\mu$ : viscosità dinamica calcolata ( $\mu = \rho \cdot \nu$ )

**Tabella 6.9** – Valori di densità e viscosità del sol precursore della silice porosa

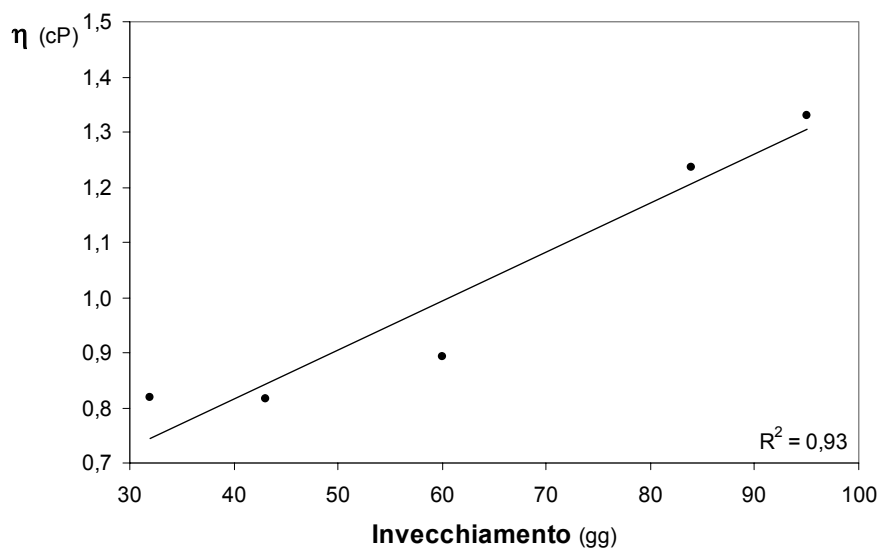
I valori della viscosità cinematica mostrano un andamento crescente, tendenzialmente lineare all'aumentare del periodo di invecchiamento, come

riportato in figura 6.19. Analogamente, come si osserva in figura 6.20, anche la viscosità dinamica aumenta nel tempo come la viscosità cinematica poiché la densità resta pressoché invariata e pari al valore medio riportato in tabella 6.9.

Mediante granulometria laser è stato studiato il fenomeno di crescita delle particelle di silice colloidale nel sol preparato mediante la determinazione dei diametri medi in funzione del tempo di invecchiamento. Fino alla prima settimana della preparazione non è stato possibile ottenere dei dati attendibili a causa del limite di sensibilità dello strumento che non discrimina le particelle inferiori ai 10 nm. Il sol coprente è stato esaminato senza nessun pretrattamento.



**Figura 6.19** – Grafico della viscosità cinematica del sol precursore della silice porosa in funzione del tempo di invecchiamento



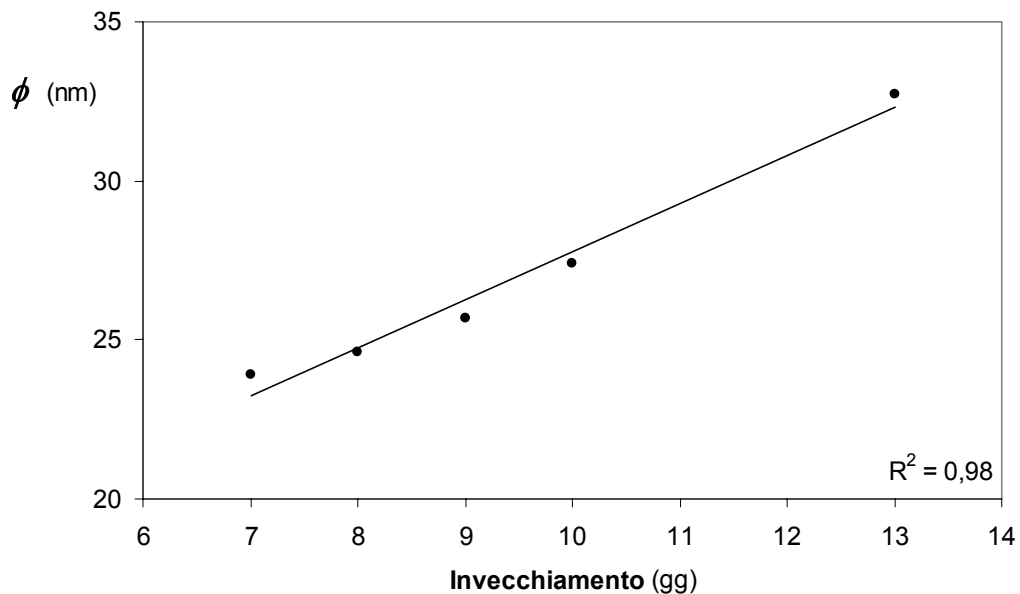
**Figura 6.20** – Grafico della viscosità dinamica del sol precursore della silice porosa in funzione del tempo di invecchiamento

Nella seconda settimana di invecchiamento invece la distribuzione delle particelle di silice colloidale è ben descritta da una distribuzione monomodale e i diametri medi  $\phi$  e le deviazioni standard  $\sigma$  determinati sono riportati in tabella 6.10.

Inv. (gg)	$\phi$ (nm)	$\sigma$ (nm)
7	24	8
8	25	8
9	26	8
10	27	9
13	33	9

**Tabella 6.10** – Diametro medio e deviazioni standard delle particelle di silice nella seconda settimana di invecchiamento (7-13 giorni)

Come si osserva nel grafico di figura 6.22 in cui si riporta il diametro medio in funzione del tempo di invecchiamento, la crescita delle particelle segue un andamento pressoché lineare.



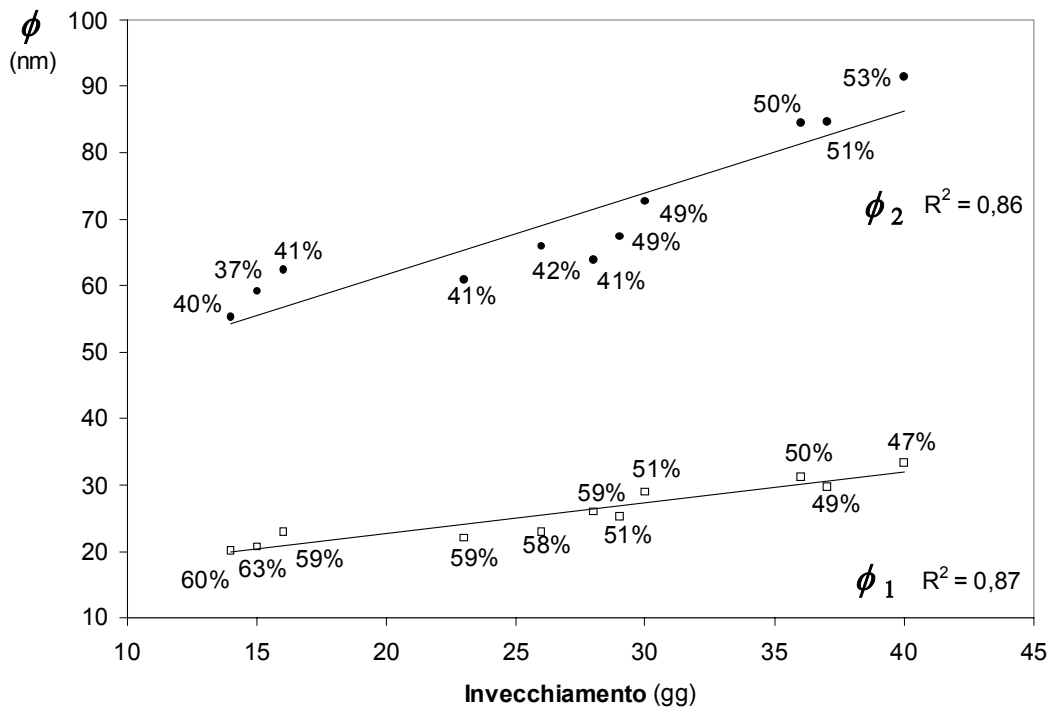
**Figura 6.21** – Diametro medio delle particelle di silice in funzione del tempo di invecchiamento (da 7 a 13 giorni)

Nel periodo successivo alla seconda settimana di invecchiamento, la distribuzione del diametro medio delle particelle di silice segue una distribuzione bimodale evidenziando due picchi principali riportati in tabella 6.11 assieme alle rispettive percentuali di particelle presenti e alle deviazioni standard.

Inv. (gg)	$\phi_1$ (nm)	$\sigma_1$ (nm)	% <sub>1</sub>	$\phi_2$ (nm)	$\sigma_2$ (nm)	% <sub>2</sub>	$\phi_2/\phi_1$
14	20	5	60	55	9	40	2,7
15	21	5	63	59	9	37	2,8
16	24	7	59	62	8	41	2,6
23	26	6	59	67	9	41	2,6
26	26	6	58	66	11	42	2,5
28	28	8	59	67	10	41	2,4
29	25	7	51	68	13	49	2,7
30	29	7	51	73	19	49	2,5
36	31	9	50	85	16	50	2,7
37	30	9	49	85	16	51	2,9
40	33	11	47	92	11	53	2,7
media	-			-			2,7

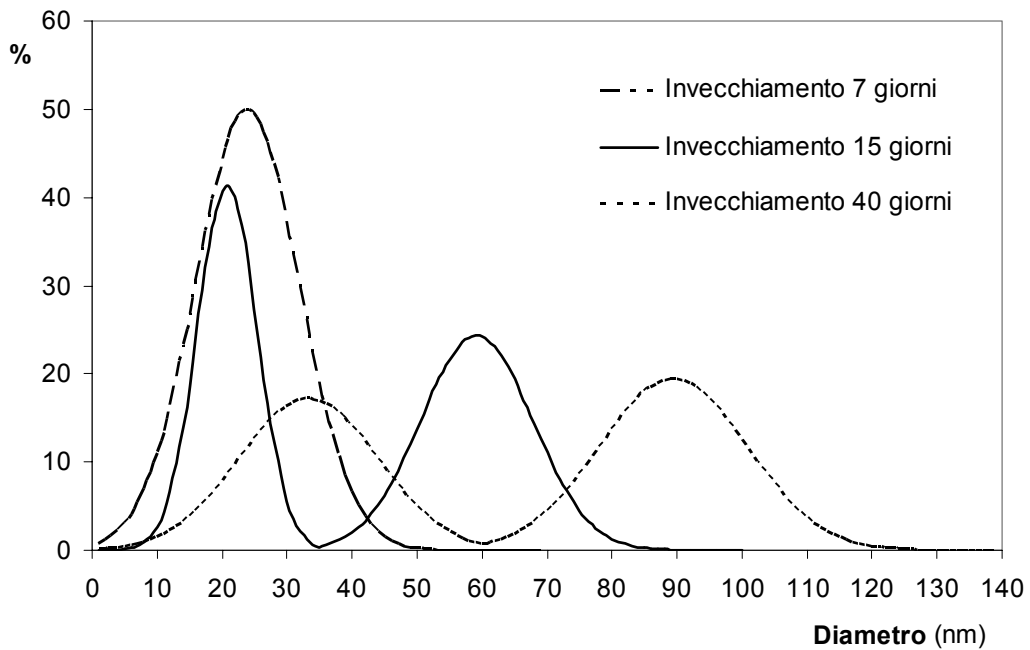
**Tabella 6.11** – Diametri medi, percentuali e deviazioni standard delle distribuzione bimodali delle particelle di silice nel periodo di invecchiamento da 14 a 40 giorni

Nel secondo periodo di invecchiamento considerato si evidenziano due picchi di diametro medio che, come mostrato nel grafico di figura 6.22, crescono entrambi nel tempo con un andamento all'incirca lineare.



**Figura 6.22** – Diametri medi delle distribuzione bimodale delle particelle di silice in funzione del tempo di invecchiamento (da 14 a 40 giorni)

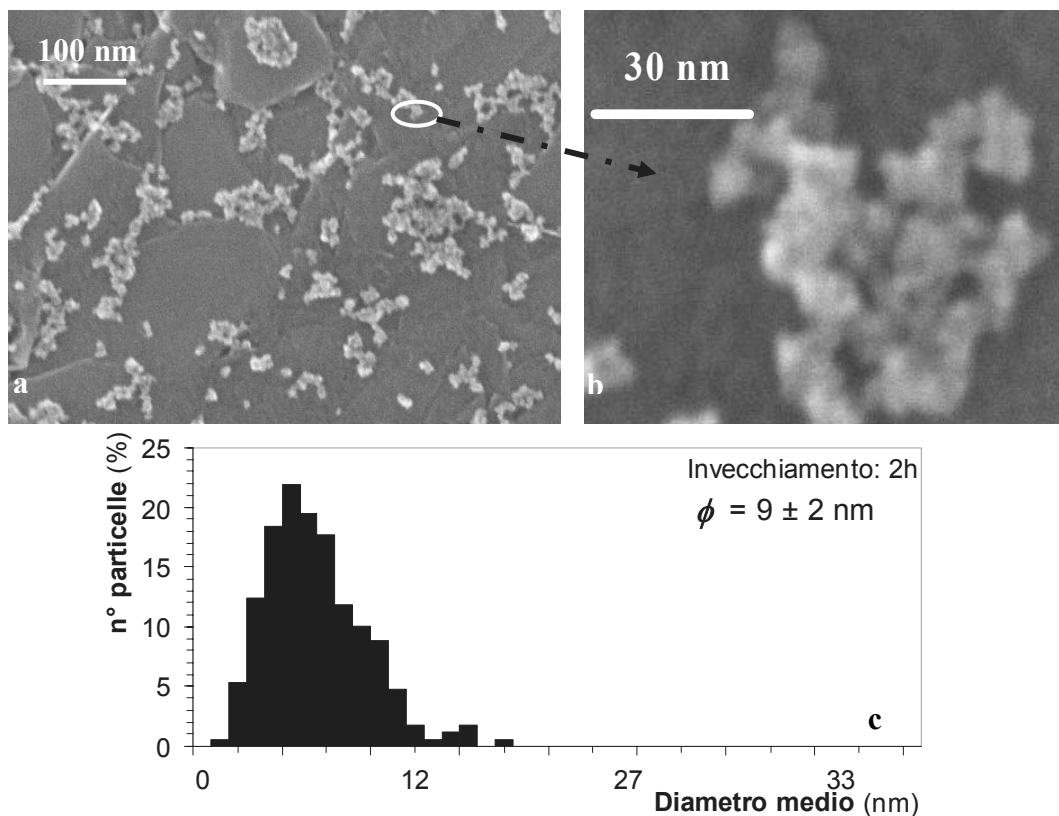
Una ulteriore osservazione riguarda il legame tra le dimensioni dei diametri medi dei due picchi dato che il rapporto  $\phi_2/\phi_1$  risulta praticamente costante, come riportato nella tabella 6.11 da cui si presume che le particelle aventi le dimensioni maggiori siano probabilmente aggregati delle particelle più piccole. In figura 6.23 sono riportati a titolo di esempio le distribuzioni delle particelle di silice accresciute nel sol per tre diversi tempi di invecchiamento significativi (7, 15 e 60 giorni).



**Figura 6.23** – Distribuzione delle particelle di silice nel sol invecchiato per diversi tempi di invecchiamento (7, 15 e 60 giorni)

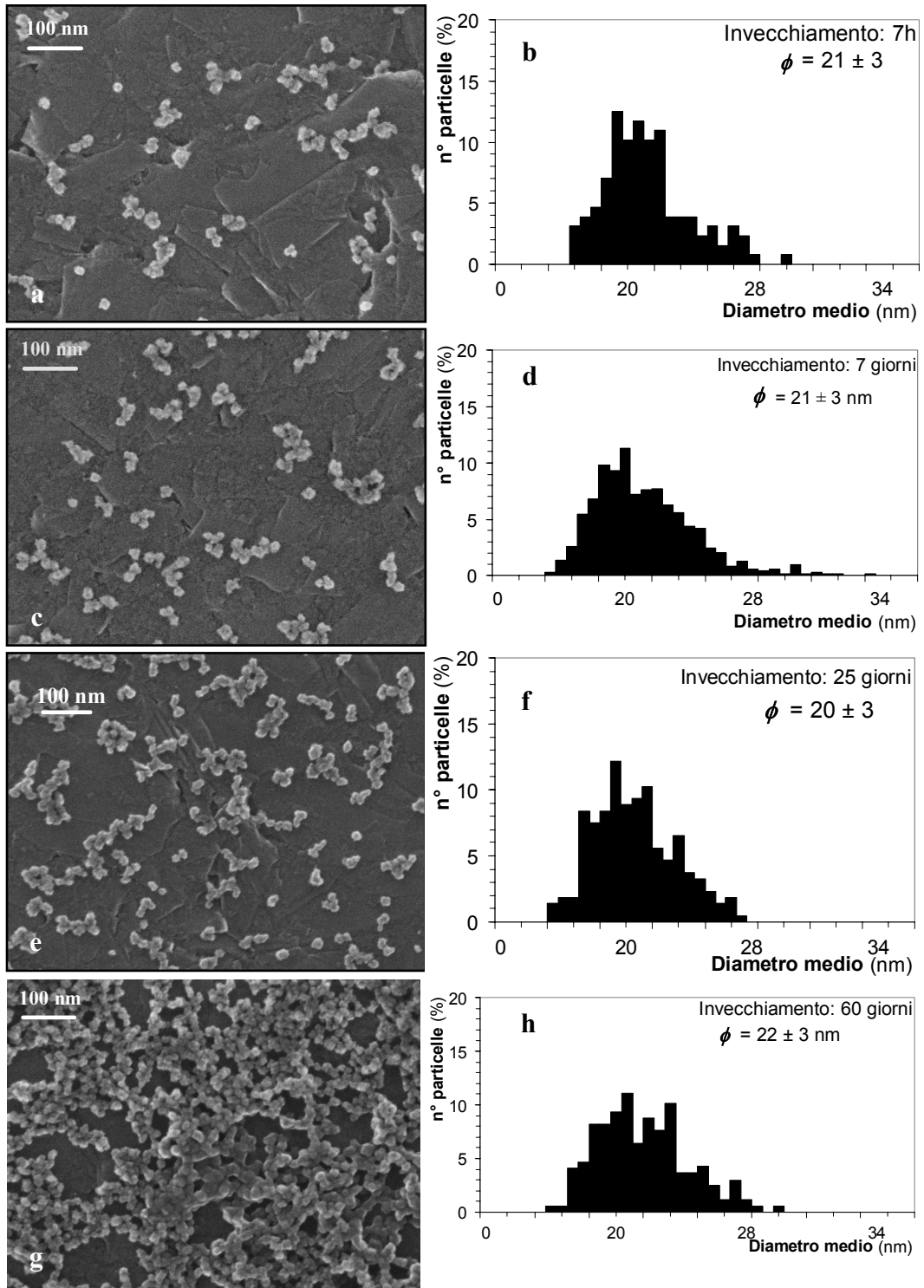
L'incremento delle dimensioni medie delle particelle e l'aumento progressivo della percentuale di particelle più grandi è evidente dal confronto delle distribuzioni riportate: inizialmente la distribuzione delle particelle è rappresentata da una monomodale stretta che evolve in una bimodale caratterizzata da un primo picco che permane come media attorno al primo picco monomodale diminuendo di intensità, e da un secondo picco che aumenta di intensità all'aumentare del tempo di invecchiamento. L'ipotesi di evoluzione delle particelle è che queste siano prevalentemente partecipate a fenomeni di aggregazione che comportano la formazione di aggregati costituiti da un numero sempre più elevato di particelle primarie (quelle del primo picco); un ulteriore comportamento osservato è anche l'accrescimento delle particelle primarie, fenomeno che pare accadere meno velocemente di quello di aggregazione. A

supporto di questa ipotesi sono state compiute delle indagini mediante microscopia ad alta risoluzione. Le particelle sono state prelevate mediante campionamento del sol coprente e successiva diluizione in alcol trattando con ultrasuoni. Una goccia di sospensione diluita viene posta sopra un supporto di grafite e terminata l'evaporazione del solvente si effettua l'osservazione. Dalle micrografie ottenute al SEM-FEG è stata effettuata una analisi d'immagine per la determinazione dei diametri medi mediante il programma ImageJ<sup>[137]</sup>; dopo aver individuato graficamente un numero di particelle sufficiente per l'analisi, è stato possibile determinare l'area occupata da ciascuna particella e quindi calcolarne il raggio medio. In figura 6.24-a è riportata l'immagine ottenuta dal campionamento effettuato dopo sole 2 ore dalla preparazione del sol coprente.



**Figura 6.24** – a-b Foto SEM-FEG delle particelle di silice nel sol invecchiato per 2h  
c. Diametro medio e distribuzione delle particelle ottenute dall'analisi d'immagine

In figura 6.24-c la distribuzione dei diametri delle particelle ottenute mediante l'analisi dell'immagine in figura 6.24-a, evidenzia una distribuzione dei diametri piuttosto stretta dove più del 20% delle particelle ha un diametro di circa 9 nm; tali particelle fini sono mostrate nell'immagine 6.24-b. Le successive determinazioni sono riportate nella figura 6.25.

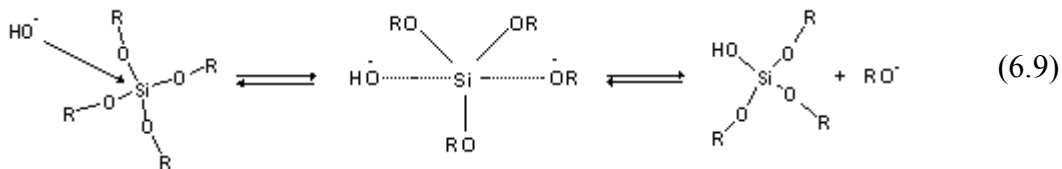


**Figura 6.25** – Foto SEM-FEG e distribuzione delle particelle per la silice nel sol invecchiato per 7 per (a-b), 7 giorni (c,d) 25 giorni (e,f) 60 giorni (g,h)

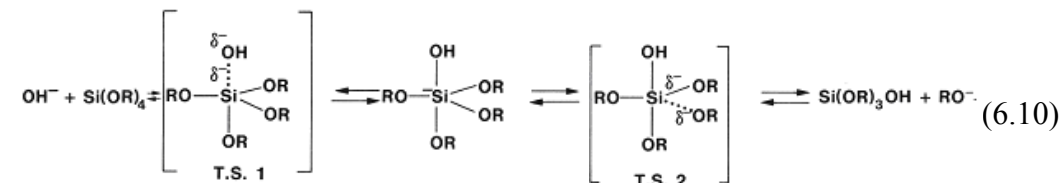
Come riportato in figura 6.25-b dopo 7 ore dalla preparazione le particelle primarie di silice colloidale raggiungono un diametro medio di circa 20 nm che si mantiene costante fino alla fine del periodo di indagine pari a 60 giorni. Confrontando questi risultati con quelli di figura 6.24 e di tabella 6.11 si può

dedurre che le particelle di silice colloidale all'interno del sol danno luogo a fenomeni di aggregazione sempre più consistenti e che in realtà, le stesse particelle colloidali osservate dall'analisi granulometrica e che parteciperanno alla deposizione del film umido durante il processo di deposizione, sono in realtà aggregati costituiti da particelle primarie.

Il comportamento osservato è in accordo con i meccanismi proposti in bibliografia<sup>[43]</sup> per il precursore tetraetossisilano in catalisi basica e in solvente alcolico: la reazione di *idrolisi* dell'alcoossido prevede la sostituzione del primo gruppo alcoossido, reazione che procede lentamente, mentre gli stadi successivi sono sempre più veloci man mano che aumenta il numero di gruppi sostituiti sul monomero. Il meccanismo proposto (6.9) è di tipo S<sub>N</sub>2 analogo al meccanismo già riportato per la catalisi acida (6.1):



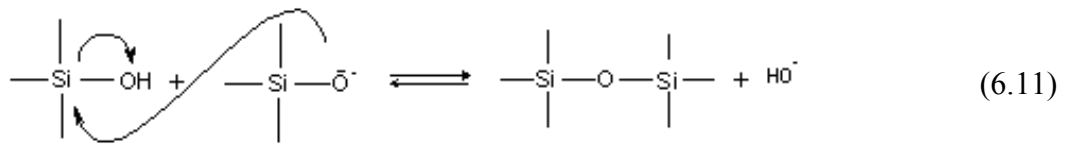
Lo stato di transizione a cinque termini è influenzato dagli effetti sterici ed induttivi dei gruppi sostituenti. Un secondo meccanismo proposto (6.10) prevede la formazione di un intermedio penta-coordinato che successivamente decade verso un secondo stato di transizione in cui ognuno dei leganti può assumere una parziale carica negativa. Il secondo stadio di transizione decade poi verso la formazione del prodotto tramite allontanamento di un gruppo alcoossidico; tale stadio del processo è favorito dalla formazione di legami idrogeno fra il gruppo alcoossido ed il solvente.



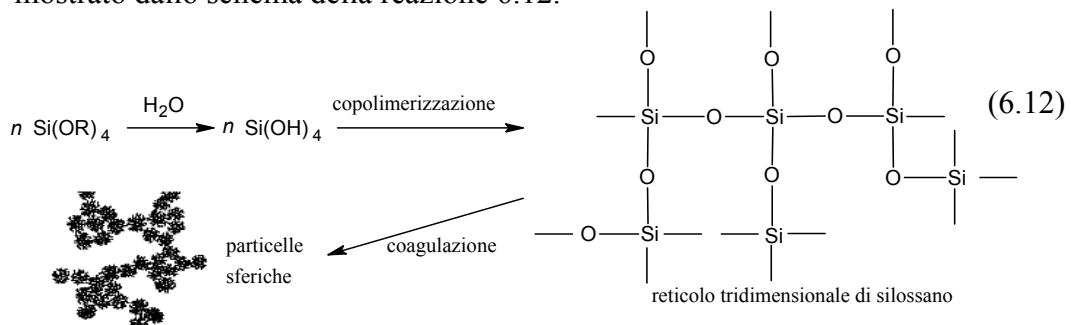
La reazione di idrolisi è una reazione di equilibrio e può quindi procedere in direzione inversa dando luogo alla reazione di riesterificazione che può quindi procedere secondo gli stessi meccanismi proposti per l'idrolisi. Il primo stadio della riesterificazione del silanolo prevede la deprotonazione di un gruppo alcolico per formare il nucleofilo RO<sup>-</sup>, reazione più lenta della reazione diretta.



Pertanto la reazione di idrolisi in ambiente basico è più lenta ma completa e pressoché irreversibile. La successiva condensazione prevede le stesse reazioni della catalisi acida come riportato nelle equazioni 6.2-3. Il meccanismo più comunemente accettato per la condensazione in catalisi basica coinvolge l'attacco nucleofilo di un gruppo silanolo deprotonato su un gruppo silicico neutro. L'acidità di un gruppo silanolo dipende dai sostituenti legati al silicio: quando i gruppi OR ed OH sono rimpiazzati da gruppi O-Si, la ridotta densità elettronica sul silicio aumenta l'acidità dei gruppi silanolo residui.



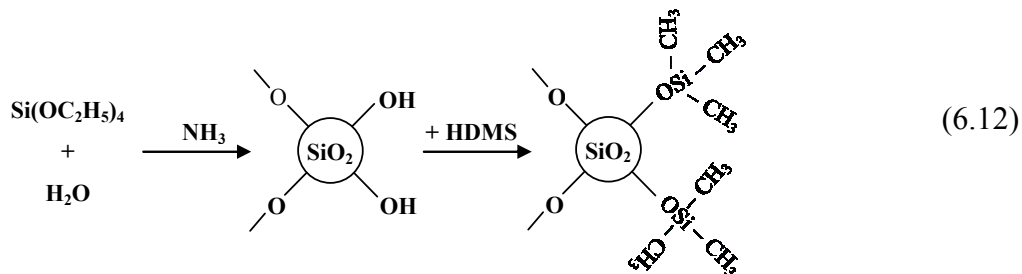
Uno dei meccanismi proposti, prevede la reazione fra specie grandi con un alto grado di condensazione e particelle piccole, poco diramate. Il meccanismo generalmente accettato prevede la formazione di intermedi o stadi di transizione penta- o esa-coordinati. La presenza di gruppi silanolo deprotonati sulle specie in crescita fa sì che ci sia una mutua repulsione fra di esse, favorendo quindi l'addizione del monomero al cluster in crescita piuttosto che la condensazione fra specie oligomeriche. Le particelle più piccole sono più solubili rispetto a quelle di volume maggiore e aumentando la temperatura si tende a favorire il dissolvimento delle particelle più piccole, con rilascio di monomero che va ad aggiungersi alle particelle più grosse e meno solubili. In sintesi, la successione delle reazioni comporta la formazione di aggregati di dimensioni nanometriche ossia cluster altamente ramificati che costituiscono il sol di silice colloidale, come mostrato dallo schema della reazione 6.12.



Le osservazioni effettuate sia dalla granulometria laser che dalla microscopia sull'evoluzione delle dimensioni delle particelle colloidali concorda con i meccanismi sopra esposti.

Al fine di incrementare la porosità all'interno del rivestimento, al sol di silice

colloidale ottenuto è stato aggiunto l'additivo organico esametildisilazano (HDMS) che si decompone durante il trattamento termico. Le particelle di silice hanno sulla superficie esterna dei gruppi idrossilici liberi che possono reagire con l'additivo HDMS (6.12) formando legami covalenti:



Il legame covalente instaurato con le particelle di silice garantisce la presenza di gruppi metilici aggiuntivi all'interno del rivestimento anche in seguito all'evaporazione del solvente successiva alla deposizione del film umido dopo lo stadio di deposizione. La decomposizione dei gruppi metilici durante il trattamento termico incrementa la formazione di pori nel rivestimento<sup>[132]</sup>. La modificazione delle particelle di silice non influenza significativamente la tensione superficiale (Tab. 6.12), parametro importante per la deposizione di rivestimenti sottili come si deduce dall'equazione di Landau e Levich (eq. 4.2). In tabella 6.12 sono riportati i valori di tensione superficiale ( $\gamma_{LV}$ ) determinati sui sol invecchiati per 32 (S3) e 60 (S1) giorni sia con l'additivo organico HDMS che tal quali.

Sol	$\gamma_{LV}$ (mN/m)
S1	21,7 ± 0,6
S3	22,1 ± 0,1
S1-H	21,8 ± 0,2
S3-H	22,2 ± 0,2

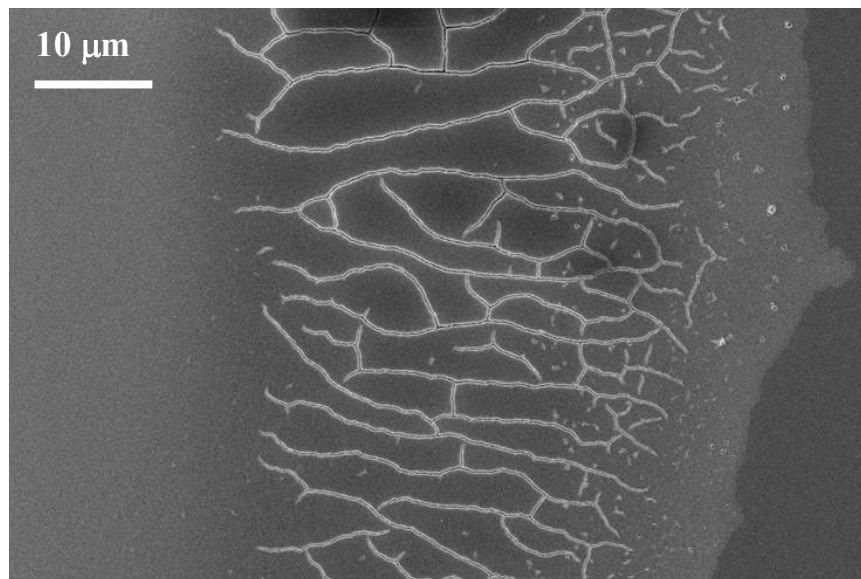
**Tabella 6.12** – Tensione superficiale per i sol invecchiati per 32 (S3) e 60 (S1) giorni tal quali e con HDMS (-H)

I valori di tensione superficiale non evidenziano scostamenti, tra i sol con o senza aggiunta di HDMS. D'altro canto, si osserva una lieve differenza tra sol con tempi di invecchiamento differenti. È possibile ipotizzare che la causa delle minor tensione superficiale dei sol invecchiati per periodi più lunghi sia legata

alla maggior presenza di aggregati di silice più stabili e tali da diminuire l'interazione delle molecole e delle particelle poste all'interfaccia sol/aria.

## 6.2.2 Morfologia dei rivestimenti porosi a singolo strato

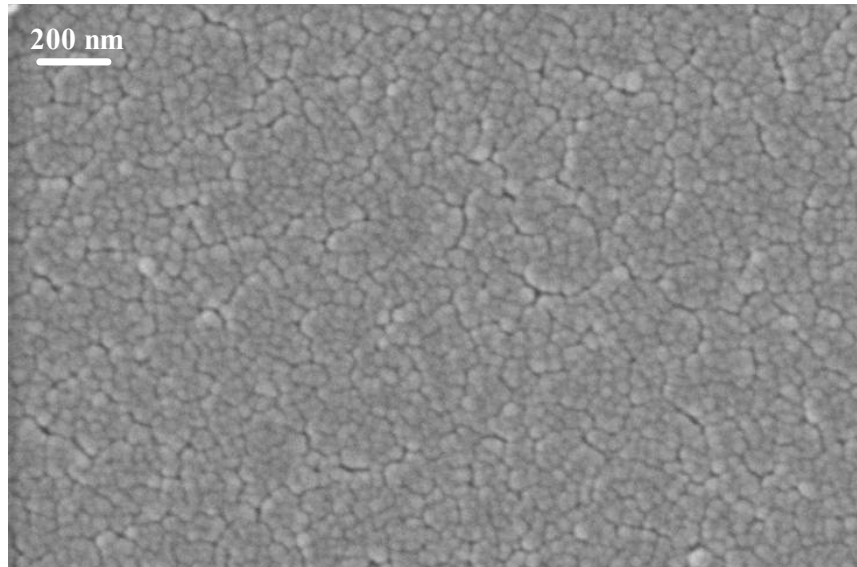
Tutti i rivestimenti ottenuti sui substrati vetrosi mediante tecnica di sol-gel dip-coating secondo le condizioni riportate in tabella 6.8 risultano trasparenti da una prima osservazione ad occhio nudo. Per una analisi più approfondita della morfologia, i campioni sono stati osservati al SEM e al SEM-FEG. Come già discusso al paragrafo 6.1.3 e schematizzato in figura 6.9, il rivestimento non è omogeneo su tutta la superficie del campione. A titolo di esempio viene riportato in figura 6.26 la superficie del campione dove si osserva l'interfaccia substrato/rivestimento del campione S2-HR<sub>304</sub> è caratterizzato da fratture lunghe oltre i 20  $\mu\text{m}$ .



**Figura 6.26** – Immagine SEM all'interfaccia substrato / rivestimento (campione S2-HR<sub>304</sub>)

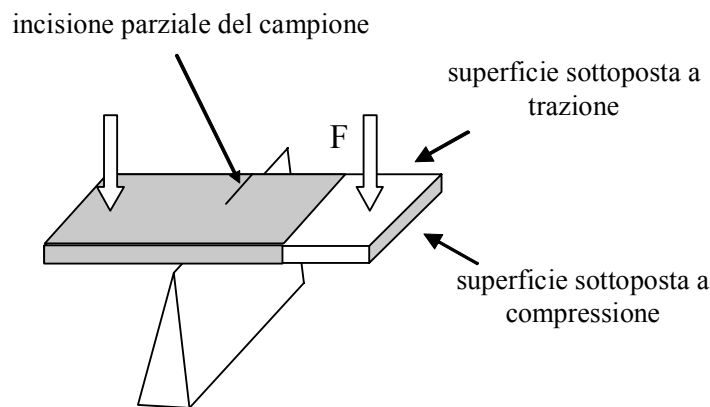
L'area del campione oggetto di studio e sulla quale verranno effettuate le caratterizzazioni, corrisponde quindi alla zona omogenea centrale, comunque predominante rispetto alle zone di difetto.

In figura 6.27 l'immagine SEM evidenzia la superficie nella parte centrale del rivestimento in cui la morfologia è nanostrutturata, omogenea e priva di fratture oltre ad evidenziare un certo grado di porosità.



**Figura 6.27** – Immagine SEM al centro del rivestimento (campione S2-HR<sub>304</sub>)

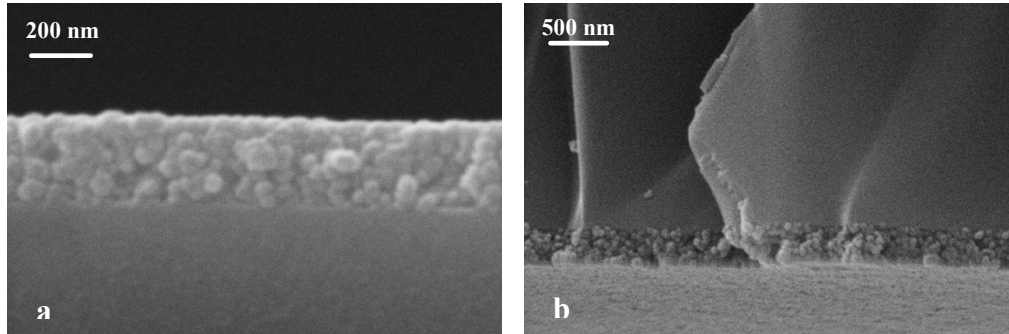
Per caratterizzare opportunamente i rivestimenti anche lungo lo spessore, i campioni sono sottoposti a frattura mediante incisione parziale. Il campione in esame viene quindi parzialmente inciso su un lato e successivamente sottoposto ad una forza che ne provoca la frattura. Il metodo, illustrato in figura 6.28, comporta la formazione di uno stress differente tra le due superfici del campione: il lato sul quale viene direttamente applicata la forza subisce una trazione, mentre quello opposto una compressione.



**Figura 6.28** – Schema del metodo di frattura nei campioni studiati

Come tipicamente accade in questo tipo di analisi, la frattura del lato sottoposto a trazione presenta una propagazione lineare lungo la direzione di frattura, ed in questo caso è possibile osservare lo spessore del rivestimento come ad esempio in Figura 6.29-a. Il lato sottoposto a compressione evidenzia invece una direzione di

propagazione della frattura del campione con sfaldamento del substrato; notare nella figura 6.29-b come il rivestimento segua perfettamente la direzione di propagazione di frattura del substrato; tale effetto è indice di una ottima adesione del rivestimento al substrato.

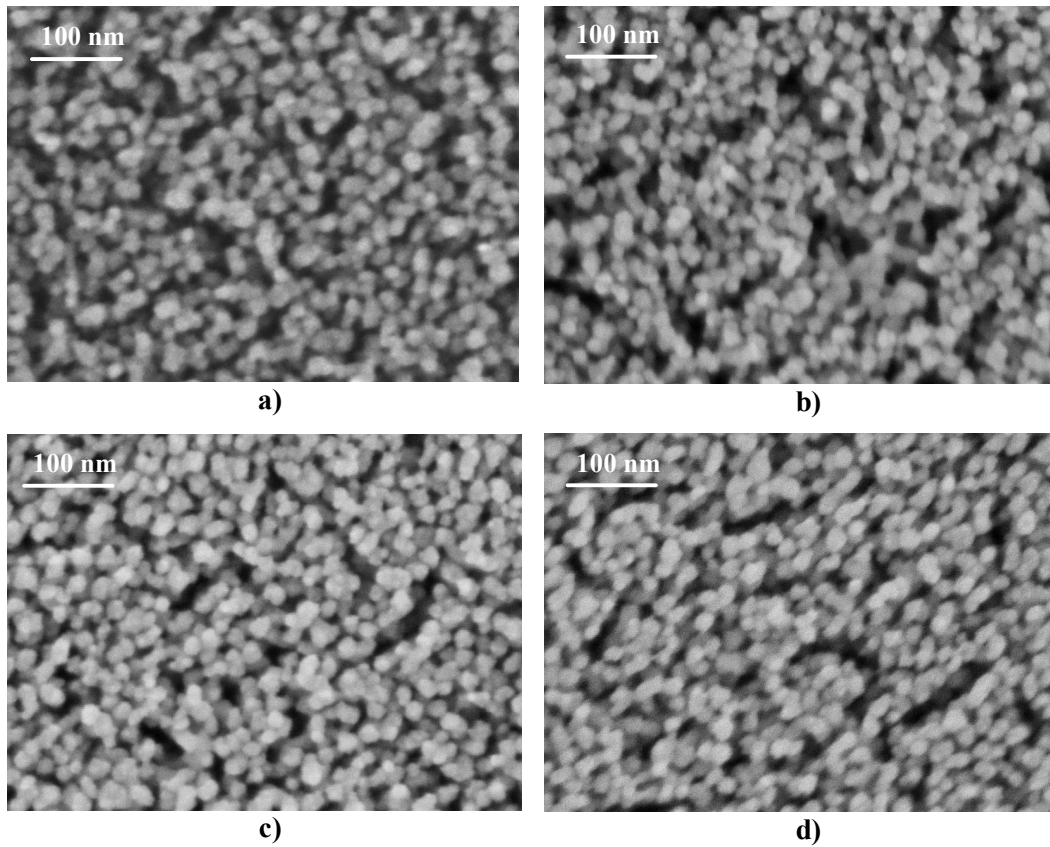


**Figura 6.29** – Immagine SEM della sezione trasversale di frattura del lato sottoposto a trazione (campione S2-HR<sub>304</sub>)

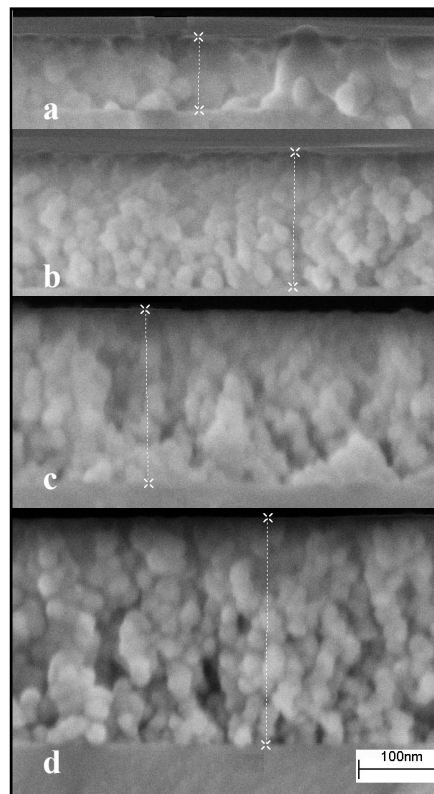
Tutti i campioni sono osservati al SEM-FEG poiché la risoluzione del SEM classico non permette una accurata osservazione delle nanostrutture, sia per limiti strumentali ma anche a causa del rivestimento conduttivo che viene applicato sulla superficie per permetterne l'osservazione. Pur trattandosi di un rivestimento di oro molto sottile, nel caso di strutture nanometriche può interferire sensibilmente nell'osservazione della struttura.

Grazie alla risoluzione raggiunta con lo strumento SEM-FEG, è stato possibile osservare la morfologia superficiale dei rivestimenti di silice porosa al variare del numero di deposizioni. Le figure 6.30 e 6.31 riportano l'andamento per la serie della serie S2-HR<sub>30</sub> ossia dei campioni ottenuti con un sol invecchiato per 48 giorni, una velocità di emersione di 30 cm/min e consolidati fino a 450°C mediante shock termico.

La morfologia caratteristica del rivestimento di silice riscontrata in tutti i campioni appare chiaramente nanostrutturata e porosa; le particelle di silice hanno approssimativamente un diametro di 20-30 nm mentre la dimensione dei pori aperti è disomogenea. Anche dalle immagini effettuate sulle sezioni trasversale del lato del campione sottoposto a trazione durante la frattura, si osserva un rivestimento costituito da nanoparticelle di silice, omogeneo e con una buona aderenza al substrato; si osserva inoltre che lo spessore del rivestimento cresce all'aumentare del numero delle deposizioni successive effettuate.



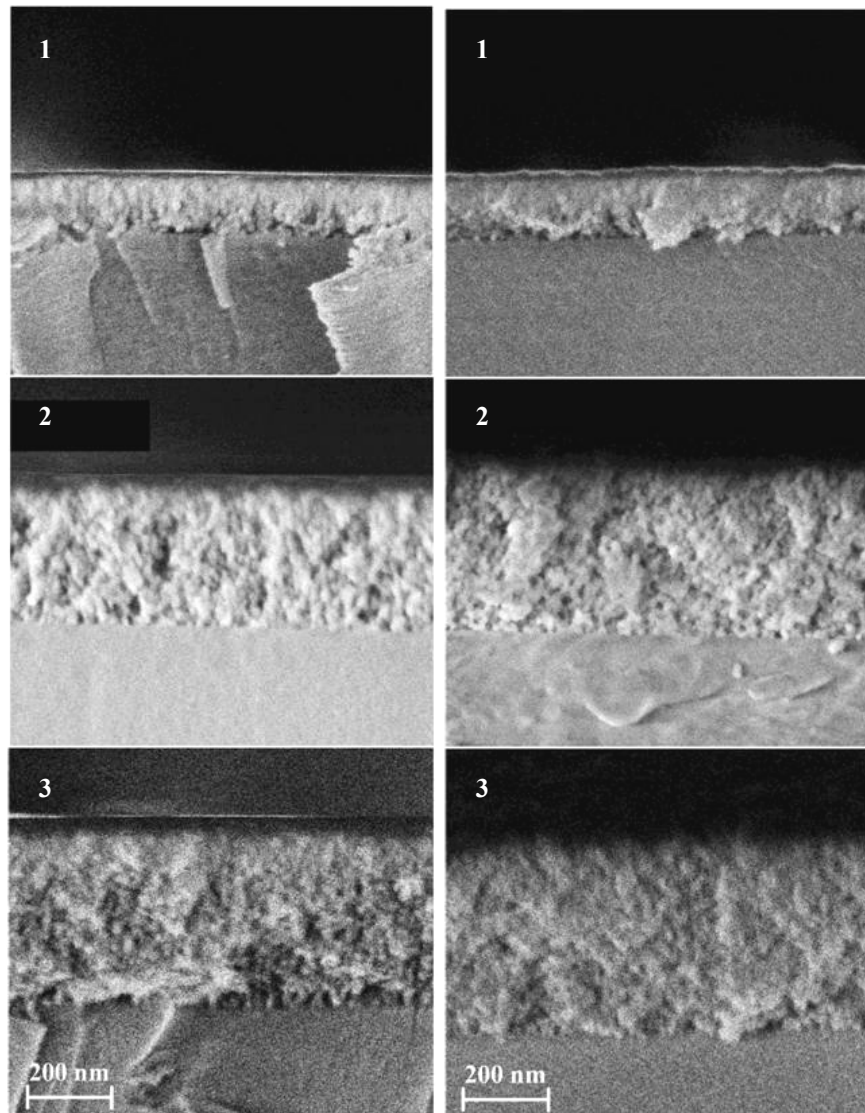
**Figura 6.30** – Micrografie SEM-FEG della morfologia superficiale per i campioni S2-HR<sub>301</sub>(a), S2-HR<sub>302</sub> (b), S2-HR<sub>303</sub> (c) e S2-HR<sub>304</sub> (d)



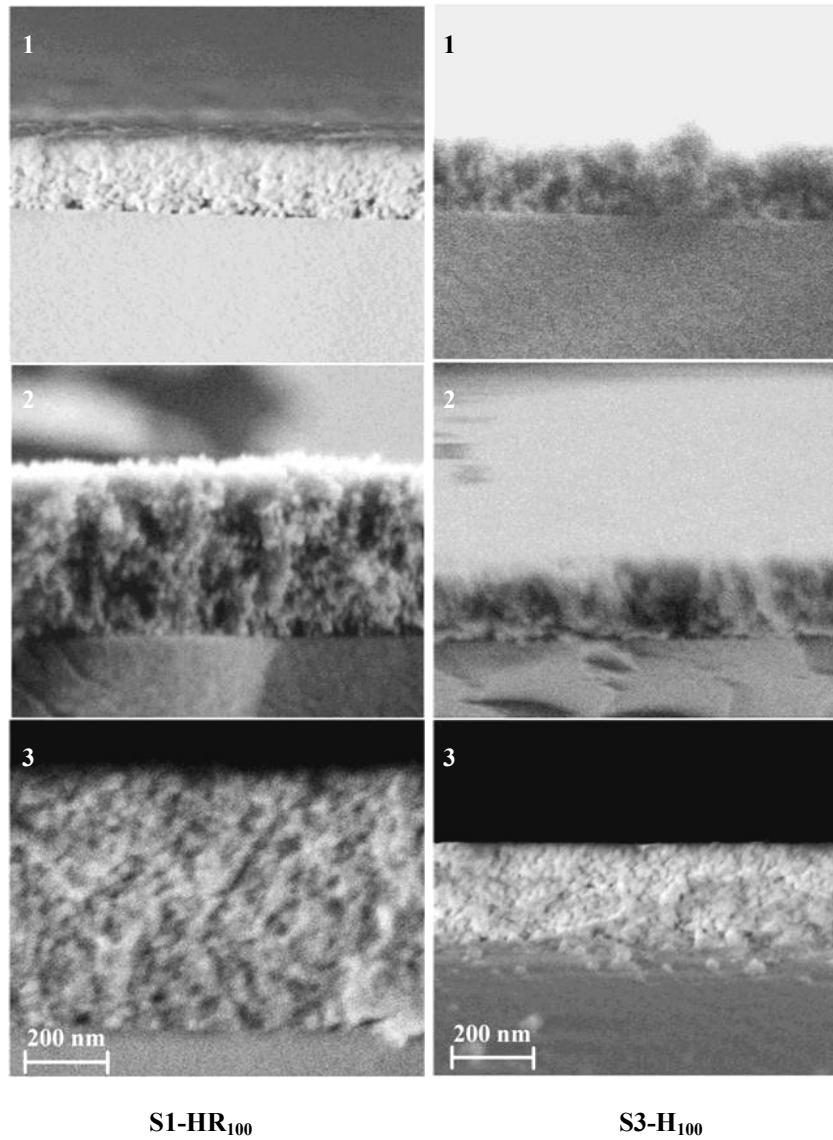
**Figura 6.31** – Immagini SEM-FEG delle sezioni trasversali ottenute per frattura dei rivestimenti di silice della serie S2-HR<sub>30</sub> a diverso spessore ottenuti con la deposizione di uno strato (a), due strati (b), tre strati (c) e quattro strati (d)

Le immagini delle sezioni effettuate sugli altri campioni preparati sono riportate nella figura 6.32 per i campioni delle serie S1-H<sub>50</sub> e S1-H<sub>100</sub>, ottenuti con una velocità di emersione rispettivamente di 50 e 100 cm/min, un sol coprente invecchiato per 60 giorni e una velocità di trattamento termico di 60°C/h; nella figura 6.33 sono riportate invece le sezioni dei campioni delle serie S1-HR<sub>100</sub> e S3-H<sub>100</sub> ottenuti con un sol coprente invecchiato rispettivamente per 60 e 25 giorni, una velocità di trattamento termico rispettivamente di shock termico e di 60°C/h e una velocità di emersione di 100 cm/min.

Dall'osservazione delle sezioni di tutti i campioni si evidenzia una struttura del rivestimento poroso costituito da nanoparticelle di silice disposte in maniera omogenea lungo lo spessore.



**Figura 6.32** – Immagini SEM-FEG delle sezioni trasversali ottenute per frattura dei rivestimenti di silice delle serie S1-H<sub>50</sub> e S1-H<sub>100</sub> a diversi spessori ottenuti con un numero di deposizioni successive indicato



**Figura 6.33** – Immagini SEM-FEG delle sezioni trasversali ottenute per frattura dei rivestimenti di silice delle serie S1-HR<sub>100</sub> e S3-H<sub>100</sub> a diversi spessori ottenuti con un numero di deposizioni successive indicato

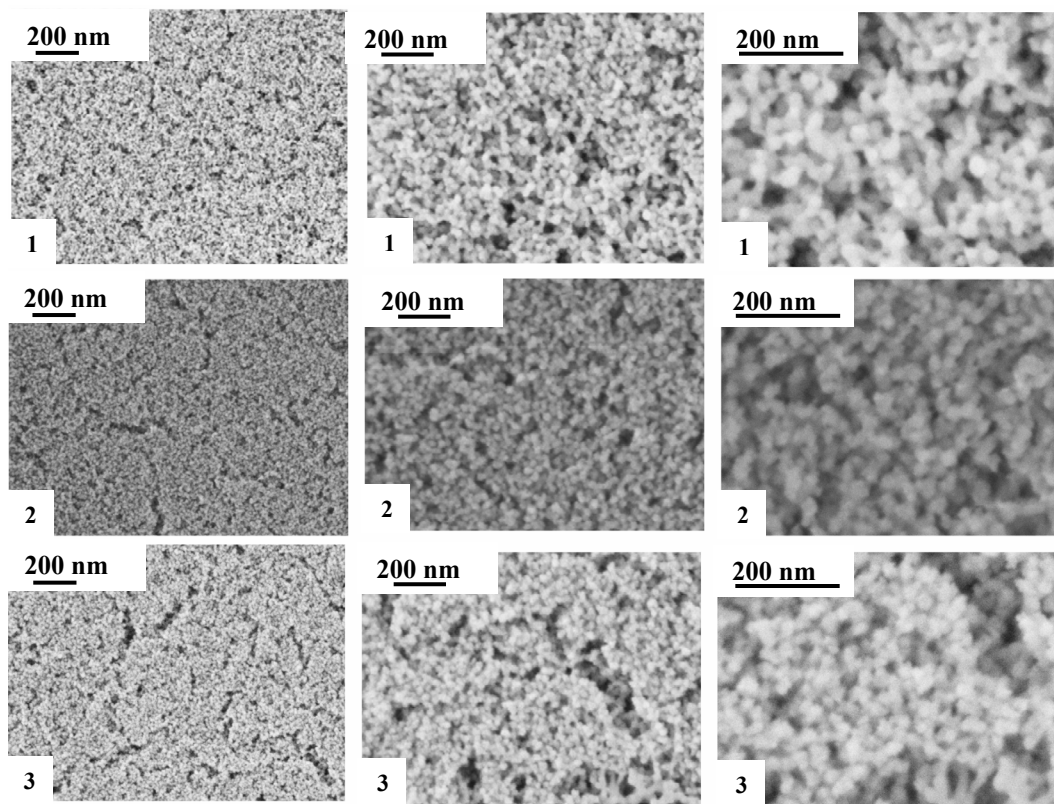
<i>Campione</i>	<i>Spessore</i>	<i>Campione</i>	<i>Spessore</i>
<i>Sigla</i>	(nm)	<i>Sigla</i>	(nm)
S1-H <sub>50</sub> 1	147 ± 5	S1-HR <sub>100</sub> 1	186 ± 11
S1-H <sub>50</sub> 2	326 ± 9	S1-HR <sub>100</sub> 2	421 ± 12
S1-H <sub>50</sub> 3	438 ± 8	S1-HR <sub>100</sub> 3	627 ± 19
S1-H <sub>100</sub> 1	167 ± 6	S3-H <sub>100</sub> 1	168 ± 11
S1-H <sub>100</sub> 2	394 ± 9	S3-H <sub>100</sub> 2	208 ± 10
S1-H <sub>100</sub> 3	459 ± 16	S3-H <sub>100</sub> 3	247 ± 10

**Tabella 6.13** – Spessori dei rivestimenti delle serie S1-H<sub>50</sub>, S1-H<sub>100</sub>, S1-HR<sub>100</sub> e S3-H<sub>100</sub> determinati mediante l'analisi delle immagini delle sezioni (Fig. 6.30-31)



Nella tabella 6.13 sono riportati i valori degli spessori determinati mediante l'analisi delle immagini delle sezioni riportate nelle figure 6.31-32 dalle quali si evince l'effettivo incremento di spessore all'aumentare del numero di deposizioni successive. Si osserva inoltre che la serie dei campioni S1-HR<sub>100</sub> ottenuti con la velocità di emersione più elevata, un trattamento di shock termico e un tempo di invecchiamento più elevato, comporti la deposizione di un rivestimento a spessore più elevato a parità di numero di deposizioni successive. Al contrario, il rivestimento più sottile si ottiene utilizzando per la deposizione il sol invecchiato per un tempo minore costituito da aggregati di particelle con dimensioni inferiori, come si osserva nella serie dei campioni S1-H<sub>50</sub> 3.

La morfologia superficiale dei campioni prodotti è stata esaminata al SEM-FEG al fine di osservare l'omogeneità dei rivestimenti ottenuti. Nelle figure di seguito riportate si osserva la morfologia superficiali suddivisi per serie; nella figura 6.34 è riportata la serie di riferimento S1-H<sub>100</sub>, nella figura 6.35 è riportata la serie S1-H<sub>50</sub>, nella figura 6.36 è riportata la serie S1-HR<sub>100</sub> infine, nella figura 6.37 è riportata la serie S3-H<sub>100</sub>.

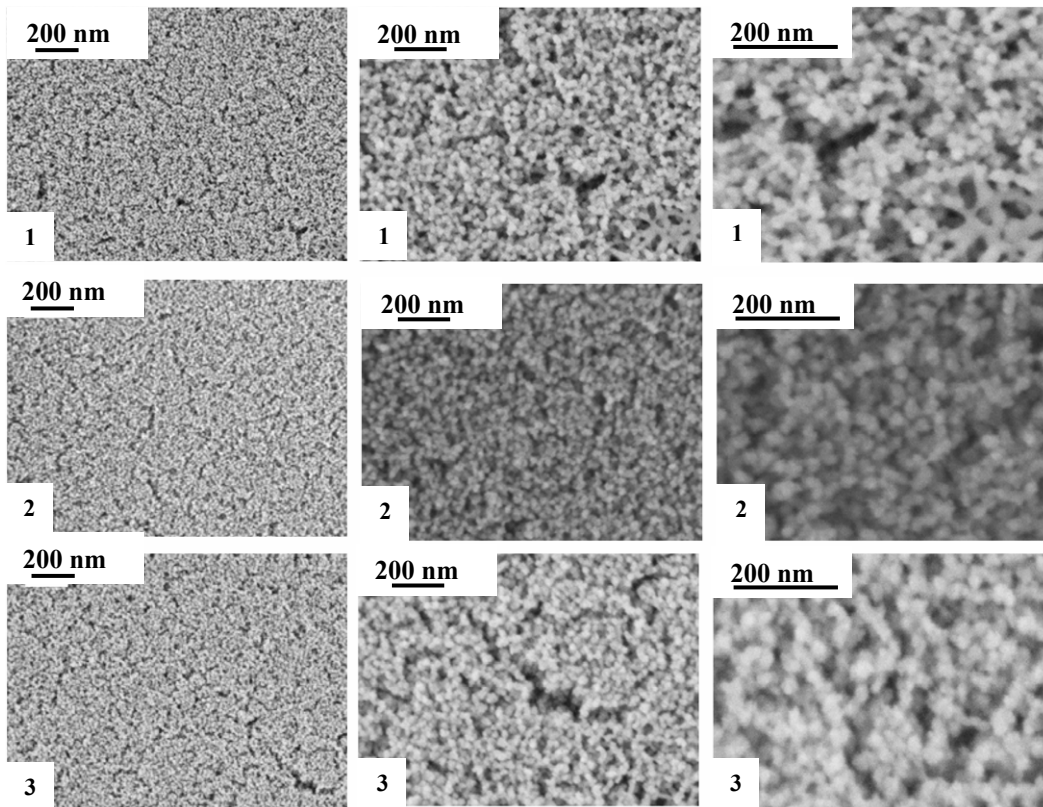


**Figura 6.34** – Immagini SEM-FEG delle superfici dei rivestimenti di silice delle serie S1-H<sub>100</sub> a diversi spessori ottenuti con un numero di deposizioni successive indicato

La morfologia superficiale dei rivestimenti della serie S1-H<sub>100</sub> (Fig. 6.34) ottenuti

con una velocità di deposizione di 100 mm/min, un tempo di invecchiamento del sol coprente di 60 giorni e una rampa di riscaldamento di shock termico, mostra una morfologia superficiale con evidenti di fratture, soprattutto per il rivestimento ottenuto con un numero maggiore di immersioni e quindi con uno spessore più elevato. Uno spessore più elevato del rivestimento, può incrementare l'effetto dei diversi coefficienti di dilatazione termica durante i trattamenti termici e comportare la formazione di fratture e distacchi.

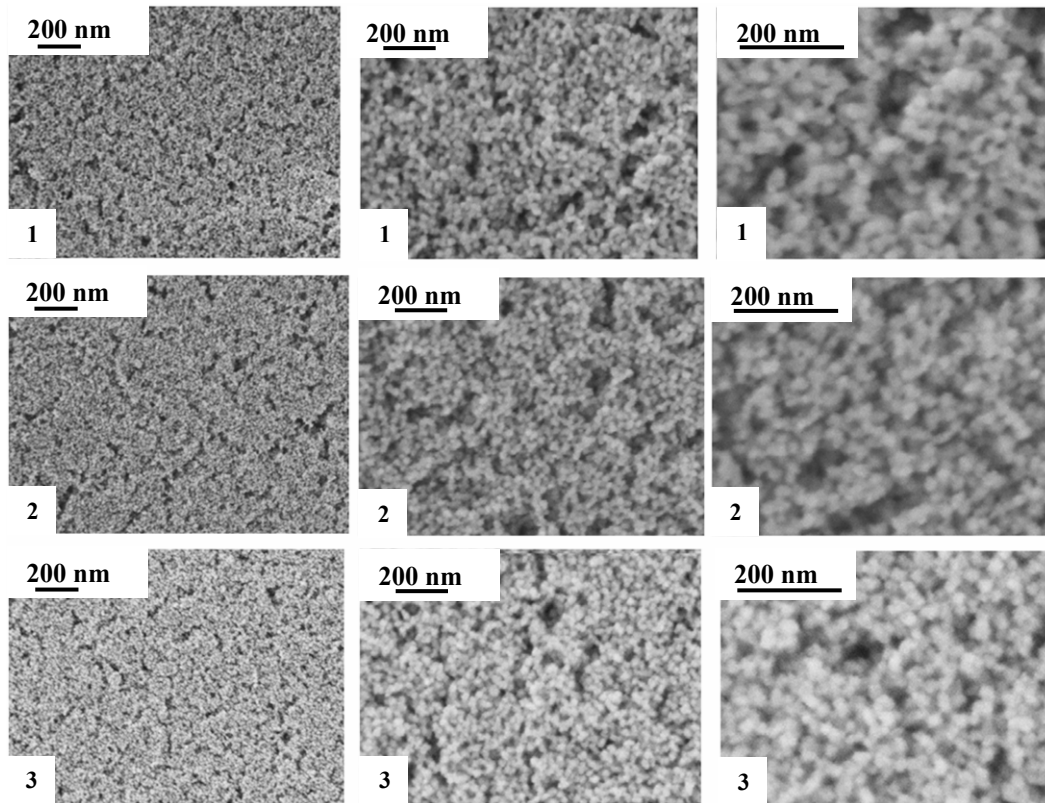
I rivestimenti della serie S1-H<sub>50</sub> ottenuti con una velocità di deposizione di 50mm/min presentano una morfologia superficiale (Fig. 6.35) piuttosto omogenea con fratture quasi assenti anche se tale difetto sembra presentarsi nel rivestimento ottenuto con un numero maggiore di immersioni e quindi con uno spessore più elevato.



**Figura 6.35** – Immagini SEM-FEG delle superfici dei rivestimenti di silice delle serie S1-H<sub>50</sub> a diversi spessori ottenuti con un numero di deposizioni successive indicato

Rispetto alla serie S1-H<sub>100</sub> (Fig. 6.34) in cui i campioni sono stati ottenuti con una velocità di deposizione di 100mm/min, i rivestimenti della serie S1-H<sub>50</sub> (Fig. 6.35) presentano fratture superficiali meno evidenti probabilmente a causa dello spessore minore del rivestimento ottenuto grazie alla inferiore velocità di emersione impiegata. Le differenti dilatazioni del substrato e del rivestimento che

si hanno durante il trattamento termico effettuato per il consolidamento del rivestimento comportano la formazione di fratture: maggiore è lo spessore del rivestimento e maggiore è la probabilità di fratture superficiali.

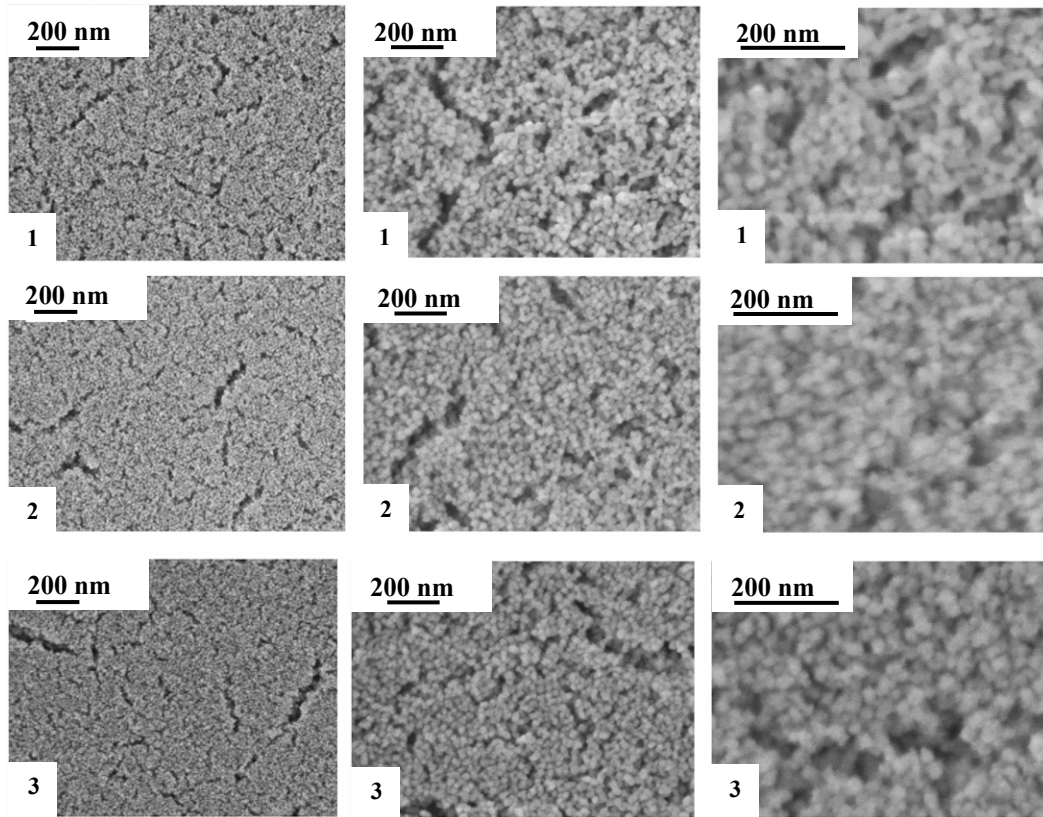


**Figura 6.36** – Immagini SEM-FEG delle superfici dei rivestimenti di silice delle serie S1-HR<sub>100</sub> a diversi spessori ottenuti con un numero di deposizioni successive indicato

I rivestimenti della serie S1-HR<sub>100</sub> sono stati prodotti utilizzando velocità lente sia di riscaldamento che di raffreddamento durante il trattamento termico. Dalla morfologia osservata in figura 6.36 si osserva la presenza di fratture, simili a quelle osservate per la serie S1-H<sub>100</sub> (Fig. 6.34) evidenziando che la tipologia di trattamento termico impiegata non influenza significativamente l'aspetto del substrato.

I rivestimenti della serie S1-HR<sub>100</sub> sono stati ottenuti mediante la deposizione di un sol invecchiati per un tempo inferiore rispetto ai rivestimenti della serie S1-H<sub>100</sub> (Fig. 6.34); le due morfologie superficiali appaiono differenti e in particolare i campioni ottenuti dal sol invecchiato meno a lungo, presentano una quantità maggiore di fratture superficiali caratterizzate anche da dimensioni sempre più elevate all'aumentare del numero di deposizioni (Fig. 6.37). L'elevata reattività superficiale delle particelle e degli aggregati fini comportano probabilmente

veloci fenomeni di ritiro provocando la formazione di fratture che sono circondate da aree ad elevata densità.



**Figura 6.37** – Immagini SEM-FEG delle superfici dei rivestimenti di silice delle serie S3-H<sub>100</sub> a diversi spessori ottenuti con un numero di deposizioni successive indicato

Le osservazioni relative alla morfologia dei rivestimenti possono essere così riassunte:

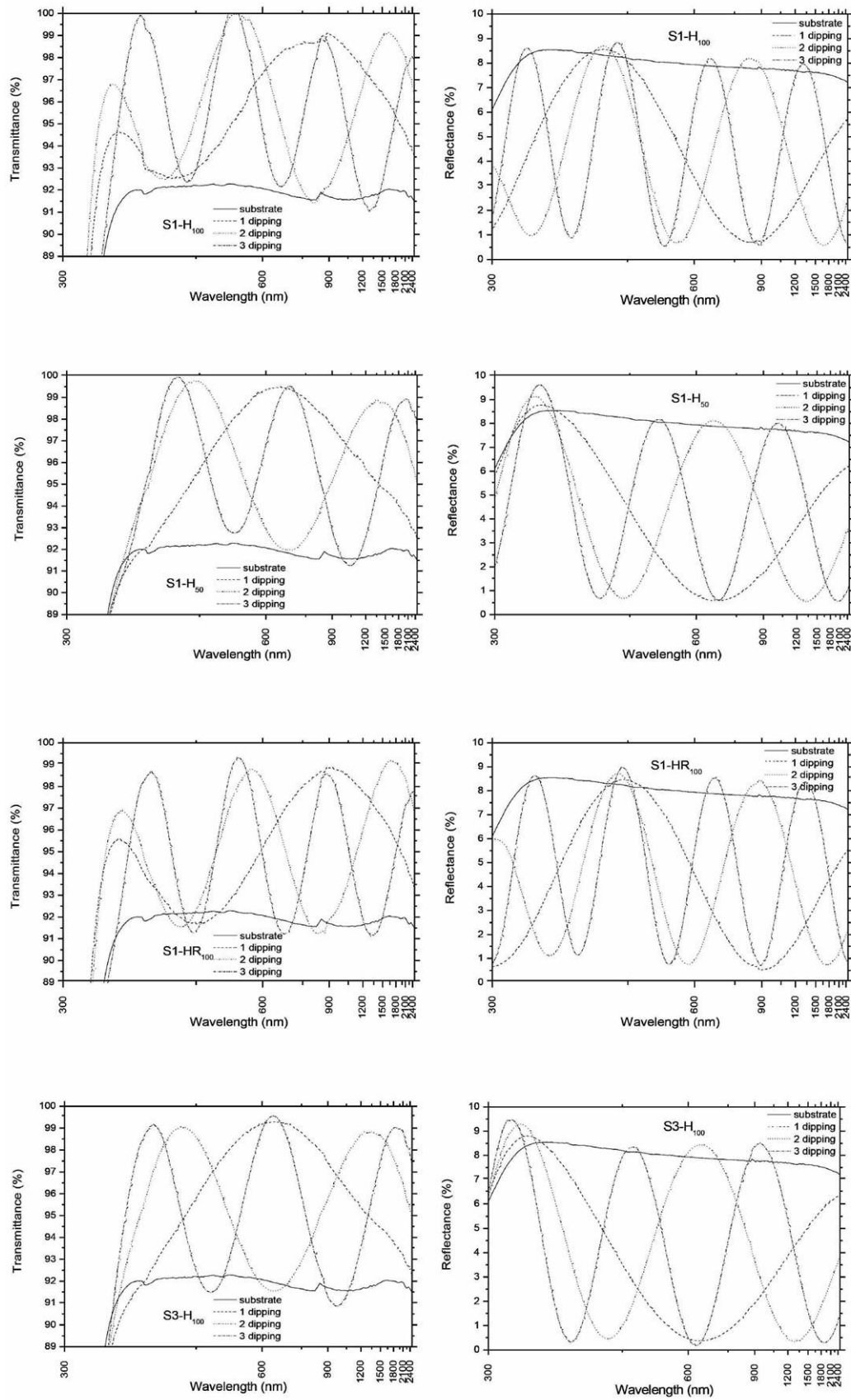
- i rivestimenti ottenuti con un tempo di invecchiamento inferiore (S3-H<sub>100</sub>), sono caratterizzati da fratture superficiali che aumentano all'aumentare dello spessore; la deposizione di particelle fini, presenti in sol invecchiati per un tempo breve, favorisce probabilmente i fenomeni di aggregazione a causa dell'elevata area superficiale;
- i rivestimenti preparati con un trattamento termico condotto con velocità di riscaldamento e di raffreddamento di shock termico (S1-HR<sub>100</sub>), evidenziano una struttura abbastanza omogenea con la formazione di fratture solo per gli spessori più elevati in misura minore rispetto ai rivestimenti ottenuti con una velocità di riscaldamento/raffreddamento di 60°C/h evidenziando che tempi più brevi di trattamento termico sfavorisce la formazione di fratture di dimensioni più elevate;

- i rivestimenti ottenuti una minor velocità di emersione (S1-H<sub>50</sub>) presentano una microstruttura omogenea anche se evidenziano la presenza di fratture nei rivestimenti più spessi;
- si osserva inoltre che lo spessore dei rivestimenti è in accordo con l'equazione di Landau e Levich secondo la quale lo spessore del rivestimento aumenta all'aumentare della velocità di emersione dei substrati dal bagno coprente, oltre ad aumentare in seguito alla ripetizione dello stadio di deposizione.

Dal punto di vista morfologico quindi, i rivestimenti più omogenei si ottengono su spessori più sottili e impiegando un trattamento di shock termico per il consolidamento del rivestimento.

### **6.2.3 Proprietà ottiche dei rivestimenti porosi a singolo strato**

Per quantificare le proprietà ottiche sono stati determinati mediante spettroscopia UV-Vis-NIR gli spettri di trasmittanza e di riflettanza dei rivestimenti porosi a base di silice colloidale prodotti per le serie S1-H<sub>50</sub>, S1-H<sub>100</sub>, S1-HR<sub>100</sub> e S3-H<sub>100</sub>, secondo i parametri operativi descritti in tabella 6.8. Gli spettri di trasmittanza e riflettanza sono riportati in figura 6.38 in cui compaiono anche gli spettri del substrato non rivestito (vetro sodico Superfrost, Carlo Erba). Dall'osservazione degli spettri, si osserva che per tutti i campioni si evidenziano analoghi andamenti. Sia per la trasmittanza che per la riflettanza il numero delle frange, a parità di intervallo di lunghezze d'onda, incrementa all'aumentare del numero di deposizioni successive e quindi in accordo con l'aumento dello spessore dei rivestimenti. La trasmittanza dei rivestimenti risulta superiore a quella del substrato non rivestito per tutti i campioni caratterizzati. Analogamente, la riflettanza di tutti i rivestimenti è sostanzialmente inferiore a quella del substrato non rivestito. Lo scostamento degli andamenti degli spettri dei rivestimenti prodotti rispetto a quelli del substrato non rivestito suggerisce per i rivestimenti porosi a base di silice valori di indice di rifrazione nettamente inferiori. Il lieve attraversamento della curva del substrato indica una certa inomogeneità del rivestimento, ossia  $n$  non è costante attraverso lo spessore, ma tendenzialmente aumenta verso la superficie indicando in prossimità dell'interfaccia rivestimento/aria una porosità inferiore rispetto alla porosità che si può creare all'interfaccia substrato/rivestimento.



**Figura 6.38** – Spettri di trasmittanza e riflettanza dei rivestimenti S1-H<sub>50</sub>, S1-H<sub>100</sub>, S1-HR<sub>100</sub> e S3-H<sub>100</sub> e del substrato non rivestito (substrate)

Elaborando gli spettri ottenuti secondo i metodi esposti al paragrafo 6.1.4 per i rivestimenti multistrato, sono state calcolate le proprietà ottiche dei rivestimenti, riportati in tabella 6.14.

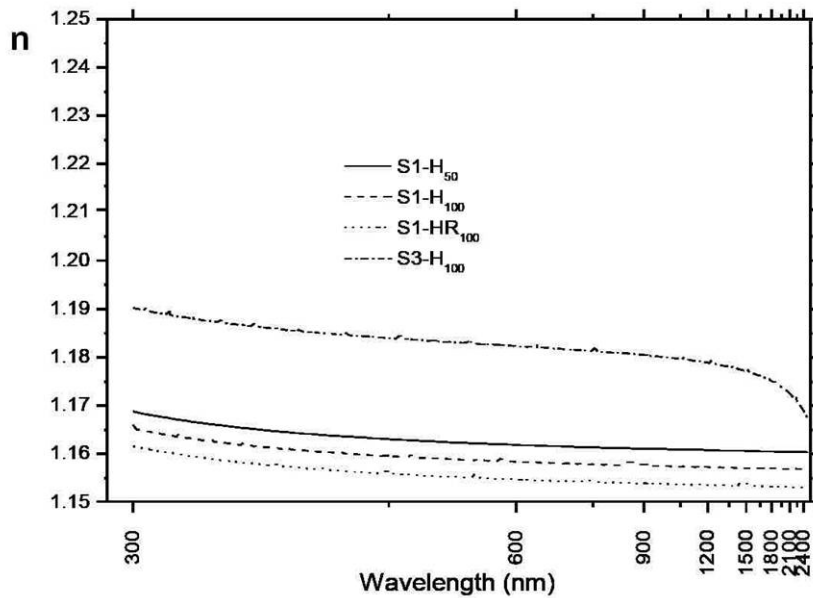
Serie	$n$ a 550 nm	Rivestimento	$d$ (nm)
S1-H <sub>50</sub>	1,162 ± 0,001	S1-H <sub>50</sub> 1	143,5 ± 0,1
		S1-H <sub>50</sub> 2	285,0 ± 0,1
		S1-H <sub>50</sub> 3	433,8 ± 0,1
S1-H <sub>100</sub>	1,159 ± 0,001	S1-H <sub>100</sub> 1	180,0 ± 0,1
		S1-H <sub>100</sub> 2	357,3 ± 0,1
		S1-H <sub>100</sub> 3	560,8 ± 0,1
S1-HR <sub>100</sub>	1,155 ± 0,001	S1-HR <sub>100</sub> 1	192,9 ± 0,1
		S1-HR <sub>100</sub> 2	377,8 ± 0,1
		S1-HR <sub>100</sub> 3	577,8 ± 0,1
S3-H <sub>100</sub>	1,183 ± 0,001	S3-H <sub>100</sub> 1	133,0 ± 0,1
		S3-H <sub>100</sub> 2	271,8 ± 0,1
		S3-H <sub>100</sub> 3	395,5 ± 0,1

**Tabella 6.14** – Indice di rifrazione e spessore dei rivestimenti porosi a singolo strato

L'andamento dell'indice di rifrazione in funzione della lunghezza d'onda è riportato in figura 6.39. I rivestimenti S1-HR<sub>100</sub>, S1-H<sub>100</sub> e S1-H<sub>50</sub> evidenziano mostrano valori di indice di rifrazione piuttosto vicini ma con un ordine che è in buon accordo con la porosità e le fratture osservate nella morfologia superficiale.

L'indice di rifrazione più elevato si osserva per il rivestimento S3-H<sub>100</sub> effetto che è in buon accordo con la morfologia superficiale osservata per la stessa serie di campioni (Fig. 6.39): l'elevata reattività delle particelle fini originali ha promosso dei fenomeni di aggregazione che hanno comportato alla formazione di zone più dense, circondate da isolati pori di dimensioni elevate.

Le zone a densità più elevata provocano l'incremento dell'indice di rifrazione. Il rivestimento che mostra l'indice di rifrazione inferiore appartiene alla serie S1-HR<sub>100</sub>; la maggior porosità presente in questi rivestimenti è probabilmente dovuta al tipo di trattamento termico che limita il tempo di densificazione.

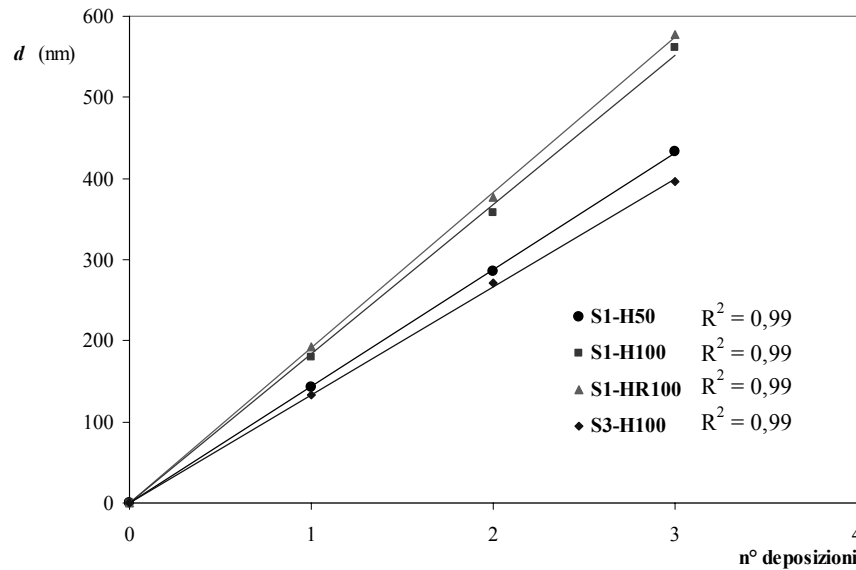


**Figura 6.39** – Indice di rifrazione in funzione della lunghezza d'onda per i rivestimenti S1-H<sub>50</sub>, S1-H<sub>100</sub>, S1-HR<sub>100</sub> e S3-H<sub>100</sub>

Utilizzando l'equazione teorica che correla la porosità all'indice di rifrazione (eq. 5.2) è stato possibile effettuare una stima della porosità presente nei rivestimenti che secondo il calcolo risulta essere compresa tra il 65 e il 70%. Il valore calcolato è molto elevato e pare essere superiore rispetto ai valori del 30-40% che si ottengono mediante l'analisi d'immagine delle superfici dei campioni effettuate al SEM-FEG. Una possibile spiegazione riguarda la possibilità che in realtà i rivestimenti non siano omogenei lungo lo spessore, ma che probabilmente siano via via sempre meno porosi verso l'esterno. Un'altra ipotesi potrebbe prevedere la presenza di una porosità non visibile mediante l'analisi d'immagine nel caso in cui i pori abbiano dimensioni inferiori al nm.

Lo spessore dei rivestimenti mostra un andamento direttamente proporzionale al numero di deposizioni per tutti i campioni, come confermato dagli ottimi valori dei coefficienti di correlazione lineare (Fig. 6.40). I campioni S1-HR<sub>100</sub> e S3-H<sub>100</sub> presentano spessori molto differenti l'uno dell'altro, attribuibili alla differente dimensione media delle particelle nei sol di partenza. Per i campioni S1-H<sub>100</sub> e S1-H<sub>50</sub>, la differenza riguarda fondamentalmente la velocità di emersione dei substrati: infatti come rivela la figura 6.40, il campione S1-H<sub>100</sub> ha uno spessore maggiore di quello in S1-H<sub>50</sub>. La differenza persiste anche tra S1-HR<sub>100</sub> e S1-H<sub>100</sub>, dove il trattamento termico implica la formazione di particelle più voluminose nel primo campione, determinando uno spessore maggiore.





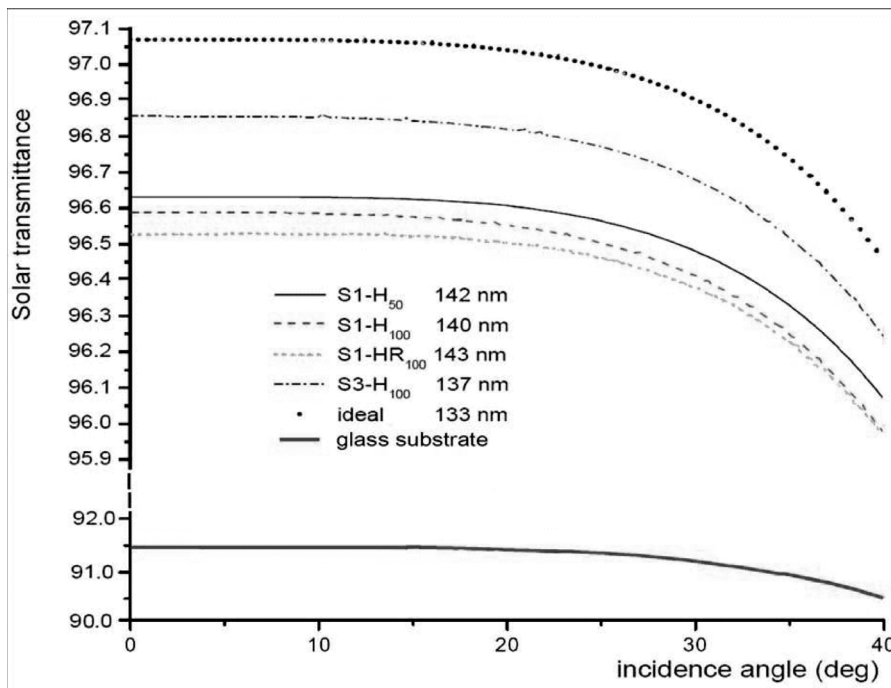
**Figura 6.40** – Grafico dello spessore in funzione del numero di deposizioni per i rivestimenti S1-H<sub>50</sub>, S1-H<sub>100</sub>, S1-HR<sub>100</sub> e S3-H<sub>100</sub>

Nel caso di S1-H<sub>50</sub> e S3-H<sub>100</sub> la differenza consiste sia nelle dimensioni delle particelle che nella velocità di emersione: in questo caso, l'effetto della dimensione delle particelle è più importante dell'incremento della velocità di emersione.

Gli andamenti degli spessori in funzione del numero di deposizione successive effettuate mediante dip-coating e determinati indirettamente dalle misure ottiche (Tab. 6.14 e Fig. 6.40) concordano con gli andamenti determinati dall'elaborazione delle immagini SEM-FEG delle sezioni (Tab. 6.13); i valori determinati degli spessori mediante gli stessi metodi non sono però sempre coerenti probabilmente a causa di disomogeneità di spessore del rivestimento. L'area esaminata dalle due tecniche impiegate è differente: mentre la determinazione effettuata dall'immagine SEM-FEG si basa sull'osservazione di un'unica sezione del rivestimento, l'area esaminata durante la caratterizzazione spettroscopica è invece un'area proporzionale alla fenditura e prossima ad un cm<sup>2</sup>. Per tale motivo si ritiene più precisa la determinazione degli spessori effettuata per via indiretta dalle analisi ottiche.

Mediante l'applicazione del programma per il design ottico (Optilayer<sup>135]</sup>) è stato valutata l'efficacia dei possibili trattamenti antiriflesso a base di silice porosa nell'intervallo di lunghezze d'onda dello spettro solare. Ottenuto l'indice di rifrazione dei rivestimenti, è stato possibile determinarne l'efficienza del rivestimento antiriflesso ipotizzando di utilizzare il substrato previsto

nell'impianto solare termodinamico ENEA, di vetro borosilicato. L'efficienza dei rivestimenti antiriflesso è stata valutata, secondo il metodo esposto al paragrafo 6.1.4, considerando la media dello spettro di trasmissione del vetro trattato pesata con lo spettro della radiazione solare diretta, secondo la normativa ISO 9845-1, denominata trasmittanza solare. La figura 6.40 mostra la dipendenza dall'angolo di incidenza della trasmittanza solare del vetro borosilicato trattato con i rivestimenti a base di silice porosa (Tab. 6.8). In particolare, per ogni procedura è stato determinato il valore dello spessore del rivestimento che massimizza la trasmittanza solare ad incidenza normale, riportati nella didascalia della figura 6.41. I valori degli spessori di silice porosa che permettono di ottenere la più elevata efficienza di trasmittanza solare sono stati determinati utilizzando un programma dedicato al design ottico. In accordo con l'osservazione qualitativa degli spettri di riflettanza, la procedura che permette di realizzare il trattamento antiriflesso più efficace è quella relativa alla preparazione della serie S3-H<sub>100</sub>, per la quale la differenza con il valore ideale è solo dello 0.2% circa<sup>[138]</sup>.



**Figura 6.41** - Dipendenza dall'angolo d'incidenza della trasmittanza solare del vetro borosilicato tal quale e rivestito con S1-H<sub>50</sub>, S1-H<sub>100</sub>, S1-HR<sub>100</sub> e S3-H<sub>100</sub> rispetto alla condizione ideale di massima trasmittanza teorica

## CAPITOLO 7

### CONCLUSIONI

Lo sfruttamento delle fonti energetiche rinnovabili è una necessità non solo per l'ambiente, ma anche per soddisfare la crescente richiesta energetica mondiale. Tra le fonti rinnovabili, lo sfruttamento dell'energia solare è maturo per l'applicazione su scale reale, ma è necessario migliorare il rendimento dei processi fino ad ora sviluppati.

In particolare, la tecnologia solare a concentrazione, sviluppata da ENEA, potrà giocare nei prossimi decenni un ruolo fondamentale nella produzione energetica. In questo progetto, la conversione dell'energia solare in calore ad alta temperatura viene ottenuta mediante l'uso di collettori parabolici lineari che focalizzano la luce su un tubo, dove viene fatto circolare un liquido opportuno. La parte funzionale dell'impianto è costituita dai tubi ricevitori all'interno dei quali scorre il fluido termovettore. Per ottimizzare l'efficienza dell'impianto è necessario lo sviluppo di materiali innovativi in grado di minimizzare la quantità di energia dispersa per riflessione. **Scopo del presente lavoro di tesi è stato, quindi, lo studio e lo sviluppo di un rivestimento antiriflesso, capace di incrementare sensibilmente la trasmittanza di substrati vetrosi.**

I rivestimenti in grado di presentare proprietà antiriflesso per ampi intervalli di lunghezze d'onda sono essenzialmente di due tipi: multistrato e a singolo strato poroso. Nel corso della tesi si è ritenuto opportuno preparare entrambe le tipologie di rivestimenti scegliendo i materiali più adeguati.

1. Il risultati ottenuti mostrano che il **rivestimento multistrato**  $M(\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2)/H(\text{ZrO}_2)/L(\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2)$  ha ottime proprietà antiriflesso nel campo del visibile, che non sono però sufficienti a migliorare la trasmittanza del vetro nell'intero spettro solare (300-2400nm) a causa dell'elevata riflettanza nella regione degli infrarossi.

I rivestimenti a base di  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$  e  $\text{SiO}_2$ , preparati mediante il processo di

sol-gel dip-coating hanno evidenziato che è possibile modulare l'indice di rifrazione grazie alle diverse combinazioni dei composti inorganici nelle soluzioni precursori del rivestimento. Nel corso del lavoro, sono stati ottenuti rivestimenti trasparenti e con una microstruttura omogenea per le diverse tipologie di materiali. In particolare, la separazione per precipitazione della zirconia cristallina, nei sol precursori contenenti l'alcolossido di zirconio, è stata minimizzata con l'impiego di un agente complessante, capace di limitare l'idrolisi precoce dell'alcolossido grazie ad effetti prevalentemente sterici ed induttivi.

2. L'applicazione dello stesso metodo di sol-gel dip-coating ha permesso di ottenere un **rivestimento a singolo strato di silice porosa** con ottime caratteristiche antiriflesso. Dalle diverse esperienze sperimentali si è osservato come le differenti metodiche impiegate per la preparazione dei sol coprenti ne influenzino le caratteristiche chimico-fisiche, in particolare sono stati studiati i seguenti parametri:

- tempo di invecchiamento del sol coprente;
- velocità di emersione del substrato;
- numero di deposizioni,  
condizioni di trattamento termico

I risultati ottenuti mostrano che:

- il tempo di invecchiamento del sol non influenza sensibilmente la densità, la viscosità e la tensione superficiale ma condiziona strettamente la formazione delle nanoparticelle di silice favorendo l'aggregazione e la crescita delle particelle di silice colloidale;
- il prolungato invecchiamento del sol favorisce la crescita delle particelle di silice in sospensione, comportando la deposizione di rivestimenti più spessi e con indice di rifrazione minore. La deposizione di particelle fini, presenti in sol invecchiati per un tempo breve, favorisce i fenomeni di aggregazione grazie all'elevata area superficiale delle particelle; l'aggregazione comporta l'ottenimento di una porosità inferiore e quindi produce rivestimenti ad alto indice di rifrazione;
- la velocità di riscaldamento e di raffreddamento nel corso del trattamento termico effettuato per il consolidamento del rivestimento al substrato influenza la

densificazione e l'aggregazione delle particelle di silice; velocità di riscaldamento/raffreddamento lente infatti possono favorire l'aggregazione delle particelle promuovendo il ritiro del rivestimento e la formazione di fratture superficiali; al contrario i trattamenti di shock termico sfavoriscono la densificazione producendo rivestimenti porosi ad indice di rifrazione inferiore;

- lo spessore dei rivestimenti ottenuti è direttamente proporzionale al numero delle deposizioni effettuate e cresce all'aumentare della velocità di emersione dei substrati dal bagno coprente.

La ricerca effettuata ha evidenziato come, per l'applicazione nell'impianto solare termodinamico ENEA, il rivestimento più efficace sia il campione S3-H<sub>100</sub>, ottenuto utilizzando un sol invecchiato per breve tempo, trattato termicamente fino a 250°C con rampe di riscaldamento e raffreddamento lente e depositato con una velocità di 100mm/min. **Il rivestimento di silice porosa ottenuto è in grado di incrementare l'efficienza di trasmittanza solare del substrato dal 91.5% fino a valori superiori al 96.8%, efficienza superiore agli attuali rivestimenti disponibili in commercio.** L'efficienza ideale è superiore all'efficienza ottenuta di soli 0.2 punti percentuali.

**L'elevata efficienza del rivestimento prodotto è principalmente dovuta al valore dell'indice di rifrazione, che è prossimo a quello ideale.**

Il processo di preparazione del rivestimento mediante sol-gel dip-coating sviluppato in questo lavoro, presenta numerosi vantaggi che lo rendono particolarmente interessante per la deposizione del rivestimento su scala reale, in particolare:

- l'impiego di un periodo di invecchiamento non eccessivo;
- temperatura massima per il trattamento termico contenuta;
- velocità di riscaldamento/raffreddamento compatibili con la presenza di giunzioni vetro/metallo poste all'estremità del tubo ricevitore nell'impianto industriale.

Data la validità applicativa dei risultati sperimentali ottenuti sarebbe auspicabile l'ulteriore ottimizzazione del processo mediante lo studio di: i) effetto della concentrazione di idonei additivi organici sulla bagnabilità del substrato da parte

del sol coprente ii) effetto di additivi opportuni sull'accrescimento e la condensazione delle particelle nel sol colloidale e sulle caratteristiche ottiche del rivestimento finito. La valutazione dell'effettiva validità del rivestimento sviluppato per l'applicazione nell'impianto solare termodinamico reale prevede, inoltre, ulteriori indagini per valutare la resistenza agli agenti atmosferici, alla sporcabilità e la resistenza all'abrasione dei rivestimenti di silice porosa.

## **BIBLIOGRAFIA**

1. British Petroleum (BP) *Statistical Review of World Energy Quantifying energy* 2006
2. Ente per le Nuove tecnologie, l'Energia e l'Ambiente (ENEA) *Rapporto Energia e Ambiente* 2005
3. International Energy Agency (IEA) *World Energy Outlook* 2004
4. Peter R. Odell *The Global Energy Market in the Long Term: The Continuing Dominance of Affordable Non-Renewable Resources* Energy Exploration & Exploitation, 2000, **18** (5), 599-613
5. United Nations Framework Convention on Climate Change (UNFCCC); <http://unfccc.int/2860.php>
6. European Environment Agency (EEA) Technical report *Annual European Community greenhouse gas inventory 1990–2003 and inventory report 2005* No 4/2005 ISSN 1725-5597
7. European Community (EC) *WETO - World Energy, Technology and Climate Policy Outlook 2030*, Luxembourg, 2003
8. Commissione delle Comunità Europee *Libro Verde* Bruxelles, 2000
9. U.S. Department Of Energy (DOE) *Fossil Energy Clean Coal & Natural Gas Power Systems*; [www.fossil.energy.gov/programs/powersystems/](http://www.fossil.energy.gov/programs/powersystems/)
10. Northwest Power Planning Council *New Resource Characterization for the Fifth Power Plan Natural Gas Combined-Cycle Gas Turbine Power Plants*, 2002
11. World Coal Institute (WCI); <http://www.worldcoal.org/>
12. Ministero delle Attività Produttive (MAP) *Il processo GTL e la gassificazione dei combustibili solidi* 2006; [www.opac496.it](http://www.opac496.it)
13. Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC), *Special Report on Carbon dioxide capture and Storage* Cambridge University 2005
14. U.S. Department of Energy Office of Fossil Energy *Carbon Sequestration Research and Development* 1999
15. U.S. Department of Energy Office of Fossil Energy *Carbon Sequestration Technology Roadmap and Program Plan* 2006
16. Energy research Centre of the Netherlands *The contribution of nuclear energy to a sustainable energy system* 2006
17. World Nuclear Association (WNA); [www.world-nuclear.org](http://www.world-nuclear.org)
18. ENEA *Le fonti rinnovabili 2005 - Lo sviluppo delle rinnovabili in Italia tra necessità e opportunità* 2005
19. Falchetta et al. *Il programma ENEA sull'energia solare a concentrazione ad alta temperatura* SOL/RS/2005/22 17/12/2006
20. Daniele Spadaro *L'irraggiamento solare e le variazioni del clima terrestre* Istituto

- Nazionale di Astrofisica Osservatorio Astrofisico di Catania
21. M. Antinucci, M. Coloni, G. Fini, C. Joder, R. Six, M. Jedliczka, "Perseus, Guida all'installazione di impianti fotovoltaici per la produzione di energia elettrica destinata all'utente finale, 2001
  22. U.S. Department of Energy Efficiency and Renewable Energy; [www1.eere.energy.gov/solar/photovoltaics.html](http://www1.eere.energy.gov/solar/photovoltaics.html)
  23. Ente Nazionale Idrocarburi (ENI); [www.eniscuola.net](http://www.eniscuola.net)
  24. Ocean Renewable Energy Coalition; [www.oceanrenewable.com](http://www.oceanrenewable.com)
  25. European Ocean Energy Association; [www.eu-oea.com](http://www.eu-oea.com)
  26. Ente Nazionale per l'Energia e Lettrica (ENEL); [www.enel.it/](http://www.enel.it/)
  27. [www.energoclub.it](http://www.energoclub.it)
  28. [http://tecnologie\\_energetiche.die.unipd.it/fr/biomasse/digestione.html](http://tecnologie_energetiche.die.unipd.it/fr/biomasse/digestione.html)
  29. International Geothermal Association (IGA); <http://iga.igg.cnr.it>
  30. World Wind Energy Association (WWEA); <http://www.wwindea.org>
  31. C. Rubbia et al. *Solar Thermal Energy Production: Guidelines and Future Programmes of ENEA* – ENEA/TM/PRES/2001\_07 2001
  32. ENEA SOLTERM *Calore ad alta temperatura dall'energia solare* 2004
  33. M. Antinucci, M. Coloni, G. Fini, C. Joder, R. Six, M. Jedliczka, *Guida all'installazione di impianti fotovoltaici per la produzione di energia elettrica destinata all'utente finale*, Perseus Gennaio 2001
  34. M. C. Bautista, A. Morales, *Silica antireflective films on glass produced by the sol-gel method*, *Solar Energy Materials & Solar Cells* **80** (2), 2003, 217-225
  35. H. A. Macleod, *Thin Film Optical Filters* 2nd edition, Macmillan, New York, 1986
  36. B. E. Yoldas, T. W. O'Keeffe *Antireflective coatings applied from metal-organic derived liquid precursor* *Applied Optics* **18** (8), 1979, 3133-3138
  37. B. E. Yoldas *Investigations of porous oxides as an antireflective coating for glass surface* *Applied Optics* **19** (9), 1980, 1425-1429
  38. J. T. Cox, G. Hass, A. Thelen *Triple-Layer Antireflection Coatings on Glass for the Visible and Near Infrared* *Journal of Optical Society of America* **52** (9), 1962, 965-969
  39. J. Mouchart *Thin film optical coatings. 4: Multilayer* *Applied Optics* **16** (12), 1997, 3237-3241
  40. K. Koc, F. Z. Tepehan, G.G. Tepehan *Antireflecting coating from Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and SiO<sub>2</sub> multilayer films* *Journal of Material Science* **40**, 2005, 1363-1366
  41. J.A. Lewis *Colloidal Processing of Ceramics* *Journal of the American Ceramic Society* **83** (10), 2000, 2341-2359
  42. Dinguo Chen, *Anti-reflection (AR) coatings made by sol-gel processes: A review*, *Solar Energy Materials & Solar Cells* **68**, 2001, 313-336
  43. C.J. Brinker, G.W. Scherer *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press, San Diego, 1990



44. A.C. Pierre *Introduction to Sol-Gel Processing* Kluwer Academic Publisher, Boston/Dordrecht/London, 1992
45. V.P. Balema *Chemical Deposition Techniques in Materials Design* Materials Letters **1** (3), 2007, 3-4
46. M. Anpo, S. Dohshi, M. Kitano, Y. Hu, M. Takeuchi, M. Matsuoka *The preparation and characterization of highly efficient titanium oxide-based photofunctional materials* Annual Reviews Materials Research **35**, 2005, 1-27
47. G.G. Valle, P. Hammer, S.H. Pulcinelli, C.V. Santilli *Transparent and conductive ZnO:Al thin films prepared by sol-gel dip-coating* Journal of the European Ceramic Society **24**, 2004, 1009-1013
48. G. Gu, Z. Zhang, H. Dang *Hydrophobic inorganic-organic thin films with a low coefficient of friction* Materials Research Bulletin **39**, 2004, 1037-1044
49. A. Patra, K. Auddy, D. Ganguli, J. Livage, P.K. Biswas *Sol-gel electrochromic WO<sub>3</sub> coatings on glass* Materials Letters **58**, 2004, 1059-1063
50. J.A. Calderon-Guillen, L.M. Aviles-Arellano, J.F. Perez-Robles, J. Gonzalez-Hernandez, E. Ramos-Ramirez *Dense silica-based coatings prepared from colloidal silica* Surface & Coatings Technology **190**, 2005, 110-114
51. Z. Jiwei, Z. Liangying, Yao Xi, S. Wensheng *Sol-gel preparation and optical non-linearity of CdS microcrystallite-doped SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> thin films* Journal of Materials Science Letters **18**, 1999, 1107-1109
52. W. Huang, J. Shi *Properties of CdS nanoparticles dispersed zirconia films* Scripta Materialia **44**, 2001, 117-123
53. N. Carmona, M.A. Villegas, J.M. Fernandez Navarro *Protective silica thin coatings for historical glasses* Thin Solid Films **458**, 2004, 121-128
54. C.C. Trapalis, M. Kokkoris, G. Perdikakis, G. Kordas *Study of Antibacterial Composite Cu/SiO<sub>2</sub> Thin Coatings* Journal of Sol-Gel Science and Technology **26**, 2003, 1213-1218
55. S. Shibata, K. Miyajima, Y. Kimura, T. Yano *Heat-Induced Precipitation and Light-Induced Dissolution of Metal (Ag & Au) Nanoparticles in Hybrid Film* Journal of Sol-Gel Science and Technology **31**, 2004, 123-130
56. Q.G. Meng, L.S. Fu, H.J. Zhang, J. Lin, Y.X. Zheng, H.R. Li, S.B. Wang, Y.N. Yu *Preparation and Characterization of Novel Luminescent Sol-Gel Films Containing a RE<sup>3+</sup> Carboxylic Acid Complex* Journal of Sol-Gel Science and Technology **24**, 2002, 131-137
57. G. Wu, J. Wang, J. Shen, T. Yang, Q. Zhang, B. Zhou, Z. Deng, B. Fan, D. Zhou, F. Zhang *A novel route to control refractive index of sol-gel derived nano-porous silica films used as broadband antireflective coatings* Materials Science and Engineering **B78**, 2000, 135-139
58. J. H. Jang, J. Koo, B. Bae *Fabrication and Ultraviolet Absorption of Sol-Gel-Derived Germanium Oxide Glass Thin Films* Journal of the American Ceramics Society **83**, 2000, 1356-1360
59. K. Koc, F.Z. Tepehan, G.G. Tepehan *Antireflecting coating from Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and SiO<sub>2</sub> multilayer films* Journal of Material Science **40**, 2005, 1363-1366
60. M.J. Alam, D.C. Cameron *Preparation and Characterization of TiO<sub>2</sub> Thin Films*

- by *Sol-Gel Method* Journal of Sol-Gel Science and Technology 25, 2002, 137-145
61. M. Langlet, M. Burgos, C. Coutier, C. Jimenez, C. Morant, M. Manso *Low Temperature Preparation of High Refractive Index and Mechanically Resistant Sol-gel TiO<sub>2</sub> Films for Multilayer Antireflective Coating Applications* Journal of Sol-Gel Science and Technology 22, 2001, 139-150
  62. S. Kim, S. Choi, C. Park, H. Jin *Transparent conductive ITO thin films through the sol-gel process using metal salts* Thin Solid Films 347, 1999, 155-160
  63. H.M. Shang, Y. Wang, S.J. Limmer, T.P. Chou, K. Takahashi, G.Z. Cao *Optically transparent superhydrophobic silica-based films* Thin Solid Film 472, 2005, 37-43
  64. M. Kawazu, M. Nara, T. Tsujino *Preparation of Au-TiO<sub>2</sub> Hybrid Nano Particles in Silicate Film Made by Sol-Gel Method* Journal of Sol-Gel Science and Technology 31, 2004, 109-112
  65. M. Guglielmi *Sol-Gel Coatings on Metals* Journal of Sol-Gel Science and Technology 8, 1997, 443-449
  66. B.C. Dave, X. Hu, Y. Devaraj, S.K. Dhali *Sol-Gel-Derived Corrosion-Protection Coatings* Journal of Sol-Gel Science and Technology 32, 2004, 143-147
  67. T. Hubert, J. Schwarz, B. Oertel *Sol-gel alumina coatings on stainless steel for wear protection* Journal of Sol-Gel Science and Technology 38, 2006, 179-184
  68. T. Ishizaka, Y. Kobayashi, Y. Kurokawa *Alumina coating on quartz glass and nickel substrates using aqueous sol derived from AlCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O* Journal of Materials Science 38, 2003, 1239 – 1242
  69. E. Bescher, J. D. Mackenzie *Sol-Gel Coatings for the Protection of Brass and Bronze* Journal of Sol-Gel Science and Technology 26, 2003, 1223-1226
  70. P. Stoffyn-Egli, D. E. Buckley *Corrosion of brass in a marine environment: mineral products and their relationship to variable oxidation and reduction conditions* Applied Geochemistry 13 (5), 1998, 643-650
  71. L.A. Garcia-Cerda, O. Mendoza-Gonzalez, J.F. Perez-Robles, J. Gonzalez-Hernandez *Structural characterization and properties of colloidal silica coatings on copper substrates* Materials Letters 56, 2002, 450-453
  72. S. Wilson, H.M. Hawthorne, Q. Yang, T. Troczynski *Sliding and abrasive wear of composite sol/gel alumina coated Al alloys* Surface and Coatings Technology 133-134, 2000, 389-396
  73. D. Truyen, M. Courty, P. Alphonse, F. Ansart *Catalytic coatings on stainless steel prepared by sol-gel route* Thin Solid Films 495, 2006, 257-261
  74. H.M. Hawthorne, A. Neville, T. Troczynski, X. Hu, M. Thammachart, Y. Xie, J. Fu, Q. Yang *Characterization of chemically bonded composite sol-gel based alumina coatings on steel substrates* Surface and Coatings Technology 176, 2004, 243-252
  75. M. Simoes, O. B.G. Assis, L.A. Avaca *Some properties of protective sol-gel glass coatings on sintered stainless steels* Journal of Non-Crystalline Solids 273, 2000, 159-163
  76. C. Li, K. Jordens, G. L. Wilkes *Abrasion-resistant coatings for plastic and soft metallic substrates by sol-gel reactions of a triethoxysilylated diethylenetriamine and tetramethoxysilane* Wear 242, 2000, 152-159

77. D.C.L. Vasconcelos, J.A.N. Carvalho, M. Mantel, W.L. Vasconcelos *Corrosion resistance of stainless steel coated with sol-gel silica* Journal of Non-Crystalline Solids 273, 2000, 135-139
78. C. Chang, K. Wei, Y. Chang, W. Chen *Synthesis and Optical Properties of Poly(BPDA-ODA)/Silica Hybrid Thin Films* Journal of Polymer Research 10, 2006, 1-6
79. F. Czerwinski, J.A. Szpunar *The Nanocrystalline Ceria Sol-Gel Coatings for High Temperature Applications* Journal of Sol-Gel Science and Technology 9, 1997, 103-114
80. S. Wilson, H.M. Hawthorne, Q. Yang, T. Troczynski *Scale effects in abrasive wear of composite sol-gel alumina coated light alloys* Wear 251, 2001, 1042-1050
81. F. Riffard, H. Buscail, E. Caudron, R. Cuffe, C. Issartel, S. Perrier *Effect of yttrium addition by sol-gel coating and ion implantation on the high temperature oxidation behaviour of the 304 steel* Applied Surface Science 199, 2002, 107-122
82. M. Pilz, H. Romich *Sol-Gel Derived Coatings for Outdoor Bronze Conservation* Journal of Sol-Gel Science and Technology 8, 1997, 1071-1075
83. M. C. Gust, L. A. Momoda, N. D. Evans, M. L. Mecartney *Crystallization of Sol-Gel-Derived Barium Strontium Titanate Thin Films* Journal of the America Ceramic Society 84, 2001, 1087-1092
84. D. J. Kang, T. Lee, B. Bae *Fabrication and Characteristics of Sol-Gel Derived Fluorinated Hybrid Material Films* Journal of Sol-Gel Science and Technology 31, 2004, 113-116
85. G. P. Thim, M. A.S. Oliveira, E. D.A. Oliveira, F. C.L. Melo *Sol-gel silica film preparation from aqueous solutions for corrosion protection* Journal of Non-Crystalline Solids 273, 2000, 124-128
86. W. Que, Y. Zhou, Y. L. Lam, Y. C. Chan, Z. Sun, S. D. Cheng, H. P. Li, C. H. Kam *Structure and characteristics of sol-gel derived silica-titania hard optical coatings via organically modified silane precursor* Journal of Material Science Letters 19, 2000, 1247-1249
87. S. Frings, H.A. Meinema, C.F. van Nostrum, R. van der Linde *Organic-inorganic hybrid coatings for coil coating application based on polyesters and tetraethoxysilane* Progress in Organic Coatings 33, 1998, 126-130
88. H. Kumazawa, K. Masuda *Fabrication of barium titanate thin films with high dielectric constant by a sol-gel technique* Thin Solid Film 353, 1999, 144-148
89. C. Cao, M. Lou, H. Zhu *PLZT films prepared by sol-gel process* Journal of Non-Crystalline Solids 254, 1999, 146-150
90. A.S. Hamdy *A clean low cost anti-corrosion molybdate based nano-particles coating for aluminum alloys* Progress in Organic Coatings 56, 2006, 146-150
91. A. Pepe, M. Aparicio, A. Duran, S. Cerè *Cerium hybrid silica coatings on stainless steel AISI 304 substrate* Journal of Sol-Gel Science and Technology 39, 2006, 131-138
92. G.X. Shen, Y.C. Chen, C.J. Lin *Corrosion protection of 316 L stainless steel by a TiO<sub>2</sub> nanoparticle coating prepared by sol-gel method* Thin Solid Films 489, 2005, 30-136

93. S. Ono, H. Tsuge, Y. Nishi *Improvement of Corrosion Resistance of Metals by an Environmentally Friendly Silica Coating Method* Journal of Sol-Gel Science and Technology 29, 2004, 147-153
94. H. Kim, H. Kim, H. Kim, J. C. Knowles *Improvement of Hydroxyapatite Sol-Gel Coating on Titanium with Ammonium Hydroxide Addition* Journal of the American Ceramic Society 88, 2005, 154-159
95. R. Haugsrud *On the influence of sol-gel derived CeO<sub>2</sub> coatings on high-temperature oxidation of Co, Ni and Cu* Corrosion Science 44, 2002, 1569-1582
96. T. Nakagawa, M. Soga *A new method for fabricating water repellent silica films having high heat-resistance using the sol-gel method* Journal of Non-Crystalline Solids 260, 1999, 167-174
97. Y. Li, J. Hagen, W. Scharath, P. Otschik, D. Haarer *Titanium dioxide films for photovoltaic cells derived from a sol-gel process* Solar Energy Materials and Solar Cells 56, 1999, 167-174
98. A.N. Khramov, V.N. Balbyshev, L.S. Kasten, R.A. Mantz *Sol-gel coatings with phosphonate functionalities for surface modification of magnesium alloys* Thin Solid Films 514, 2006, 174-181
99. T. L. Metroke, A. Apblett *Effect of solvent dilution on corrosion protective properties of Ormosil coatings on 2024-T3 aluminum alloy* Progress in Organic Coatings 51, 2004, 36-46
100. W. Boysen, A. Frattini, N. Pellegri, O. de Sanctis *Protective coatings on copper prepared by sol-gel for industrial applications* Surface and Coatings Technology 122, 1999, 14-17
101. T. Shindou, S. Katayama, S. Yamada, K. Kamiya *Effect of Composition on Surface Properties of Polydimethylsiloxane-based Inorganic/Organic Hybrid Films* Journal of Sol-Gel Science and Technology 30, 2004, 229-237
102. S. Frings, H.A. Meinema, C.F. van Nostrum, R. van der Linde, *Organic-inorganic hybrid coatings for coil coating application based on polyesters and tetraethoxysilane* Progress in Organic Coatings 33, 1998, 126-130
103. T. Shindou, s. Katayama, N. Yamada, K. Kamiya *Surface Properties of Polydimethylsiloxane-Based Inorganic/Organic Hybrid Films Deposited on Polyimide Sheets by the Sol-Gel Method* Journal of Sol-Gel Science and Technology 27, 2003, 15-21
104. L.L. Diaz-Flores F. Espinoza-Beltran, J.M. Yanez-Limon, A. Mendoza-Galvan, R. Ramirez- Bon, J. Gonzalez-Hernandez *Qualitative evaluation of sol-gel SiO<sub>2</sub> as a protective layer for soft surfaces* Surface and Coatings Technology 148, 2001, 1-7
105. B. Mahltig, T. Textor *Combination of silica sol and dyes on textiles* Journal of Sol-Gel Science and Technology 39, 2006, 111-118
106. H. Schmidt, M. Naumann, T.S. Muller, M. Akarsu *Application of spray techniques for new photocatalytic gradient coatings on plastics* Thin Solid Film 502, 2006, 132-137
107. U. Schulz *Review of modern techniques to generate antireflective properties on thermoplastic polymers* Applied Optics 45, 2006, 1608-1618
108. M. S. Lee, N.J. Jo *Coating of Methyltriethoxysilane—Modified Colloidal Silica on*

- Polymer Substrates for Abrasion Resistance* Journal of Sol-Gel Science and Technology 24, 2002, 175-180
109. T. Kodaira, K. Nishio, I. Yamaguchi, S. Suzuki, K. Tsukada, T. Tsuchiya *Synthesis and Properties of Highly Conductive Thin Films as Buffer Layer from Sol-Gel Process* Journal of Sol-Gel Science and Technology 25, 2003, 1049-1053
  110. K. Galatsis, Y. Li, W. Wlodarski, C. Cantalini, M. Passacantando, S. Santucci *MoO<sub>3</sub>, WO<sub>3</sub> Single and Binary Oxide Prepared by Sol-Gel Method for Gas Sensing Applications* Journal of Sol-Gel Science and Technology 26, 2003, 1097-1101
  111. O.A. Shilova, S.V. Hashkovsky, E.V. Tarasyuk, V.V. Shilov, V.V. Shevchenko, YU.P. Gomza, N.S. Klimenko *Organic-Inorganic Insulating Coatings Based on Sol-Gel Technology* Journal of Sol-Gel Science and Technology 26, 2003, 1131-1135
  112. S. Zhang, W.E. Lee *Improving the water-wettability and oxidation resistance of graphite using Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> sol-gel coatings* Journal of the European Ceramic Society 23, 2003, 1215-1221
  113. I. Tsarenko, S. Park, H. Du, W.Y. Lee *Sol-Gel Alumina Coating for Improved Cyclic Oxidation Resistance of Silicon Nitride* Journal of the American Ceramic Society 86, 2003, 1622-1624
  114. S.Ueno, D. D. Jayaseelan, T. Ohji *Development of Oxide-Based EBC for Silicon Nitride* International Journal of Applied Ceramic Technology 1, 2004, 362-373
  115. M.S. Bhuiyan, M. Paranthaman, K. Salama *Solution-derived textured oxide thin films - a review* Superconductor Science and Technology 19, 2006, R1-R21
  116. C.J. Brinker, A.J.Hurd *Fundamentals of sol-gel dip-coating* Journal de Physique III 4, 1994, 1231-1242
  117. I. Strawbridge, P.F. James *Thin Silica films prepared by dip-coating* Journal of Non Crystalline Solids 82, 1986, 366-372
  118. D.E. Bornside, C.W. Macosko, L.E. Scriven *On the modeling of spin coating* Journal of Imagine Technology 13, 1987, 122-129
  119. A.J. Hurd, C.J. Brinker *Optical Sol-Gel Coatings Ellipsometry of Film formation* Journal de Physique III 49, 1988, 1017-1025
  120. C.J. Brinker, A.J. Hurd, P.R. Schunk, C.S. Ashley *Review of Sol-Gel Thin Film Formation* Journal of Non-Crystalline Solids 147&148, 1992, 424-436
  121. G.W. Scherer *Recent progress in drying of gels* Journal of Non-Crystalline Solids 147&148, 1992, 363-374
  122. S.G. Croll *The origin of residual internal stress in solvent-cast thermoplastic coatings* Journal of Applied Polymer Science 23, 1979, 847-858
  123. A.J. Evans, M.D. Dory, M.S. Hu, *The Cracking and Decohesion of Thin Films*, Journal of Material Research 3, 1988, 1043-1054.
  124. C.J. Brinker, A.J. Hurd, G.C. Frye, K.J. Ward, C.S. Ashley *Sol-Gel Thin Film Formation* Journal of Non-Crystalline Solids 121, 1990, 294-302
  125. C.J. Brinker, G.W. Scherer *Sol-Gel-Glass:I. Gelation and Gel Structure* Journal of Non-Crystalline Solids 70, 1985, 301-322
  126. T. C. Macavoy, S. A. Halaby *Substrates for Thin-Film Circuitry* IEEE

- Transactions on Component Parts 1964 15-22
127. W. R. Birch, *Coatings: an Introduction to the Cleaning Procedures* The Sol-Gel Gateway; [www.solgel.com](http://www.solgel.com)
  128. Arfsten et al. *Methods for making antireflection coatings for heat-treatable inorganic substrates* United States Patent 2003 No. 6,656,522
  129. K. Wongcharee, M. Brungs, R. Chaplin, Y.J. Hong, R. Pillar, E. Sizgek *Sol-gel Processing by Aging and Pore Creator Addition for Porous Silica Antireflective Coatings* Journal of Sol-Gel Science and Technology 25, 2002, 215-221
  130. A. Gombert, W. Glaubitt, K. Rose, J. Dreibholz, B. Blasi, A. Heinzl, D. Sporn, W. Doll, V. Wittwer *Antireflective transparent cover for solar device* Solar Energy 68, 2000, 357-360
  131. T. I. Suratwala, L. Carman, I. Thomas *NIF Anti-Reflective Coating Solutions: Preparation, Procedures and Specifications* Lawrence National Laboratory Livermore, UCRL-ID-154626, 2003
  132. Y. Xu, W.H. Fao, Z.H. Li, D. Wu, Y.H. Sun *Antireflective silica thin films with super water repellence via a sol gel process* Applied Optics 42, 2003, 108-112
  133. M. Montecchi, E. Masetti, G. Emiliani *Thickness and model optimization in characterization of optical interference films by using discontinuities of  $n(\lambda)$  solutions* Pure Applied Optics, 1995, 15-26
  134. M. Montecchi *Characterization of inhomogeneous optical interference films using a complex parabolic profile model* Pure Applied Optics, 1995, 831-839
  135. Optilayer for Windows di A. Tikhonravov e M. trubetskov, [www.optilayer.com](http://www.optilayer.com)
  136. M. Montecchi *Caratterizzazione ottica dei materiali a film sottile ottenuti per immersione presso il C. R. ENEA di Faenza* Rapporto interno ENEA 2004 SOL/RS/2004/26
  137. W.S. Rasband ImageJ, Image Processing and Analysis in Java; U. S. National Institutes of Health, Bethesda, USA, <http://rsb.info.nih.gov/>
  138. M. Montecchi, *Caratterizzazione ottica di quattro serie di campioni di Silice porosa prodotti a Faenza e del trattamento antiriflesso del tubo ricevitore Schott*, Rapporto interno ENEA 2006 SOL/RS/2006

## *Ringraziamenti*

*Ringrazio Sergio Sangiorgi, Stefania Albonetti e Angelo Vaccari, che hanno permesso fin dall'inizio la realizzazione di questo lavoro: chi, accogliendomi nel mondo ENEA faentino, ha messo a mia disposizione i mezzi materiali per la realizzazione del lavoro e chi mi ha di più spinto e motivato in questa avventura del dottorato che ha contribuito alla mia formazione scientifica. Persone che mi hanno con tanta pazienza seguito, cercando di trasmettere la loro preziosa esperienza lavorativa e umana.*

*Ringrazio Antonio De Luca e i colleghi del progetto "Solare termodinamico" per avermi offerto la possibilità di occuparmi di un tema a me molto caro, la ricerca finalizzata al nobile scopo dell'utilizzo dell'energia solare.*

*Grazie a Luciano Pilloni, Emanuele Serra, Marco Montecchi, Magda Blosi, Luigi Pilotti, Daniele Trestini, Leo Beaulardi, Adelmo Sartorelli e Martino Labanti per aver collaborato alla realizzazione di questo lavoro e per tutte le cose nuove che mi hanno insegnato (che sono davvero tante).*

*Ringrazio in modo particolare Giovanni, che fin dal primo giorno mi ha sostenuto e accompagnato nella quotidianità lavorativa, che per l'ultima arrivata non sempre è facile da comprendere e affrontare; sempre desideroso di condividere la sua grande esperienza con tutti, con grande umiltà. Grazie per avere trasmesso ogni giorno la passione e l'entusiasmo di vivere questo lavoro, dedicartene una modesta parte è venuto spontaneo.*

*A seguire ringrazio tutti i colleghi ENEA e soprattutto chi mi ha aiutato fino all'ultimo: Claudio per la sua immancabile disponibilità, Francesca per rendere un pò più allegre le giornate lavorative e per i consigli, Federica che, anche se è l'ultima arrivata, con la sua simpatia mi ha già conquistata e Valentina, per la sua grande disponibilità e dolcezza.*

*Ringrazio i miei genitori, Giuseppe e Alfreda, mio fratello Fabio e Elisabetta che mi hanno sempre sostenuto anche in questi ultimi anni dove i momenti insieme non sono stati frequenti come avrei voluto.*

*Ringrazio infine Antonio, che ha scelto di condividere con me ogni giorno il dono della vita stessa, mettendo in conto di avere tanta amorevole pazienza.*