



Ricerca di Sistema elettrico

Scelta e messa a punto della tecnica di
trattamento e/o di fabbricazione di
rivestimenti a film sottili per l'ottenimento
di specchi autopulenti e/o a basso
consumo di acqua di lavaggio

A. Castaldo, E. Gambale, G. Vitiello

RdS/PTR(2021)/094

Sviluppo di componentistica avanzata per impianti CSP: specchio con superficie autopulente e/o a basso consumo di acqua di lavaggio (LA1.24)

Anna Castaldo, Emilia Gambale, Giuseppe Vitiello (TERIN-STSN-SCIS)

Dicembre 2021

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero della Transizione Ecologica - ENEA

Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021 - III annualità 2021

Obiettivo: *Sistema Elettrico*

Progetto: Solare Termodinamico

Linea di attività: *LA1.24 Sviluppo di componentistica avanzata per impianti CSP: scelta e messa a punto della tecnica di trattamento e/o di fabbricazione di rivestimenti a film sottile per specchi autopulenti e/o a basso consumo di acqua di lavaggio.*

Responsabile del Progetto: Alberto Giaconia, ENEA

Indice

SOMMARIO.....	3
1 INTRODUZIONE.....	4
2 DESCRIZIONE DELLE SOLUZIONI TECNOLOGICHE E RISULTATI	6
2.1 RIVESTIMENTI AUTOPULENTI	6
a) 2.1.1 RIVESTIMENTI inorganici e auxetici a base di politipoidi di Nitruro di Alluminio.....	8
b) 2.1.2 RIVESTIMENTI nanocompositi ibridi.....	20
3 CONCLUSIONI.....	33
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	34

Sommario

Modificare la bagnabilità degli specchi solari, consentendone il lavaggio con minori quantitativi di acqua, permette una considerevole riduzione dei costi delle operazioni di ordinaria manutenzione degli impianti solari a concentrazione e impatta vantaggiosamente sul costo dell'energia elettrica prodotta.

La presente attività concerne l'individuazione di materiali e metodi per la realizzazione di specchi autopulenti, a valle della disamina critica svolta nella precedente annualità.

Oltre agli specifici requisiti del materiale (bagnabilità e compatibilità con le proprietà ottiche di un riflettore) è importante che esso sia ottenibile con processi di fabbricazione economici e trasferibili per la produzione industriale. A scopo dimostrativo l'attività contempla, inoltre, la fabbricazione di un prototipo di specchio autopulente.

Nello specifico sono stati individuati ben due materiali/processi idonei all'ottenimento di superfici riflettenti autopulenti e/o a basso consumo d'acqua di lavaggio: uno per riflettori di tipo BSM (substrati di vetro metallizzato), l'altro per riflettori FSM (substrati pellicolari polimerici e/o metallici). Di entrambi è stato fabbricato un prototipo di dimensioni rispettivamente 10 cm x 30 cm e 50cm x 50cm.

Per gli specchi di vetro la soluzione autopulente individuata concerne la sostituzione dell'ultimo layer di allumina, presente come strato a bagnabilità intermedia (anfifobico) esposto alle intemperie, con un meta-materiale a base di nitruri di alluminio opportunamente drogati, al fine di manifestare proprietà auxetiche e quindi risultare idrofobico (WCA di circa 100°). Questo metamateriale è ottenibile attraverso una tecnica scalabile, quale lo sputtering reattivo ed economica in quanto basata sull'utilizzo di un unico target di alluminio.

Per gli specchi pellicolari di architettura FSM, partendo dalla considerazione che lo strato esposto è un polimero acrilico trasparente e leggermente idrofobico, l'obiettivo è stato incrementare questo tipo di performance attraverso una nano-strutturazione che possa aumentarne l'idrofobicità e al contempo ridurre l'isteresi dell'angolo di contatto, cosicché l'acqua possa essere allontanata in maniera più efficace.

1 Introduzione

Lo sporcamento degli specchi di un campo solare impatta sul costo dell'energia elettrica prodotta, diminuendo la riflettanza ossia l'ammontare di radiazione che può essere riflessa e concentrata e quindi l'output di potenza dei collettori solari dal 5 al 25% [1].

Tra le soluzioni in campo per garantire l'efficace funzionamento della funzione riflettente degli specchi solari vanno considerati sia cicli di lavaggio che manutenzioni al plasma, cui ricorrere con cadenza bi-settimanale e costi molto elevati [2]. In particolare, la riduzione del consumo dell'acqua di lavaggio è un obiettivo importante della ricerca di settore [3]. Nel corso del triennio un attento studio ha evidenziato come non esistano in commercio specchi "autopulenti" che consentano di risparmiare acqua, ma soltanto prodotti prototipali inadeguati a garantire gli standard di resistenza all'erosione ed alla corrosione degli specchi [4]. Da qui l'enorme interesse verso soluzioni che potessero colmare questa lacuna.

Nel corso delle precedenti annualità è stato evidenziato come mutuare dalla letteratura scientifica metodi di sviluppo di rivestimenti idrofilici, o idrofobici, o fotocatalitici, adattandoli ad elementi ottici come gli specchi solari per renderli autopulenti. Chiaramente, preservare l'elevata riflettanza nel range solare impone tutta una serie di requisiti aggiuntivi oltre alla modulazione della bagnabilità della superficie speculare, perché occorre evitare fenomeni di assorbimento e/o scattering della luce incidente e questo preclude la possibilità di micro-strutturare i rivestimenti alla stregua dei commerciali idrofobici ad effetto loto del settore tessile. Parimenti, la fotocatalisi (propria dei rivestimenti a base di biossido di titanio), ossia la capacità di degradare lo sporco organico attraverso l'utilizzo della radiazione ultravioletta, può risultare dannosa quando a loro volta i substrati sono costituiti da materiale organico (specchi polimerici o anche metallici il cui ultimo strato è un polimero per ottica).

E' opportuno ricordare che lo strato esposto all'aria, che rappresenta il substrato da rivestire e rendere autopulente, non è definito in maniera univoca ma dipende dalla tipologia e dalla configurazione dello specchio solare. Nella maggior parte dei casi commerciali a configurazione Back Surface Mirror (BSM), tale strato esposto è un vetro sottile a basso contenuto di ferro, già rivestito di film antiriflesso, che possiede la massima trasmittanza nel *range* solare, al fine di lasciare il controllo ottico agli strati sottostanti [5]. Nella restante parte dei casi, i Front Surface Mirror (FSM), l'ultimo layer (che risulta il substrato) è un ossido, di solito allumina oppure un polimero trasparente, generalmente un polimetacrilato [6]. Tipicamente, negli impianti CSP già installati, gli specchi sono di vetro, mentre negli impianti di piccola taglia e di nuova generazione esistono pellicole polimeriche riflettenti e specchi FSM, il cui ultimo strato è un polimero.

Nel corso della seconda annualità di questo progetto di ricerca (linea di attività LA1.23) sono state analizzate differenti rivestimenti: alcune potevano essere adatte ad entrambe le tipologie di specchi altre erano esclusive per uno specifico substrato. Di ciascuna soluzione individuata e realizzata sono state verificati i requisiti ottici, la compatibilità chimico-fisica con i diversi substrati, la stabilità nel tempo, la scalabilità della tecnica di fabbricazione e l'impatto della realizzazione del rivestimento nell'intero ciclo produttivo.

Riguardo i BSM, il substrato di partenza è un ossido ed è pertanto possibile progettare un rivestimento che agevoli la bagnabilità e favorisca anche l'autopulenza mediante processi di foto-attivazione che trasformano le vacanze di ossigeno in legami ossidrilici [7]. Siffatti materiali sono anche in grado di degradare le molecole organiche di sporco attraverso la fotocatalisi [8]. Per gli specchi FSM, invece, il substrato è costituito da un polimero: i rivestimenti fotocatalitici non sono degli ottimi candidati perché le reazioni fotochimiche potrebbero degradare il substrato stesso. Per gli specchi polimerici, scelta migliore è stata ritenuta quella di procedere ad una micro/nano-strutturazione, che renda il polimero più idrofobico, al contempo conferendo proprietà di maggiore stabilità/durezza/resistenza all'erosione.

Oltre al substrato, altro aspetto cruciale da tenere in considerazione è l'individuazione del sito di installazione degli specchi, perché il tipo di sporcamento da prevenire e/o ridurre è legato al livello di umidità relativa, alle temperature e più in generale all'insieme delle condizioni climatiche cui lo specchio è esposto [9]. Per esempio, i materiali idrofilici potrebbero non essere la migliore scelta in luoghi con elevata umidità;

viceversa materiali nanostrutturati potrebbero essere non indicati in luoghi dove vi è forte tendenza erosiva legata a sabbia e vento.

Altra considerazione da fare riguarda la tipologia di operazioni di manutenzione del campo solare [10]. Esistono sistemi riflettenti che vengono puliti attraverso spazzole meccaniche, altri nei quali si adoperano soltanto acqua pressurizzata, condizioni che richiedono adesioni elevate dei rivestimenti e che inducono delaminazione con concomitante peggioramento permanente delle condizioni dello specchio.

In conclusione, non esiste una soluzione universale, quanto piuttosto soluzioni efficaci in base alle condizioni al contorno. Proprio per questa ragione è stata sviluppata la piattaforma dei nanocompositi ibridi, che rende possibile lo sviluppo di più materiali e di soluzioni customizzate. In altri termini, avvalendosi della nanotecnologia sono stati ingegnerizzati sulla scala nanometrica dei metamateriali, ossia dei mezzi artificiali costituiti da blocchi nanometrici (sia laminari che particellari) inseriti in matrici polimeriche e/o inorganiche, perseguendo il fine di modulare la bagnabilità e preservare l'elevata trasmittanza, in modo da non interferire sulla riflettività degli specchi. Sono stati formulati anche dei nanocompositi conduttivi per verificare la possibilità di rendere antistatici i rivestimenti e addirittura pensare per un eventuale prosieguo dell'attività, a rendere "interrogabili" gli specchi circa il livello di sporco e poter "smartizzare" il campo solare. La linea di attività qui descritta rappresenta, auspicabilmente, l'esordio nell'avvicinarsi alla produzione di componenti ottici sempre più evoluti.

Partendo dalla scala di laboratorio e da substrati di vetro di qualità ottica sono stati formulati un certo numero di prodotti sia di tipo organico che inorganico e di tutti è stata caratterizzata la compatibilità ottica con gli specchi. Successivamente si è passati alla valutazione della scalabilità dei processi produttivi e della compatibilità con i processi esistenti di fabbricazione di specchi solari.

Dall'analisi critica dei risultati sperimentali e della letteratura di settore, aggiornatasi nel frattempo, è stato possibile scegliere due soluzioni ritenute valide, che saranno illustrate nei capitoli successivi: la fabbricazione di nitruri di alluminio auxetici, per sostituire l'ultimo strato degli specchi solari BSM esistenti attraverso la deposizione per sputtering e la formulazione di nano-compositi ibridi organico-inorganici attraverso tecniche da soluzione (sol-gel, processing di polimeri) e successivo spray su riflettori pellicolari di tipo FSM.

2 Descrizione delle soluzioni tecnologiche e risultati

2.1 RIVESTIMENTI autopulenti

I rivestimenti autopulenti hanno ricevuto notevole attenzione nell'ultimo decennio sia nell'ambito della ricerca che delle applicazioni commerciali, per una serie di vantaggi connessi al loro utilizzo: la riduzione dei costi di mantenimento, la prevenzione della formazione di neve e ghiaccio, la protezione rispetto all'inquinamento ambientale. I settori applicativi di siffatti rivestimenti sono molteplici: il tessile (abiti e tessuti in generale), l'automobilistico (vetri, specchi, fari, carrozzeria, interni), l'edilizio (vetri, facciate, porte, tetti, pergolati), l'agricoltura (vetri e coperture delle serre), l'arredamento (bagni, arredo cucina, mensole), l'ottica (fotocamere, specchi, telescopi, sensori ottici), il marittimo (protezione anticorrosione) e l'aerospaziale (superfici ghiaccio-fobiche). Questo articolato interesse si è tradotto in una mole di pubblicazioni e brevetti nei più disparati settori.

L'effetto autopulente è relazionato alla bagnabilità della superficie di un solido da un liquido, che generalmente è acqua. Nel XIX secolo Thomas Young modellò il comportamento di una goccia d'acqua su una superficie piana e liscia, comprendendo che dal bilancio delle energie libere superficiali solido-liquido, solido-gas e liquido-gas dipendeva la bagnabilità della superficie da parte dell'acqua. In particolare, se la superficie bagnata è energeticamente più favorevole di quella asciutta, allora l'angolo di contatto statico (θ_{CA}) è inferiore a 90° e la superficie è considerata idrofilica. Se la superficie asciutta è energeticamente favorita allora l'angolo di contatto statico è maggiore di 90° ed essa è considerata idrofobica. La proprietà da considerare, ai fini dell'effetto autopulente, è l'isteresi dell'angolo di contatto, definita anche θ_{CAH} ; essa è una caratteristica dinamica che indica di quanto occorre inclinare la superficie affinché l'acqua scivoli via. Più questo valore è prossimo allo zero e meno l'acqua aderisce alla superficie e, quindi, se ne allontana rotolando oppure scivolando.

La scelta di un rivestimento autopulente di tipo idrofobico o idrofilico va effettuata in base alle condizioni climatiche e all'orografia della regione in cui andrà installato il campo solare. L'obiettivo di questo lavoro di ricerca è quello di proporre un rivestimento che contribuisca a ridurre i costi di pulizia di un impianto CSP. E' cruciale, pertanto, vincolare la scelta alla tipologia di sporco. Nel report LA1.22 è riportata un'attenta disamina dei processi di sporco in relazione alle condizioni climatiche e all'orografia del territorio.

Inoltre, alcuni rivestimenti possono contribuire alla funzione di autopulenza attraverso la fotocatalisi, ossia la proprietà di catalizzare, per effetto della radiazione elettromagnetica UV, la degradazione delle molecole di sporco. La chimica di questi processi è ben nota ed è stata diffusamente descritta ed analizzata nel report della precedente annualità (LA1.23).

L'efficacia delle prestazioni autopulenti artificiali è il core business della ricerca in questo ambito, dove per efficacia s'intende preservare la funzione primaria dell'oggetto rivestito e al contempo garantire nel tempo di utilizzo del prodotto la prestazione richiesta.

È cruciale che l'upgrade di funzione autopulente di un oggetto non infici le funzioni progettuali. Per gli specchi solari, eventuali sistemi autopulenti, devono rispondere a due importanti requisiti: elevata trasparenza nel range 300-2500nm; rugosità superficiale su scala delle decine di nanometri (<100nm) per evitare lo scattering di Rayleigh e di Mie che inficerebbero la riflettanza speculare. In aggiunta, siccome gli specchi sono esposti alle intemperie e vanno soggetti a erosione, corrosione da agenti atmosferici e/o usura derivante dalla stessa necessaria manutenzione, sarebbe auspicabile, come ulteriore requisito all'autopulenza, anche la funzione di barriera protettiva.

Nel corso dell'attività di ricerca descritta in questo report, gli specchi solari, attualmente installati nei campi di produzione, sono stati trattati come i substrati sui quali lavorare per applicarvi dei rivestimenti che

conferiscano loro le proprietà autopulenti. Essi sono materiali dielettrici contenenti ossigeno e sono riconducibili a tre tipologie: VETRI low iron, oppure ALLUMINA, oppure ACRILATI/METACRILATI.

Nel corso delle prime due annualità di questo lavoro di ricerca, sono stati individuati e caratterizzati i substrati, le tipologie di rivestimento (idrofilico o idrofobico) e, per quanto concerne la tecnica sperimentale per realizzare il prodotto "specchio autopulente", è stata valutata l'opportunità di sostituire e/o integrare uno step già esistente al fine di minimizzare l'impatto economico dell'upgrade sui costi di produzione del componente ottico.

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

La letteratura scientifica del settore e la nostra decennale esperienza sui sistemi di deposizione fisica di film sottili ci hanno consentito, attraverso lo sputtering reattivo con un unico target metallico, di ottenere ossidi e nitruri di diversa stechiometria e, quindi, diversa bagnabilità. Tali differenze sono determinate dal grado di covalenza del legame del metallo M con il gas di processo. Si tenga presente che il legame M-N è più covalente del legame M-O e che maggiore è il carattere covalente del legame, maggiore è l'idrofobicità.

Nel corso della seconda annualità sono stati selezionati quei metalli "sputterabili" capaci di formare nitruri covalenti e ossidi trasparenti.

Tenuto in considerazione che l'allumina è spesso l'ultimo layer di specchi BSM, l'attenzione è stata rivolta al sistema nitruro di alluminio/ossido non stechiometrico di alluminio AlN-AIOx . L'attività sperimentale condotta ha consentito di definire condizione di processo consentono la sostituzione dell'ossido col nitruro preservando la trasmittanza visibile (laddove il metamateriale sia opportunamente sottile) e al contempo riducendo la bagnabilità. La procedura sperimentale ha previsto la progettazione ottica di compositi inorganici auxetici e la loro fabbricazione attraverso un processo sequenziale pensato per essere trasferito su larga scala.

Con analogo ragionamento applicato agli specchi FSM, il cui ultimo strato è un acrilato/metacrilato la scelta è ricaduta sui nanocompositi polimerici ibridi a matrice metacrilica contenenti gabbie silsesquiossaniche di dimensioni nanometriche, che ne modulano sia la bagnabilità che la stabilità termica e fotochimica, rispettando i vincoli della trasparenza ottica.

In definitiva, i rivestimenti individuati, descritti nei paragrafi successivi, sono AUTOPULENTI, TRASPARENTI, ECONOMICI, producibili su LARGA SCALA (attraverso sputtering, oppure SOL-GEL, oppure processing di polimeri) e soprattutto sono versatili in quanto applicabili sui vari substrati e quindi idonei sia a FSM che BSM. Di essi sono stati fabbricati PROTOTIPI di grandi dimensioni.

2.1.1 RIVESTIMENTI inorganici e auxetici a base di politipoidi di Nitruro di Alluminio

Il nitruro di alluminio, AlN, è un solido covalente che cristallizza nella struttura esagonale della wurtzite con 4 atomi nella cella unitaria [11] [12]. Esso ha un ampio bandgap (6.2 eV) ed è un materiale isolante, con buona durezza e basso coefficiente di espansione termica, che trova potenziale applicazione in optoelettronica, nei diodi emettitori di luce, nei substrati elettronici che ne sfruttano l'elevata conducibilità termica e nel solare termodinamico, come matrice ceramica nei cermet, o come antiriflesso nei coating di tipo doppio nitruro.

Il nostro gruppo di ricerca ha una notevole esperienza nella fabbricazione di film sottili di nitruro di alluminio con diverse proprietà chimico-fisiche. Alla luce dei risultati di Kilic [13], pubblicati di recente (2021), sull'esistenza di fasi auxetiche con struttura mista tetragonale ed esagonale e proprietà fotocatalitiche, abbiamo ritenuto di estremo interesse cercare le migliori condizioni di deposizione che ci consentissero di ottenere film di nitruro di alluminio e/o metamateriali che avessero una struttura simile a quella simulata e prevista teoricamente da Kilic. Le caratterizzazioni strutturali effettuate sui campioni prodotti hanno evidenziato che il nitruro di alluminio, in forma di film sottile, presenta molte fasi Al_xN_y metastabili, la cui chimica può consentire la persistenza di diverse disposizioni topologiche.

La comparsa dei materiali auxetici, ossia che esibiscono un coefficiente di Poisson ν negativo, risale alla fine della seconda guerra mondiale, ma essi sono diventati oggetto di studio e ricerca soltanto a metà degli anni ottanta. Il modulo di Poisson insieme a quello di Young sono i parametri fondamentali che la meccanica dei solidi individua per descrivere lo stato di tensione e di deformazione dei materiali. Il modulo di Poisson per uno stato di sollecitazione monodirezionale è definito come il rapporto tra la deformazione trasversale e quella longitudinale rispetto alla direzione di applicazione della forza al materiale.

Per materiali convenzionali, il coefficiente di Poisson è positivo, tuttavia la teoria classica dell'elasticità basandosi su considerazioni energetiche, afferma che un materiale isotropo può avere un valore negativo e che il limite superiore rappresenta un materiale con modulo di comprimibilità infinito, mentre il limite inferiore rappresenta un materiale con infinito modulo a taglio. Storicamente il modulo di Poisson è la costante elastica meno studiata e non è raro che sia assunto positivo in molti casi sia per quanto riguarda studi teorici che per quanto riguarda la programmazione di software numerici (es. MSC Marc). Una disamina della teoria dell'auxetismo non è funzionale a questo report ed è diffusamente descritta nella letteratura [14] [15] [16], di seguito ne evidenzieremo alcune peculiarità. L'auxetismo è un comportamento poco intuitivo ma sorprendente a titolo di esempio si tenga presente che i materiali auxetici esibiscono una dilatazione o una contrazione laterale se sottoposti a una trazione (schematizzato in Figura 1) o una compressione longitudinale.

In altri termini, per una geometria di tipo classico (a sinistra della Figura 1), le celle si allungano lungo la direzione di applicazione del carico e conseguentemente si contraggono trasversalmente, offrendo quindi al materiale un coefficiente di Poisson positivo. Per una geometria auxetica (a sinistra), invece, all'allungamento delle celle in una direzione ne corrisponde anche uno perpendicolare, dando così nel complesso un comportamento poco intuitivo, quello auxetico per l'appunto, d'ingrandimento sotto trazione e quindi di coefficiente di Poisson negativo.

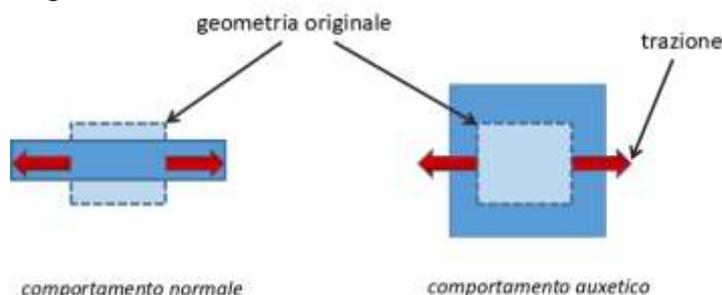


Figura 1: Schema di comportamento dei materiali tradizionali e i materiali auxetici sottoposti ad una trazione

Un comportamento inaspettato si verifica comunque non solo in compressione o in trazione, ma anche in flessione (vedi Figura 2) dove la curvatura anticlastica è rimpiazzata da una di tipo sinclastica. In altri termini, se soggetto a flessione un materiale di tipo convenzionale mostra una deformata di tipo a sella (Figura 2 a sinistra) mentre un materiale con comportamento auxetico tende ad alzarsi nella zona centrale conformandosi adeguatamente alla curvatura (Figura 2 a destra).

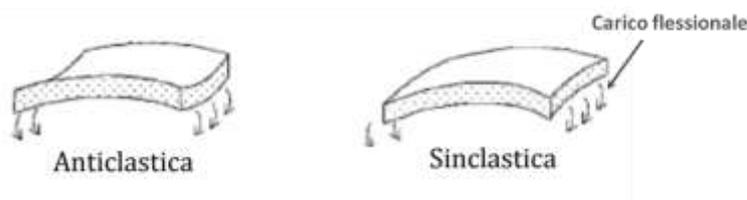


Figura 2: Schema di comportamento dei materiali tradizionale e auxetici sottoposti ad un carico flessionale

In questo momento storico, la fabbricazione di materiali auxetici è rivolta principalmente verso schiume, fibre e compositi. Esistono materiali che manifestano comportamento auxetico naturale [17]¹⁷ come la grafite pirolitica, alcuni minerali ricchi di silicio come la α -Cristobalite (SiO_2) o la pirite (FeS_2). Questi materiali non trovano applicazioni perché non è ancora possibile controllarne le proprietà meccaniche e le deformazioni, su scala atomica, rendendo difficile se non impossibile una replicabilità stabile dei fenomeni.

I materiali auxetici, spesso citati con l'acronimo NPR (Negative Poisson's ratio), offrono nuove direzioni di ricerca indirizzate a migliorare principalmente le prestazioni meccaniche dei materiali già esistenti in termini di aumento della rigidità, resistenza alle sollecitazioni di taglio, minore propagazione delle cricche all'interno del materiale stesso, buone proprietà acustiche associate a un efficiente assorbimento delle vibrazioni, tenacità e modulo di resilienza elevati [18] [19] [20].

Appare chiaro che l'aspetto cruciale della nostra attività di ricerca sia stata quella di definire delle condizioni di processo tali da far crescere film sottili di AlxNy che presentassero un comportamento auxetico.

È stato condotto un attento studio sulle condizioni di crescita di "equilibrio vincolato" (la formazione della fase di equilibrio AlN è cineticamente inibita: condizione essenziale per la sintesi diretta di composti a diversa stechiometria) di superfici auxetiche a diversa bagnabilità, ove geometriche cristalline poligonali, "i microdomini" hanno una disposizione spaziale topologica e una forma complessiva utile per accomodare deformazioni e/o allargamenti reticolari.

È ben noto che la scelta delle tecniche di deposizione determina le proprietà del film sottile. Pertanto è necessario prestare un'adeguata considerazione alle tecniche di deposizione a seconda dell'area di applicazione perché non tutte le tecniche di deposizione producono proprietà identiche come microstruttura, morfologia superficiale, elettrica, biocompatibilità, ottica, corrosione e durezza [21] [22] [23].

Il nostro gruppo di lavoro ha una ricca esperienza pregressa nella produzione film sottili di metamateriali 2D sia organici che inorganici per la fabbricazione di coating spettralmente selettivi [24] e di specchi di calore nell'universo [25]²⁵.

Senza scendere ulteriormente nel dettaglio specialistico, la tecnica scelta per realizzare i campioni è stata il magnetron sputtering in regime reattivo perché consente, che partendo da uno stesso target metallico, di ottenere ossidi e nitruri di diversa stechiometria.

I campioni che verranno presentati in questa sezione sono stati depositati mediante un impianto di sputtering prototipale in scala da laboratorio ad alta flessibilità di configurazione concepita in modo tale da consentire agevolmente il trasferimento industriale dei processi produttivi essendo scalabile alle dimensioni tipiche di un impianto di deposizione per produzione massiva.

Sistema di deposizione L'impianto (Figura 3), d'ideazione ENEA, è installato nella hall tecnologica del Centro Ricerche ENEA di Portici (NA) ed è stato ideato e sviluppato per consentire lo studio, lo sviluppo e la messa a punto sia di processi di sputtering in solo gas argon (processi non reattivi) che di processi di sputtering di tipo reattivo sia in gas di azoto che in ossigeno. La macchina di sputtering è costituita, fondamentalmente, da una load-lock (camera per il caricamento, scaricamento ed il pre-trattamento dei

substrati), da una camera di processo (nella quale si effettuano le deposizioni) e da un telaio inferiore di supporto. Le due camere comunicano mediante una grossa valvola gate della VAT (MONOVAT serie 024) di apertura pari a 150x1050 mm. La load-lock ha dimensioni approssimativamente pari a 1300x1300x450 mm, mentre la camera di processo ha dimensioni approssimativamente pari a 3600x1200x300 mm.



Figura 3: Foto impianto di sputtering in dotazione al laboratorio SCIS

Nei report delle precedenti annualità è stata diffusamente descritta la tecnica dello sputtering reattivo, pertanto in questa sede ne forniremo un rapido sunto.

Lo sputtering reattivo è una tecnica usata per fabbricare film sottili di materiali isolanti con un'alta velocità di deposizione e consiste nell'utilizzare target metallici (o semiconduttivi) e gas reattivi (azoto, N_2 , e ossigeno, O_2) miscelati con il gas di sputtering (argon, Ar): il gas reattivo reagisce col target formando un composto che si deposita sul substrato. Il processo è molto complesso, non lineare e coinvolge molti parametri interdipendenti. La criticità del processo risulta essere proprio la concomitanza tra la fase di deposizione e la reazione di sintetizzazione del composto tra il gas e il target, in quanto sia le proprietà chimico-fisiche che il rate di deposizione del film dipendono strettamente dalla quantità di composto che si forma: al crescere della quantità del prodotto di reazione i film realizzati passano da un comportamento metallico (film di alluminio) ad isolante (film ceramici di nitruro di alluminio), mentre il rate decresce significativamente fino ad essere confrontabile con i rate ottenuti per processi di sputtering in radio frequenza.

Fissata la potenza di alimentazione del target, in funzione del flusso del gas reattivo, è possibile individuare tre regioni di lavoro: la zona metallica, la zona di transizione e la zona di saturazione. Nella zona di transizione il flusso di gas reattivo è tale che l'estrazione di materiale dal target non è sufficiente da ad evitare la formazione di uno strato isolante sul target, e in questo caso si deposita un film quasi-stechiometrico, stechiometrico o super-stechiometrico a seconda del flusso di gas reattivo immesso in camera di processo. Lo sputtering reattivo nella zona di transizione è un processo molto complesso e instabile, e piccole variazioni di flusso comportano grosse variazioni delle proprietà chimico-fisiche e della rate di crescita del film. La definizione del punto di lavoro (che determina le proprietà chimico-fisiche del film sottile) e la riproducibilità di esse è ottenuta mediante un sistema di controllo retro-azionato: l'impianto di sputtering implementa un PEM, Plasma Emission Monitoring, che consente il controllo della reazione mediante il monitoraggio delle linee di emissione del plasma.

Descrizione dei campioni realizzati. I film sottili di nitruro di alluminio (AlN) sono stati depositati mediante magnetron sputtering RF con densità di potenza nel range $[3.32 \div 7.75] \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ in atmosfera di argon (Ar) e azoto (N_2) con una pressione di processo variabile $[4.4 \cdot 10^{-4} \div 1.0 \cdot 10^{-2}]$ mbar. I film di allumina (Al_2O_3) sono stati depositati in regime di saturazione in argon (Ar) e ossigeno (O_2) con una densità di potenza di alimentazione del target di alluminio di $7.75 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ e una pressione di processo di $1.0 \cdot 10^{-3}$ mbar. I film di ossinitruro di alluminio (AlN_x) sono stati depositati nelle medesime condizioni dei film di nitruro con l'aggiunta di ossigeno (in concentrazioni variabili tra $[1 \div 12]$ sccm).

Tutti i campioni prodotti sono stati caratterizzati. Per ciascuno di essi è stato misurato lo spessore, le performance ottiche (misure di riflettanza, trasmittanza e assorbanza nel range UV-VIS-NIR), è stata eseguita l'analisi vibrazionale (mediante micro-RAMAN e tecniche FTIR (Fourier Transform Infrared) e all'uopo anche misure diffrazione ai raggi X e misure di rugosità superficiale mediante microscopio AFM. In questa sede non verranno mostrate le caratterizzazioni di tutti i campioni misurati ma una selezione di essi funzionali a dimostrare le proprietà auxetiche e fotocatalitiche dei film sottili di politipoidi di AlN fatto salvo i requisiti ottici.

Nel prosieguo della dissertazione si farà riferimento ai campioni descritti in Tabella 1.

Tabella 1: Compendio dei campioni, dei dati di processo e dello spessore dei film depositati.

Campioni	Composizione	P_0 [mbar]	Flusso di gas [sccm]	Spessore del film [nm]
AlN_{tp}	XG/AlN saturazione	$1.3 \cdot 10^{-3}$	200 Ar + 60 N_2	102
AlN_{pre}	XG/AlN transizione a 3000W	$1.3 \cdot 10^{-3}$	200 Ar + 25 N_2	82
AlN_{pre2}	XG/AlN transizione a 1500W	$1.0 \cdot 10^{-3}$	200 Ar + 25 N_2	80
Al_2O_3	XG/ Al_2O_3 in saturazione	$1.3 \cdot 10^{-3}$	200 Ar + 50 O_2	107
AlN_{pos2}	XG/ AlN_{pre} annilato a 580°C	-	-	80
AlN_{tp2}	XG/ AlN_{tp} annilato a 580°C	-	-	100
AlN_x_1	XG/AlN in transizione con 1sccm di O_2	$9.3 \cdot 10^{-4}$	50 Ar + 28 N_2 + 1 O_2	106
AlN_x_2	XG/AlN in transizione con 2sccm di O_2	$5.1 \cdot 10^{-4}$	50 Ar + 28 N_2 + 2 O_2	120
AlN_x_3	XG/AlN in transizione con 3sccm di O_2	$5.7 \cdot 10^{-4}$	50 Ar + 28 N_2 + 3 O_2	124
AlN_x_4	XG/AlN in transizione con 4sccm di O_2	$5.7 \cdot 10^{-4}$	50 Ar + 28 N_2 + 4 O_2	100
AlN_x_{4bis}	Xg/AlN in transizione ottenuto con pressioni parziali di gas differenti	$5.2 \cdot 10^{-4}$	400 Ar + 50 N_2 + 7 O_2	97

Dopo la fabbricazione alcuni campioni sono stati sottoposti a test di annealing effettuati in forni da vuoto. In Tabella 1, si fa riferimento a due film sottili di nitruro di alluminio (identificato come AlN_{pre} e AlN_{tp}) sottoposti ad un ciclo di riscaldamento di 8h a 470°C e di un successivo step di 8h a 580°C

In questa sezione stiamo proponendo un rivestimento a base di un metamateriale di nitruro di alluminio da integrare alle strutture di specchio solare al fine di diminuire l'acqua di lavaggio. A tale scopo mostreremo che siffatto rivestimento abbia le seguenti proprietà:

- ✓ Compatibilità ottica con la funzione di specchio.
- ✓ Modifica della bagnabilità nella direzione degli alti angoli di contatto (idrofobicità).

- ✓ Verifica del comportamento auxetico.
- ✓ Autopulenza (verificata attraverso test di fotocatalisi per film sottili predisposto nel nostro laboratorio e descritto).

Verifica delle performance ottiche. Come più volte evidenziato, dalla letteratura di settore e dall'analisi dei brevetti è emerso che l'ultimo layer degli specchi di vetro è tipicamente costituito di allumina. Pertanto è sembrato necessario caratterizzarlo in termini di performance ottiche, in modo da poterle confrontare con quelle del layer autopulente/a ridotto consumo di acqua di lavaggio proposto. In Figura 4, sono mostrate le misure di trasmittanza, di riflettanza emisferica e di assorbanza dell'allumina (Al_2O_3). Dal grafico è evidente che la curva di trasmittanza dell'allumina è quasi completamente sovrapposta a quella del substrato di vetro: a dimostrazione che la scelta dell'allumina per quanto concerne le sole performance ottiche è la migliore in assoluto.

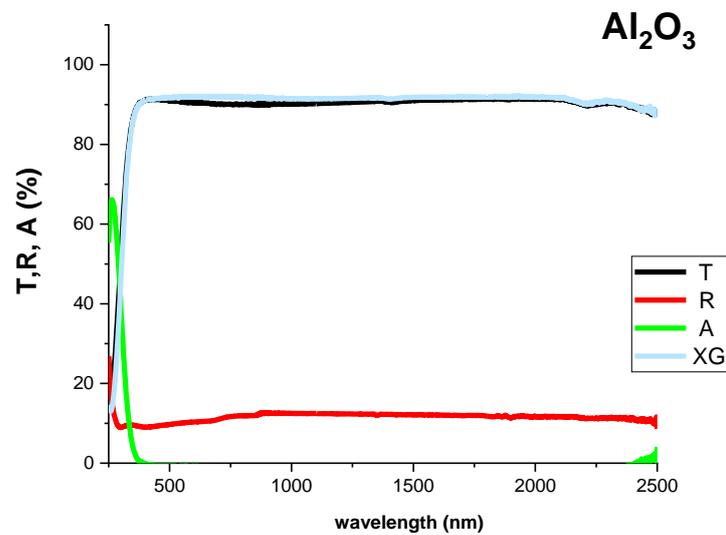


Figura 4: Misura di Trasmittanza, Riflettanza emisferica e Assorbanza di un film sottile di allumina depositato su vetro Eagle.

In Figura 4 e Figura 5 sono riportate le misure delle performance ottiche di un film sottile di nitruro di alluminio depositato in regime totalmente avvelenato (Figura 4), in regime di transizione nella figura 5. Con particolare riferimento alle misure di trasmittanza, si osserva che la differenza tra la misura del substrato e quella dei film è sostanzialmente imputabile ad effetti interferometrici. L'assorbanza tende a zero al di fuori del *range* di assorbimento del vetro.

Un'ulteriore conferma è da ricercare nelle misure dell'indice di rifrazione n e del coefficiente di estinzione k (Figura 6) misurate mediante tecniche ellissometriche: il coefficiente di estinzione del film di nitruro è addirittura inferiore a quello dell'allumina. L'indice di rifrazione a 510nm è 1.70 per l'allumina e 2.09 per il nitruro di alluminio.

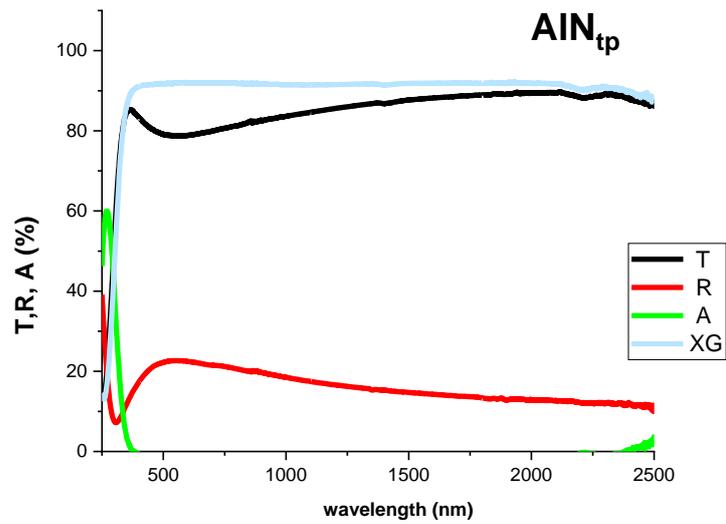


Figura 5: Misura di Trasmissione, Riflettanza emisferica e Assorbanza di un film sottile di AlN in saturazione depositato su vetro Eagle.

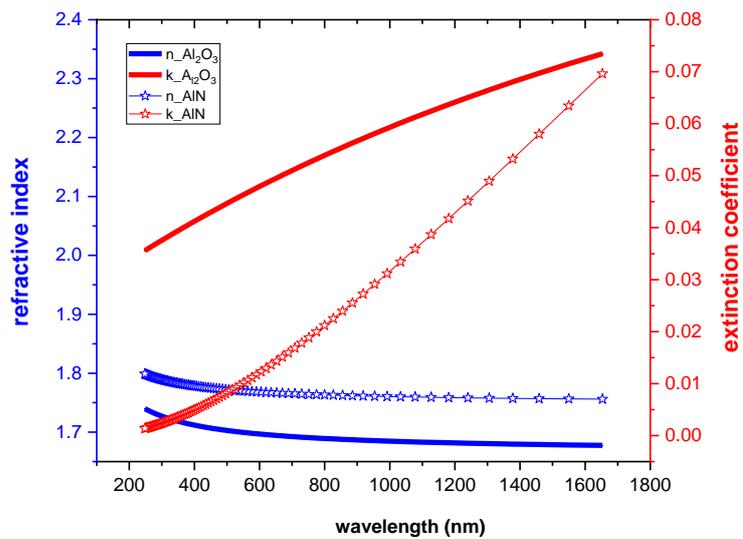


Figura 6: Misure ellissometriche dei film sottili di allumina (tratto continuo) e di nitruro di alluminio.

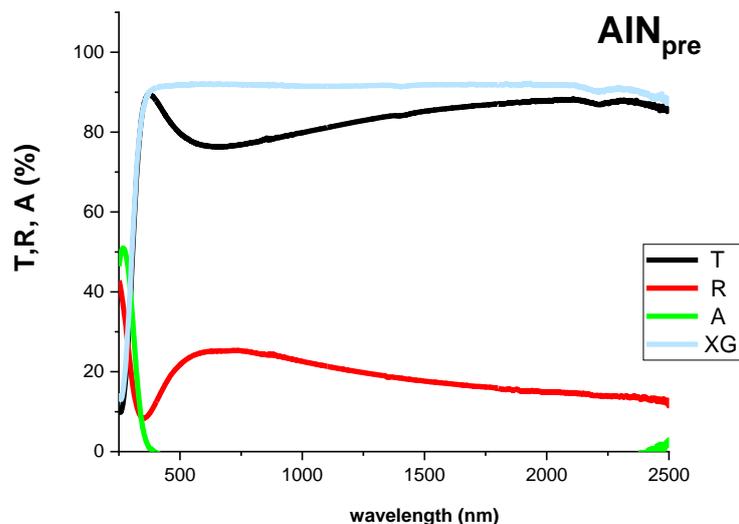


Figura 7: Misura di Trasmissione, Riflettanza emisferica e Assorbanza di un film sottile di AlN in transizione depositato su vetro Eagle ad una potenza di 3000W.

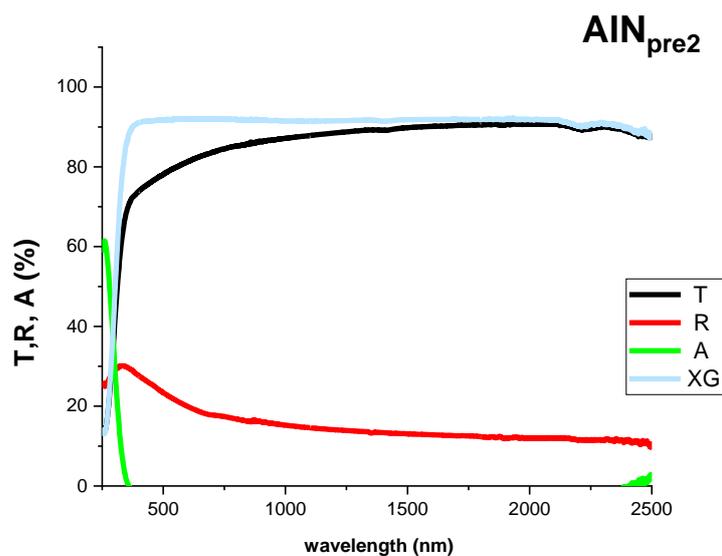


Figura 8: Misura di Trasmissione, Riflettanza emisferica e Assorbanza di un film sottile di AlN in transizione depositato su vetro Eagle ad una potenza di 1500W.

In *Figura 7* e in *Figura 8* sono riportate le misure ottiche dei campioni depositati in transizione rispettivamente a 3000W e a 1500W. Il campione realizzato a 3000W, ha performance ottiche confrontabili con gli altri film sottili di nitrato di alluminio presentati in precedenza. Il campione realizzato a 1500W, registra nella regione 350-550nm un calo del valore di trasmittanza e un incremento della riflettanza: come è stato discusso in precedenti report ciò è da imputare ai difetti fotoemissivi del film.

In Tabella 1, i campioni indicati con AlN_x_n, dove n è il numero di sccm flusso volumico di O₂ (standard cm³/min, sscm) sono ossinitruri amorfi ovvero composti ceramici caratterizzati da un'elevata durezza, un elevato grado di trasparenza dall'UV al medio IR ed un indice di rifrazione che aumenta col contenuto di azoto. Sono spesso adoperati come rivestimenti anticorrosivi e, come coating ottici in optoelettronica e microelettronica, in quanto le loro proprietà chimico-fisiche possono essere modulate in corrispondenza del contenuto di ossigeno e azoto [26].

In Figura 9 è riportato il confronto delle misure di trasmittanza di un film di allumina, di nitruro di alluminio in saturazione e tre film di ossinitruri al variare del contenuto di ossigeno: è evidente che al crescere del flusso di ossigeno immesso in camera (da 1 a 4 sccm), il comportamento ottico passa da una curva simile a quella del nitruro in saturazione (AlN_{tp}) ad un andamento prossimo a quello dell'allumina (Al₂O₃).

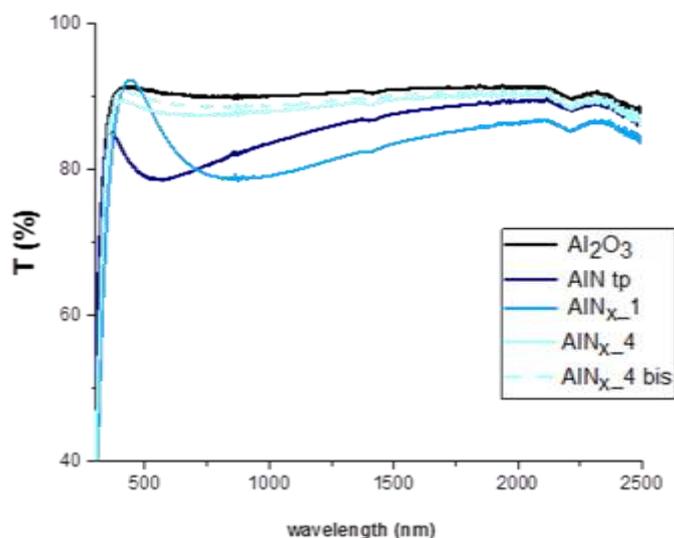


Figura 9: Confronto delle misure di Trasmittanza del film di allumina, di nitruro di alluminio in saturazione e di campioni di ossi-nitruro

Incremento della bagnabilità. È stato già menzionato che l'idea progettuale di sostituire l'ultimo layer esposto all'aria degli specchi di vetro (generalmente allumina) con un film di nitruro di alluminio si fonda sull'evidenza che il legame M-N (metallo-azoto), più covalente del legame M-O (metallo-ossigeno) garantisce che il film del metallo nitrurato abbia una maggiore idrofobicità del film del metallo ossidato. In pieno accordo con quanto previsto dalla letteratura, il film di ossido di alluminio depositato su vetro, in *Tabella 1* indicato come Al₂O₃, ha WCA di 61°. Generalmente, l'allumina depositata sugli specchi solari ha un WCA di circa 50° e si connota come sostanza amfifobica (ossia né idrofobica, né idrofilica). A titolo di esempio, il WCA dell'ultimo layer di allumina misurato su uno specchio prodotto dalla Società Vetraria Biancaldese che abbiamo caratterizzato per una finalità diversa da questo progetto è 43 ± 2°.

In *Tabella 2* sono riportate le misure di angolo di contatto stati col metodo della goccia sessile. I valori di WCA dei film di nitruro di alluminio e di ossinitruri misurati sono commensurabili se si tiene conto dell'errore di misura.

Tabella 2: Misure di WCA di alcuni campioni

Campione	WCA [°]
Al ₂ O ₃	61 ± 4
AlN _{tp}	95 ± 4
AlN _{pre}	100.8 ± 1.5
AlN _{post}	97.9 ± 0.5
AlNx ₁	98 ± 3
AlNx ₂	96.3±0.5
AlNx ₃	96.0 ± 2
AlNx ₄	98.6 ± 1.5
AlNx _{4bis}	96.0 ± 0.8

Proprietà strutturali. In Figura 10, è riportata l'analisi Micro-Raman di due film sottili di nitruro di alluminio depositati in regime di saturazione (rosso) e transizione (blu). La teoria dei gruppi prevede che il nitruro di alluminio abbia otto modi vibrazionali: 2E₂, 2A₁, 2E₁, and 2B₁. Tutti questi modi, ad eccezione del B₁ sono Raman attivi: 252 cm⁻¹, 614 cm⁻¹, 658 cm⁻¹, 672 cm⁻¹, 894 cm⁻¹ e 912 cm⁻¹ per la fase esagonale, tipo wurtzite, e 658 cm⁻¹ (TO) e 912 cm⁻¹ (LO) per la fase cubica, tipo zinco-blenda.

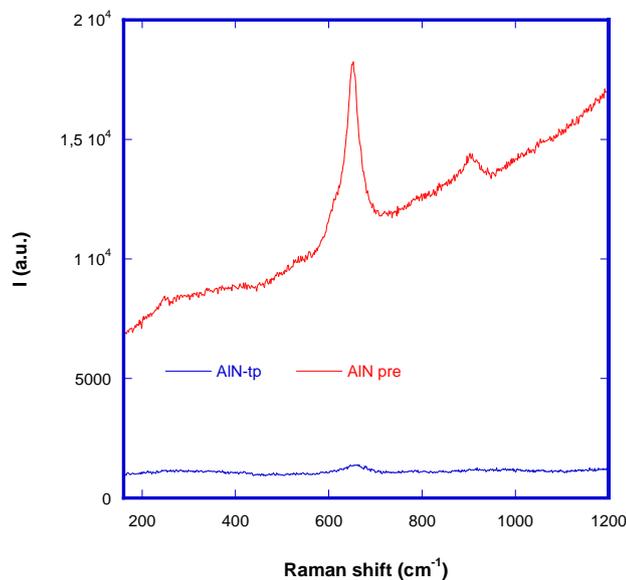


Figura 10: Analisi Micro-Raman di due film sottili di nitruro di alluminio depositati in regime di saturazione (rosso) e transizione (blu)

In Figura 11 è riportata l'analisi vibrazionale del campione AlN_{pre} di nitruro di alluminio depositato in transizione. I tre picchi 250 cm⁻¹ (slargato), 649 cm⁻¹ (intense e coalescenti a 614 cm⁻¹ e 672 cm⁻¹), e 902 cm⁻¹ (slargato) dimostrano la coesistenza tra un'orientazione cristallografica esagonale e cubica: requisito essenziale del comportamento auxetico dell'AlN.

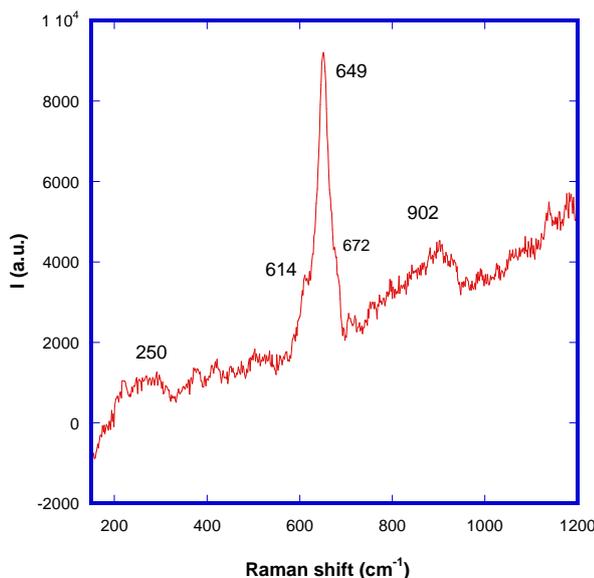


Figura 11: Analisi vibrazionale micro-Raman del campione AlN_{pre} di nitruro di alluminio depositato in transizione

L'attività Raman dell'AlN depositato in regime di transizione è maggiore a causa dell'effetto SERS dovuto ai cluster di alluminio metallico Al_xN. In pratica, lavorando in regime di transizione si otterrebbe una prevalente fase esagonale di AlN, che contiene isole di amorfo ricche di alluminio sotto nitrurato. In fase di saturazione, invece, il materiale che viene depositato da un target totalmente avvelenato è un nitruro di alluminio super-stechiometrico, che intrappola nel reticolo cristallino esagonale un grande quantitativo di azoto.

Gli spettri FTIR confermano la presenza di cluster metallici Al_xN nel campione depositato in regime di transizione, che sta ad indicare che non tutto l'alluminio è nitrurato ed inoltre presentano tracce di idrogeno (legami N-H e O-H). Le frequenze teoriche dello stretching del legame semplice Al-N sono 655 cm⁻¹ per il modo TO e 860 cm⁻¹ per il modo LO. I picchi relativi a questi due modi sono entrambi visibili quando il film è spesso (condizione necessaria per vedere il modo TO) e quando il cristallo è ben formato; il picco prevalente è quello relativo al modo LO. Inoltre in riflettanza il modo TO è visibile solo quando i cristalli non sono orientati in modo colonnare rispetto al substrato, mentre il modo LO è sempre visibile; di conseguenza il reticolo è distorto lungo l'asse C. Lo spettro FTIR (Figura 29fig.29) eseguito in riflettanza nel range 570÷700cm⁻¹ presenta picchi a 625 cm⁻¹ (TO) e a 850 cm⁻¹ (LO), relativi allo stretching del legame semplice Al-N, un piccolo picco a 1004 cm⁻¹, relativo ai cluster Al₂N (cioè N a ponte tra due Al), una banda molto intensa a 1246 cm⁻¹, relativa al doppio e triplo legame Al=N e Al≡N (la presenza di legami multipli indica che oltre alla fase cristallina nel film è presente anche una fase amorfa), una banda molto intensa a 1435 cm⁻¹ relativa al legame N-H, un piccolo picco a 2881 cm⁻¹ e una banda slargata a 3615 cm⁻¹ relativa alla combinazione degli stretching OH e NH_x.

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

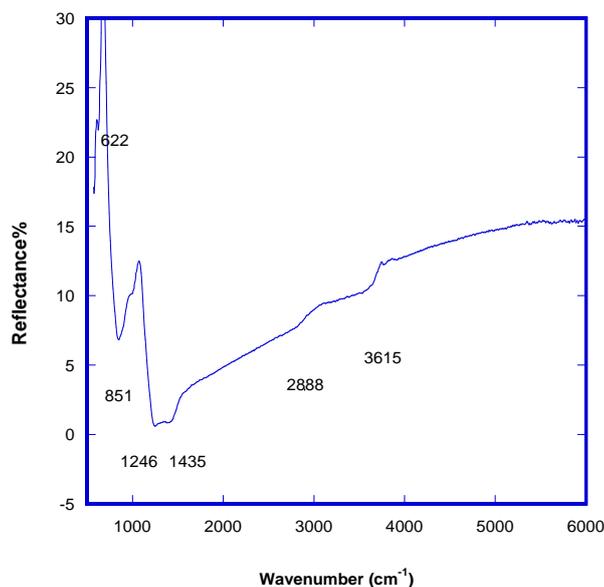


Figura 12 FTIR del campione AlN pre di nitruro di alluminio depositato in transizione

Da entrambe le analisi si evidenzia la presenza di legami multipli tra alluminio e azoto in strutture anulari tetragonali ed esagonali. Ciò conferisce al materiale proprietà peculiari di anisotropia, rapporto di Poisson negativo, elevatissima durezza, fotocatalisi e soprattutto bagnabilità tunabile.

Proprietà fotocatalitiche. La fotocatalisi è il fenomeno nel quale una sostanza, il fotocatalizzatore, modifica la velocità di una reazione chimica attraverso l'azione di radiazione elettromagnetica nello spettro UV-VIS: in sostanza è un'accelerazione dei processi di ossidazione già attivi in natura [27].

Quando un semiconduttore è colpito da fotoni aventi energia $h\nu$ maggiore del suo E_g (Energy gap) [28], un elettrone è in grado di migrare dalla banda di valenza alla banda di conduzione, generando una vacanza

elettronica al limite superiore della banda di valenza [29]. I componenti della coppia fotogenerata (elettrone-lacuna) sono in grado, rispettivamente, di ridurre ed ossidare una sostanza adsorbita sulla superficie del fotocatalizzatore [30]. Se il semiconduttore è a contatto con acqua, le lacune possono produrre radicali ossidrilici, mentre gli elettroni fotogenerati sono abbastanza riducenti da produrre dall'ossigeno, l'anione superossido. Queste due specie, fortemente reattive, sono in grado di decomporre le sostanze adsorbite [31].

I prodotti fotocatalitici in grado di abbattere l'inquinamento atmosferico sono normati attraverso "Le linee guida per l'utilizzo di sistemi innovativi finalizzati alla prevenzione e riduzione dell'inquinamento ambientale" indicate dal Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio con decreto ministeriale del 1° aprile 2004 (in attuazione della legge 16 gennaio 2004 n. 045). L'Ente Nazionale Italiano di Unificazione (UNI) ha normato dei metodi di prova per materiali da costruzione con attività fotocatalitica che valutano l'efficacia di queste proprietà e costituiscono un riferimento comune che consenta di effettuare misure confrontabili per prodotti fotocatalitici diversi. Da tali metodologie, l'UNI, ha ricavato le seguenti norme, relative alla:

- I. Determinazione dell'attività di degradazione catalitica di microinquinanti organici in aria (norma UNI 11238:2007, parte 1: materiali fotocatalitici cementizi per uso edile e parte 2: materiali fotocatalitici ceramici per uso edile).
- II. Determinazione dell'attività di degradazione di ossidi di azoto in aria, da parte di materiali inorganici fotocatalitici (norma UNI 11247:2007).

Le prove di misura del livello di foto-attività dei campioni a cui fa riferimento la normativa sono eseguite sia in fase liquida, sia in fase gassosa, in reattori appositamente progettati e preparati utilizzando campioni di materiale bulk o polveri.

Per preservare la funzione di superficie specchiante, i nostri campioni sono tutti in forma di film sottile, pertanto si è resa necessaria la messa a punto di una nuova metodica di test mutuata dalla norma ISO10678 (trattamento delle acque). Nel report della precedente annualità (LA1.23) è stata diffusamente descritta e validata tale metodica, per semplicità qui ne riproporremo solo lo schema procedurale.

1. Immersione del rivestimento a film sottile in una soluzione di blu di metilene di concentrazione e volume definiti, in capsula di Petri;
2. irraggiamento sotto lampada UV (253nm) per tempi variabili e cronometrati;
3. prelievo del liquido di copertura del film;
4. misura spettrofotometrica del liquido ed analisi dell'assorbanza in confronto a quella del solo colorante.

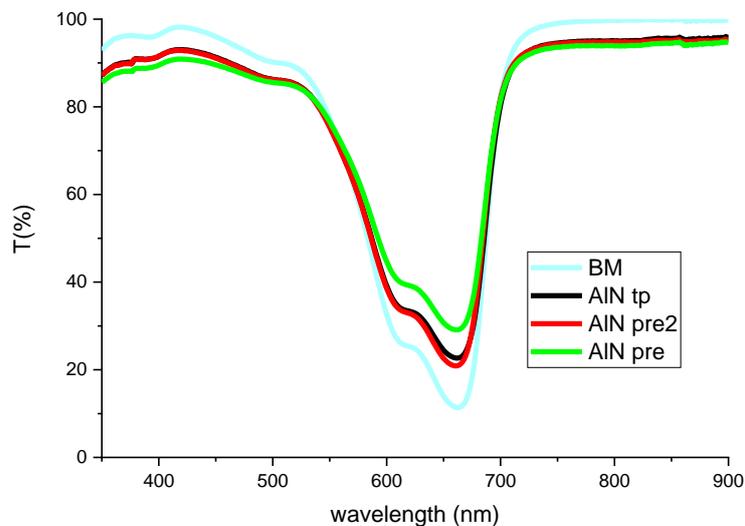


Figura 13 : Misura di assorbanza dei liquidi di copertura dei film sottili di nitruro di alluminio in saturazione AIN tp) e in transizione (AIN pre e AIN pre2). In azzurro il segnale del solo blu di metilene dopo irraggiamento UV.

Dalla Figura 13, si evince che tutti i materiali testati sono capaci di degradare il blu di metilene. La capacità di fotocatalisi è un'altra prova indiretta del comportamento auxetico dei campioni prodotti.

In questa sezione abbiamo mostrato come un rivestimento a base di un metamateriale di nitruro di alluminio da integrare alle strutture di specchio solare consente di diminuire l'acqua di lavaggio. Questo rivestimento è stato depositato su uno specchio di vetro di tipo di tipo BSM e depositato su un substrato di specchio solare 50 cm x 50cm prodotto dalla Società Vetraia Biancaldese e descritto nel report "Specchio con superficie autopulente e/o a basso consumo d'acqua di lavaggio: PROTOTIPI."

Questo rivestimento ben si presta ad essere depositato anche su specchi polimerici di tipo BSM perché le condizioni di processo ottimizzate sono compatibili con le proprietà chimico-fisiche di tali substrati. Purtroppo, l'impianto in nostra dotazione non consente di alloggiare e quindi processare questa tipologia di substrati. Per il prosieguo dell'attività di ricerca sarebbe interessante dotare il laboratorio di un sistema di deposizione adeguato. Appare cruciale comprendere se i meccanismi di foto-degrado dovuti alle proprietà fotocatalitiche di tale materiale, deteriorino, ed eventualmente in che misura, anche il substrato polimerico.

2.1.2 RIVESTIMENTI nanocompositi ibridi

I nanocompositi ibridi (Figura 14) sono composizioni sinergiche di due o più fasi, di cui una di dimensioni inferiori ai 100nm, che possiedono proprietà chimico-fisiche differenti rispetto a quelle individuali dei singoli materiali di partenza [32].

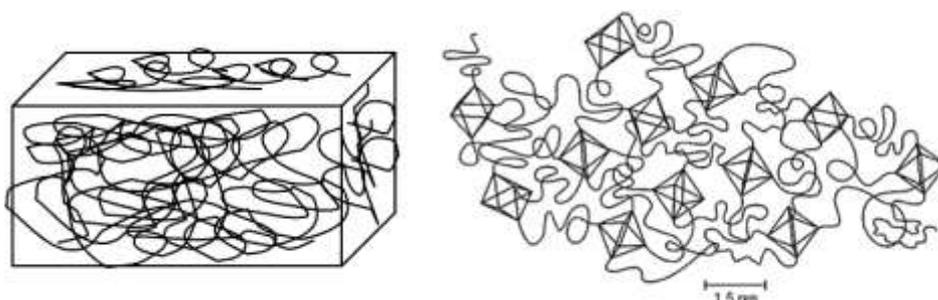


Figura 14: Schema di un composito ibrido

Come già ricordato nel paragrafo precedente, un rivestimento autopulente per specchi solari deve possedere una serie di requisiti [33] (trasparenza, durezza, effetto barriera, resistenza chimica e fotochimica), oltre a quello precipuo di anti-sporcamento. In questa sezione l'approccio metodologico è quello di garantire prestazioni complesse attraverso l'utilizzo di più costituenti al fine di modulare le proprietà in funzione delle specifiche richieste.

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

Nel corso dell'attività di ricerca presentata in questo lavoro, i nanocompositi ibridi sono stati fabbricati con la tecnica del sol-gel partendo da alcossidi metallici sciolti in solventi organici, che vengono idrolizzati per formare ossoalcolati dei metalli, $M_xO_y(OR)_{4x-2y}$ come intermedi, piuttosto che polimeri di massa molecolare più o meno elevata. Ciascun alcossido di partenza ha una sua intrinseca reattività, che dipende dal raggio dello ione centrale, dal numero di coordinazione, dal grado di non saturazione e chiaramente dalle condizioni sperimentali. Le soluzioni colloidali sono termodinamicamente instabili, possedendo un'elevata energia superficiale e quindi esistono solo se stabilizzate attraverso il controllo del pH, l'utilizzo di agenti chelanti e, per le nanoparticelle, l'utilizzo di molecole speciali (in dipendenza del tipo di nanoparticella) [34]. Per ottenere degli ibridi occorre opportunamente formulare soluzioni contenenti sia la parte organica che quella organometallica, sotto forma di precursori monomerici o oligomerici, o emulsioni polimeriche sia lineari che ramificate (per la parte organica), o ossidi metallici monomerici, nanoparticelle o strutture nanoporose (per la parte inorganica).

I requisiti dei polimeri da utilizzare come copertura di riflettori solari sono la trasparenza nel range desiderato, la resistenza all'abrasione e al foto-degrado. Se si escludono i polimeri fluorurati, le proprietà idrofobiche sono conferite da una strutturazione (micro- e nano-) del materiale.

Nell'ambito della presente attività sono state testate le superfici silicee organiche dei polisilsesquiosani (POSS), i quali contengono gabbie silsesquiosaniche [35] nanometriche disperse e/o legate in maniera covalente a polimeri di varia natura e, quindi, si connotano come compositi organico-inorganici, intrinsecamente strutturati [36] e rappresentano il *trait d'union* tra i polimeri organici e le ceramiche inorganiche. Tali polimeri ibridi sono nanocompositi in quanto le gabbie silsesquiosaniche sono di

dimensioni nanometriche e parimenti nanometrica è la lunghezza media delle catene polimeriche cui sono legate (cfr Figura 15).

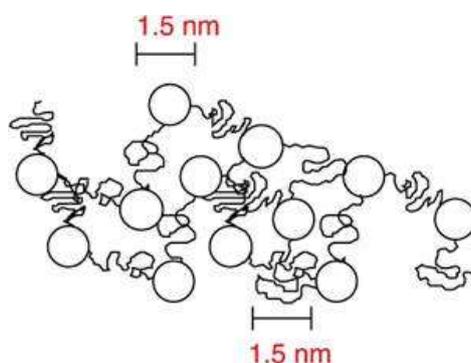


Figura 15: Un polisilsesquiossano.

Questi polimeri hanno subito un'impennata di utilizzo nell'ultimo decennio. Essi vengono usati come fotoresist, nei coating per elettronica, come dielettrici, nei display a cristalli liquidi, nelle membrane per separare i gas, in farmaci carcinostatici, nei substrati per embossing. Una tale trasversalità di applicazioni è legata ad eccezionali caratteristiche sia termiche che meccaniche conferite loro dalle gabbie secondo meccanismi non ancora ben chiari [37].

Il POSS qui selezionato, schematizzato in Figura 16 è un copolimero metacrilico avente come *side-chain* un silsesquiossano con 7 sostituenti iso-butilici. Tale copolimero è trasparente ed amorfo, e ciò lo rende compatibile con le proprietà ottiche dello specchio. Al contempo rispetto alle matrici organiche presenta una maggiore stabilità chimica ed una maggiore durezza.

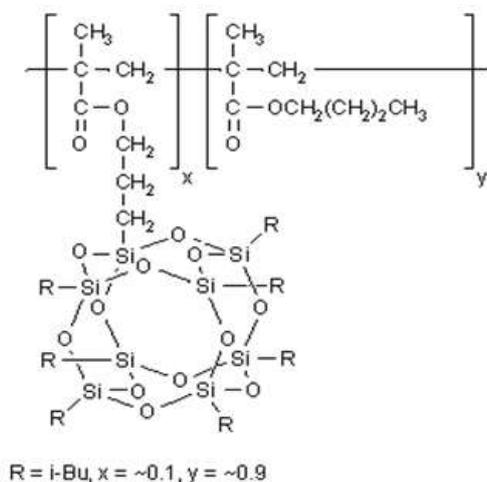


Figura 16: Poli [(propilmethacril-heptaisobutil-POSS)-co-(n-butilmacrilato)].

L'idea di base è avere una matrice versatile, in grado di esporre all'aria la parte idrocarburica o la gabbia silicea. Nel presente lavoro la sperimentazione è stata condotta con differenti concentrazioni percentuali di gabbie, a partire da 15 fino a 45%.

Come per la proposta del rivestimento a base di un metamateriale di nitruro di alluminio, anche per il rivestimento a base di polisilsesquiossani mostreremo:

- ✓ La compatibilità ottica con la funzione di specchio
- ✓ La modifica della bagnabilità nella direzione degli alti angoli di contatto (idrofobicità).

Verifica delle performance ottiche. In Figura 17, è riportato il confronto tra le trasmittanze nel range UV-VIS-NIR di film sottili di POSS depositati su substrati di vetro Eagle XG con contenuto di gabbie 15, 25 e 45%: le misure mostrano come i rivestimenti fabbricati siano altamente trasparenti, con un trend legato alla quantità di gabbie.

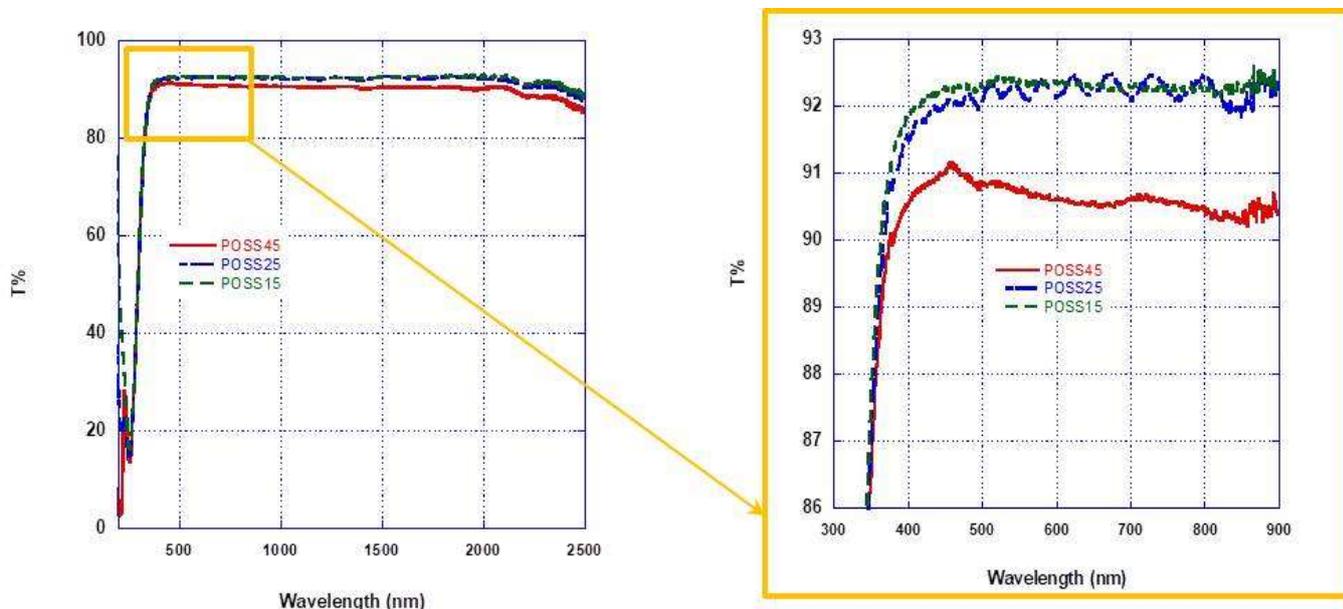


Figura 17: Trasmittanza UV-VIS-NIR di film POSS a contenuto variabile di gabbie.

A titolo di esempio si riporta in Figura 18 la trasmittanza visibile di alcuni dei composti ottenuti (il tipo di drogante e/o di molecola organica e la tipologia di processo restano intenzionalmente non descritti), con lo scopo di dimostrare che è possibile individuare sistemi droganti che preservino la trasmittanza.

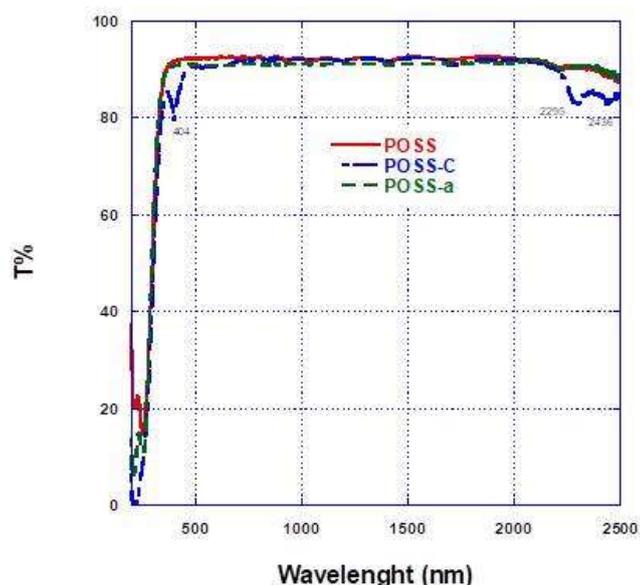


Figura 18: Confronto di misure di trasmittanza nel range UV-VIS-NIR di film di POSS talquale e a diverso drogaggio

Per verificare l'impatto del drogante è utile lo studio vibrazionale micro-Raman. In Figura 19 è riportato lo spettro micro-Raman eseguito in modalità statica nel range d'interesse, che è quello relativo alla vibrazione del legame CH secondario. Il picco a 2970 cm^{-1} del CH legato al Silicio è suddiviso nei diversi contributi propri

dell'intorno chimico differente (se CH dei gruppi di sostituenti della gabbia, oppure del carbonio attraverso il quale la gabbia è attaccata allo scheletro del polimero).

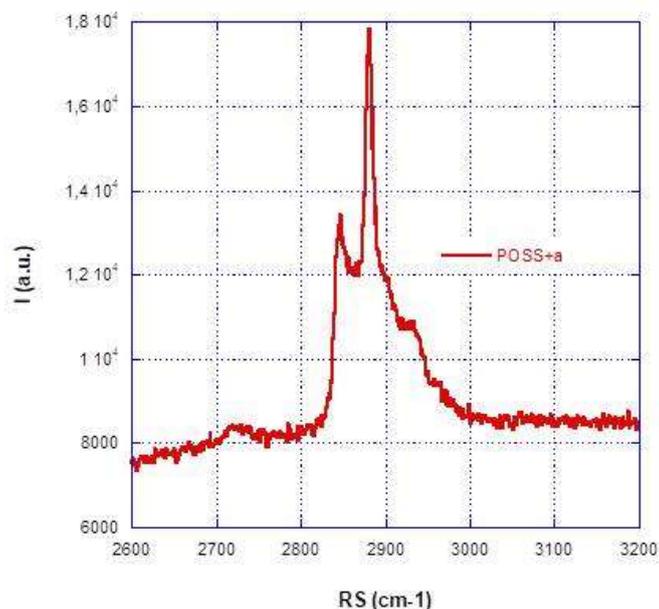


Figura 19: Micro-Raman POSS drogato

Incremento della bagnabilità. In Figura 20 è riportato il confronto qualitativo tra una goccia depositata sul vetro e una goccia depositata sul POSS15. Il valore dell'angolo di contatto WCA supera i 100° ed il materiale è quindi molto idrofobico.



Figura 20: Confronto qualitativo della bagnabilità di vetro e film di POSS 15 (a destra).

Gli angoli di contatto statici sono riportati in Figura 21, mettendo a confronto i tre tipi di POSS, e risultano: POSS 15 (WCA = $102 \pm 1^\circ$), POSS 25 (WCA = $103.7 \pm 0.2^\circ$) e POSS 45 (WCA = $102.5 \pm 0.7^\circ$).

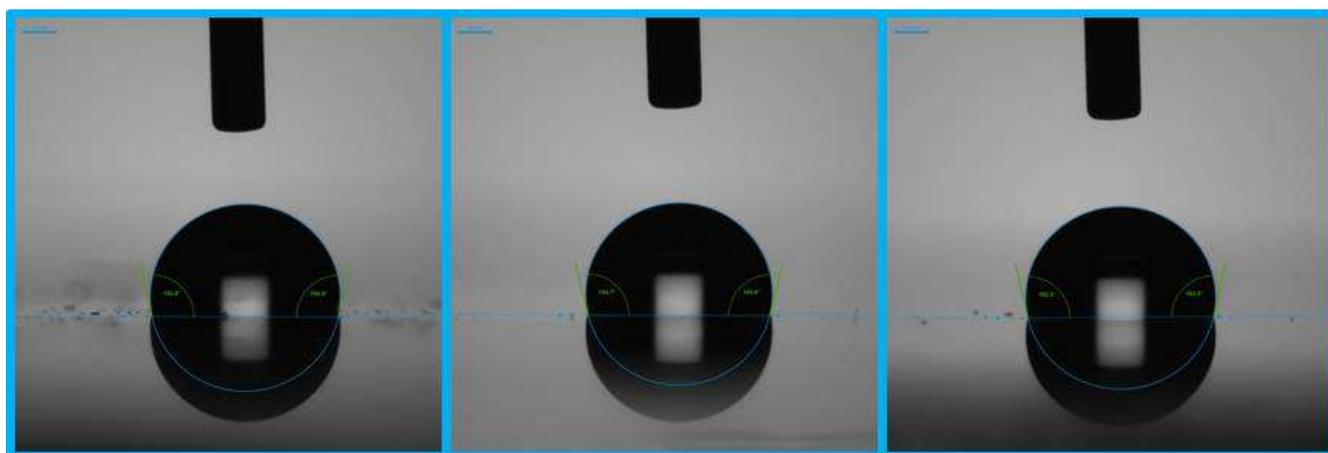


Figura 21: Foto gli angoli di contatto dei POSS 15, 25 e 45 depositato con tecnica di spinning su vetro Eagle XG.

Tutti i rivestimenti ottimizzati, la cui fabbricazione e caratterizzazione su substrato di vetro Eagle XG è stata descritta nella relazione della precedente annualità soddisfano i prerequisiti ottici e funzionali prescritti. Il loro “trasferimento” sulle superfici riflettenti che ci sono state fornite non è affatto banale fondamentalmente per tre questioni:

1. Bisogna valutare la compatibilità chimico-fisica tra layer e substrato anche durante i processi di fabbricazione intermedi.
2. La crescita e l’adesione di un layer dipendono dalle proprietà del substrato.
3. La tecnica di spinning è laboratoriale e va sostituita per innalzare il TRL del prodotto, comportando una ri-ottimizzazione di spessori, parametri di processo al fine di preservare le proprietà ottiche.

In particolare, per quanto riguarda quest’ultima questione si potrebbe ipotizzare una linea di attività mirata al trasferimento industriale di sistemi spray per l’eventuale *retrofitting* di campi solari esistenti. In questa sede, essendo largamente soddisfatti i requisiti progettuali che prevedono la fabbricazione di prototipi di dimensioni 10x10 cm ottenibili anche attraverso lo spin coating in laboratorio (dimensione massima dei substrati alloggiabili sullo spinner in dotazione) lo scaling-up descritto attraverso la tecnica di spray HVLP è soltanto dimostrativo della possibilità/fattibilità/capacità tecnica del gruppo. Chiaramente, la messa a punto di un processo industrializzabile richiederebbe tempi ben più lunghi e nuove risorse da destinare specificamente ad una linea di ricerca dedicata.

SCALING-UP attraverso la tecnica di spray HVLP. La tecnica spray HVLP (High Volume Low Pressure) consiste nella deposizione di una soluzione liquida contenuta in opportuni serbatoi attraverso la nebulizzazione a bassa pressione. Il sistema garantisce il trasferimento di alti volumi di prodotto a bassa pressione, di conseguenza si ottengono ottime finiture superficiali e basse dispersione di eventuali sostanze chimiche volatili.

Lo spray coater (HVLP) viene utilizzato per l’applicazione di soluzioni da gelificare e/o formulazioni polimeriche, anche costituite da materiali compositi in solventi di varia natura e risultante viscosità, su supporti di diversa natura (specchi, metalli, laminati, ecc.) e dimensioni (scala laboratoriale e/o prototipale).

Il sistema HVLP si avvale di una piccola ma potente turbina, la quale eroga un grande flusso di aria attraverso un tubo per alimentare l’aerografo HVLP, il quale, garantisce una capacità di transfer superiore al 65% e, in casi particolari, anche dell’95%.

Il sistema è costituito da i seguenti componenti:

- i. Una pistola a spruzzo/aerografo HVLP (Figura 22), dotata di sistema di regolazione della quantità di prodotto da applicare e della portata di aria che ne effettua la polverizzazione/nebulizzazione; tale regolazione viene effettuata in funzione della densità/viscosità del prodotto al fine di

ottenere una polverizzazione/nebulizzazione omogenea per una superficie finale, rivestita mediante il sistema spray, liscia ed uniforme.

- ii. Tubo di collegamento (Figura 23) della turbina con la pistola HVLP.
- iii. Una turbina (Figura 24), in grado di assicurare la polverizzazione/nebulizzazione dei prodotti in un getto d'aria elevato e a bassa pressione, garantendo ottime finiture superficiali.
- iv. Set di ugelli (Figura 25) di vari diametri (0.5-0.7-1-1.3-1.7-2.1-2.5-3-3.5, intercambiabili in funzione della densità/viscosità del prodotto da applicare.
- v. Un Serbatoio per contenere il prodotto da applicare installato sopra la pistola a spruzzo.
- vi. Viscosimetro DIN 53211 (Figura 26), viene utilizzato per la scelta dell'ugello da installare alla pistola in funzione della densità del materiale da applicare.

La tecnica spray HVLP (High Volume Low Pressure) è stata scelta per la sua economicità (basso costo), versatilità e scalabilità per questa fase di lavorazione.

Va tenuto presente che il sistema HVLP consente la scelta di differenti finiture (in termini di morfologia del rivestimento) in funzione del tipo di pistola a spruzzo e del tipo di pressione applicata e quindi si presenta molto utile ai fini della sperimentazione sulla texture del rivestimento. Il sistema HVLP opportunamente equipaggiato fornisce, inoltre, la possibilità di depositare soluzioni polimeriche superidrofobiche per il retrofitting di specchi già esistenti. In questo caso la possibilità di testare soluzione "in campo" richiede maneggevolezza e possibilità di modulare serbatoi, ugelli e pressione in funzione della specifica viscosità della soluzione polimerica prescelta. Ciò comporta sapiente dosaggio del prodotto formulato, una spruzzatura definita, uniforme e perfettamente omogenea.



Figura 22: Pistola a spruzzo/aerografo HVLP



Figura 23: Tubo di collegamento della turbina con la pistola HVLP



Figura 24: Turbina per la polverizzazione/nebulizzazione dei prodotti in un getto d'aria



Figura 25: Set di ugelli intercambiabili in funzione della densità/viscosità del prodotto da applicare.



Figura 26: Viscosimetro DIN 53211

Descrizione della Procedura di trasferimento. Di seguito si riporta la procedura divisa in fasi di lavorazioni per rivestire un campione con un rivestimento polimerico.

Fase 1 Preparazione della soluzione polimerica.

Fase 2 Misurazione della densità della soluzione attraverso l'utilizzo del viscosimetro, per la scelta del diametro dell'ugello da installare sulla pistola a spruzzo.

Fase 3 Travaso della soluzione nel serbatoio della pistola a spruzzo.

Fase 4 Trasferimento della soluzione polimerica al campione da trattare. La pistola si trova ad una distanza di circa 30 cm dal campione. Il movimento della pistola deve essere orizzontale parallelo al piano del campione.

Fase 5 Evaporazione del solvente in forno ad una temperatura dipendente da quella di evaporazione del solvente organico (nel nostro caso 80°C).

Fase 6 Verifica dell'omogeneità di distribuzione del polimero sul campione attraverso la misura dello spessore.

Essendo necessario predisporre esperimenti per l'ottimizzazione dei vari stadi è stato adoperato un polimero "palestra" con caratteristiche di viscosità simili (in modo da non sprecare la formulazione silsesquiossianica più costosa e onerosa da produrre in prove di spruzzatura preliminari).

È stato spruzzato su un vetro XG (Figura 27) e su 2 Internal Mirror (IM) con una passata e più passate Figura 28.



Figura 27: PVC spruzzato su XG



Figura 28: PVC spruzzato su IM. A sinistra il campione realizzato con più passate ea destra quello realizzato

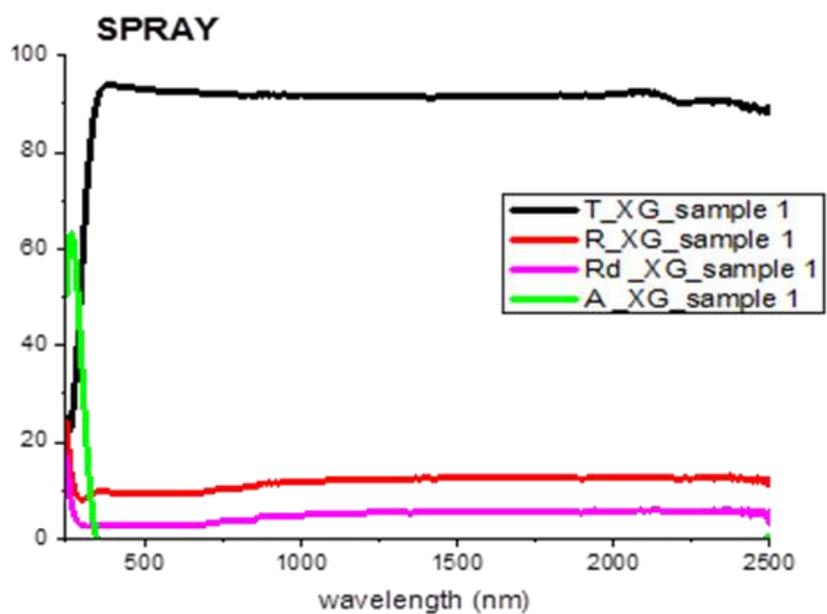


Figura 29: Misure Spettrofotometriche di un campione realizzato per Spray con una singola passata

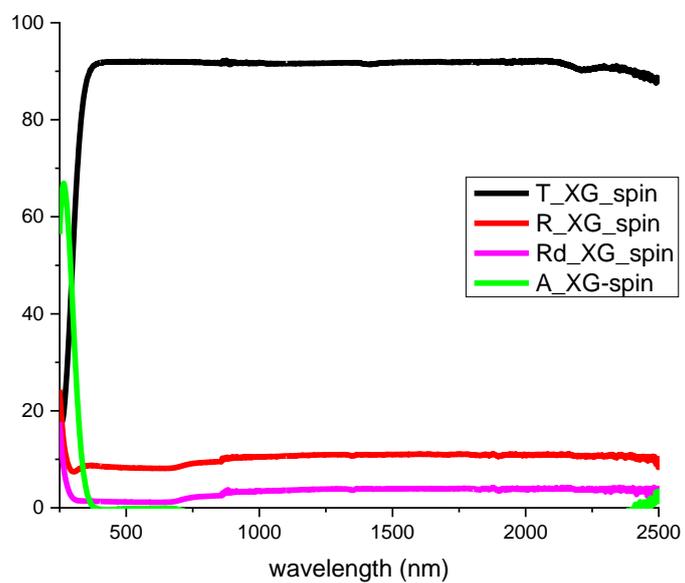


Figura 30: Spettrofotometriche di un campione realizzato per spinning con una singola passata

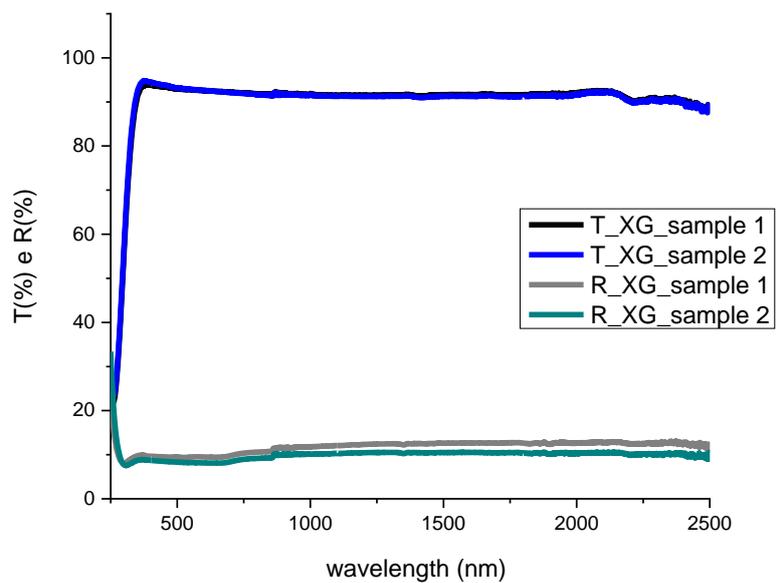


Figura 31: Verifica riproducibilità della tecnica. Confronto delle misure spettrofotometriche di due campioni realizzati con le medesime condizioni sperimentali

Tabella 3: Misure di angolo di contatto dei diversi campioni polimerici realizzati

Sample	Θ (°)
PVC_XG_spray_regione I	138 ± 3
PVC_XG_spray_regione II	120 ± 5
PVC_IM_spray_#1	105 ± 3
PVC_IM_spray_#piu passate	126 ± 2
PVC_XG_spinning	~ 148

In Figura 32 e Figura 33 sono riportate le misure dell'angolo di contatto sul campione riportata in Figura 27

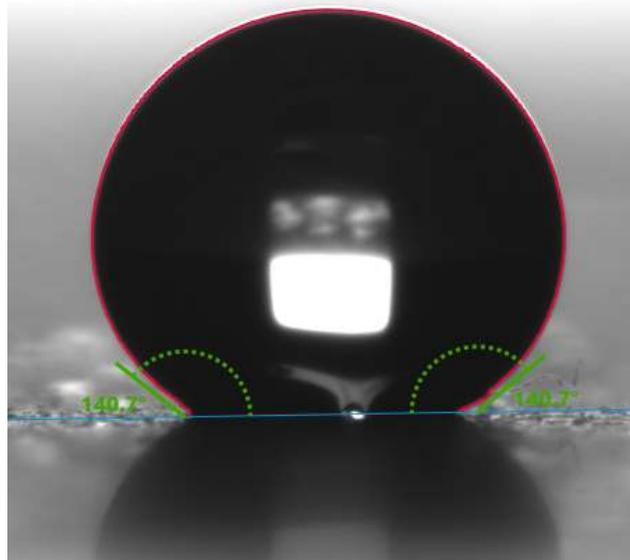


Figura 32 PVC_XG_spray_Area Grande

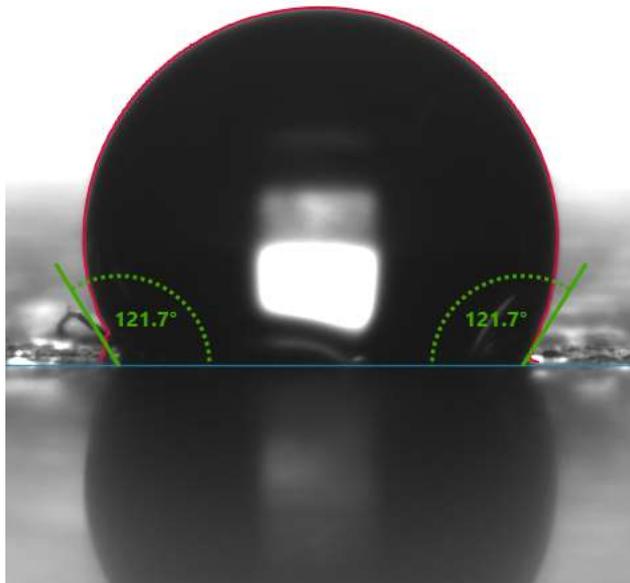


Figura 33 PVC_XG_spray_Area piccola

Dopo la procedura di ottimizzazione delle condizioni di processo, la soluzione contenente il polimero ibrido organico/inorganico di tipo silsesquiossanico è stata spruzzata su un substrato 50cm x 50cm di specchio prodotto dalla Società Vetraia Biancaldese.

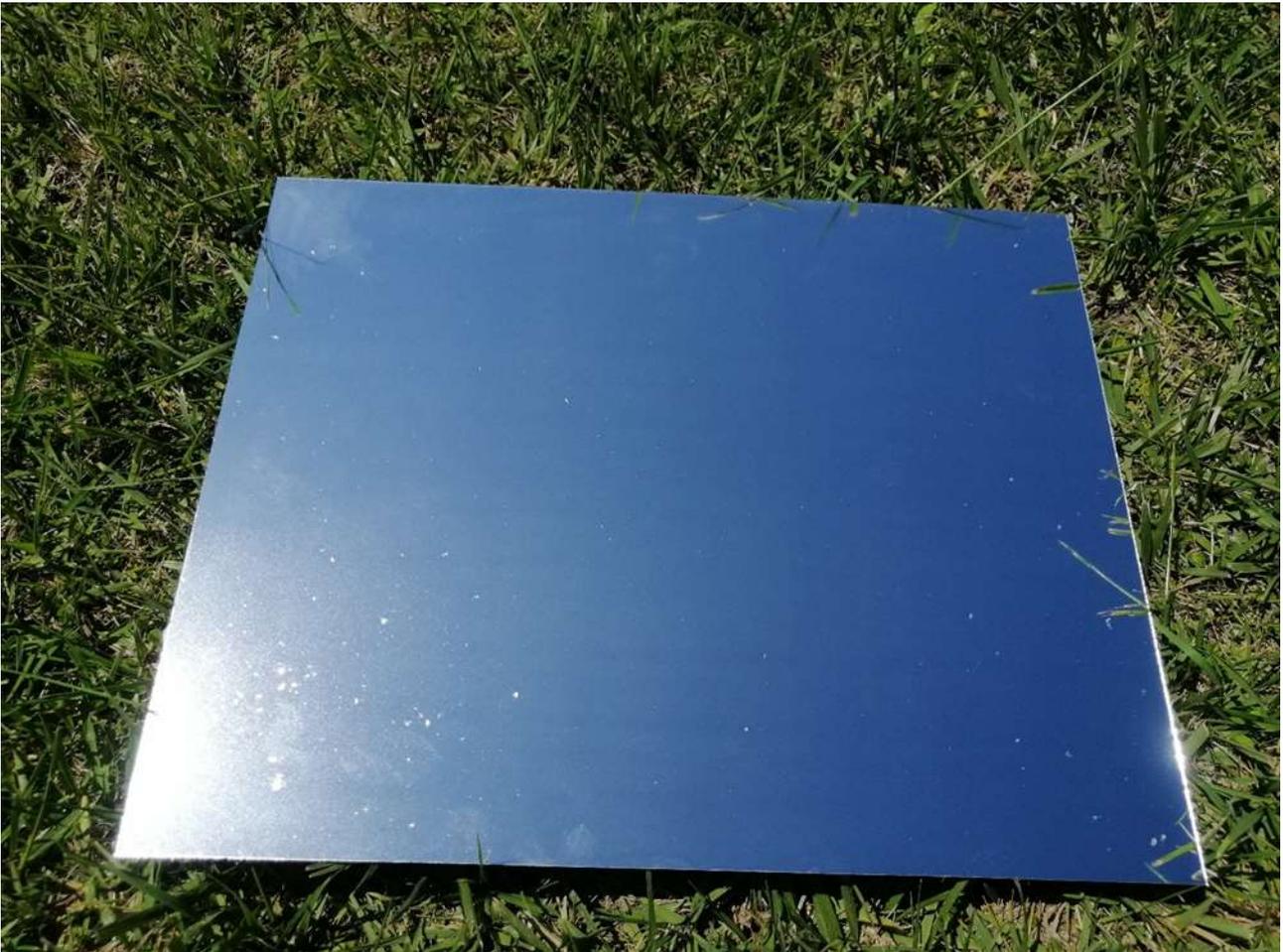


Figura 34: Rivestimento di polimero ibrido organico/inorganici di tipo silsesquiossanico su substrato di specchio 30 cm x 30cm.

3 Conclusioni

La mitigazione dello sporcamiento degli specchi solari, dei vetri che rivestono i tubi ricevitori, ma anche dei pannelli fotovoltaici, incide sui costi di produzione dell'energia elettrica consentendo ai suddetti elementi di NON lavorare nelle condizioni ideali, bensì in situazioni falsate dalla presenza di polvere, incrostazioni, deterioramenti di vario genere. In dipendenza di fattori antropogenici (emissioni di particolato, surriscaldamento urbano, etc.) e climatici (umidità, escursione termica, frequenza delle precipitazioni, etc.) è possibile predisporre soluzioni di mitigazione dello sporcamiento e/o prevenzione dell'usura mirate allo specifico utilizzo dell'elemento, contestualizzato in termini geografici.

In questa linea di attività, il componente ottico trattato è lo specchio solare, che ci si è prefissi di rendere autopulente. Chiaramente analogo discorso sulla riduzione del consumo di acqua per la manutenzione potrebbe essere esteso ad altri componenti.

Un'accurata indagine della letteratura sia scientifica che brevettuale ha evidenziato l'assenza di idonei metodi di mitigazione dello sporcamiento degli specchi solari. Sono state, pertanto, individuate potenziali soluzioni sia di carattere idrofilico che idrofobico, compatibili con le proprietà ottiche dello specchio e sono stati acquisiti strumenti e reagenti per la loro fabbricazione.

In primis i nuovi materiali di rivestimento individuati sono stati fabbricati su substrati di vetro per ottica e caratterizzati per via spettroscopica e strutturale.

Successivamente si è passati alla fabbricazione su specchi sia di architettura BSM (quindi di vetro), che FSM (pellicolari). È emerso che i rivestimenti idrofilici fotocatalitici seppur performanti in una fase iniziale, promuovono il degrado dei substrati polimerici, quindi sono inadeguati per applicazioni su FSM. Ciò ha indirizzato la scelta verso rivestimenti idrofobici non fluorurati, a base di nano-compositi ibridi e di nitruri di alluminio. In particolare, sono stati sviluppati rivestimenti auxetici (in grado di modificare la bagnabilità dei substrati su cui vengono applicati), a partire dalle matrici che costituiscono l'ultimo strato degli specchi esistenti.

Per quanto riguarda l'architettura BSM, l'ultimo strato è allumina, sostanza amfifobica, che è stata modificata attraverso la deposizione per sputtering di suoi politipoidi nitrurati, passando da 40° a 100° come angolo di contatto statico.

Per quanto riguarda l'architettura FSM, l'ultimo strato è PMMA, quindi metacrilico e già idrofobico ma con scarse proprietà di resistenza agli agenti atmosferici, che può essere modificato attraverso la deposizione per spinning di nanocompositi a matrice metacrilica, rinforzati con gabbie silsesquiossaniche di dimensioni nanometriche in concentrazione modulabile.

L'idea, comune ad entrambi gli approcci, è quella di individuare soluzioni efficaci (materiali trasparenti e con diversa bagnabilità rispetto ai substrati) facilmente integrabili nei processi esistenti di fabbricazione degli specchi solari e pertanto soluzioni economiche e scalabili.

Per il prosieguo dell'attività potrebbe essere utile rendere anche "smart" il rivestimento, ossia conferire proprietà diagnostiche del livello di sporcamiento (ad esempio inserendo filler conduttivi nei nanocompositi).

L'attività che s'intende sviluppare nel futuro concerne la messa a punto di trattamenti e/o rivestimenti specifici per differenti elementi di un impianto solare (specchi, vetri, pannelli, lenti, etc) a valle di un monitoraggio preliminare e dinamico (attraverso opportuni sistemi sensoristici) del tipo di sporcamiento. La possibilità di intervento dinamico sulla modifica della bagnabilità degli specchi, attraverso materiali polimerici e ibridi, trasparenti, stimuli-responsive, consentirà di adattare il tipo di pulizia e la sua frequenza allo specifico impianto (sia esso di taglia piccola che medio-grande).

Si prevede di sviluppare su piccola scala sistemi di tipo schermo elettrodinamico, integrati con sensori di sporcamiento. Al contempo la ricerca sarà orientata alla messa a punto di soluzioni customizzate e modulabili per consentire il retrofitting su elementi esistenti e/o il posizionamento di nuovi materiali su impianti di piccola/media scala.

4 Riferimenti bibliografici

- [1] E. Aranzab, I. Azpitarte, A. Fernández-García, D. Argüelles-Arízcon, G. Pérez, J. Ubach, and F. Sutter, "Hydrophilic anti-soiling coating for improved efficiency of solar reflectors", AIP Conference Proceedings 2033, 220001 (2018); <https://doi.org/10.1063/1.5067223>
- [2] IEA (2020), World Energy Outlook 2020, IEA, Paris <https://www.iea.org/reports/world-energy-outlook-2020>
- [3] A. Azouzoute, A. A. Merrouni, M. Garoum, E Ghali Bennouna, "Soiling loss of solar glass and mirror samples in the region with arid climate", Energy Reports, 6, (2020), 693-698.
- [4] C.S. Suellen Costa, A. S. Diniz, L. Lawrence, Kazmerski, "Solar energy dust and soiling R&D progress: Literature review update for 2016", Renewable and Sustainable Energy Reviews, 82, (2018), 2504-2536.
- [5] J. Gonçalves G. da Silva, D. Morgado, M. Nalin, Luis E. G. Armas, Chiara Valsecchi Jacson W. Menezes, "Production of Transparent Soda-Lime Glass from Rice Husk Containing Iron and Manganese Impurities", Ceramics 3 (2020), 494-506.
- [6] H. Ennaceri, D. Barrit, A. Khaldoun, A. Benyoussef and A. Ennaoui, "Deposition of transparent Aluminum Oxide (Al₂O₃) films on silvered CSP mirrors," 2014 International Renewable and Sustainable Energy Conference (IRSEC), 2014, pp. 114-119, doi: 10.1109/IRSEC.2014.7059915.
- [7] P. Ragesh, V.A. Ganesh et al "A review on self-cleaning and multifunctional materials" J. Mater. Chem. A, 2 (2014) 14773–14797.
- [8] A. Fujishima, K. Hashimoto, T. Watanabe, "TiO₂ Photocatalysis: Fundamentals and applications", BKC, Tokio 1999.
- [9] S. Rohani, N. Abdelnabi, T. Fluri, A. Heimsath, C. Wittwer, and J. García Pérez Ainsua, "Optimized mirror cleaning strategies in PTC plants reducing the water consumption and the levelized cost of cleaning", AIP Conference Proceedings 2126 (2019), 220004.
- [10] L. C. Klein, "Sol-gel technology for thin films, fibers, preforms, electronics and specialty shapes." Noyes Publications, 1988.
- [11] Eliseo Ruiz, Santiago Alvarez, Pere Alemany, "Electronic structure and properties of AlN", Phys. Rev. B 49 (1994), 7115
- [12] Tangen, I.-L., Yu, Y., Grande, T., Høier, R. and Einarsrud, M.-A., "Phase Relations and Microstructural Development of Aluminum Nitride–Aluminum Nitride Polytypoid Composites in the Aluminum Nitride–Alumina–Yttria System", Journal of the American Ceramic Society, 87 (2004), 1734-1740.
- [13] Kilic, M.E.; Lee, K.-R. Auxetic, flexible, and strain-tunable two-dimensional th-AlN for photocatalytic visible light water splitting with anisotropic high carrier mobility. J. Mater. Chem. C 2021, 9, 4971–4977.
- [14] Lakes, R. S. and Witt, R., Making and characterizing negative Poisson's ratio materials. International Journal of Mechanical Engineering Education, Vol. 30, p. 50-58, 2002.
- [15] Grima J. N., Alderson A., Evans K. E., Auxetic behaviour from rotating rigid units. Phys. Status Solidi, Vol. 242, p. 561-575, 2005.
- [16] Liu Y., Hu H., A review on auxetic structures and polymeric materials. Scientific Research and Essays, Vol. 5, p. 1052-1063, 2010
- [17] Gercek H., Poisson's ratio values for rocks. International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences, Vol. 44, p. 1-13, 2007
- [18] Prawoto Y., Seeing auxetic materials from the mechanics point of view: A structural review on the negative Poisson's ratio. Computational Materials Science, Vol. 58, p. 140-153, 2012.
- [19] Underhill R S 2014 Defence applications of auxetic materials Defense Systems Information
- [20] Alderson A and Alderson K L 2007 Auxetic materials Proc. Inst. Mech. Eng. Part G J. Aerosp. Eng. 221 565–75
- [21] Handbook of thin film deposition, William Andrew
- [22] Martin P (2011) Introduction to surface engineering and functionally engineered materials, John Wiley & Sons.;
- [23] Seshan K (2012) Handbook of thin film deposition, William Andrew
- [24] Addonizio, M.L.; Ferrara, M.; Castaldo, A.; Antonaia, A. Air-stable low-emissive AlN-Ag based coatings for energy-efficient retrofitting of existing windows. Energy Build. 2021, 250, 111259–111269;
- [25] Castaldo, A.; Vitiello, G.; Gambale, E.; Lanchi, M.; Ferrara, M.; Zinzi, M. Mirroring solar radiation emitting heat toward the universe: Design, production, and preliminary testing of a metamaterial based daytime passive radiative cooler. Energies 2020, 13, 4192. <https://doi.org/10.3390/en13164192>;
- [26] R.X He, R. Liang, P. Peng, et al., "Effect of the size of silver nanoparticles on SERS signal enhancement", J Nanopart Res 19(2017), 267
- [27] A. Fujishima, T.N. Rao e D.A. Tryk: Titanium dioxide photocatalysis. J. Photoch. Photobio. C, 1, 2000, 1-21.

-
- [28] A. Fujishima, K. Hashimoto e T. Watanabe: TiO₂ photocatalysis, fundamentals and applications, 1999, p. 124, BKC, Inc. Tokio, JP
- [29] M.R. Hoffman, S.T. Martin, W. Choi e D.W. Bahnemann: Environmental application of semiconductor photocatalysis. *Chem. Rev.*, 95, 1995, 69-96.
- [30] M.R. Hoffman, S.T. Martin, W. Choi e D.W. Bahnemann: Environmental application of semiconductor photocatalysis. *Chem. Rev.*, 95, 1995, 69-96
- [31] M.A. Fox e M.T. Dulay: Heterogeneous photocatalysis. *Chem. Rev.*, 93, 1993, 341-357
- [32] N. Baig, I. Kammakam and Wail Falathabe, "Nanomaterials: a review of synthesis methods, properties, recent progress, and challenges" *Mater. Adv.*, 2 (2021), 1821-1871.
- [33] F.Sutter, S. Meyen, A. Fernández-García, P. Heller, "Spectral characterization of specular reflectance of solar mirrors", *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 145 (2016), 248-254.
- [34] K.R. Ryan, I.C. Plumb, "Gas-phase reactions of CF₃ and CF₂ with hydrogen atoms: Their significance in plasma processing". *Plasma Chem Plasma Process* 4 (1984), 141-146.
- [35] Striolo A., McCabe C, Cummings PT, *Journal of Physical Chemistry B* 109 (30) (2005), 14300-14307
- [36] M. Jan et al "Preparation of controllable crystalline titania and study on the photocatalytic properties." *J. Phys. Chem B*, 109 (2005), 8673-8678.
- [37] Zheng L., Waddon A. J, Farris R. J., Bryan Coughlin E. *Macromolecules*, 35(2002), 2375-2379.