



UNIVERSITÀ
DEGLI STUDI
DI PADOVA

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

Dipartimento di Ingegneria Industriale

Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria dei Materiali

Rivestimenti idrofobici su metalli per
condensazione a gocce

Relatore: Prof. Alessandro Martucci

Correlatori: Ing. Michele Rigon

Dott. Riccardo Parin

Daniele Gonzo 1154392

A.A. 2017/2018

RIASSUNTO

In questo lavoro di tesi sono stati studiati diversi rivestimenti su materiali metallici per applicazioni nello scambio termico a condensazione. L'utilizzo di superfici idrofobiche fa sì che la condensazione del vapore non avvenga più a film bensì a gocce, migliorando notevolmente l'efficienza complessiva dello scambiatore.

In particolare si sono analizzati due tipologie di rivestimenti: a base di silice funzionalizzata e a base di *reduced graphene oxide*.

I *coatings* di silice sono stati preparati con il metodo sol-gel a partire dai precursori MTES e PhTES che portano alla formazione di un materiale ibrido organico - inorganico. I film ottenuti sono stati caratterizzati prima e dopo il test in impianto per osservare le tipologie di degradazione. La prova di condensazione è stata effettuata presso il Laboratorio di Scambio Termico Bifase del Dipartimento di Ingegneria Industriale. Un passo in avanti è stato fatto inserendo all'interno di tali materiali delle nanoparticelle di silice per cercare di modificare la rugosità superficiale e ottenere un carattere maggiormente idrofobico.

Successivamente si è cercato di trovare un test alternativo che potesse simulare in qualche modo il comportamento dell'impianto di condensazione, a causa dell'elevata resistenza dei rivestimenti effettuati e quindi della loro lunga durata, che non permette di poter analizzare il campione fino alla sua completa degradazione.

Si sono poi studiate le proprietà di resistenza a corrosione di questi film attraverso la spettroscopia di impedenza elettrochimica, osservando il diverso effetto dei precursori.

Infine sono stati preparati anche dei rivestimenti di *reduced graphene oxide* e sono stati depositati su vari substrati quali Alluminio, Rame e Alluminio Nichelato, per cercare il materiale metallico che presenta la migliore adesione del grafene sulla superficie.

I risultati ottenuti non sono sempre stati soddisfacenti, tuttavia si riportano alcuni

film che possiedono una durata estremamente maggiore rispetto ad altri già preparati in passato, rendendo tali materiali molto promettenti nell'ottica di una possibile industrializzazione.

INDICE

1	Introduzione	1
1.1	Il processo sol - gel	3
1.1.1	Preparazione di Ossidi Metallici	4
1.1.2	Idrolisi e condensazione del silicio	6
1.1.3	Materiali ibridi organici-inorganici	8
1.1.4	Densificazione ed essiccazione	11
1.2	<i>Reduced Graphene Oxide</i>	13
1.3	Metodi di deposizione	15
1.3.1	Il <i>dip coating</i>	16
2	Bagnabilità e condensazione	21
2.1	Bagnabilità e angolo di contatto	21
2.2	La condensazione	25
2.2.1	La condensazione a film	27
2.2.2	La condensazione a goccia	28
3	Metodi di caratterizzazione	31
3.1	SEM	31
3.2	Spettroscopia Infrarossa	32
3.3	Spettroscopia Raman	34
3.4	Angolo di contatto	34
3.5	Test in impianto	36
4	Film di silice funzionalizzata	41
4.1	Sintesi e preparazione dei campioni	41

4.2	P7M3	42
4.3	P5M5	44
4.4	P3M7	49
4.5	Film con nanoparticelle di silice	51
4.6	Test di <i>boiling</i>	55
5	Prove di corrosione	65
5.1	Introduzione	65
5.2	Risultati	68
6	Film di <i>Reduced Graphene Oxide</i>	73
6.1	Sintesi e preparazione dei campioni	73
6.2	Risultati	74
6.2.1	Deposizione su Alluminio nichelato	78
	Conclusioni	81
	Riferimenti bibliografici	85

CAPITOLO 1

INTRODUZIONE

La superficie di un corpo riveste un ruolo importante nell'interazione tra il corpo stesso e l'ambiente esterno. Essa - in quanto luogo di separazione tra due fasi diverse o luogo d'interruzione della periodicità del reticolo cristallino - presenta delle caratteristiche diverse dal *bulk* del materiale a causa della situazione di squilibrio degli atomi presenti sulla superficie, i quali possiedono un'energia libera γ , detta energia superficiale:

$$\gamma = \left(\frac{\partial G_S}{\partial A} \right)_{P,T} \quad (1.1)$$

Spesso i materiali sono utilizzati per le proprietà chimico - fisiche derivate da questa condizione; risulta quindi interessante controllare tali caratteristiche in modo da ottimizzarle per le specifiche applicazioni.

Un modo per modificare la superficie del materiale consiste nella deposizione di un film sottile con spessore che può variare dal nanometro (*monolayer*) al micrometro a seconda della tecnica che si utilizza. La formazione di *thin films* può essere svolta attraverso vari processi come *sputtering*, deposizione fisica da vapore (PVD), deposizione chimica da vapore (CVD), deposizione elettrochimica, processo sol - gel e molti altri.

A livello industriale sono attualmente molto utilizzati i processi PVD e CVD che prevedono la deposizione di film molto sottili a partire da opportuni precursori che vengono trasportati in fase vapore all'interno di una camera posta sotto vuoto e depositi successivamente sul substrato.

Tali tecniche portano alla crescita di film con ottime proprietà, tuttavia presentano anche alcuni svantaggi:

1. Per avere una deposizione uniforme, gli atomi della specie da depositare non devono collidere con altri atomi presenti nell'atmosfera, dunque è necessario operare un alto vuoto all'interno della camera, che risulta dispendioso in termini di tempo e di energia.
2. Per portare il materiale alla sua temperatura di vaporizzazione è necessaria una sostanziosa fonte di energia.
3. Nel caso della CVD si usano dei precursori che decompongono o reagiscono per formare la specie da depositare; spesso tali precursori sono tossici o nocivi per l'ambiente e per le persone.

Per ovviare a questi inconvenienti si può fare riferimento alla deposizione di film da un liquido viscoso opportunamente preparato con metodi *wet chemistry*.

Tra questi, il processo sol - gel sta ricevendo sempre più attenzione per la sua semplicità e facilità di preparazione e deposizione. Con tale processo è possibile la produzione di materiali ceramici o vetrosi sotto forma di polveri, film, nanoparticelle o in forma massiva a bassa temperatura. Esso permette la sintesi di prodotti con ottima uniformità dimensionale e omogeneità di composizione a partire da soluzioni liquide. La procedura consiste nella preparazione di un'opportuna soluzione colloidale (sol) che, a causa di reazioni di idrolisi e condensazione forma un reticolo inorganico interconnesso contenente liquido all'interno (gel) che poi viene trattato termicamente per conferire le proprietà finali.

Nel presente lavoro si sono depositati film sottili a partire da soluzioni liquide viscosi su substrati di alluminio per modificare la bagnabilità della superficie, inducendo una condensazione del vapore a gocce anziché a film [1].

Oltre a film preparati tramite sol-gel, sono stati depositati film di grafene su substrati di rame che hanno dimostrato la possibilità di applicare questo innovativo materiale alla condensazione a goccia del vapore [2]. Anche in questo caso il materiale è stato sintetizzato a partire da una opportuna soluzione acquosa, depositato per *dip coating* e trattato termicamente in atmosfera riducente.

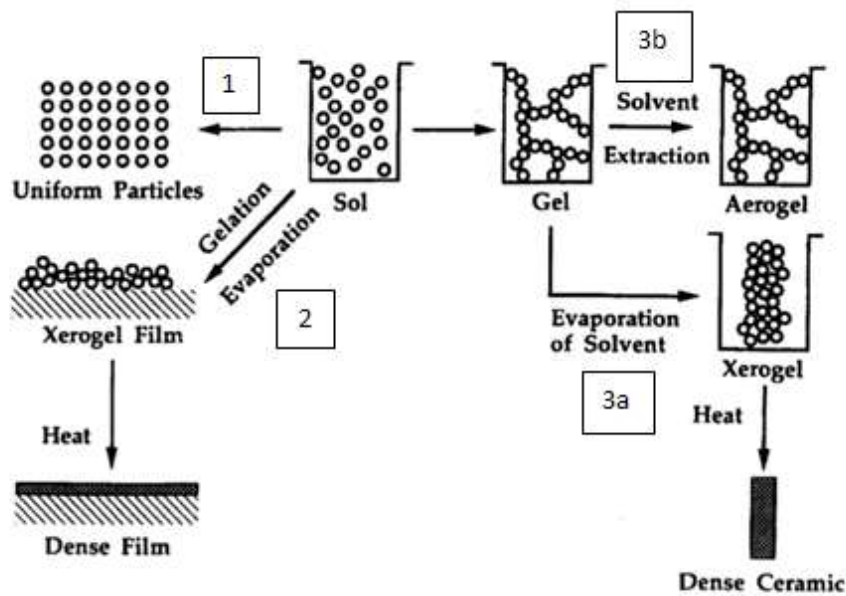


FIGURA 1.1: Schema delle fasi del metodo sol-gel e possibili applicazioni finali. (1) Produzione di polveri o NPs, (2) deposizione di film sottili, (3a) ottenimento di materiali ceramici densi, (3b) formazione di areogel.

1.1 Il processo sol - gel

Il processo sol-gel parte dalla preparazione di un sol, cioè una sospensione colloidale stabile di particelle di dimensioni tra 1 e 1000 nm in un liquido. Il sol può essere costituito da particolato, se la sospensione è formata da particelle solide, mentre può essere anche polimerico, se la sospensione è costituita da macromolecole ramificate. Attraverso reazioni di idrolisi e condensazione si ha successivamente la formazione di un reticolo tridimensionale poroso circondato e supportato da una fase liquida continua che porta alla formazione del gel. Infine è necessario trattare termicamente il gel per rendere il materiale stabile e meccanicamente resistente. È importante sottolineare che la sintesi di ossidi tramite il metodo sol-gel avviene a temperatura ambiente, e il successivo trattamento di densificazione avviene comunque a temperature sensibilmente più basse rispetto a quelle richieste per la sinterizzazione o fusione delle materie prime.

La potenza e la versatilità del processo sol-gel sono rappresentata in Figura 1.1, che mostra le possibili tipologie di prodotti ottenibili.

1 A partire dalla soluzione colloidale la si precipita e si ottiene polvere.

- 2 Si deposita il sol ottenendone per evaporazione del solvente la gelificazione e formando un film di materiale, detto xerogel film. Trattandolo termicamente si ottiene la sua densificazione.
- 3 Si crea un gel, costituito da una fase solida interconnessa e da pori anch'essi interconnessi che contengono liquido. Da tale intermedio si può:
 - 3a Far evaporare il solvente ottenendo uno xerogel e trattando termicamente, un materiale ceramico.
 - 3b Estrarre il solvente in condizioni critiche e ottenere un aerogel.

Si analizzeranno nel paragrafo successivo in dettaglio i vari *step* della sintesi e i fattori che ne influenzano lo svolgimento.

1.1.1 Preparazione di Ossidi Metallici

Una grande varietà di ossidi metallici può essere preparata via sol-gel [3]; tuttavia esistono alcune differenze tra le reazioni che coinvolgono il silicio e un qualsiasi metallo di transizione[3]. In generale la formazione dell'ossido è condotta a partire da precursori quali alcossidi di metalli. Questi composti sono costituiti da un atomo di metallo legato a gruppi radicalici attraverso eteroatomi di ossigeno; la formula compatta è quindi $M(OR)_n$, dove M è il metallo e R è il gruppo alchilico. I precursori più utilizzati sono riportati in Tabella 1.1.

Rispetto al silicio, i metalli utilizzati presentano delle caratteristiche importanti:

- I metalli sono più elettropositivi rispetto al silicio e quindi più suscettibili all'attacco nucleofilo.
- Il silicio presenta numero di coordinazione e valenza uguali (4, +IV); al contrario i metalli possiedono numero di coordinazione più alto rispetto alla loro valenza, dunque la formazione di specie ad alto numero di coordinazione è facilitata.

Come risultato si ha che le reazioni di idrolisi degli alcossidi di metalli di transizione sono notevolmente più veloci. Ad esempio l'idrolisi di un alcossido di titanio è più veloce di 5 ordini di grandezza rispetto al silicio. La reattività di alcuni alcossidi metallici è

TABELLA 1.1: Principali alcossidi utilizzati come precursori nelle sintesi sol-gel.

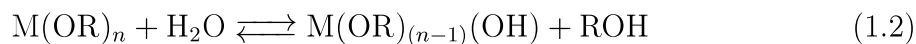
M	Formula
B	$B(OC_4H_9)_3$
Al	$Al(OC_3H_7)_3$
	$Al(OC_4H_9)_3$
	$Al(OC(CH_3)_3)_3$
Si	$Si(OC_2H_5)_4$
	$Si(OCH_3)_4$
Ge	$Ge(OC_2H_5)_4$
Ti	$Ti(OC_2H_5)_4$
	$Ti(OC(CH_3)_3)_3$
Zr	$Zr(OC_2H_5)_4$

così elevata che precipitano appena a contatto con l'acqua; al contrario le reazioni con gli alcossisilani devono essere promosse da un catalizzatore.

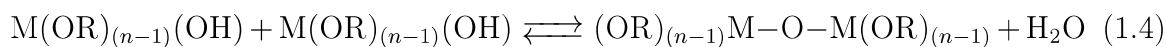
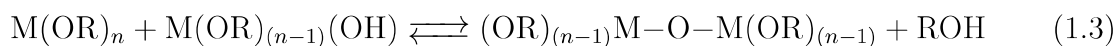
La sintesi di ossidi metallici via sol-gel può essere comunque effettuata rallentando l'idrolisi andando a modificare chimicamente il precursore utilizzando dei leganti bidentati che coordinano il metallo e sostituiscono i gruppi alcossidi con gruppi più difficilmente idrolizzabili. I leganti più utilizzati sono i carbossilati o i β -dichetonati di cui il più usato è l'acetilacetone.

Le reazioni che coinvolgono i precursori per portarli ad ossido sono dunque idrolisi e condensazione:

Idrolisi :



Condensazione :



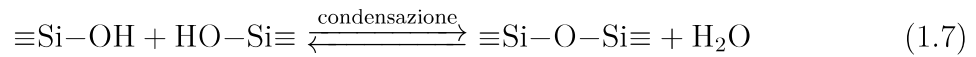
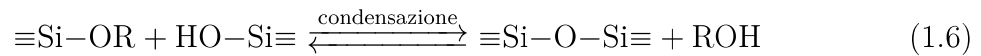
Con il procedere delle reazioni e in condizioni ideali si potrebbe ottenere un reticolo tridimensionale in cui tutto il precursore reagisce e non sono presenti ossigeni non pontanti. In condizioni reali tuttavia parte dei gruppi $-OH$ rimangono non reagiti,

interrompendo la continuità del reticolo. Il solvente viene espulso per evaporazione in modo naturale nel tempo e ciò viene definito invecchiamento del gel. Successivamente si può trattare il materiale per stabilizzarlo in modo da rimuovere il solvente residuo dai pori e densificare il gel.

Numerosi fattori influenzano le reazioni di idrolisi e condensazione, tra i quali il rapporto acqua/precursore, il solvente e la presenza di catalizzatori acidi o basici. Il pH riveste un ruolo importante, in particolare un pH acido promuove l'idrolisi, mentre un pH basico favorisce la condensazione. Questi aspetti verranno nel seguente paragrafo esaminati nel dettaglio in merito alla chimica dell'idrolisi e condensazione del silicio.

1.1.2 Idrolisi e condensazione del silicio

La preparazione di silice tramite metodo sol-gel avviene con le stesse modalità descritte precedentemente per gli ossidi metallici:



I precursori più utilizzati sono soluzioni acquose di tetraetossisilano (TEOS) oppure tetrametossisilano (TMOS), che portano ad un reticolo continuo di silice inorganica amorfa. I fattori che influenzano tali reazioni sono:

- Tipo di precursore: l'idrolisi è influenzata da fattori sterici, quindi ramificazioni o catene più lunghe abbassano la velocità di idrolisi.
- pH: ha un ruolo molto importante perché agisce come catalizzatore, il suo effetto verrà descritto meglio nel paragrafo successivo.
- Rapporto tra precursori e acqua: aumentando la quantità di acqua generalmente si favorisce la formazione di gruppi Si-OH rispetto a Si-O-Si, influenzando notevolmente le proprietà del gel.
- Solvente: il solvente è necessario per rendere omogenea la miscela e per favorire la dissoluzione dei precursori; i silani infatti sono solubili facilmente in alcoli ma non

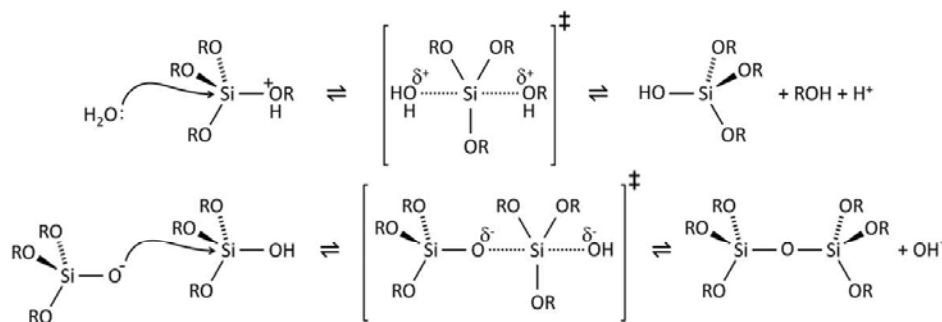


FIGURA 1.2: Meccanismo di idrolisi (in alto) e di condensazione (in basso) per la reazione catalizzata da pH acido.

in acqua. Inoltre la natura polare o apolare, protica o non protica, può stabilizzare determinati intermedi portando a prodotti differenti.

- Presenza di elettroliti: essi modificano il doppio strato elettrico presente attorno alle particelle condizionando le forze attrattive e repulsive che controllano la coagulazione influenzando così lo *step* della gelazione.

Effetto del pH

Le condizioni acide o basiche influiscono in modo importante sulle reazioni sopra esposte in quanto ne modificano il meccanismo oltre ad agire anche da catalizzatore.

In condizioni acide, cioè a $\text{pH} < \text{PZC}^1$, i gruppi ossidrilici e alcossidi sono rapidamente protonati portando alla formazione di un intermedio caricato positivamente. Questo rende l'atomo di silicio più elettrofilo e dunque più suscettibile all'attacco da parte dell'acqua. Di conseguenza il monomero viene idrolizzato facilmente, tuttavia la reazione diventa sempre più lenta a causa dell'abilità dei rimanenti gruppi $-\text{OR}$ di stabilizzare lo stato di transizione. In questo modo la condensazione può avvenire prima che il monomero sia completamente idrolizzato, ottenendo così una sorta di gel polimerico relativamente lineare e solo parzialmente ramificato. Il meccanismo è riportato in Figura 1.2.

In condizioni di pH basico la reazione avviene tramite attacco nucleofilo da parte di OH^- all'atomo di silicio con meccanismo di tipo $\text{S}_{\text{N}}2$. Si crea in questo modo un intermedio carico negativamente e la velocità di idrolisi e condensazione è inversamente

¹PZC: *Point of Zero Charge*, punto di carica zero, ovvero il valore di pH per cui la particella risulta elettricamente neutra.

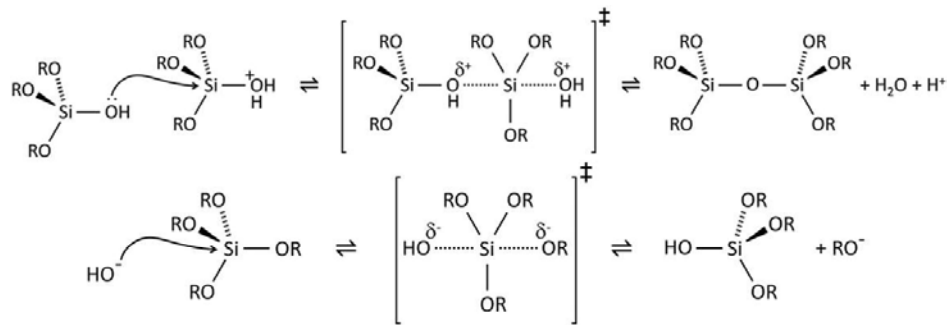


FIGURA 1.3: Meccanismo di idrolisi (in alto) e di condensazione (in basso) per la reazione catalizzata da pH basico.

proporzionale alla densità elettronica. I sostituenti annessi all'atomo di silicio sono molto importanti, in quanto possono stabilizzare o destabilizzare lo stato di transizione. In queste condizioni sono favorite quindi le reazioni al silicio terminale della catena poiché possiede minore densità elettronica. Si ha così che a pH basici le reazioni di idrolisi sono molto più veloci di quelle di condensazione e i monomeri sono dunque completamente idrolizzati, il che porta ad un polimero con un alto grado di interconnessione. Il meccanismo viene raffigurato in Figura 1.3.

Da tali considerazioni si evince che il sistema è molto complesso e che possono essere percorse numerose strade dal precursore al prodotto finale. Di conseguenza i parametri considerati precedentemente modificano la velocità di reazione e l'evoluzione della struttura.

Si riporta in Fig. 1.4 uno schema della morfologia dei prodotti ottenibili in diverse condizioni di pH; è dunque possibile, aggiustando opportunamente le condizioni di reazione, sintetizzare silice con varie forme e dimensioni. Con il metodo Stober ad esempio, è possibile produrre nanoparticelle di silice con dimensioni comprese tra 20 e 300 nm.

1.1.3 Materiali ibridi organici-inorganici

Uno degli aspetti più interessanti e vantaggiosi della sintesi sol-gel è la possibilità di sintetizzare materiali ibridi, dove dei gruppi organici sono inseriti in una matrice inorganica. Il processo si adatta perfettamente allo scopo in quanto è condotto a temperature basse, alle quali i composti organici non sono ancora degradati, al contrario dei metodi

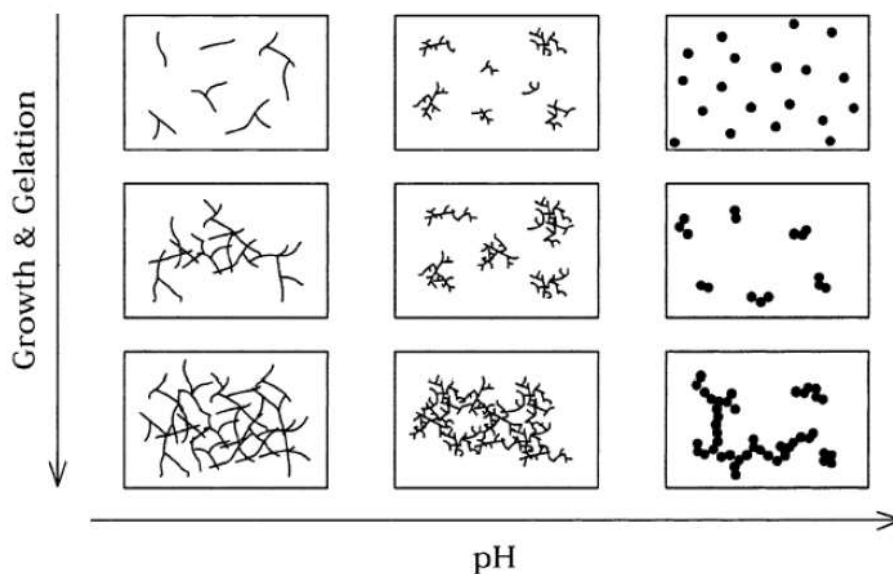


FIGURA 1.4: Effetto del pH sulla morfologia delle particelle ottenibili via sol-gel.

tradizionali per la preparazione di materiali ceramici, che prevedono temperature di sinterizzazione o fusione decisamente più elevate.

L'idea su cui si fonda l'ottenimento di un sol-gel ibrido organico-inorganico a base di silice è quella di introdurre nel reticolo della silice un composto organico che non sia idrolizzabile e che sia in grado di modificare la struttura finale della silice. In questo modo, l'obiettivo è quello di ingegnerizzare, a seconda dell'applicazione, certe proprietà del materiale. Introducendo organici nella silice, ad esempio, si migliora la lavorabilità a basse temperature e, allo stesso tempo, si possono ridurre gli *stress* legati a evaporazione e/o riscaldamento. Di conseguenza, si possono ottenere film più sottili, in quanto la parte organica, più flessibile della silice, riesce ad accomodare gli sforzi ed evitare la formazione di cricche.

Esistono dunque due differenti approcci per l'incorporazione di gruppi organici all'interno del reticolo inorganico di silice che portano a due classi diverse di materiali:

- Ibridi di classe I: caratterizzati solamente da interazioni deboli tra componenti organica e inorganica (legami di Van Der Waals, legami a ponte idrogeno, ...); vengono ottenuti semplicemente miscelando delle molecole organiche con il precursore. Di conseguenza non c'è un legame forte con il reticolo di silice e i composti introdotti conferiscono determinate proprietà quali colore, fluorescenza, particolari comportamenti biologici e proprietà ottiche. Alcuni esempi sono i

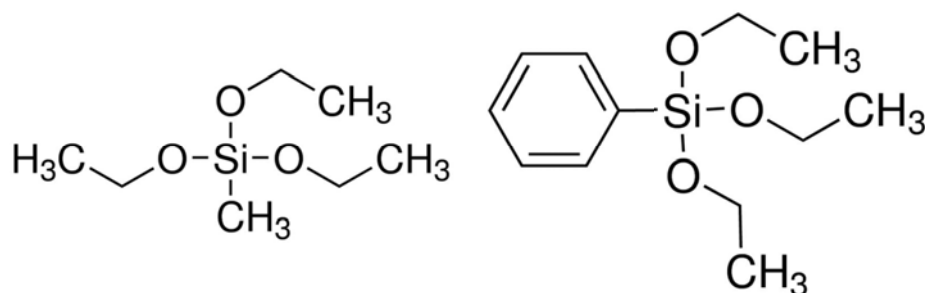


FIGURA 1.5: Precursori utilizzati per la sintesi di silice ibrida organica-inorganica, trietossimetilsilano (a sinistra) e trietossifenilsilano (a destra).

coloranti luminescenti come la cumarina, quelli fotocromici come gli spiropirani e quelli non lineari come le ftalocianine.

- Ibridi di classe II: caratterizzati da legami forti, cioè covalenti, tra componente organica e inorganica. Questi materiali sono ottenuti usando degli appositi precursori contenenti legami $\equiv\text{Si}-\text{C}\equiv$ che, essendo covalenti, sono molto più resistenti dei classici precursori che presentano il legame $\equiv\text{Si}-\text{OR}$, facilmente idrolizzabile. Generalmente vengono usati dei precursori quali gli organotrialcossisilani ($\text{R}'\text{Si}(\text{OR})_3$), dove il gruppo R' può essere rappresentato dai più disparati sostituenti organici resistenti all'idrolisi. In questo senso i precursori possono essere ulteriormente classificati in:
 - Modificatori di reticolo: introducono modifiche nel reticolo siliceo portando ad una minore densità di reticolazione; ad esempio trietossimetilsilano (MTES), dimetildietossisilano e trietossifenilsilano (PhTES, v. Figura 1.5).
 - Formatori di reticolo: sotto opportune condizioni possono polimerizzare, costruendo un secondo reticolo organico che si unisce a quello inorganico tramite legami forti; ad esempio glicidossi-propil-trimetossisilano e trimetossisilil-propil-metacrilato.

Nel presente lavoro saranno sintetizzati film di silice ibrida a partire da precursori quali TEOS, MTES e PhTES in condizioni di pH acido.

1.1.4 Densificazione ed essiccazione

In seguito alla deposizione del film avviene la gelazione del materiale che implica una riduzione di volume e un conseguente irrigidimento del film a causa dell'evaporazione del solvente dai pori. Il processo di essiccazione è dunque critico in quanto influisce direttamente sulla struttura e sulla porosità del materiale portando a prodotti con diverse caratteristiche.

Il processo può essere condotto a temperatura ambiente per un lungo tempo, lasciando che il solvente evapori naturalmente e che le reazioni continuino ad avvenire nei pori dove è ancora presente del sol che può reagire e collegare ulteriormente il *network*. Questo è chiamato invecchiamento.

É anche possibile ottenere la densificazione del film tramite un trattamento termico, che, oltre a portare ad una evaporazione più veloce del solvente, può comunque risultare necessario per sviluppare una eventuale struttura cristallina del materiale a partire da quella amorfa del gel iniziale.

Come già detto in precedenza, il gel è formato da un reticolo tridimensionale circondato da pori nei quali è presente il solvente. Durante l'evaporazione il gel quindi si ritira di volume in quanto tende ad occupare lo spazio che prima era del liquido. A seguito di questa contrazione i gruppi ossidrilici sulle superfici interne possono venire a contatto creare nuovi pontamenti portando ad un ulteriore irrigidimento del materiale. Mentre i pori si svuotano si instaurano dunque delle forze capillari dovute alla tensione superficiale del liquido, secondo la legge di Laplace:

$$P = \frac{2\gamma}{r} \quad (1.8)$$

dove P è la pressione, γ è la tensione superficiale e r è il raggio del poro.

Mentre l'essiccazione procede, il reticolo si irrigidisce e si contrae: le forze corrispondenti aumentano in quanto il raggio dei pori diventa via via più piccolo; se gli *stress* presenti superano quelli critici si avrà la formazione di cricche nel materiale.

Sono necessarie tuttavia altre considerazioni. Innanzitutto può essere che l'evaporazione non avvenga uniformemente su tutto il pezzo, solitamente l'interno si contrae meno dell'esterno, inducendo gradienti di pressione che possono causare cricche. In secondo luogo, si osserva che i pori non sono tutti delle stesse dimensioni (Figura 1.6),

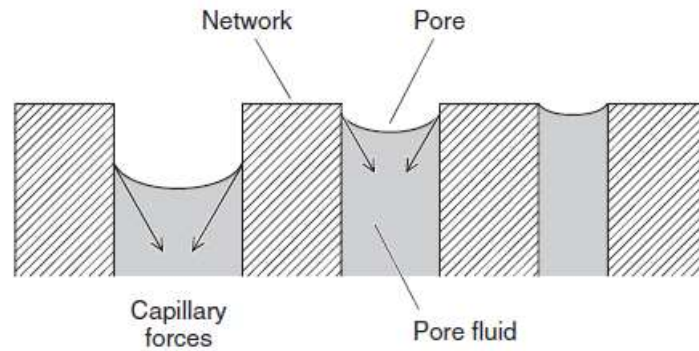


FIGURA 1.6: Evaporazione del solvente da pori di dimensione diverse e contrazioni degli stessi durante l'essiccazione [3].

quelli più grandi si svuoteranno prima di quelli più piccoli, risultando in una situazione di squilibrio per le pareti a contatto con pori di diverso diametro che può portare a cricatura.

Si ritiene necessario inoltre sottolineare che, nel caso di un film, esso è legato al substrato, dunque non è libero di deformarsi liberamente lungo il piano, ma solo nello spessore. A seguito dell'evaporazione del solvente il film dunque diminuisce il proprio spessore per compensare il mancato ritiro tangenziale; tuttavia ad un certo punto il reticolo è rigido e si formano di conseguenza degli stress residui di trazione nel piano pari a:

$$\sigma = \frac{E(f_s - f_r)}{3(1 - \nu)} \quad (1.9)$$

dove E è il modulo di Young, ν è il rapporto di Poisons, f_s è la frazione volumetrica di solvente al punto di solidificazione, f_r è la frazione volumetrica di solvente residua nel film asciutto. Lo stress nel film calcolato attraverso tale equazione è molto vicino al valore della tensione nel liquido ($\sigma \cong P$). Generalmente non si generano cricche se lo spessore del film è compreso tra $0.1 - 1\mu\text{m}$.

Agli stress intrinseci si aggiungono quelli termici, dovuti al fatto che il comportamento a riscaldamento e raffreddamento del materiale dipende dai coefficienti di dilatazione termica di film e substrato. Tali sforzi sono maggiormente critici nella fase del raffreddamento, e possono essere di:

- Trazione, se $\alpha_f > \alpha_s$;
- Compressione, se $\alpha_f < \alpha_s$.

L'equazione che lega gli sforzi residui al gradiente di temperatura è infatti:

$$\sigma = (\alpha_s - \alpha_f)E_f\Delta T \quad (1.10)$$

dove α_f e α_s sono i coefficienti di dilatazione termica di film e substrato, E_f è il modulo elastico del film e ΔT è la differenza di temperatura.

Ovviamente la situazione migliore sarà quella in cui gli stress residui sono di compressione; se fossero di trazione, la cricatura del film sarebbe notevolmente favorita.

1.2 *Reduced Graphene Oxide*

Il grafene è uno dei più importanti e promettenti materiali del XXI secolo, per le sue eccezionali proprietà che si prestano a numerose applicazioni di grande interesse. A partire dalla sua scoperta nel 2004 [4], che ha fruttato ai suoi ricercatori il premio Nobel per la fisica nel 2010, la ricerca sul grafene ha visto una crescita formidabile. Il motivo di tale fermento risiede nelle sue proprietà uniche [5] quali la grande area superficiale ($2630 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$), l'alta mobilità intrinseca ($200000 \text{ cm}^2\text{v}^{-1}\text{s}^{-1}$), l'alto modulo elastico ($\approx 1 \text{ TPa}$), la conduttività termica ($\approx 5000 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$) e la trasmittanza ottica ($\approx 97.7\%$). Il materiale si presta inoltre alla produzione di fogli flessibili e al contempo molto robusti e alla possibilità di funzionalizzare in molti modi la sua struttura carboniosa.

Il grafene è un materiale bidimensionale ed è in pratica un unico *layer* di grafite, cioè costituito da atomi di carbonio ibridati sp^2 legati da legami σ che formano una struttura a celle esagonali che si ripete nello spazio (Figura 1.7). Tale configurazione elettronica fa sì che esista, per ogni carbonio, un orbitale p_z ortogonale ai tre ibridi sp^2 e quindi al piano del grafene. In questo modo gli elettroni presenti in questi orbitali formano una nuvola π delocalizzata sull'intero piano del grafene, consentendo una notevole mobilità degli elettroni parallelamente al piano.

I metodi per produrre il grafene si dividono sostanzialmente in *bottom-up*, cioè a partire da molecole semplici come metano o etanolo, e *top-down*, cioè estrazione di *layer* di grafene a partire da grafite. I principali processi utilizzati sono quindi:

- Crescita epitassiale: tramite CVD su substrati opportuni, oppure per evaporazione da wafer di SiC.

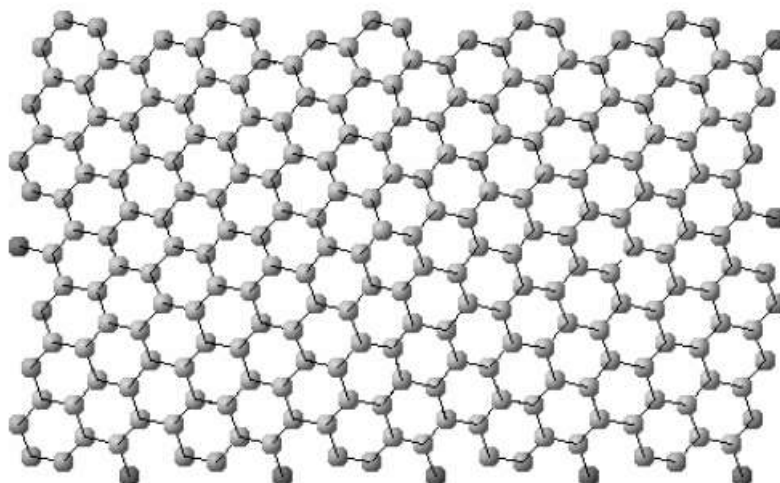


FIGURA 1.7: Rappresentazione schematica del grafene.

- Esfoliazione meccanica: rimozione di singoli strati di grafite usando nastro adesivo.
- Esfoliazione in solventi: a partire da polvere di grafite dispersa in opportuni solventi si possono ottenere per sonicazione singoli *layer* di grafene ossido (GO) che poi vengono successivamente ridotti chimicamente a formare grafene.

In termini di alto rendimento e basso costo, l'approccio *top-down* tramite l'ossidazione chimica e la riduzione è il metodo più conveniente [6]. Inoltre, il grafene ottenuto attraverso tali metodi è importante soprattutto nelle applicazioni come la produzione di transistor [7], sensori di gas e biomolecole [8], film conduttivi trasparenti, elettrodi per celle elettrochimiche [7] e come *filler* in nanocompositi con i polimeri [9].

I rivestimenti preparati per questo lavoro seguono la strada della esfoliazione in solvente e successiva riduzione del grafene ossido ottenuto.

Il grafene ossido è conosciuto da ben prima del grafene [10], anche se la sua struttura chimica non è ancora del tutto chiara. Mentre il grafene è costituito unicamente da un piano di carboni sp^2 , il GO presenta una struttura più complessa, con carboni ibridati sp^3 , ossigeno e numerosi gruppi funzionali legati a questi atomi. Si può quindi descrivere il GO come un grafene con regioni ossidate contenenti ossigeno e regioni non ossidate dove gli atomi di carbonio mantengono l'ibridazione sp^2 . I gruppi funzionali maggiormente presente sono ossidrili, carbonili, carbossili, esteri, epossidici e molti altri.

È poi necessario ridurre il GO per ottenere grafene, definito *Reduced Graphene Oxide* (rGO) [11]. Il termine riduzione viene qui inteso come perdita di ossigeno e acquisto di idrogeno, in modo da eliminare i gruppi funzionali presenti nel GO. Tale *step* può essere effettuato direttamente nella soluzione tramite agenti chimici oppure per trattamento in atmosfera riducente successivamente alla deposizione.

In questo lavoro si sono quindi preparati rivestimenti di rGO a partire da grafite secondo una sintesi di Hummer modificata [12, 8], che prevede l'uso di permanganato di potassio (KMnO_4) e di acido solforico (H_2SO_4). I due composti formano Mn_2O_7 , che è molto aggressivo e attacca i doppi legami del carbonio separando i layer di grafite. Il prodotto finale è un GO idrofilico, dovuto ai vari gruppi funzionali presenti, che ne facilita la manipolazione con metodi *wet chemistry*. Esso viene poi depositato su substrati metallici e trattato termicamente in atmosfera riducente di H_2 . Oltre a conferire al rame un comportamento idrofobico è riportato in letteratura che il grafene aumenti il coefficiente di scambio termico fino al 40% poiché protegge il substrato dall'ossidazione superficiale.

1.3 Metodi di deposizione

La deposizione del film a partire da una soluzione è di fondamentale importanza per l'ottenimento di un prodotto il più possibile omogeneo ed esente da difetti. Essa può essere svolta in numerose modalità come il *dip coating*, il *flow coating*, lo *spray coating* e il *capillary coating*.

A livello industriale tali metodiche sono già ampiamente utilizzate nei più disparati settori che vanno dall'elettronica all'ottica e impiegate inoltre per la resistenza a corrosione e per quella a usura.

Brevemente i processi più usati sono i seguenti:

- *Spray coating*: il metodo è largamente usato nell'industria delle vernici e consiste in una semplice spruzzatura della soluzione sul substrato, che può essere riscaldato per avere un'evaporazione più veloce. I vantaggi sono l'elevata velocità del processo, il contenuto spreco di materiale e la possibilità di rivestire pezzi di forma irregolare.

- *Spin coating*: è una tecnica molto utilizzata a livello di laboratorio e, in qualche caso, anche industriale, soprattutto negli ambienti della microelettronica e dell'ottica. Tale metodo consiste nel fissare il substrato ad un supporto ruotante, depositare la soluzione in eccesso e poi avviare la rotazione per ottenere l'evaporazione del solvente e l'omogeneità dello spessore. Lo spessore del film ottenuto dipende da vari parametri quali le proprietà reologiche della soluzione, il tempo e la velocità di rotazione, l'atmosfera e la temperatura del successivo trattamento. Il problema principale del processo sta nella limitata geometria del pezzo da rivestire.
- *Dip coating*: consiste nell'immersione del substrato nella soluzione dei precursori, la deposizione avviene ritirando il substrato a velocità costante e lasciando evaporare il solvente.
- *Capillary coating*: consiste nel ricoprimento del substrato da parte di un cilindro ruotante che preleva e trattiene la soluzione per capillarità. Tale metodo è caratterizzato dalla deposizione di film con ottima omogeneità e con minimo spreco di soluzione.

Nel presente elaborato i film saranno preparati per *dip coating*, dunque nel paragrafo successivo è analizzato nel dettaglio il procedimento.

1.3.1 Il *dip coating*

I film di silice e di rGO sono depositi sui substrati via *dip coating*. Si tratta di un metodo semplice e comune, che prevede l'immersione del substrato nella soluzione da depositare e la successiva rimozione a velocità controllata. Le fasi del processo sono le seguenti (Figura 1.8):

1. Immersione: inserimento del substrato nella soluzione del materiale da depositare.
2. *Start up*: fase di mantenimento all'interno della soluzione per consentire l'eliminazione di turbolenze nel liquido e momento in cui il substrato comincia ad essere estratto.
3. Deposizione e drenaggio: estrazione del substrato a velocità costante; è la fase in cui avviene l'effettiva deposizione del film.

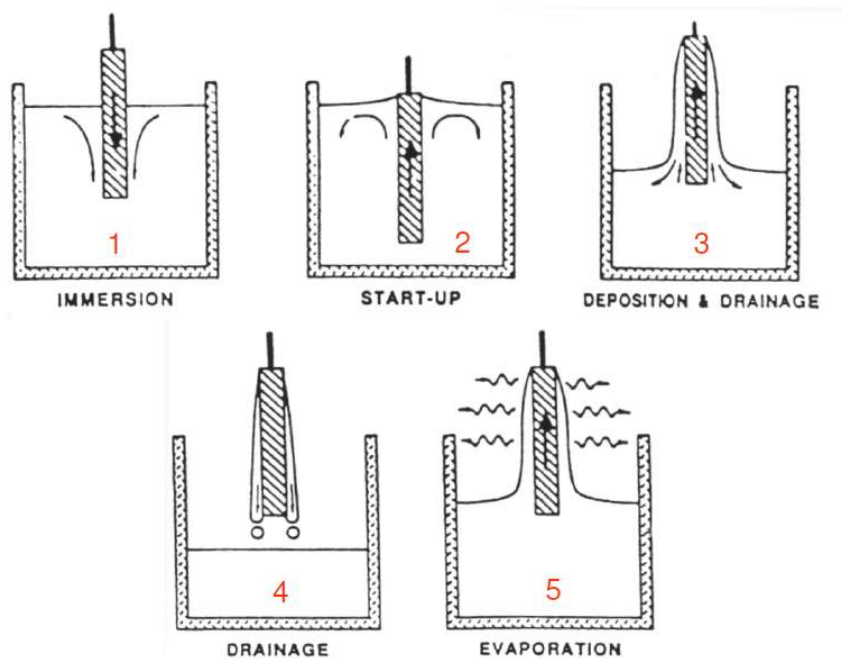


FIGURA 1.8: Fasi del meccanismo di deposizione per *dip coating*.

4. Drenaggio: rimozione della soluzione in eccesso e inizio della rimozione del solvente.
5. Evaporazione del solvente: fase che in realtà comincia appena il substrato viene estratto e continua durante le fasi successive.

Per substrati flessibili è possibile anche effettuare la deposizione in modo continuo.

Nonostante la semplicità del metodo, il processo è abbastanza complesso; infatti durante l'estrazione del substrato le reazioni continuano ad avvenire e, nel frattempo, il solvente evapora, cambiando di conseguenza le condizioni di reazione. Uno schema dei meccanismi che avvengono durante la deposizione è mostrato in Figura 1.9.

Le forze che agiscono durante il processo sono quindi le forze viscosive dovute alla natura del liquido, la forza di gravità dovuta all'estrazione verticale del substrato e la forza risultante dalla tensione superficiale.

Lo spessore dello strato depositato dipende essenzialmente dalla velocità di rimozione, dalla viscosità e dalla densità della soluzione. Se la velocità è scelta in modo che il liquido rimanga in regime Newtoniano, lo spessore può essere calcolato secondo l'equazione di Landau-Levich:

$$h = 0.94 \frac{(\eta v)^{2/3}}{\gamma_{LV}^{1/6} (\rho g)^{1/2}} \quad (1.11)$$

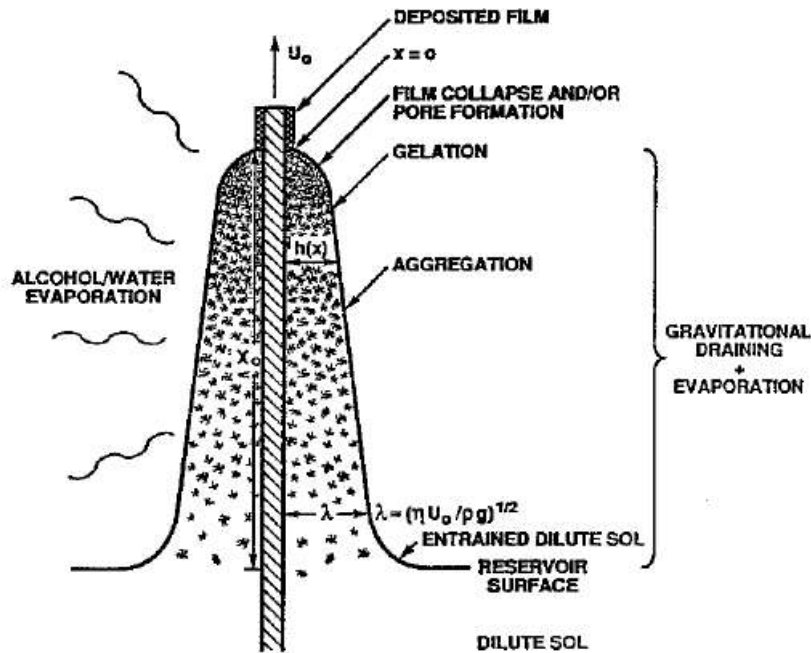


FIGURA 1.9: Particolare della fase di estrazione durante la deposizione per *dip coating*.

dove η è la viscosità, v è la velocità di ritiro, γ_{LV} è la tensione superficiale liquido-vapore, ρ è la densità e g è l'accelerazione di gravità. Tale equazione è valida quando la velocità di rimozione e la viscosità sono basse.

L'equazione afferma quindi che lo spessore di deposizione $h(x)$ è uno spessore di equilibrio tra: le forze viscosi ($\propto \eta v/h$), la forza di gravità ($\propto \rho gh$) e la tensione superficiale (γ_{LV}). Si nota che lo spessore cresce se aumentano la velocità di ritiro e la viscosità del liquido. Regolando questi parametri si possono depositare film dai 20 nm fino ai 50 μm mantenendo comunque un'alta qualità e regolando con grande precisione lo spessore.

È necessario tuttavia tenere conto anche dell'evaporazione del solvente, che inizia appena il substrato è rimosso dalla soluzione. Si può esprimere la velocità di evaporazione in stato stazionario R_E , cioè la massa di solvente che evapora per unità di superficie e di tempo, tramite la relazione:

$$R_E = K_E(\rho_L - \rho_0) \quad (1.12)$$

dove K_E è una costante che dipende dalle condizioni circostanti, ρ_L è la tensione di vapore del liquido e ρ_0 è la pressione parziale del liquido nell'atmosfera.

Il controllo dell'atmosfera è quindi indispensabile, soprattutto nei processi sol-gel che, con l'evaporazione, portano a fenomeni di gelazione del sol che forma un rivestimento trasparente costituito da particelle di piccola dimensione. Il film è dunque assottigliato progressivamente e il profilo dello spessore è controllato dall'evaporazione del solvente. Per soluzioni composte da un solo solvente, l'altezza del film cresce in modo parabolico:

$$h(x) = x^{1/2} \quad (1.13)$$

Si deve porre attenzione anche quando la soluzione è costituita da più liquidi con diverse velocità di evaporazione, che potrebbero portare a deposizioni non uniformi. Ad esempio, nel caso di una soluzione di alcool e acqua, il film avrà regioni che presenteranno differenti concentrazioni di acqua differenti a causa dell'evaporazione più veloce dell'alcool, che porta a difetti come la formazione di strie.

Il processo è molto utilizzato anche per la sua possibilità di rivestire più volte lo stesso substrato (anche con *layer* di materiali diversi), oppure deporre un film più spesso su di un lato del prodotto immergendolo con una determinata angolazione.

Il film depositato può presentare però dei difetti, come l'effetto di bordo, che porta a degli spessori maggiori sui bordi del substrato a causa del fatto che la tensione superficiale si oppone al distacco della goccia di liquido.

CAPITOLO 2

BAGNABILITÀ E CONDENSAZIONE

2.1 Bagnabilità e angolo di contatto

La bagnabilità di una superficie è un fenomeno fisico universale con importanti effetti in natura. Essa avviene quando un liquido è a contatto con una fase solida e una gassosa e un *layer* di liquido si estende sulla superficie del solido. Le differenti interazioni molecolari tra il liquido e il solido portano a proprietà di bagnabilità molto diverse tra loro.

Il modo più utilizzato per valutare le caratteristiche di bagnabilità della superficie è la misura dell'angolo di contatto (CA, θ) [13]. Esso descrive il comportamento di una goccia di liquido su una superficie solida in aria ed è definito come l'angolo tra la tangente al punto trifase e il solido.

La speciale trattazione della superficie dei corpi deriva dal fatto che gli atomi presenti in questo luogo risentono di una situazione del tutto particolare. Le azioni delle forze esistenti tra gli atomi o le molecole (forze di coesione) fanno sì che nel *bulk* del materiale la risultante di tale forze sia nulla. Sulla superficie invece la risultante di queste forze è non nulla, dunque gli atomi in superficie possiedono un'energia maggiore rispetto all'interno; questo fa sì che essi tendano a sfuggire dalla superficie che tende ad assumere una configurazione a minima energia riducendo al massimo la sua area superficiale assumendo la forma sferica.

Tale situazione implica che per aumentare la superficie di un corpo di un'area dA serve compiere un lavoro dW secondo:

$$dW = \gamma dA \tag{2.1}$$

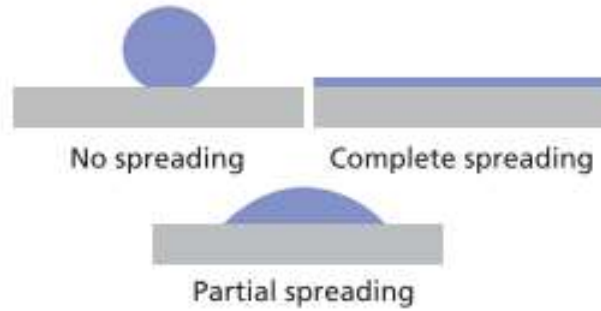


FIGURA 2.1: Dall'alto a sinistra: situazione di non bagnabilità perfetta, perfetta bagnabilità e bagnabilità parziale

o, in altri termini:

$$\gamma = \left(\frac{\partial G_S}{\partial A} \right)_{P,T} \quad (2.2)$$

che definisce quindi la tensione superficiale γ .

Analogamente si può definire l'energia superficiale anche per le superfici solide, che si dividono quindi in superfici ad alta energia (costituite da legami forti) e a bassa energia (legami deboli). La combinazione tra le proprietà del solido e del liquido determinano di conseguenza la bagnabilità e l'angolo di contatto del sistema.

Generalmente il comportamento è classificato attraverso il valore di angolo di contatto misurato [14]:

- Idrofilico¹ se $0 < \theta \leq 90^\circ$
- Idrofobico se $90 < \theta \leq 140^\circ$
- Superidrofobico se $140 < \theta \leq 180^\circ$

Se θ è nullo si ha una bagnabilità perfetta e la goccia si spande sulla superficie, mentre, all'altro estremo, se $\theta = 180^\circ$ la goccia assume una forma perfettamente sferica e tocca la superficie solo in un punto. La situazione comune è intermedia, con il liquido che bagna solo parzialmente il substrato (Figura 2.1).

Dal punto di vista termodinamico, la relazione tra il CA e la tensione superficiale è data dall'equazione di Young [16]:

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}} \quad (2.3)$$

dove γ è la tensione superficiale tra le varie fasi (Figura 2.2) e θ è l'angolo di contatto.

¹Alcuni studi tuttavia affermano che il confine tra idrofilico e idrofobico sia posto a 65° [15].

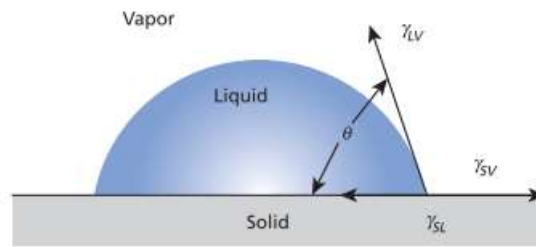


FIGURA 2.2: Angolo di contatto di una goccia sessile [17].

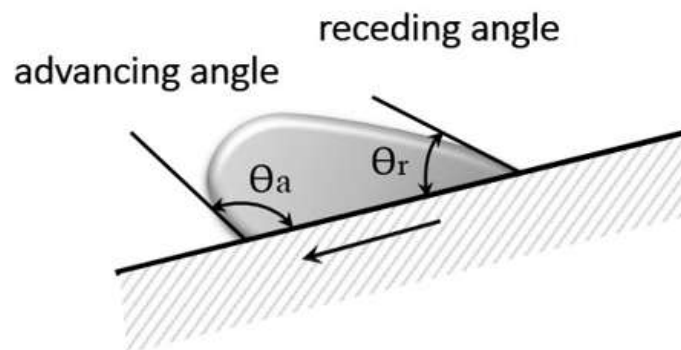


FIGURA 2.3: Angolo di avanzamento e recessione su di una superficie inclinata.

L'equazione 2.3 è valida solo per superfici omogenee, isotrope, lisce e rigide. Tali superfici sono chiaramente ideali, quelle reali non presentano mai tutte queste caratteristiche, dovute al fatto che generalmente è presente sempre una certa rugosità a livello nano- o micro-scopico; inoltre sono presenti disomogeneità dovute a differenti fasi per composizione diversa del substrato o semplicemente dall'esistenza di contaminanti o di altri atomi o molecole adsorbite. Per questo motivo l'angolo di contatto risulta non avere un valore unico e deve essere determinato sperimentalmente.

Le considerazioni appena esposte spiegano il fenomeno, sperimentalmente evidenziato, dell'isteresi. Quando una goccia è messa in moto, o posta su di un piano inclinato (Figura 2.3), o fatta espandere e ritirare di volume, si osserva l'esistenza di due diversi angoli di contatto, chiamati angolo di avanzamento θ_{adv} e di recessione θ_{rec} . La differenza tra i due valori è l'isteresi:

$$\Delta\theta = \theta_{adv} - \theta_{rec} \quad (2.4)$$

È noto che l'isteresi è conseguenza di tre fattori: (i) eterogeneità della superficie, (ii) rugosità e (iii) presenza di impurità. L'isteresi può essere spiegata inoltre dal fatto che le eterogeneità superficiali permettono l'esistenza di un gran numero di stati metastabili

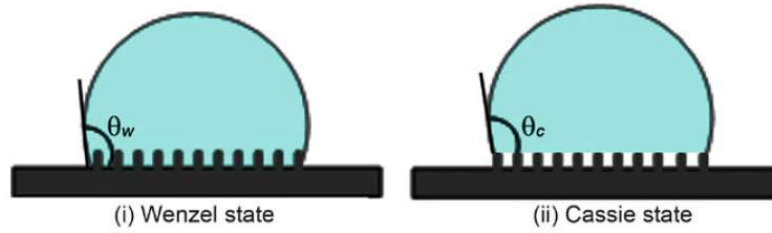


FIGURA 2.4: Goccia di liquido su di una superficie rugosa secondo (i) Wenzel e (ii) Cassie-Baxter [20].

dell'energia di Gibbs [18].

L'isteresi gioca un ruolo importante nella stabilità di una goccia su di un substrato inclinato. La differenza tra l'angolo di contatto del lato superiore e quello inferiore consente alla goccia di adottare una forma che può supportare il peso del liquido contro la gravità. L'isteresi offre quindi resistenza contro il movimento della goccia. La risultante variazione delle forze di tensione superficiale sull'interfaccia serve a bilanciare la differenza di pressione idrostatica, influenzando notevolmente il moto del liquido sulla superficie.

Per l'applicazione in esame è di fondamentale importanza quindi fare riferimento ad un angolo di contatto dinamico, piuttosto che ad un angolo statico.

Prendendo in considerazione una superficie rugosa, Wenzel [19] propose la seguente equazione:

$$\cos \theta_w = r \cos \theta \quad (2.5)$$

dove θ_w è l'angolo di contatto apparente, θ è l'angolo di contatto calcolato secondo Young e r è un parametro di rugosità che esprime il rapporto tra la vera superficie solida e la sua proiezione orizzontale ($r = 1$ per superficie liscia, $r > 1$ se rugosa). Di conseguenza si ha che la rugosità amplifica il carattere idrofilico o idrofobico. L'equazione descrive la situazione che vede il liquido penetrare completamente all'interno delle valli della rugosità, come si può vedere in Figura 2.4 (i).

Un ulteriore passo in avanti fu compiuto da Cassie e Baxter [21] che tennero conto anche della presenza di eterogeneità sulla superficie:

$$\cos \theta_c = f_1 \cos \theta_1 + f_2 \cos \theta_2 \quad (2.6)$$

dove θ_1 e θ_2 sono gli angoli di contatto locali secondo Young e f_1 e f_2 sono le frazioni di aree occupate dalle due superfici chimicamente diverse. In questo caso si ha che il liquido non penetra all'interno delle valli, che sono "riempite" di aria, ma resta in contatto solamente sui picchi.

Generalizzando, si può estendere l'equazione 2.6 per un numero n di frazioni chimicamente diverse:

$$\cos \theta_c = \sum_i^n f_i \cos \theta_i \quad (2.7)$$

Le condizioni di Figura 2.4 (ii) sono fondamentali nella produzione di superfici superidrofobiche.

2.2 La condensazione

La condensazione è quel processo che prevede il passaggio di fase da vapore a liquido di una sostanza ed è associata ad un trasferimento di massa guidato dalla riduzione di pressione all'interfaccia [20].

La condensazione può essere classificata in due categorie principali:

- Omogenea: avviene all'interno dello stesso vapore senza nessun materiale estraneo che promuove la condensazione, quando la temperatura scende sotto quella di saturazione. Essa avviene in modo casuale a seguito di fluttuazioni delle molecole di vapore.
- Eterogenea: avviene quando il vapore entra in contatto con un materiale diverso (sia esso liquido oppure solido) che può essere disperso sotto forma di nuclei in tutto il vapore e in questo caso la condensazione è definita volumetrica, oppure essere presente come superficie fredda sulla quale il vapore condensa (condensazione superficiale).

Nel caso della condensazione eterogenea superficiale il meccanismo è iniziato da una differenza di temperatura tra il vapore e la superficie solida, chiamata sottoraffreddamento. Successivamente è rimossa energia in forma di calore latente dalla regione interfacciale per conduzione o convezione. Il fenomeno appena descritto risulta essere una pratica largamente utilizzata nell'ingegneria di processo: capire i meccanismi che la

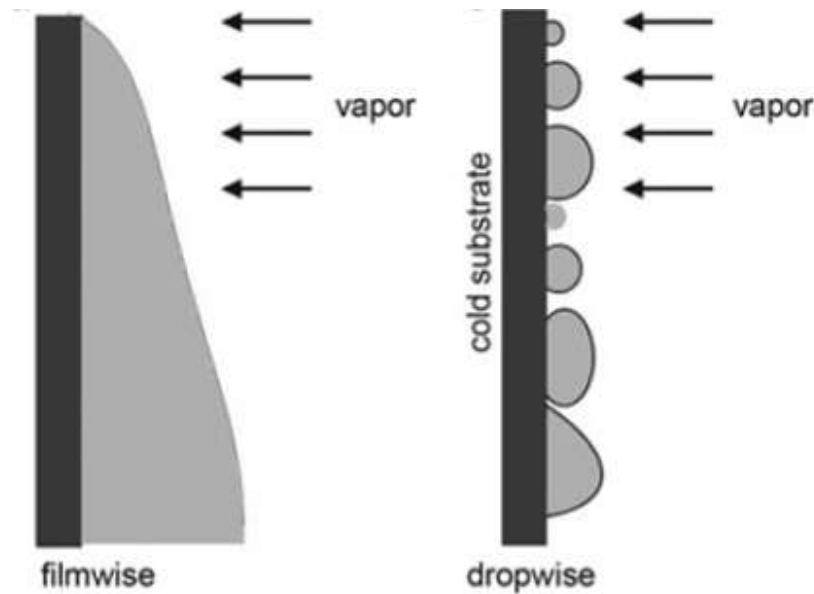


FIGURA 2.5: Esempio di condensazione su superficie verticale, a film (destra) e a goccia (sinistra) [20].

governano per essere in grado di ottimizzarla è dunque di cruciale importanza in numerose applicazioni quali la conversione di energia, la raccolta di acqua, la desalinizzazione dell'acqua, la gestione dei sistemi termici e il controllo ambientale [22].

Questa tipologia di condensazione può avvenire in due modi, a goccia o a film, come rappresentato in Figura 2.5.

Nella condensazione a film, uno strato continuo di liquido si forma su tutta la superficie su cui ha luogo lo scambio termico. Esso si muove poi per gravità, accelerazione o per effetto del vapore stesso. Questo *layer* di liquido costituisce la principale resistenza allo scambio termico, pertanto definisce l'intensità del coefficiente di scambio termico e l'efficienza del processo. Tale meccanismo avviene quando c'è affinità tra il liquido e la superficie sul quale il vapore condensa ed è quello che si osserva più frequentemente nelle operazioni industriali comuni.

Se la superficie invece ha una bassa energia superficiale, cioè il liquido ha poca affinità con il materiale estraneo e non lo bagna completamente, la condensazione avviene attraverso la formazione di gocce che crescono e vengono allontanate per caduta o dal flusso di vapore. In questo modo la regione di materiale ove avviene la condensazione presenta zone direttamente esposte al vapore portando così ad un maggiore flusso di calore e incrementando notevolmente l'efficienza.

2.2.1 La condensazione a film

La descrizione del trasferimento di calore durante la condensazione su superfici verticali venne per la prima volta espressa da Nusselt nel 1916 [23]. Il metodo presentato si basa su alcune ipotesi:

- il vapore ed il liquido sono in equilibrio termodinamico;
- l'unica resistenza al trasferimento di calore è rappresentata dallo strato di liquido, il quale scorre sulla superficie con moto laminare e sotto l'azione della gravità;
- la velocità del liquido alla superficie è nulla, mentre quella esterna non è influenzata dalla corrente di vapore;
- la temperatura della parete e del vapore sono costanti;
- il vapore non è in condizioni di surriscaldamento e il liquido lascia la superficie alla temperatura di saturazione;
- le proprietà della sostanza sono valutate alla temperatura media del film.

Secondo tali considerazioni, l'approccio suppone che il film inizia a formarsi alla sommità e il suo spessore cresce lungo la superficie per poi stabilizzarsi. In questo modo è possibile calcolare lo spessore di liquido attraverso:

$$\delta = \left(\frac{3\Gamma\mu_f}{\rho_f^2 g} \right)^{1/3} \quad (2.8)$$

Il coefficiente di scambio termico risulta quindi essere:

$$h = 0.943 \left(\frac{k_f^3 \rho_f^2 g \lambda}{\Delta T_0 L \mu_f} \right)^{1/4} \quad (2.9)$$

dove k_f è la conducibilità termica del condensato, δ è lo spessore del film, μ_f e ρ_f rappresentano rispettivamente la viscosità e la densità del film, g è l'accelerazione di gravità, Γ è la portata massiva di liquido per unità di superficie, λ è la conduttività termica, ΔT_0 è il salto termico e L è la lunghezza della parte.

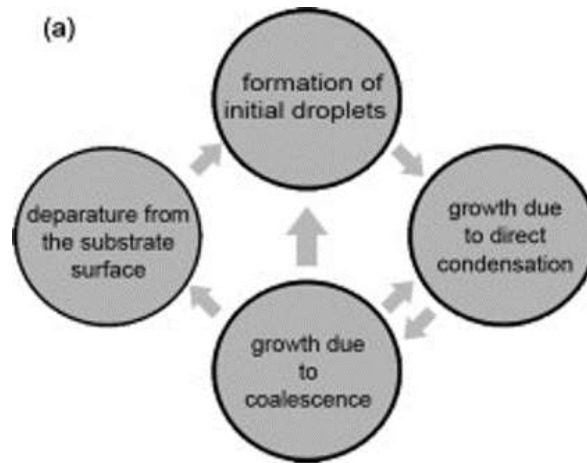


FIGURA 2.6: Schema della condensazione a gocce [20].

2.2.2 La condensazione a goccia

La condensazione di questo tipo avviene quando il liquido condensato non bagna il substrato eccetto in determinati punti discreti dove sono presenti dei nuclei di un elemento contaminante. Il coefficiente di trasferimento termico durante il processo risulta essere fino a 7 volte maggiore rispetto alla condensazione a film [24]; in questo modo sarebbe possibile costruire macchine molto più efficienti oppure di dimensioni ridotte a parità di calore scambiato.

La descrizione del meccanismo di condensazione è più complesso del precedente e può essere considerato quasi ciclico (Figura 2.6 e 2.7). La condensazione a goccia inizia con la formazione di gocce nei siti di nucleazione preferiti. Queste goccioline crescono per condensazione diretta fino a che raggiungono delle dimensioni tali da far avvenire la coalescenza tra gocce adiacenti. La successiva crescita avviene per combinazione di condensazione diretta e coalescenza. Quando una goccia raggiunge una dimensione critica, in cui le forze agenti sul corpo superano la tensione superficiale, la goccia si allontana, lasciando disponibili nuovi siti di nucleazione.

Ad oggi l'applicazione della condensazione a goccia in ambito industriale non ha avuto molto successo a causa della difficile controllabilità e per la dipendenza da numerosi parametri come la bagnabilità, lo spessore del *layer* promotore, il grado di sottoraffreddamento ...

In aggiunta a ciò, piccoli cambiamenti della morfologia della superficie influenzano direttamente la distribuzione di gocce, facendo così cambiare il valore del coefficiente. I

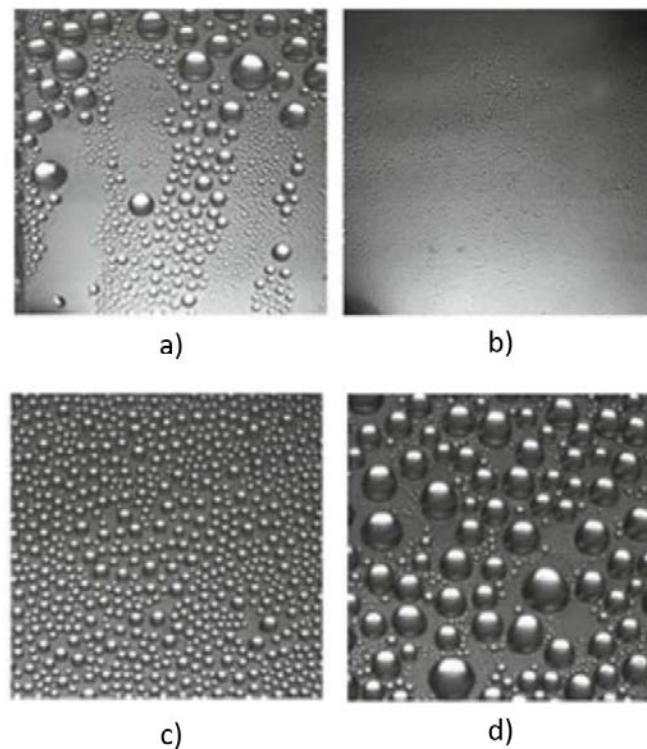


FIGURA 2.7: Evoluzione della condensazione a gocce di vapore su di un substrato [20].

dati ottenuti da queste prove presentano dunque valori di deviazione standard abbastanza grandi.

La difficoltà principale sta quindi nel mantenere l'integrità della superficie per un lungo periodo di tempo, sufficiente a consentire lo svolgimento delle operazioni industriali senza interruzioni, o con interruzioni programmate di manutenzione. L'ottenimento di una condensazione a gocce stabile e per lunghi tempi è quindi una sfida non banale, che rappresenta però un punto fondamentale per lo sviluppo sostenibile dell'ingegneria di processo.

I problemi maggiori sono riassumibili nel seguente elenco [20]:

1. Sostenibilità a lungo termine: per consentire il massimo scambio termico il più a lungo possibile.
2. Dati di scambio molto dispersi a livello statistico a causa della difficoltà nella misura di basse differenze di temperatura.

3. L'effetto della conduttività termica del substrato non è ancora ben chiaro e risulta controverso.
4. Meccanismo di condensazione: il processo non è ancora chiarito completamente in ogni suo aspetto, soprattutto in relazione alla formazione e alla distribuzione dei nuclei di condensazione, alla morfologia del substrato e al meccanismo di coalescenza. Inoltre deve ancora essere ben compreso il ruolo di fluttuazioni di pressione e temperatura.
5. Controllabilità: questo tipo di condensazione dipende da un grande numero di fattori e proprietà, dunque è difficile controllare nei minimi dettagli il processo ed è necessario comprendere l'importanza dei vari parametri che influenzano il meccanismo.
6. Fenomeno multiscala: il meccanismo di formazione della goccia coinvolge vari ordini di grandezza, da quello atomico nello stadio di nucleazione a quello macroscopico nello stadio di caduta della goccia.

CAPITOLO 3

METODI DI CARATTERIZZAZIONE

3.1 SEM

La Microscopia Elettronica a Scansione (SEM, *Scanning Electron Microscopy*) è una particolare tecnica di microscopia che utilizza gli elettroni al posto dei fotoni come nel classico microscopio ottico. Questi vengono accelerati e focalizzati sul campione da una serie di campi elettromagnetici, il segnale ottenuto è rilevato, amplificato e può essere convertito in modo da associare ad un'intensità maggiore un pixel più luminoso sullo schermo ottenendo dunque un'immagine (Figura 3.1). Ciò consente una risoluzione decisamente maggiore, oltre al fatto che dall'analisi dei prodotti di interazione tra il campione e gli elettroni si possono ricavare numerose informazioni sulla morfologia, sulla struttura e sulla composizione del materiale in esame.

Per effettuare tale caratterizzazione è necessario operare in vuoto spinto e inoltre il campione deve essere conduttivo; tuttavia è possibile eseguire ugualmente la misura metallizzando il campione per *sputtering* oppure utilizzando degli speciali supporti in basso vuoto.

I segnali più importanti analizzati sono quelli degli elettroni secondari, che danno informazioni sulla morfologia, gli elettroni retrodiffusi, che danno informazioni anche sulla composizione chimica e i raggi X, con i quali è possibile indagare la presenza e la quantità percentuale degli elementi. Nell'ultimo caso, la tecnica è chiamata EDX, ovvero *Energy Dispersive X-ray Analysis*.

Le misure SEM sono state quindi utilizzate per analizzare soprattutto la morfologia del film e osservare i fenomeni di degradazione che portano alla distruzione dello stesso

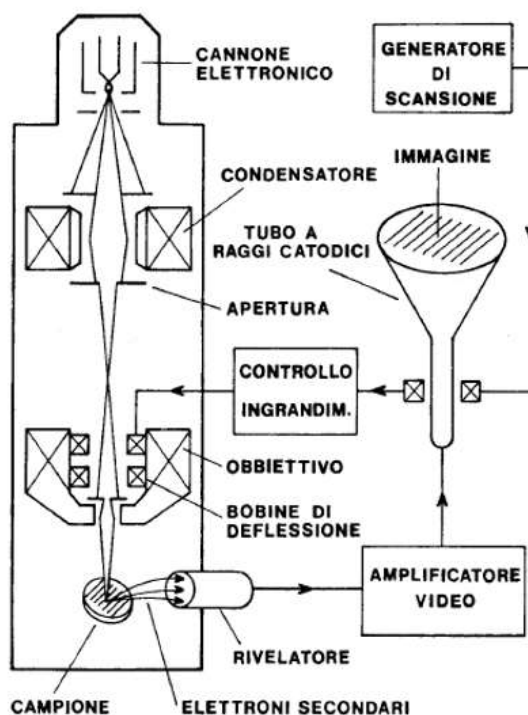


FIGURA 3.1: Schema di funzionamento di un SEM

e al progressivo ritorno alla condensazione a film.

3.2 Spettroscopia Infrarossa

La spettrometria FTIR si basa sul fatto che gli atomi uniti da legami forti come quelli covalenti vibrano intensamente nel campo dell'infrarosso. Le modalità di vibrazione sono diverse e dipendono anche dai gradi di libertà del sistema in esame; tuttavia le tipologie fondamentali sono due, lo stretching e il bending. Lo stretching è una deformazione della lunghezza di legame, mentre il bending è una variazione nell'angolo di legame. In base a come avvengono tali deformazioni si può avere stretching simmetrico e asimmetrico, scissoring, rocking, wagging e twisting.

L'assorbimento di radiazione IR fa passare la molecola dallo stato fondamentale di vibrazione a quello eccitato. La differenza di energia tra questi due stati individua una determinata lunghezza d'onda di assorbimento caratteristica di un certo legame; di conseguenza si otterranno picchi situati a posizioni diverse in base alla massa degli atomi coinvolti e alla rigidità del legame. Tali picchi saranno quindi riconosciuti e

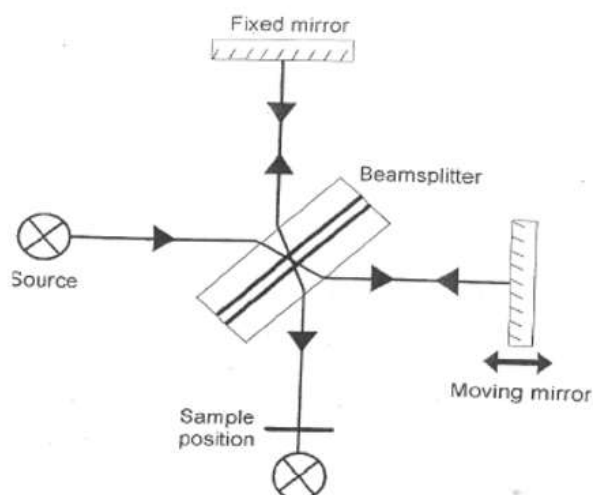


FIGURA 3.2: Schema del funzionamento di uno spettrometro FTIR

assegnati a determinati legami, atomi e modalità di vibrazione secondo tabelle riportate in letteratura.

Per misurare l'assorbimento nel campo dell'infrarosso, che si estende approssimativamente tra i 700 e i 5000 nm, utilizzando i normali spettrometri sarebbe troppo dispendioso in termini di tempo. Si usa quindi uno spettrometro a trasformata di Fourier, che si basa sull'interferometro di Michelson.

Il fascio proveniente dalla sorgente viene diviso in due fasci diretti rispettivamente ad uno specchio fisso e ad uno specchio mobile (Figura 3.2). I fasci riflessi da questi due specchi vengono lasciati interferire tra loro in modo da ottenere un fascio ricombinato che viene poi fatto passare attraverso il campione analizzato. Monitorando il movimento dello specchio mobile si riesce ad ottenere uno spettro (pattern) di interferenza rappresentativo della sorgente, che rappresenta proprio la sua trasformata di Fourier (trasformata che permette di trasformare il tempo in lunghezza d'onda). Lo strumento permette di controllare velocemente tutte le lunghezze d'onda dello spettro di interferenza ottenuto.

I dati vengono poi riportati come assorbimento in funzione del numero d'onda, che è l'inverso della lunghezza d'onda.

In particolare, si è utilizzata la modalità ATR (*Attenuated Total Reflection*), poiché la lastra di alluminio blocca la radiazione IR. Questo metodo prevede che l'onda passi attraverso un cristallo trasparente all'IR e che venga riflessa molte volte al suo interno. L'onda penetra in superficie ad ogni riflessione attraverso un'onda evanescente e successivamente la sua intensità viene analizzata dallo strumento.

3.3 Spettroscopia Raman

Per alcuni materiali le tecniche infrarosse non sono adatte, di conseguenza si utilizza la spettroscopia Raman. Questa tecnica è ampiamente utilizzata nell'analisi chimica di solidi, liquidi e gas che non sono attivi nell'infrarosso.

Tale metodo si basa sull'effetto Raman, che prevede che una piccola frazione di elettroni interagenti con una molecola subiscano uno scattering anelastico, cioè modifichino la propria energia.

La misura è effettuata attraverso una radiazione monocromatica come un laser che incide sul campione. Essa interagisce con gli elettroni delle molecole producendo una radiazione diffusa, che viene poi esaminata da un rivelatore. In questo modo si ottengono dei picchi identificativi delle vibrazioni dei legami molecolari.

La spettroscopia Raman è eseguita sui campioni di rame rivestiti con rGO in quanto tale materiale non è sensibile alla radiazione IR. La misura fornisce informazioni fondamentali sulla chimica del film, in particolare se il materiale è effettivamente grafene e non grafene ossido oppure grafite e sulla presenza di possibili gruppi funzionali. Inoltre dall'intensità dei picchi si può determinare se il layer di grafene è singolo oppure è costituito da più strati.

3.4 Angolo di contatto

Come già esposto nella § 2.1, la misura dell'angolo di contatto è di fondamentale importanza per le applicazioni alle quali i film preparati sono destinati. Si è misurato un angolo di contatto dinamico e non statico, infatti sono stati acquisiti gli angoli di avanzamento e recessione attraverso il metodo della goccia sessile.

Tale tecnica prevede un *set up* costituito da una fonte di luce e una videocamera (Figura 3.3). Attraverso un ago e una siringa si deposita sulla superficie del campione una goccia che viene poi fatta lentamente espandere aggiungendo liquido, ottenendo così l'angolo di avanzamento. Successivamente si rimuove lentamente il liquido dalla goccia: il momento in cui il punto trifase comincia a muoversi è considerato per il calcolo dell'angolo di recessione (Figura 3.4).

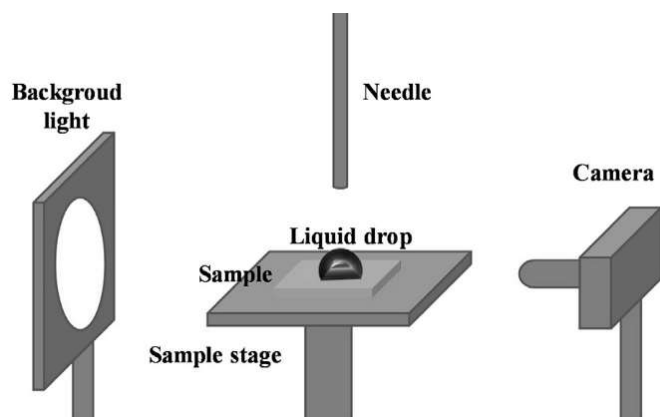


FIGURA 3.3: *Set up* sperimentale per il calcolo dell'angolo di contatto [13].

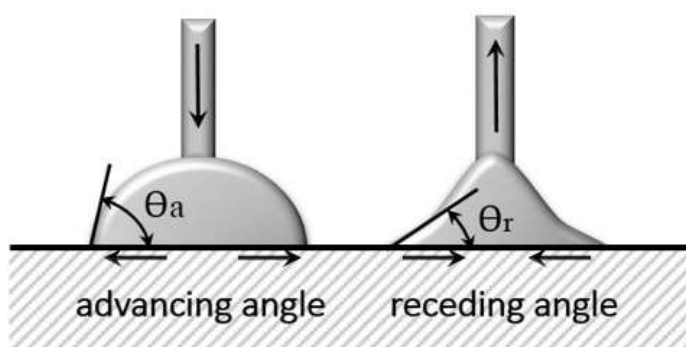


FIGURA 3.4: Metodo del cambiamento di volume per il calcolo degli angoli di avanzamento e recessione.

Il calcolo degli angoli è effettuato attraverso l'analisi delle immagini con il *software* ImageJ utilizzando il *plug-in* "Contact Angle". Tale programma, dati i due punti trifase e alcuni punti sulla goccia, fitta la forma della goccia e calcola la tangente al punto trifase ottenendo così l'angolo.

Per ogni campione la procedura è stata eseguita minimo tre volte in punti diversi della superficie e i risultati riportati sono la media dei valori ottenuti.

3.5 Test in impianto

La caratterizzazione nell'impianto di condensazione è di fondamentale importanza per testare la durata dei film e verificarne la resistenza. Il test è condotto presso il laboratorio di scambio termico bifase del Dipartimento di Ingegneria Industriale [1].

Il sistema consiste di quattro componenti principali (Figura 3.5): la camera di ebollizione, la sezione di test, il circuito dell'acqua di raffreddamento e il post-condensatore. Il vapore viene generato in una camera di ebollizione collegata alla sezione di prova. Il vapore entra nella sezione in condizioni sature ($T = 108^{\circ}\text{C}$) e con una velocità di 2.5 m/s. Nella sezione di prova, il vapore viene parzialmente condensato sulla superficie di prova e il calore latente viene rimosso dall'acqua di raffreddamento. La temperatura di ingresso dell'acqua viene misurata da una termocoppia, mentre la differenza di temperatura tra l'ingresso e l'uscita viene misurata per mezzo di una termopila. A valle della sezione di prova, la miscela a due fasi passa attraverso un condensatore d'acqua secondario dove la condensazione è completata e il liquido sottoraffreddato. La temperatura dell'acqua di raffreddamento viene misurata all'ingresso e all'uscita del post-condensatore mediante termocoppie mentre la portata massiva viene misurata mediante un flussimetro. Tutti i componenti del banco di prova, ad eccezione della sezione di prova, sono realizzati in acciaio inossidabile al fine di evitare la contaminazione del fluido. La camera di ebollizione e le linee di acciaio inossidabile sono isolate termicamente per evitare perdite di calore nell'ambiente.

La sezione di test è progettata per la misura del coefficiente di trasmissione del calore su una superficie metallica e per la visualizzazione simultanea del processo di condensazione. Il vapore, proveniente dalla camera di ebollizione, fluisce all'interno di un blocco rettangolare in PEEK lungo 160 mm (sezione trasversale 30 mm x 5

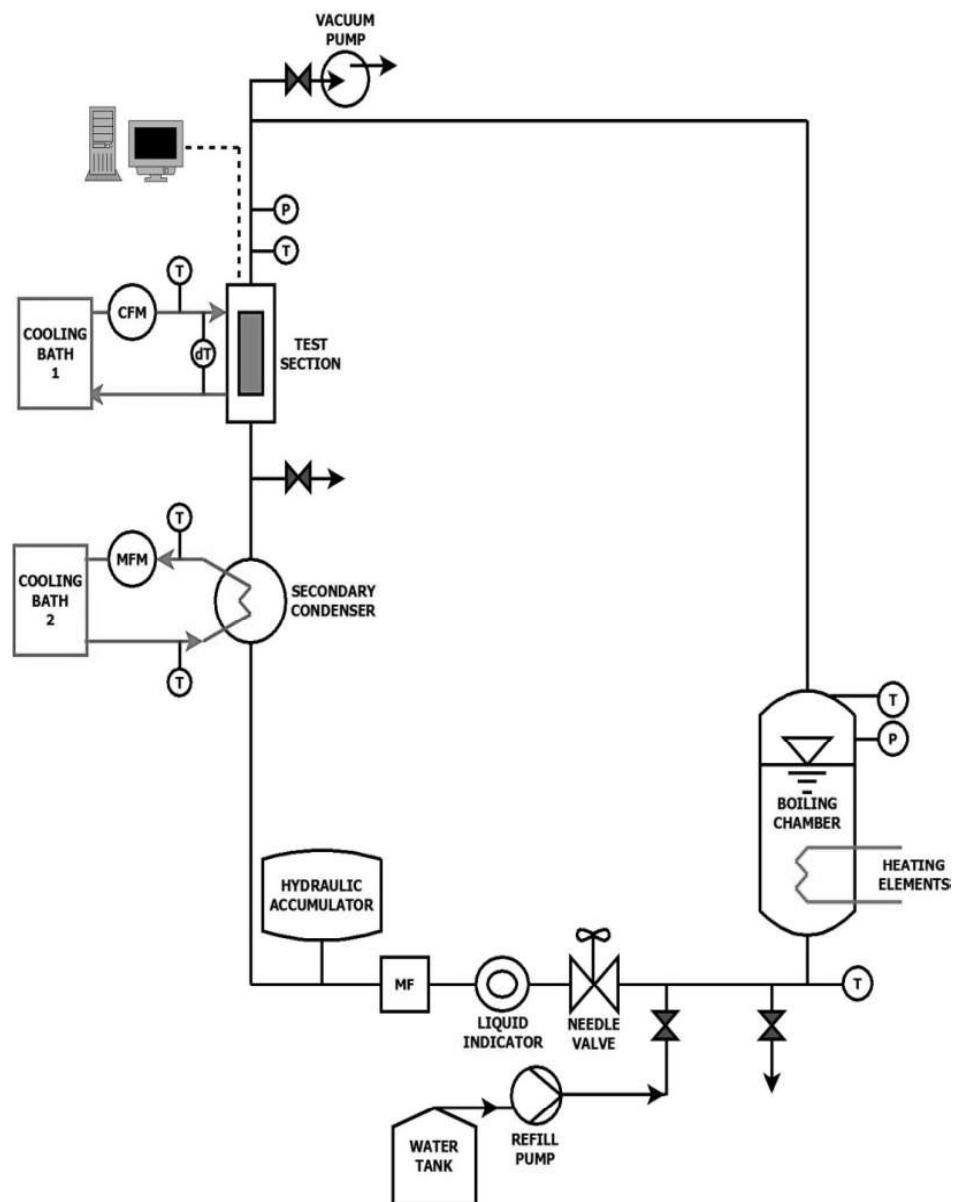


FIGURA 3.5: Rappresentazione schematica dell'impianto di condensazione [1]

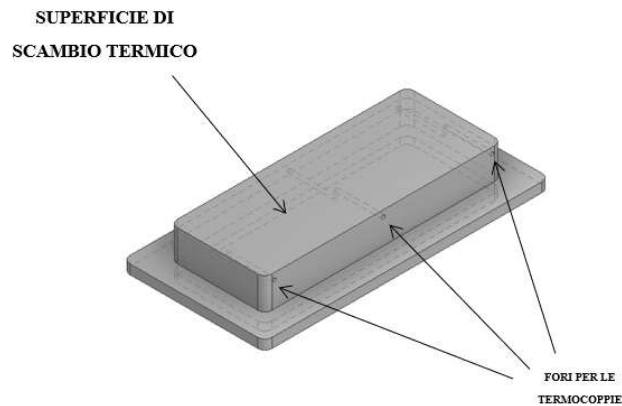


FIGURA 3.6: Campione utilizzato per le prove di scambio termico.

mm). Il canale di PEEK è dotato di una piastra rettangolare in alluminio (orientata verticalmente), sulla quale avviene la condensazione. Un lato del canale è coperto da un doppio vetro per consentire la visualizzazione del processo. Inoltre, il vetro frontale viene riscaldato per mezzo di un riscaldatore elettrico per evitare la condensazione del vapore su di esso. L'altro lato del canale, opposto al vetro, è sagomato per accogliere il substrato metallico.

Il campione metallico (Figura 3.6) ha uno spessore di 10 mm e la superficie di condensazione è alta 50 mm e larga 20 mm. Il sistema prevede quattro termocoppie situate all'ingresso e all'uscita della superficie di condensazione, all'interno di quattro fori da 0,7 mm, due situati a 1,5 mm e due a 3,25 mm di profondità sotto la superficie anteriore del campione. Il campione è montato verticalmente e si trova tra due parti principali della sezione di test: una contiene il canale del vapore (a contatto con la faccia frontale del campione) e l'altra contiene il canale di raffreddamento. L'acqua di raffreddamento scorre in controcorrente rispetto alla direzione del vapore all'interno della sezione di prova.

Oltre a testare la durata della condensazione a gocce, lo scopo del test è quello di determinare il coefficiente di scambio h :

$$h = \frac{q}{\Delta T} \quad (3.1)$$

con:

$$q = Q/A \quad (3.2)$$

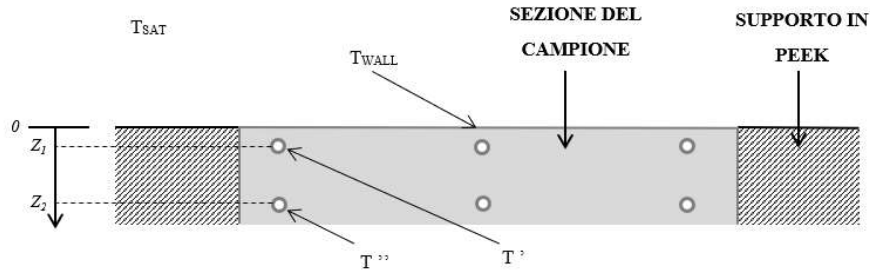


FIGURA 3.7: Rappresentazione schematica della sezione del campione con la posizione delle termocoppie.

e:

$$\Delta T = T_{vapore} - T_{superficie} \quad (3.3)$$

dove q è il flusso termico per unità di superficie, Q è il flusso termico e A è l'area del campione (pari a 0.001 m^2)

Il calcolo del flusso termico è svolto con due metodi diversi. Nel primo si sfruttano sei termocoppie posizionate lungo il campione (Figura 3.7); dalla legge di Fourier:

$$q = \sum_{i=1}^n \frac{q_{locale}}{n} \quad (3.4)$$

e:

$$q_{locale} = \lambda \frac{T_1 - T_2}{z_1 - z_2} \quad (3.5)$$

dove λ è la conduttività termica, T_i è la temperatura misurata dalla termocoppia alla distanza z_i .

Il secondo metodo prevede il calcolo del coefficiente a partire dalla portata massiva di acqua di raffreddamento \dot{m}_{acqua} attraverso:

$$Q = \dot{m}_{acqua} C_p \Delta T_{acqua} \quad (3.6)$$

dove C_p è il calore specifico dell'acqua e ΔT_{acqua} è la differenza di temperatura dell'acqua misurata tramite una termopila.

CAPITOLO 4

FILM DI SILICE FUNZIONALIZZATA

Nel presente capitolo si riportano i metodi di preparazione e i risultati ottenuti dei film di silice ibridi organici-inorganici. I precursori utilizzati per modificare la bagnabilità del substrato sono i silani MTES e PhTES.

4.1 Sintesi e preparazione dei campioni

I film sono depositati su Alluminio UNI EN AW1080, cioè Alluminio puro al 99.8%, precedentemente lucidato a specchio in modo da ottenere una buona riproducibilità tra i vari campioni. Successivamente i substrati sono lavati accuratamente con acqua e sapone e poi con etanolo per rimuovere i possibili contaminanti organici presenti in superficie.

La soluzione di silice è preparata aggiungendo, nell'ordine:

1. Etanolo (EtOH);
2. Precursori della silice (TEOS, MTES, PhTES, ...);
3. Acqua (H₂O);
4. Acido cloridrico (HCl);

Si lascia quindi in agitazione tramite un'ancoretta magnetica per 30 minuti e successivamente si diluisce con etanolo per raggiungere la concentrazione di silice desiderata.

La deposizione è effettuata per *dip coating* con una velocità di estrazione di 4.8 cm/min; i film sono quindi trattati termicamente a 200°C per 30 minuti.

TABELLA 4.1: Reagenti e quantità utilizzate per la sintesi dei film di P7M3

Reagente	Densità [g/cm ³]	Volume [ml]
EtOH	0.895	5.23
MTES	0.789	2.69
PhTES	0.996	7.58
H ₂ O	1.000	2.78
HCl	1.187	0.45
EtOH (30 min)	0.895	16.58

La nomenclatura dei campioni usa la seguente convenzione: la lettera indica il precursore utilizzato e il numero indica la percentuale in moli (divisa per dieci) presente di quel precursore. Ad esempio P5M5 = 50% PhTES + 50% MTES.

4.2 P7M3

Il film in esame è stato preparato con le quantità di Tabella 4.1.

Un'analisi preliminare è effettuata tramite FTIR in modalità ATR, riportata Figura 4.1, per verificare l'effettiva formazione di silice e la presenza dei gruppi fenilici e metilici.

I picchi osservati sono riportati, insieme alle relative vibrazioni dei gruppi funzionali che li producono, in Tabella 4.2. Si evidenzia dunque l'effettiva formazione del reticolo di silice e la presenza dei gruppi metilici e fenilici che conferiscono il carattere idrofobico al film. Le zone tra 1500 e 2000 cm⁻¹ e dopo i 3500 cm⁻¹ sono caratterizzate da un forte rumore, dovuto a delle interferenze prodotte dal metallo.

Il film ha uno spessore stimato di 373 nm e presenta gli angoli di contatto riportati in Tabella 4.3 insieme a quelli dell'alluminio non rivestito [25]. Il film presenta un angolo di avanzamento vicino al *range* idrofobico e isteresi molto minore rispetto all'alluminio puro; l'angolo di recessione è infatti circa 60°, in confronto ai 10° dell'alluminio.

Il test di condensazione in impianto ha dato un notevole miglioramento del tempo di vita utile del rivestimento: il campione dopo 50 ore di esercizio condensa ancora perfettamente a gocce. Non è stato possibile portare a fine vita il film in quanto dopo

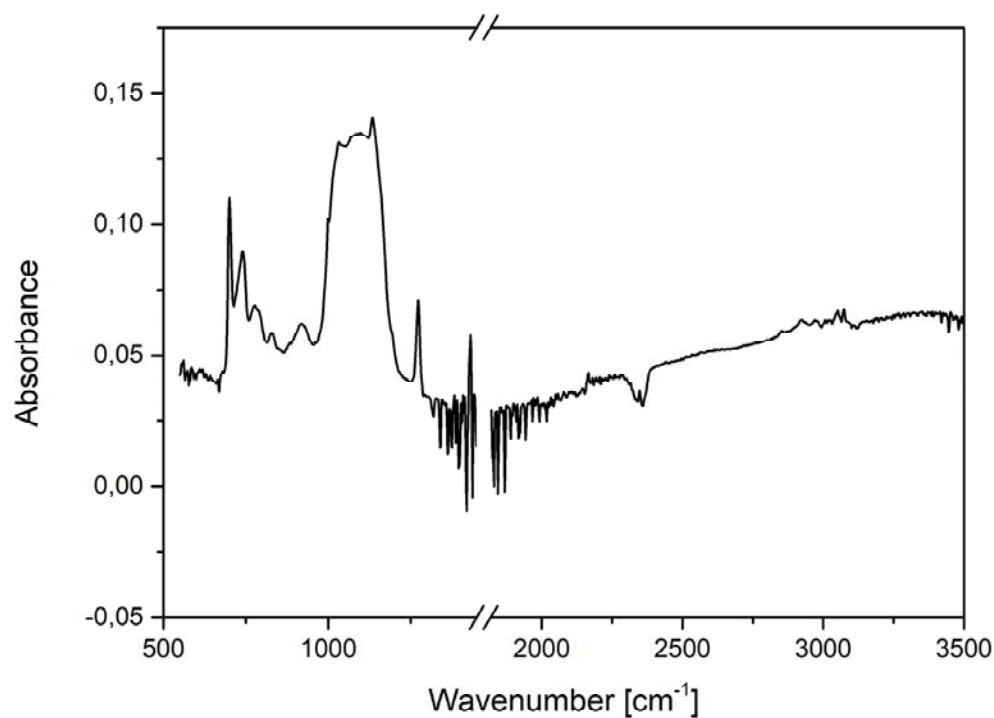


FIGURA 4.1: Spettro FTIR del campione P7M3

TABELLA 4.2: Principali picchi individuati dall'analisi FTIR nel campione P7M3

#	Numero d'onda [cm ⁻¹]	Fonte
1	700	-O-Ph
2	740	-Ph
3	780	Si-O-Si, O-Si-CH ₃
4	840	-Si-R
5	910	Si-OH
6	1030-1130	Si-O-Si
7	1270	C-H in Si-CH ₃
8	1430	C-H, Si-C in Si-Ph
9	2300	CO ₂
10	3000-3600	H ₂ O, Si-OH

TABELLA 4.3: Angoli di contatto dell'alluminio non rivestito e del film di P7M3.

Tipologia	Angolo [°]	
	Alluminio	P7M3
Avanzamento	70 ± 1	86 ± 2
Recessione	9 ± 2	61 ± 3
Isteresi	60 ± 2	25 ± 4

tale valore di tempo il campione è stato estratto per permettere di caratterizzarlo. L'impianto inoltre non può operare autonomamente in modo continuo, è necessario un operatore che controlli costantemente l'andamento del test. In questo caso, per raggiungere le 50 ore di esercizio, sono state necessarie quasi tre settimane. I risultati sono raffigurati in Figura 4.2 e riportano, in media, un valore del coefficiente di scambio termico $h = 95 \pm 10 \text{ kW m}^{-2} \text{ K}^{-1}$ che, confrontato con quello dell'alluminio non rivestito, pari a $15 \pm 2 \text{ kW m}^{-2} \text{ K}^{-1}$ [1], è 6 volte maggiore.

Successivamente l'estrazione del campione dall'impianto, si è studiata la sua morfologia al microscopio elettronico. Il film appare poco rovinato, com'era prevedibile dal fatto che il vapore condensava ancora a gocce. Si riporta in Figura 4.3 una zona particolarmente degradata, corrispondente al bordo del campione, che mostra la presenza di alcuni aggregati di forma tondeggianti. L'analisi di composizione tramite EDX ha rivelato che tali particelle sono di Ossido di Alluminio Al_2O_3 . L'ipotesi è che, in queste zone, la degradazione avvenga con la formazione di alcuni crateri nel film, che espongono il substrato di alluminio. Il materiale reagisce quindi in breve tempo [26] a formare ossido di alluminio.

4.3 P5M5

Analogamente ai film di P7M3, i film di P5M5 sono stati preparati con le stesse modalità e la quantità di Tabella 4.4.

L'analisi FTIR ha evidenziato, come in precedenza, che il film è effettivamente di silice funzionalizzata con gruppi metilici e fenilici (Figura 4.4). I picchi caratteristici

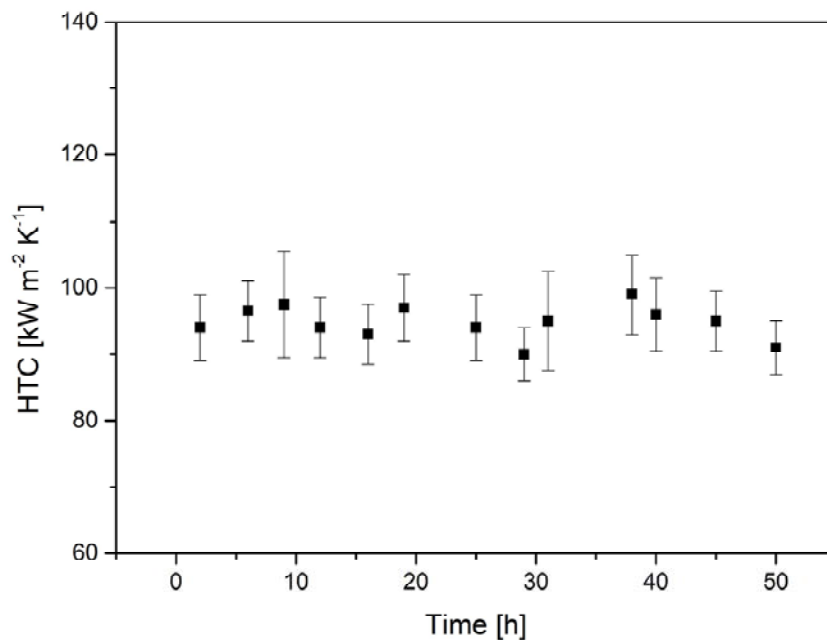


FIGURA 4.2: Valori di coefficienti di scambio termico durante la prova di condensazione del campione P7M3.

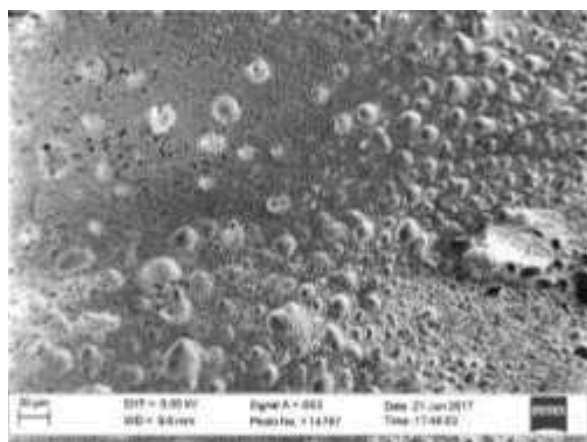


FIGURA 4.3: Particolare del bordo del campione P7M3.

TABELLA 4.4: Reagenti e quantità utilizzate per la sintesi dei film di P5M5

Reagente	Densità [g/cm ³]	Volume [ml]
EtOH	0.895	5.23
MTES	0.789	4.46
PhTES	0.996	5.41
H ₂ O	1.000	2.78
HCl	1.187	0.45
EtOH (30 min)	0.895	16.58

TABELLA 4.5: Principali picchi individuati dall'analisi FTIR nel campione P5M5

#	Numero d'onda [cm ⁻¹]	Fonte
1	700	-O-Ph
2	740	-Ph
3	780	Si-O-Si, O-Si-CH ₃
4	910	Si-OH
5	1030-1130	Si-O-Si
6	1270	C-H in Si-CH ₃
7	1430	C-H, Si-C in Si-Ph
8	2300	CO ₂
9	3000-3600	H ₂ O, Si-OH

sono poi riportati in Tabella 4.5. In questo caso si può notare che l'intensità dei picchi relativi al fenile è minore rispetto al film P7M3, dovuto al fatto che, in questo film, la percentuale di PhTES è minore.

In questo caso lo spessore del film è stimato pari a 294 nm e gli angoli di contatto sono riportati in Tabella 4.6. Essi sono molto simili a quelli del film P7M3, si nota solo un leggero aumento nell'angolo di avanzamento.

Anche in questo caso il test in impianto ha dato ottimi risultati, infatti il campione, dopo più di 20 ore, presentava ancora una condensazione del vapore a gocce. I valori tuttavia sono abbastanza dispersi, in quanto si sono evidenziati dei difetti ai bordi del

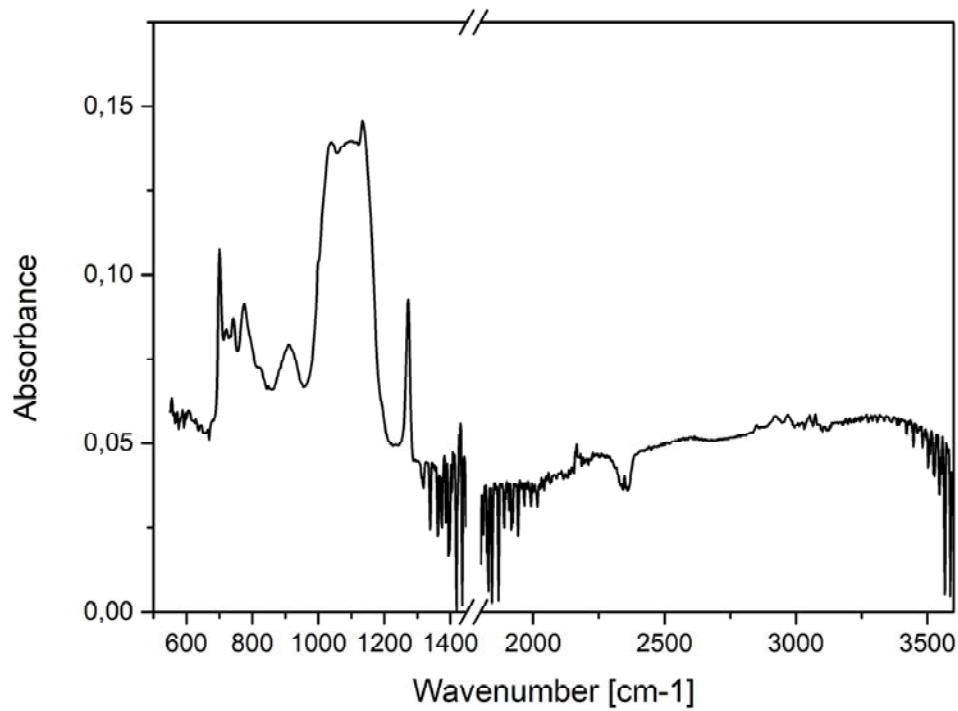


FIGURA 4.4: Spettro FTIR del campione P5M5

TABELLA 4.6: Angoli di contatto del film di P5M5.

Tipologia	Angolo [°]
Avanzamento	89 ± 3
Recessione	60 ± 2
Isteresi	27 ± 4

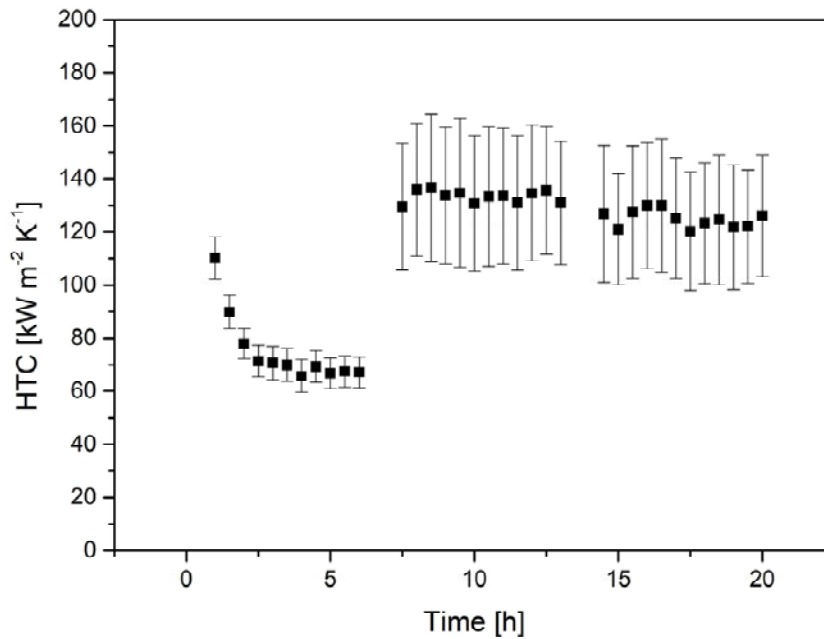


FIGURA 4.5: Valori di coefficienti di scambio termico durante la prova di condensazione del campione P5M5.

substrato probabilmente a seguito di alcuni problemi durante la fase di deposizione. In alcune zone del bordo quindi la condensazione avveniva a film fin dall'inizio; il restante del campione tuttavia continuava a condensare a gocce per tutto il tempo del test. In questo senso dunque il valore del coefficiente di scambio termico è più una stima che un valore preciso, pari a $h = 110 \text{ kW m}^{-2} \text{ K}^{-1}$. In questo caso il coefficiente è 7 volte maggiore rispetto a quello dell'alluminio non rivestito. L'andamento un po' anomalo del coefficiente di scambio termico nel tempo e i problemi sopra riportati portano alla conclusione che il campione debba essere nuovamente testato per caratterizzarlo correttamente.

L'analisi al SEM (Figura 4.6) ha dato risultati sostanzialmente equivalenti a quelli del campione precedente: si nota la presenza di ossido di alluminio in una zona particolarmente danneggiata corrispondente al bordo del campione.

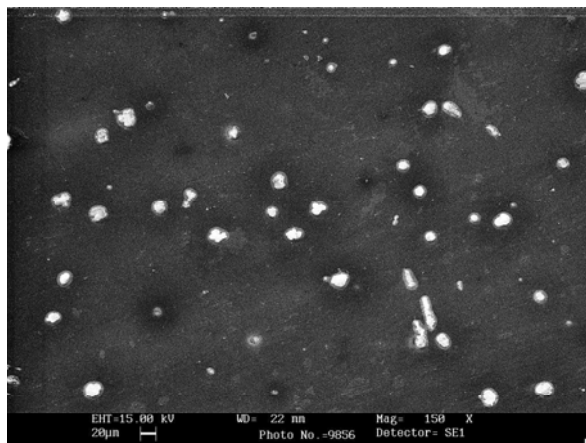


FIGURA 4.6: Particolare del bordo del campione P5M5.

TABELLA 4.7: Reagenti e quantità utilizzate per la sintesi dei film di P3M7

Reagente	Densità [g/cm ³]	Volume [ml]
EtOH	0.895	5.23
MTES	0.789	6.26
PhTES	0.996	3.23
H ₂ O	1.000	2.78
HCl	1.187	0.45
EtOH (30 min)	0.895	16.58

4.4 P3M7

Per completare l'analisi del sistema composto da PhTES e MTES si è preparato il film speculare al P7M3, secondo le quantità di Tabella 4.7.

Analogamente agli altri film la caratterizzazione FTIR ha dato i risultati di Figura 4.7 e Tabella 4.8 che confermano la formazione del *network* di silice funzionalizzata. In questo caso si nota che i picchi relativi al fenile sono meno intensi rispetto agli altri film, segno che effettivamente c'è una minore concentrazione di PhTES. Il picco a circa 1430 cm^{-1} non è stato considerato in quanto andava a confondersi con il segnale dovuto all'interferenza del metallo.

Il film ha inoltre uno spessore di 188 nm e gli angoli di contatto sono riportati in Tabella 4.9. Osservando gli angoli di contatto dei tre campioni preparati si nota che

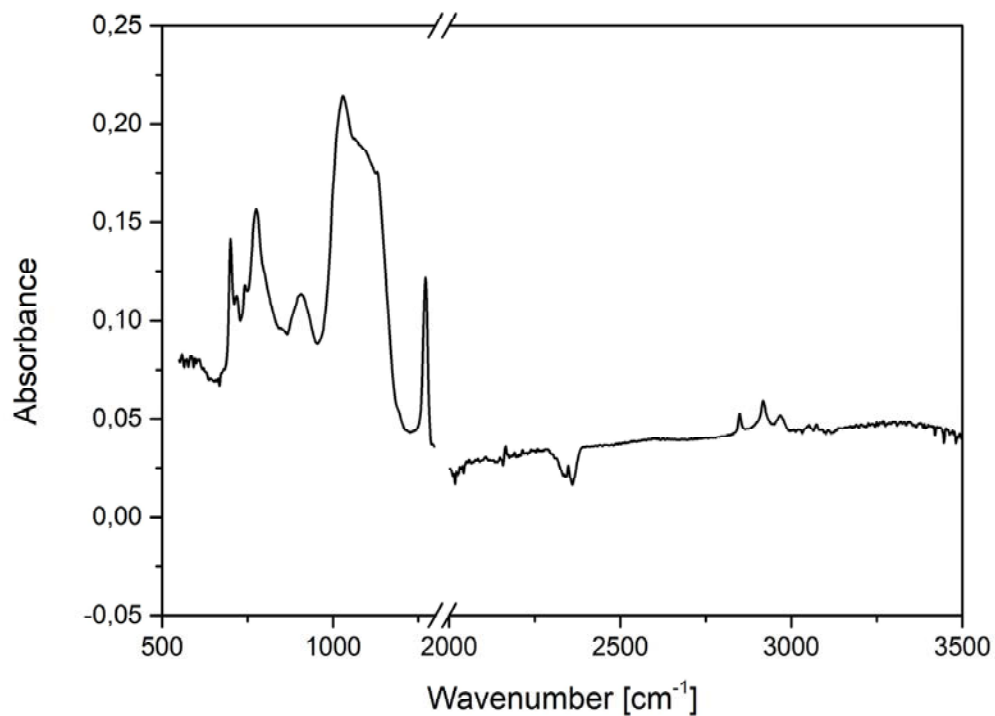


FIGURA 4.7: Spettro FTIR del film di P3M7.

TABELLA 4.8: Principali picchi individuati dall'analisi FTIR nel campione P3M7

#	Numero d'onda [cm ⁻¹]	Fonte
1	700	-O-Ph
2	740	-Ph
3	780	Si-O-Si, O-Si-CH ₃
4	910	Si-OH
5	1030-1130	Si-O-Si
6	1270	C-H in Si-CH ₃
7	2300	CO ₂
8	3000-3600	H ₂ O, Si-OH

TABELLA 4.9: Angoli di contatto del film di P3M7.

Tipologia	Angolo [°]
Avanzamento	90 ± 3
Recessione	61 ± 3
Isteresi	30 ± 4

sostanzialmente non c'è una differenza significativa tra i valori presentati. Si conclude quindi che i tre film presentano angoli identici e che il contenuto di MTES e PhTES non influenza direttamente tale valore.

La prova in impianto riportata in Figura 4.8 mostra come anche in questo caso il film possiede una durata molto elevata: il campione dopo 25 ore non sembrava aver subito danneggiamenti e il vapore condensa a gocce su tutta la superficie. Il valore del coefficiente di scambio termico è pari a $154 \pm 19 \text{ kW m}^{-2} \text{ K}^{-1}$, che è più elevato rispetto agli altri due film probabilmente a causa dello spessore minore (quasi la metà rispetto al film di P7M3).

Il campione è stato comunque analizzato al SEM per osservare se il film era degradato in qualche modo. Nell'immagine di Figura 4.9 si evidenzia una zona particolarmente danneggiata corrispondente al bordo del campione. Si nota la presenza di alcuni aggregati di forma tondeggianti che l'analisi EDX ha rivelato essere di allumina con un diametro medio di $12 \pm 4 \mu\text{m}$.

4.5 Film con nanoparticelle di silice

Un ulteriore metodo per la modifica delle proprietà superficiali è l'introduzione di una rugosità controllata, che coerentemente il modello Cassie-Baxter, porta ad ottenere una superficie idrofobica [27, 21]. A tal fine alle soluzioni di silice ibrida sono state aggiunte delle nanoparticelle di silice con dimensioni note.

Per la sintesi di tali film si è preso come base il campione P7M3 e per le nanoparticelle si è utilizzata la soluzione colloidale LUDOX[®] in acqua al 30 wt%.

Utilizzare una soluzione acquosa pone un problema in relazione alla sintesi sol-gel.

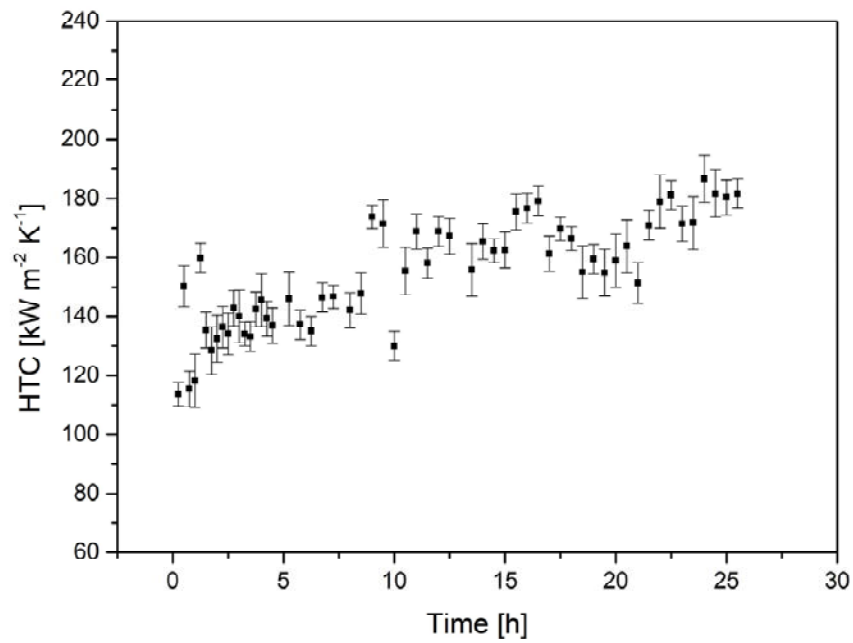


FIGURA 4.8: Valori di coefficienti di scambio termico durante la prova di condensazione del campione P3M7.

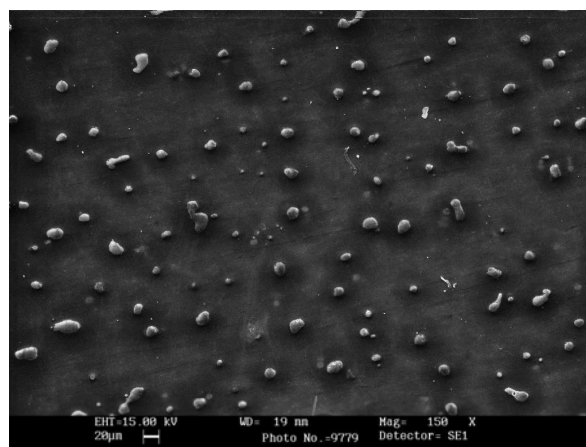


FIGURA 4.9: Particolare del bordo del campione P3M7.

TABELLA 4.10: Reagenti e quantità utilizzati per la sintesi di film P7M3 con SiO₂ NPs.

Nome	$\frac{n_L}{n_{prec}}$	Volume [ml]						
		EtOH	PhTES	MTES	LUDOX®	H ₂ O	HCl	EtOH
L2	0.2	5.23	7.58	2.67	1.49	1.52	0.45	16.58
L3	0.3	5.23	7.58	2.67	2.23	0.89	0.45	16.58
L4	0.44	5.23	7.58	2.67	3.28	0	0.45	16.58

Essa infatti dipende fortemente dal contenuto di acqua presente (§ 1.1.2) e può portare a prodotti con caratteristiche molto diverse. Per una maggiore confrontabilità si è scelto dunque di mantenere la quantità di acqua all'interno della reazione costante e variare la concentrazione complessiva di NPs nell'ambiente di reazione. In particolare si sono analizzate tre diverse concentrazioni, espresse in rapporti molari con i precursori MTES e PhTES. Le quantità e i reagenti utilizzati sono quindi riportati in Tabella 4.10.

Per una prova preliminare i film sono stati depositati con le stesse modalità ma su substrati di silicio precedentemente lavati con etanolo e trattati con un *plasma cleaner* per una maggiore pulizia della superficie.

Gli angoli di contatto dei tre campioni sono riportati in Tabella 4.11. I campioni presentano tra loro angoli molto simili, segno che queste tre concentrazioni di NPs non influiscono in modo diverso sulla morfologia del film. Rispetto al P7M3 presentano un comportamento leggermente più idrofobico: probabilmente la metodica utilizzata non è corretta per ottenere superfici alla Cassie-Baxter. Si notano tuttavia degli angoli di recessione più elevati e isteresi minore; questo è decisamente interessante per l'applicazione della condensazione a gocce, in quanto l'isteresi gioca un ruolo fondamentale in tale processo (§ 2.1).

Le analisi al SEM di Figura 4.10 confermano le ipotesi sopra riportate: si osserva che tra i tre campioni sostanzialmente non c'è alcuna differenza sulla morfologia superficiale. In tutti e tre i film le particelle ricoprono completamente la superficie e sono molto compatte tra loro, segno dell'effettiva presenza delle stesse. Si può supporre che le tre concentrazioni utilizzate non appartengano ad un *range* sufficientemente ampio per ottenere una qualche differenza. Esplorando valori di concentrazione diversi si

TABELLA 4.11: Angoli di contatto dei campioni di P7M3 con SiO₂ NPs su silicio.

$\frac{n_L}{n_{prec}}$	Avanzamento [°]	Recessione [°]	Isteresi [°]
0,2	93 ± 1	74 ± 2	19 ± 2
0,3	91 ± 1	73 ± 1	18 ± 1
0,44	95 ± 2	78 ± 1	17 ± 2

TABELLA 4.12: Angoli di contatto del film di P7M3 con SiO₂ NPs su alluminio.

Tipologia	Angolo [°]
Avanzamento	88 ± 2
Recessione	66 ± 3
Isteresi	22 ± 3

potrebbero osservare dei cambiamenti nella morfologia del substrato.

Un'altra informazione utile si ricava dall'analisi dell'immagine; infatti attraverso il software *ImageJ* si sono calcolate le dimensioni medie delle particelle che sono pari, per tutti e tre i campioni, a 12 ± 1 nm. Tale valore è lo stesso dichiarato dal produttore, quindi si conclude che la silice derivante dal processo sol-gel non sia andata ad aumentare il diametro delle NPs.

Si è scelto quindi di testare in impianto il campione L4. Il film su alluminio presenta gli angoli di contatto di Tabella 4.12. Si nota come il film in questo caso possieda angolo di avanzamento simili a quelli dei film senza LUDOX[®] e angolo di recessione leggermente più alto, quindi isteresi minore.

Il test in impianto non ha però dato i risultati sperati, il campione già dopo 13 ore cominciava a condensare a film, perdendo così la sua funzione. In Figura 4.11 è riportato l'andamento del coefficiente di scambio termico pari a 72 ± 11 kW m⁻² K⁻¹ che risulta essere circa del 25% minore rispetto al film P7M3 senza nanoparticelle di silice.

Gli angoli di contatto del campione dopo il test in impianto sono riportati in Tabella 4.13. Essi sono stati presi in 3 posizioni diverse della superficie in base alla direzione di arrivo (posizione "inlet") e uscita (posizione "outlet") del vapore.

Si osserva un calo nell'angolo di avanzamento che resta abbastanza costante lungo

TABELLA 4.13: Angoli di contatto del campione L4 dopo il test in impianto.

Posizione	Angolo [°]		
	Avanzamento	Recessione	Isteresi
Inlet	79 ± 2	13 ± 2	66 ± 3
Middle	72 ± 1	≈ 0	66 ± 3
Outlet	78 ± 2	12 ± 2	66 ± 2

il campione. L'angolo di recessione diventa molto basso, a dimostrazione del fatto che la condensazione avviene a film. Nella posizione centrale del campione l'angolo di recessione è sostanzialmente nullo, probabilmente la maggiore degradazione del film avviene proprio in questa zona.

La breve vita del campione contenente NPs è probabilmente dovuto al fatto che esse non sono ben legate al film di silice. In questo modo l'azione del vapore degrada il film ed espone le particelle che vengono così scalzate dalla loro sede lasciando dei crateri nel film che facilitano di conseguenza la degradazione del materiale.

Un'altra considerazione si può fare osservando le immagini dei momenti precedenti al ritorno della condensazione a film (Figura 4.12). Si osserva come le gocce assumano una forma diversa da quella sferica: un'ipotesi può essere che, dove il film viene rovinato, le particelle idrofiliche esposte all'atmosfera fungono da punti di aggancio preferenziali per il liquido che ne resta quindi ancorato, portando la goccia a coalescere e ad aggregare seguendone la distribuzione sulla superficie.

4.6 Test di *boiling*

L'elevata durata dei rivestimenti in esame ha posto alcuni problemi sulla realizzazione dei *tests*. Come già detto, l'impianto di condensazione non può funzionare in continuo e richiede un operatore costantemente presente. Si è dunque cercato un metodo alternativo per testare i campioni in modo da ricreare le condizioni dell'impianto in un test accelerato che permetta di ottenere informazioni sulla durata del film in tempi minori. In questo modo si potrebbero analizzare numerose combinazioni e tipologie di materiali per poi

TABELLA 4.14: Campioni testati.

Nome	TEOS	MTES	PhTES	Durata [h]	Angoli post-impianto [°]	
					Avanzamento	Recessione
M7T3	30%	70%	0%	2	55 ± 1	21 ± 2
P7T3	30%	0%	70%	14	104 ± 1	27 ± 1

testare nell'impianto di condensazione solo quei campioni che possiedono resistenza maggiore.

A questo scopo si sono effettuati dei test di *boiling*. Ispirandosi alla normativa ASTM D870 – 15 [28], i campioni sono stati sospesi verticalmente all'interno di una beuta contenente 500 ml di acqua distillata in ebollizione e in agitazione tramite ancorotta magnetica. Per fare in modo che le condizioni del test siano ripetibili, una volta raggiunta l'ebollizione si mantiene costante la potenza fornita dal riscaldatore sottostante. La beuta viene poi tappata in modo da impedire al vapore di uscire e si controlla che il livello dell'acqua all'interno sia costante.

Uno schema dell'apparecchiatura usata è riportata in Figura 4.13. Il test è stato eseguito mantenendo i substrati all'interno dell'ambiente per 1, 5, 10, 30 e 60 minuti.

Il fattore che si cerca di ricreare è principalmente chimico, dovuto all'effetto dell'acqua ad alta temperatura che simula la condizione di ambiente e temperatura dell'impianto.

Per vedere se esiste effettivamente una correlazione si sono analizzati anche campioni già testati in impianto [25] e di cui la durata è nota, riportati in Tabella 4.14. P7T3 e M7T3 sono film preparati con le stesse modalità di quelli qui depositati, ma contenenti TEOS cioè tetraetilortosilicato.

Successivamente si sono analizzati gli angoli di contatto, gli spettri FTIR e le immagini al SEM, per verificare la tipologia di degradazione.

Gli spettri FTIR riportati in Figura 4.14 mostrano che, come accade per il test in impianto, dopo 60 minuti di prova non si è verificata una variazione della natura chimica del film. Si pensa quindi che le modifiche o non siano avvenute o siano solo morfologiche.

Le immagini SEM riportate in Figura 4.15 (A-D) per i campioni di M7T3 mostrano che la degradazione del film avviene attraverso la formazione di crateri sulla superficie

che espongono all'atmosfera il substrato di alluminio. Si nota che all'aumentare del tempo di esposizione questi crateri aumentano in numero e dimensione fino a 30 minuti. Il campione trattato 30 minuti sembra uguale a quello esposto per 60 minuti.

Analogamente al M7T3 i film di P7T3 (Figura 4.15 (E-H)) presentano una tipologia di degradazione simile, si vedono chiaramente degli oggetti di forma circolare che, all'analisi EDX, sono risultati essere composti da ossido di alluminio. Essi sono probabilmente dei crateri sul film nei quali è cresciuto dell'ossido di alluminio a seguito dell'esposizione all'acqua bollente. Si nota anche in questo caso che la dimensione di tali oggetti aumenta con il tempo di esposizione.

I risultati riguardanti gli angoli di contatto sono riportati in Figura 4.16. Si nota che, per quanto riguarda gli angoli di avanzamento, l'andamento nei primi 5 minuti è decrescente e praticamente uguale per i due campioni. A 10 minuti per il campione M7T3 l'angolo continua a scendere e resta poi stabile fino a 60 minuti. Per il P7T3 invece l'angolo di avanzamento comincia a salire e cresce fino a circa 102° .

Osservando gli angoli di recessione si osserva che, per il M7T3 essi scendono fino ad un valore molto basso già nei primi 10 minuti e poi restano abbastanza stabili fino a 60 minuti. Per il P7T3 invece l'andamento è simile all'angolo di avanzamento: l'angolo decresce nei primi 10 minuti per poi aumentare e riportarsi circa ai valori iniziali dopo 60 minuti. Questo è interessante in quanto non avviene in impianto, e i campioni di P7T3 possiedono, a fine vita, angoli di recessione molto bassi.

Elaborando i dati si ottiene il grafico dell'isteresi nel tempo e si vede come il P7T3 possieda nel tempo isteresi leggermente minore. Questo fatto, oltre al mantenimento di un elevato angolo di recessione può essere associato alla maggiore durata del campione in impianto. Ci si aspetterebbe tuttavia di avere un'evidenza maggiore di questa relazione, infatti il campione P7T3 dura ben 12 ore in più del M7T3 e dai dati presentati è difficile concludere con certezza l'esistenza di una correlazione.

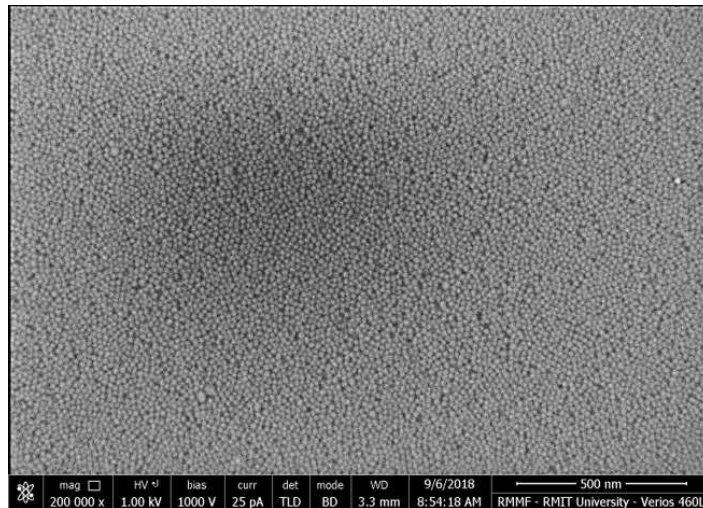
Si è voluto anche testare il campione P7M3 e si vede che gli angoli di recessione si comportano in modo simile a quelli del P7T3 ma con durata di almeno 50 ore, rispetto alle 14 ore del P7T3. Le conclusioni possibili sono due:

1. 60 minuti di test non sono sufficienti per evidenziare una differenza significativa sui campioni che possiedono lunga vita nell'impianto. Potrebbe essere quindi

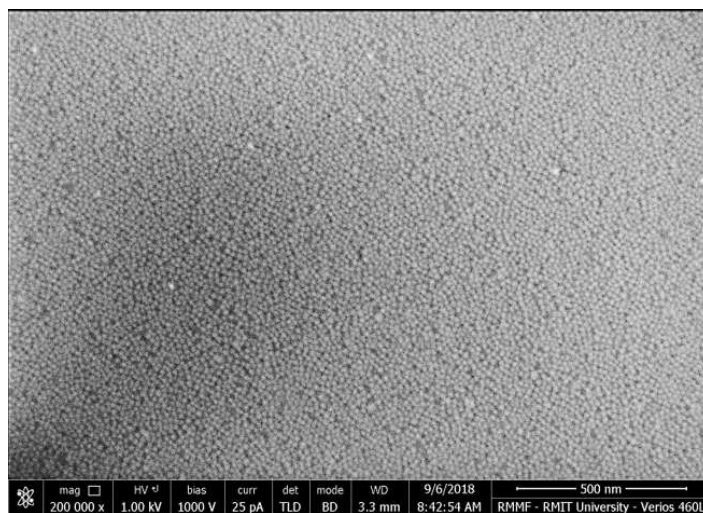
necessario testare i film a tempi più lunghi, ma questo potrebbe risultare in un esperimento che ha la stessa durata dell'impianto, vanificando quindi lo scopo iniziale.

2. Non c'è alcuna correlazione tra la prova di *boiling* e quanto avviene nell'impianto e l'andamento degli angoli di contatto non dà informazioni utili.

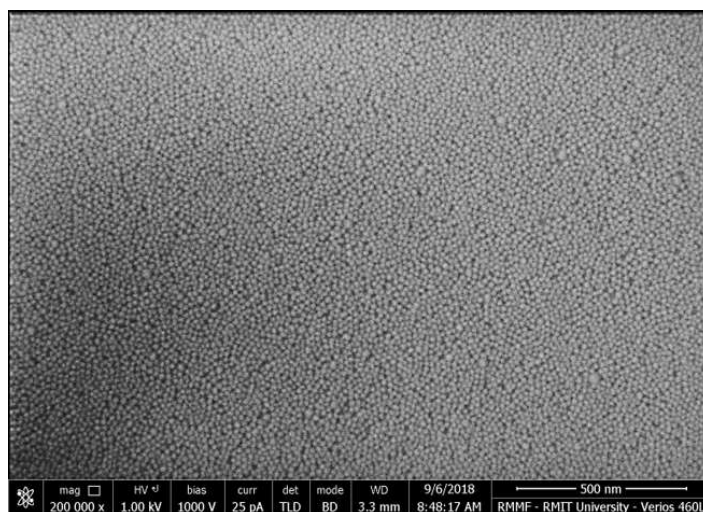
Si ritiene dunque che il test di *boiling* non abbia fornito informazioni sufficienti e affidabili per poter trarre delle conclusioni attendibili.



(A)



(B)



(C)

FIGURA 4.10: Immagini SEM dei campioni di P7M3 con SiO₂ NPs: (A) L2, (B) L3 e (C) L4.

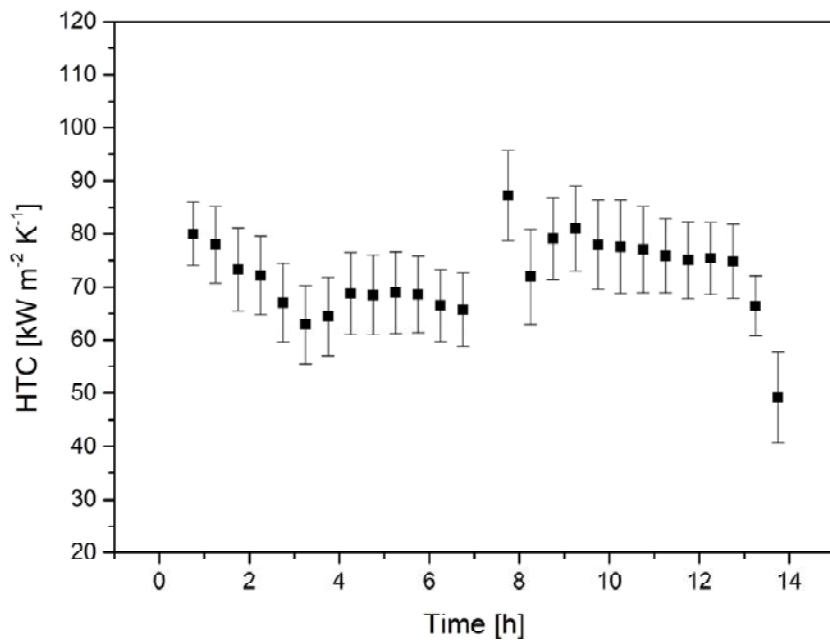


FIGURA 4.11: Valori di coefficienti di scambio termico durante la prova di condensazione del campione P3M7 con SiO_2 NPs.

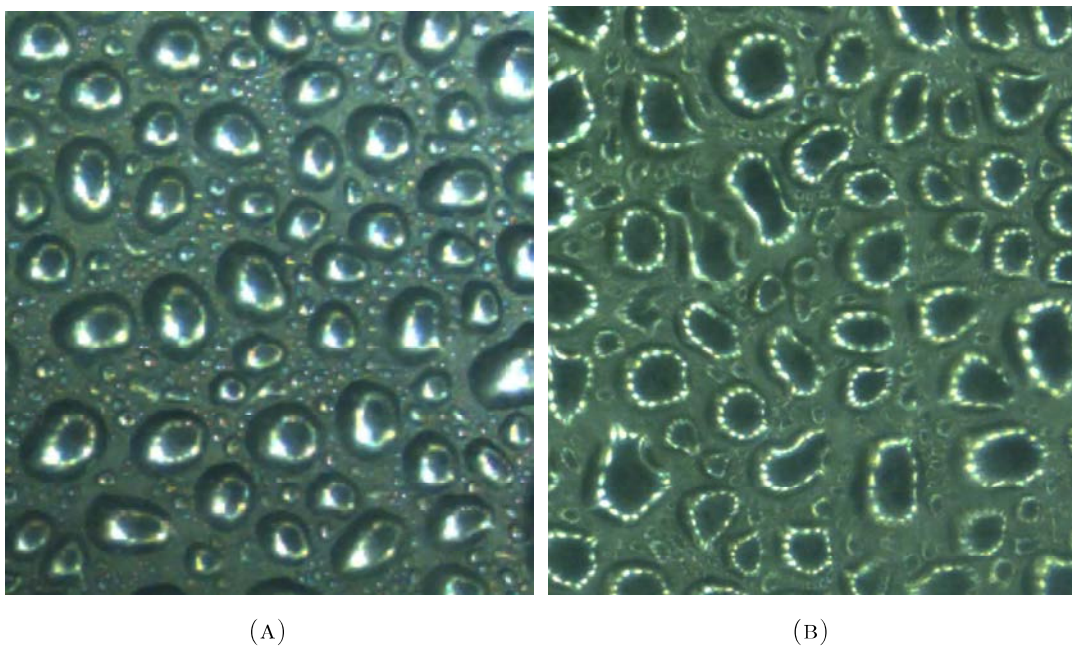


FIGURA 4.12: Condensazione a gocce sul campione contenente SiO_2 NPs. (A) Campione nelle prime ore di prova e (B) campione prima del ritorno alla condensazione a film.

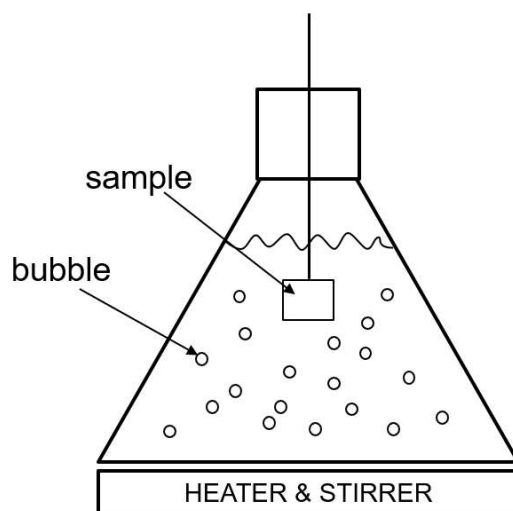


FIGURA 4.13: Rappresentazione schematica del sistema utilizzato per i test di boiling.

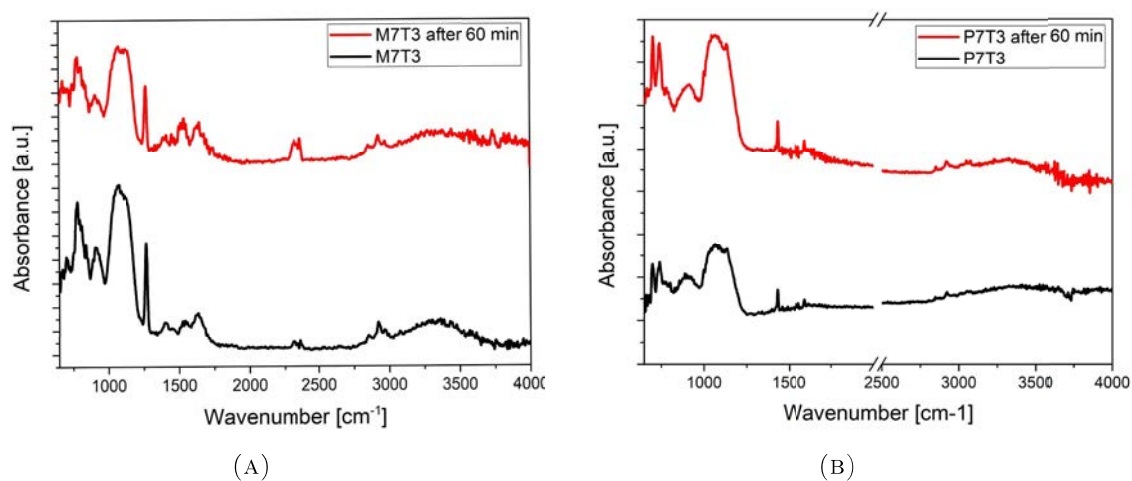


FIGURA 4.14: Spettri FTIR dei film M7T3 e P7T3 prima e dopo il test di boiling.

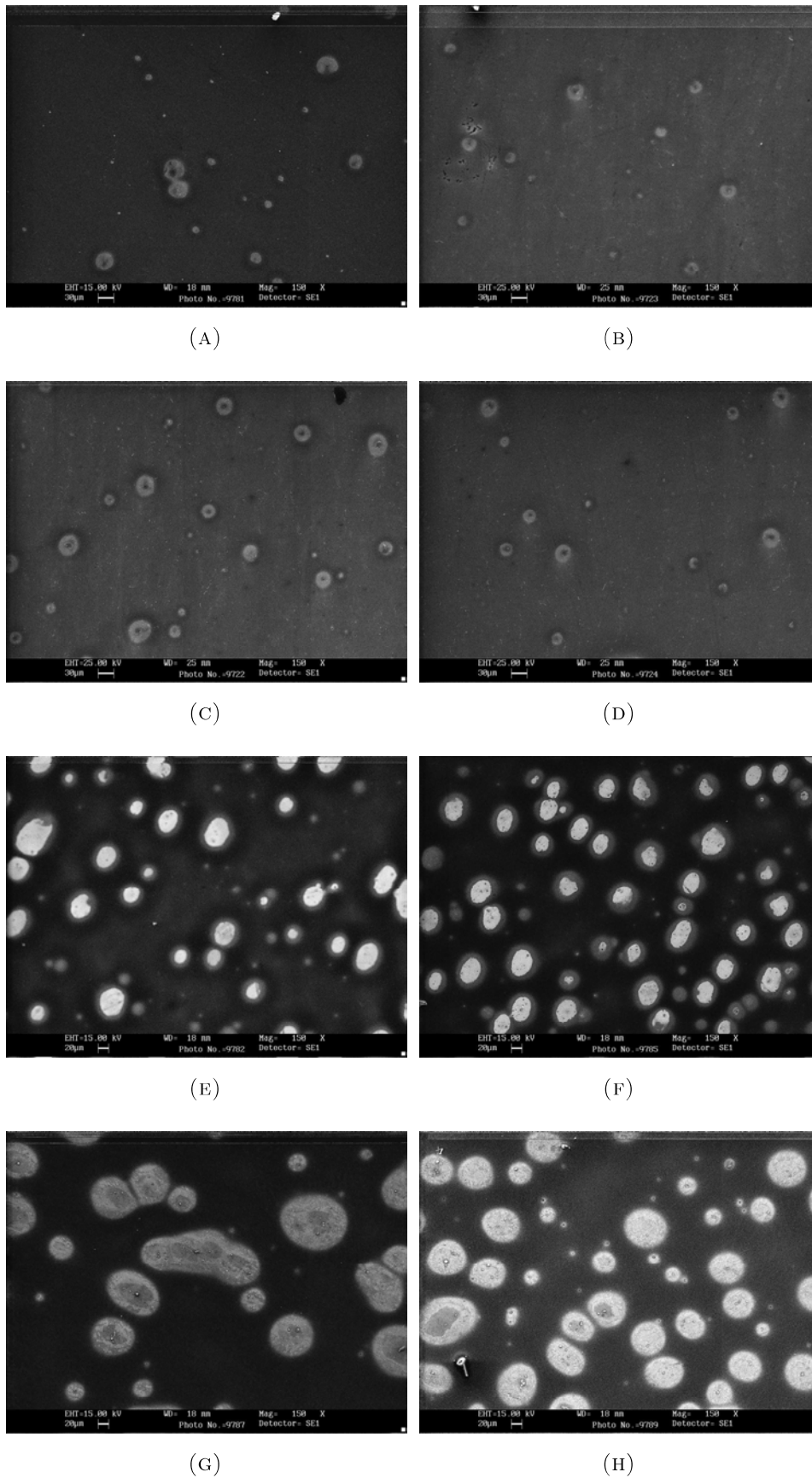
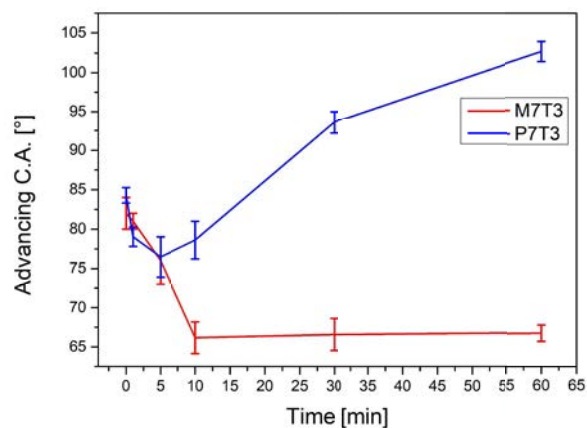
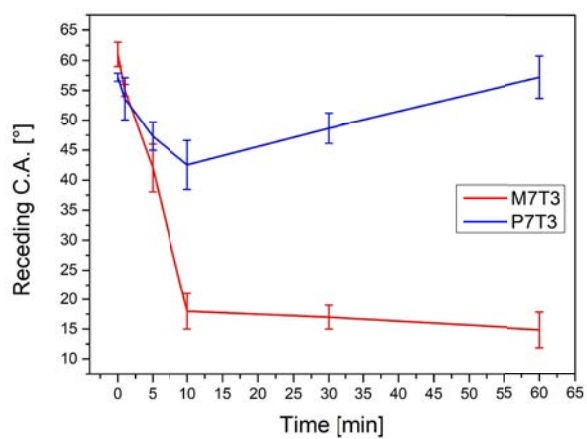


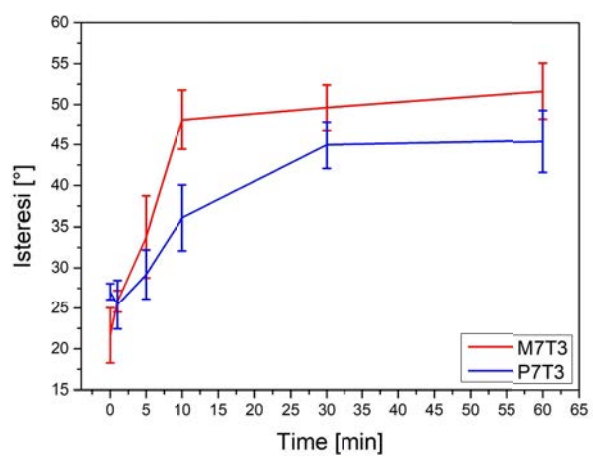
FIGURA 4.15: Immagini SEM dei film di M7T3 (A, B, C, D) e P7T3 (E, F, G, H) immersi per: (A, E) 5, (B, F) 10, (C, G) 30 e (D, H) 60 minuti.



(A)



(B)



(C)

FIGURA 4.16: Andamento degli angoli di contatto di (A) avanzamento, (B) recessione e (C) isteresi in funzione del tempo di prova.

CAPITOLO 5

PROVE DI CORROSIONE

5.1 Introduzione

La condensazione a gocce su di un substrato metallico costituisce una situazione unica dal punto di vista corrosivo.

In una condensazione a film, il liquido ricopre tutta la superficie del materiale instaurando così una barriera all'ossigeno atmosferico che non può raggiungere l'interfaccia se non diffondendo attraverso il *layer* di liquido. In questo modo la corrosione avviene a causa dell'ossigeno disciolto nell'acqua, ma tale valore non è alto, in quanto la solubilità dell'ossigeno in acqua sopra i 70°C è relativamente bassa.

Nel fenomeno della condensazione a gocce, invece, il materiale presenta delle zone dove nuclea la goccia e zone direttamente esposte all'atmosfera dello scambiatore; si instaura così una cella di areazione differenziale tra la porzione di solido sotto la goccia e la porzione circostante. In questo senso dunque la condensazione a gocce rappresenta una situazione maggiormente aggressiva a livello corrosivo.

Bisogna sottolineare comunque che il materiale utilizzato è Alluminio 1080, cioè una tipologia di alluminio molto pura e dunque ben resistente alla corrosione. Inoltre la capacità di passivare gli strati superficiali a formare Al_2O_3 rappresenta un'ulteriore resistenza alla corrosione.

In letteratura si riportano numerosi studi riguardanti il comportamento in ambiente corrosivo dei rivestimenti sol-gel [29, 30, 31, 32, 33], tuttavia risulta comunque interessante analizzare i vari film depositati per osservare le effettive proprietà di resistenza a corrosione.

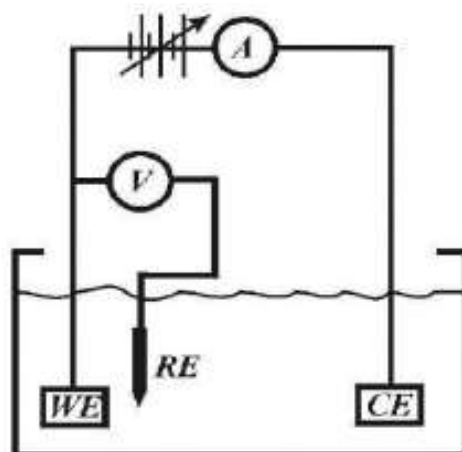


FIGURA 5.1: Modello a tre elettrodi utilizzato per le prove di impedenza.

Si è scelto dunque di effettuare dei test di impedenza sui campioni: essi sono utili soprattutto nella valutazione della resistenza a corrosione di rivestimenti più o meno complessi come verniciature, o anodizzazioni al posto delle prove di polarizzazione a seguito della bassa conduttività del *coating*.

La spettroscopia di impedenza elettrochimica (EIS, *Electrochemical Impedance Spectroscopy*), viene effettuata con una configurazione a tre elettrodi riportata in Figura 5.1. Nello specifico:

- Il *Working Electrode (WE)* è il campione del materiale da analizzare. Per tali prove i campioni sono stati completamente smaltati in modo da isolarli elettricamente e si è lasciata scoperta un'area pari a 1 cm^2 .
- Il *Counter Electrode (CE)*, o contro-elettrodo, è un elettrodo al platino che possiede potenziale opposto al WE. Esso chiude il circuito e fornisce un potenziale di riferimento.
- Il *Reference Electrode (RE)*, o elettrodo di riferimento, è un elettrodo a calomelano saturo (SCE) che ha un potenziale fisso e stabile.

Il sistema è quindi immerso in una soluzione acquosa $0.1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ e 0.05 M NaCl e collegato ad un potenziostato che effettua la misura (Figura 5.2).

La prova viene eseguita determinando innanzitutto il potenziale a circuito aperto, poi si oscilla attorno a tale valore utilizzando un determinato range di frequenze, tra 10^5 e 10^{-2} Hz .

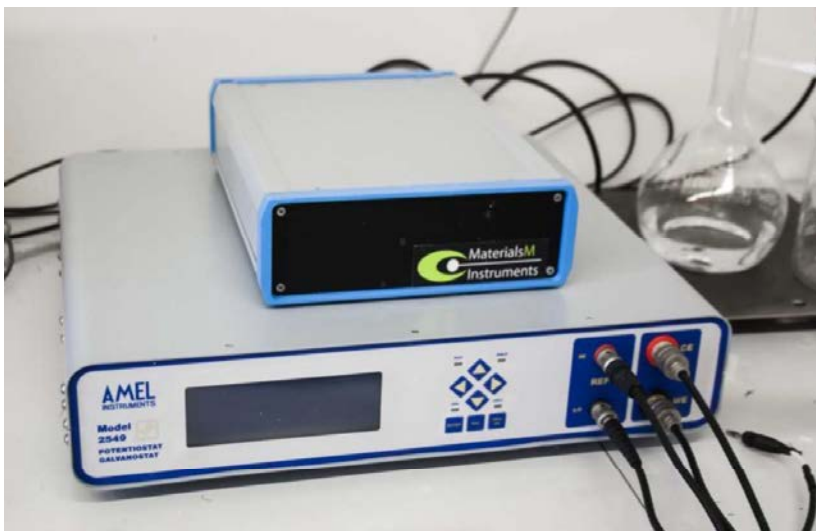


FIGURA 5.2: Potenziostato utilizzato per le misure di impedenza elettrochimica.

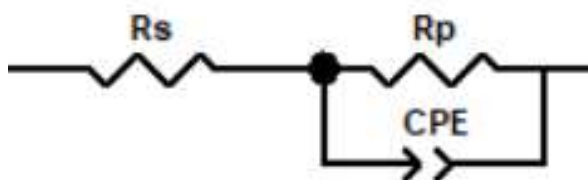


FIGURA 5.3: Circuito equivalente al sistema in esame.

Il valore di impedenza ottenuto per ogni frequenza è un numero complesso e viene rappresentato graficamente attraverso il diagramma di Nyquist, che riporta in ascissa il valore reale $Re(Z)$ e in ordinata quello immaginario $Im(Z)$.

L'analisi dei risultati è poi effettuata utilizzando l'analogia tra sistemi elettrochimici e circuiti elettrici dove i fenomeni che avvengono sono simulati attraverso elementi di un circuito elettrico.

I dati sono poi fittati con dei circuiti equivalenti attraverso il software Z-view, che simulano il sistema in esame. Il circuito utilizzato è riportato in Figura 5.3 e si compone di due resistori ed un CPE. Il CPE è un *constant phase element*, cioè un componente che può variare tra un resistore e un condensatore in base ai dati presenti. R_s è associato alla resistenza dell'elettrolita, R_p è associato al trasferimento elettronico e rappresenta quindi la resistenza alla polarizzazione del rivestimento. Il CPE è associato al doppio strato elettrico ed è relativo alla resistenza alla penetrazione dell'acqua [30].

TABELLA 5.1: Risultati ottenuti tramite l'analisi dei dati di impedenza.

Campione	Spessore Film [nm]	$R_s[\Omega]$	CPE-T [F]	CPE-P [F]	$R_p[\Omega]$
Alluminio	-	16	$1.08 \cdot 10^{-5}$	0.79	$1.70 \cdot 10^4$
M7T3	210	16	$2.54 \cdot 10^{-7}$	0.79	$3.96 \cdot 10^4$
P7T3	308	16	$2.10 \cdot 10^{-6}$	0.65	$9.13 \cdot 10^5$
P7M3	373	16	$4.31 \cdot 10^{-8}$	0.80	$3.00 \cdot 10^6$
P5M5	294	16	$2.71 \cdot 10^{-8}$	0.92	$8.2 \cdot 10^6$
P3M7	188	16	$3.32 \cdot 10^{-8}$	0.91	$7.70 \cdot 10^6$

5.2 Risultati

Si riportano ora i risultati ottenuti sui film sol-gel depositati su alluminio. Oltre ai campioni analizzati in impianto sono stati testati anche i film M7T3 e P7T3 già caratterizzati in precedenza [25].

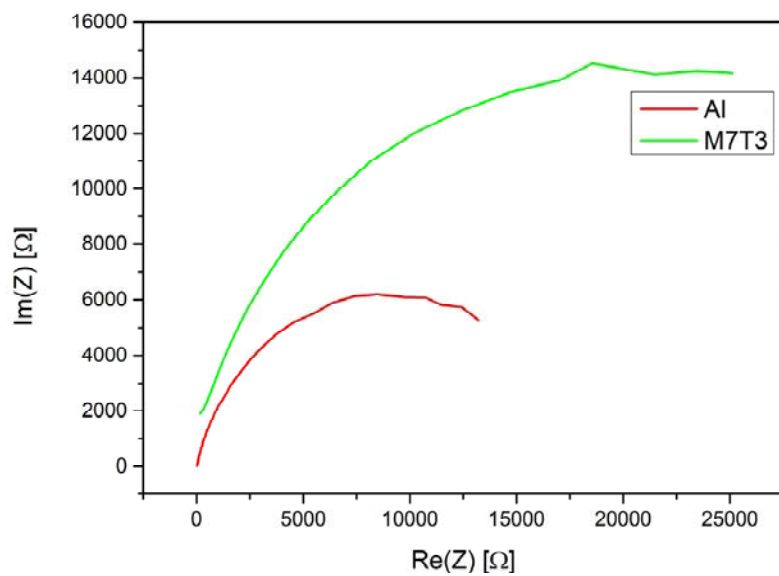
I dati sono graficati attraverso il diagramma di Nyquist in Figura 5.4. Il *fitting* si può dire soddisfacente in quanto per tutti i campioni $\chi^2 < 0.05$. Per il *fitting* si è scelto di mantenere costante il valore di R_s , cioè la resistenza della soluzione, dato che essa è sempre della stessa tipologia. In Figura 5.5 sono quindi presentati i dati simulati attraverso il software Z-view e in Tabella 5.1 sono riassunti i principali valori di interesse ottenuti. Per una migliore visualizzazione il grafico di Figura 5.6 riporta i valori di R_p .

Si nota innanzitutto che, come prevedibile, tutti i film depositati migliorano la resistenza a corrosione dell'alluminio, che possiede $R_p = 1.70 \cdot 10^4 \Omega$. Il film M7T3 non possiede grande resistenza, solo poco più di due volte quella dell'alluminio non rivestito. Il P7T3 invece mostra un ordine di grandezza in più nel valore di R_p , tuttavia questo può essere addebitato al fatto che possiede uno spessore maggiore rispetto al M7T3. I film senza TEOS vedono però un ulteriore aumento della resistenza: il P5M5 raggiunge $R_p = 8.2 \cdot 10^6 \Omega$.

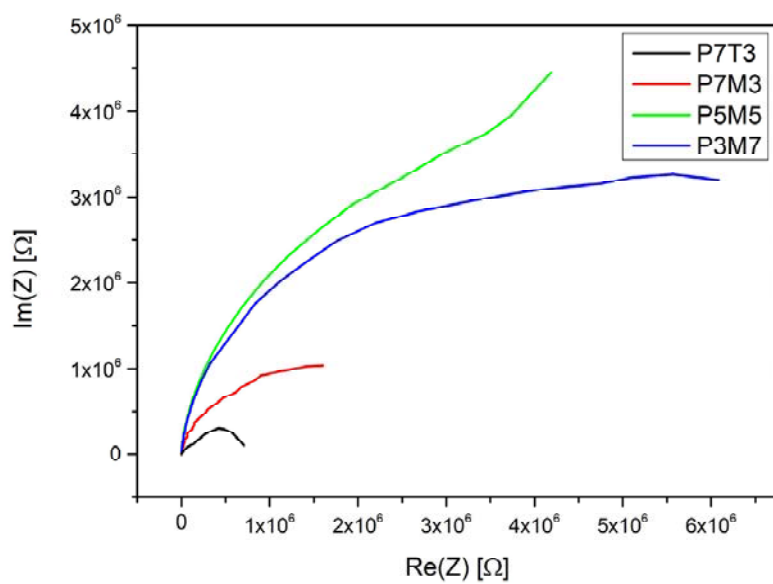
Tale comportamento non può essere spiegato solamente con lo spessore del film, tant'è che il campione P3M7 ha uno spessore minore del M7T3 ma il valore di resistenza è ben due ordini di grandezza superiore. Caso analogo per il campione P5M5, esso possiede circa lo stesso spessore del P7T3 ma valori di R_p di un ordine di grandezza

più elevati. Si conclude dunque che l'assenza di TEOS porta a dei rivestimenti con maggiori proprietà di protezione. Inoltre si può vedere anche un piccolo effetto della presenza di PhTES. Mentre per i campioni P5M5 e P3M7 il valore di R_p è molto vicino, il P7M3 ha resistenza minore; probabilmente una maggiore quantità di PhTES rende il film più poroso facilitando l'attacco da parte degli agenti corrosivi.

Si conclude dunque che i film ibridi di silice preparati via sol-gel sono degli ottimi rivestimenti anticorrosione e, nello specifico, i film ottenuti combinando MTES e PhTES possiedono resistenza molto più elevata rispetto a quelli contenenti TEOS.

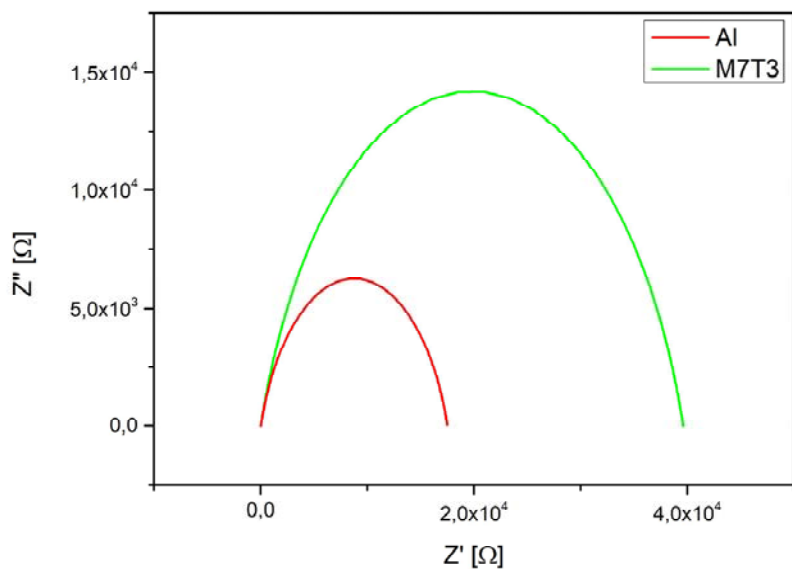


(A)

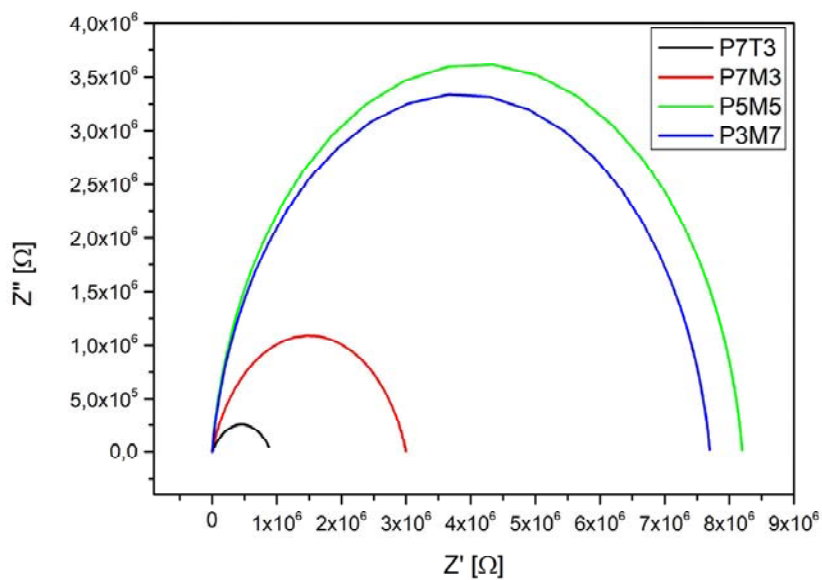


(B)

FIGURA 5.4: Dati ottenuti dalle prove di impedenza



(A)



(B)

FIGURA 5.5: Simulazioni dei dati ottenuti dalle prove di impedenza. Si notino le diverse scale dei due grafici.

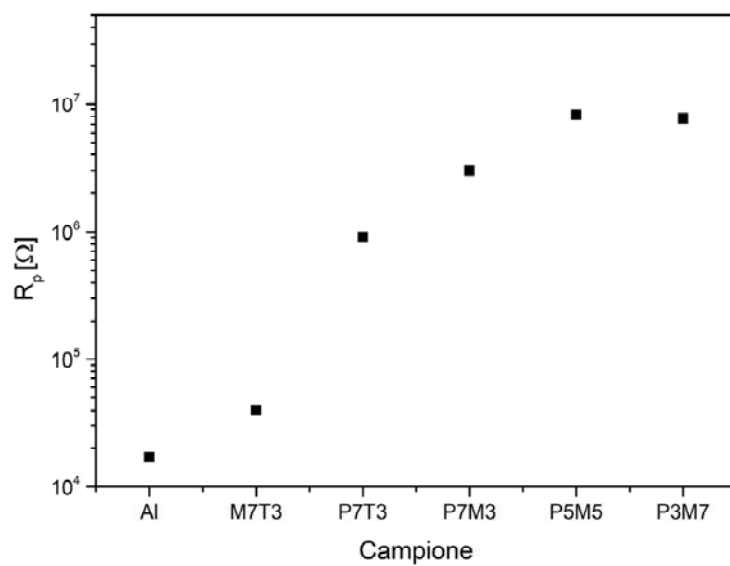


FIGURA 5.6: Valori di R_p ricavati dall'analisi dei dati di impedenza.

CAPITOLO 6

FILM DI *Reduced Graphene Oxide*

Nel presente capitolo saranno descritti i metodi di preparazione e i risultati ottenuti riguardo i film di *Reduced Graphene Oxide*.

6.1 Sintesi e preparazione dei campioni

In questo lavoro il grafene ossido è stato sintetizzato tramite una sintesi di Hummer modificata [12, 8]. Essa prevede di miscelare 0.5 g di *flakes* di grafite con 3 g di KMnO_4 in una beuta posta in un bagno ghiacciato. Successivamente si sono aggiunti lentamente 35 ml di H_2SO_4 concentrato al 98%. La soluzione è poi riscaldata molto lentamente a 40°C in 2.5 ore e poi mantenuta a tale temperatura per 24 ore sempre in agitazione continua. A questo punto si aggiungono 60 ml di acqua per fermare la reazione e si immette una soluzione 5 ml di H_2O_2 in 70 ml di acqua; poi si disperde il prodotto ottenuto in una soluzione 1:9 di HCl e H_2O . La soluzione ottenuta viene centrifugata per eliminare gli ioni metallici residui e portata a pH tra 6 e 7 tramite successive centrifugazioni e ridispersioni in acqua distillata. Per questo motivo non è possibile determinare una concentrazione univoca di GO. Prima della deposizione la soluzione è poi sonicata in un bagno ad ultrasuoni per evitare la presenza di aggregati all'interno.

La deposizione avviene per *dip coating* su substrati di alluminio, rame e alluminio nichelato precedentemente lappati a specchio e sonicati in acetone (o etanolo) e in acqua. La velocità di estrazione del substrato è pari a 12 cm/min.

I campioni sono poi trattati in atmosfera riducente 5% H_2 in Ar a 500°C per 4 ore.

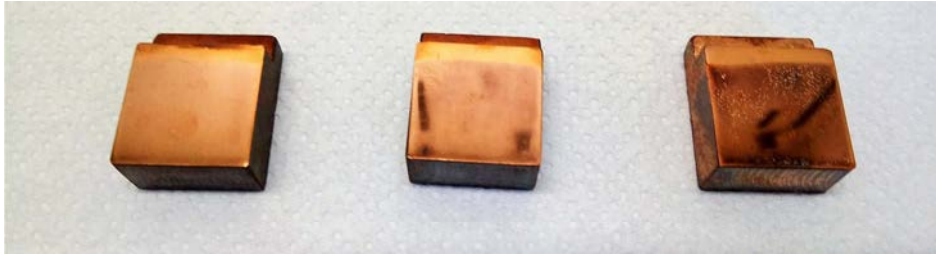


FIGURA 6.1: Da sinistra a destra: 1, 2 e 3 *layer* di rGO su rame.

6.2 Risultati

Una prima prova di deposizione su alluminio ha dato buoni risultati in termini di omogeneità del film, tuttavia l'adesione al substrato è risultata molto scarsa, tant'è che già una goccia di acqua è sufficiente per rimuovere lo strato di rGO.

Il rame ha invece mostrato delle proprietà di adesione molto migliori. Ad un'ispezione visiva il film sembra essere omogeneo e continuo su tutta la superficie. Si è scelto di preparare tre campioni con, rispettivamente, 1, 2 e 3 *layer* di grafene, per evidenziarne le eventuali differenze. A livello visivo si nota come ad aumentare del numero di strati il deposito assuma un colore più scuro segno di una maggiore presenza di grafene (Figura 6.1) sulla superficie.

La spettroscopia Raman ha dato i risultati graficati in Figura 6.2, che coincidono con gli spettri riportati in letteratura [34, 35] per il rGO. Si notano subito i picchi molto definiti a $\approx 1350 \text{ cm}^{-1}$ (banda D) e a $\approx 1590 \text{ cm}^{-1}$ (banda G). Tali bande sono dovute alle vibrazioni molecolari del carbonio ibridato sp^2 . Sono presenti anche due bande poco evidenti e unite tra loro a $\approx 2690 \text{ cm}^{-1}$ e $\approx 2920 \text{ cm}^{-1}$ rispettivamente banda 2D, dovuta a vibrazioni fononiche, e banda D+G, dovuta ad uno *scattering* combinato.

La caratterizzazione al SEM evidenzia che già con una singola deposizione il ricoprimento della superficie è ottimo (Figura 6.3 A). Un'analisi più approfondita rivela la presenza di alcuni difetti come dei graffi dovuti probabilmente alla manipolazione del campione (Figura 6.3 B), e alcuni aggregati (Figura 6.3 C), probabilmente dovuti a dei flakes di grafite delle dimensioni circa di 800 nm presenti nella soluzione.

Il campione con due strati presenta sempre una buona omogeneità e ricoprimento superficiale e la stessa tipologia di difetti visti per il *monolayer* (Figura 6.3 D-E-F).

Il film ottenuto da tre deposizioni mostra anch'esso ottimo rivestimento della

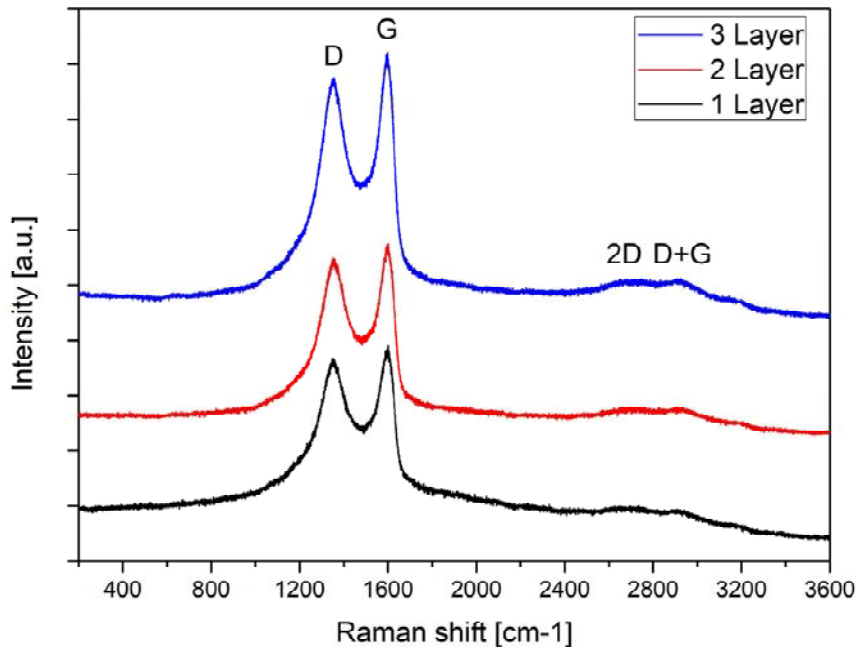


FIGURA 6.2: Spettri Raman dei campioni con 1, 2 e 3 layer di rGO.

superficie (Figura 6.4 A), a causa della maggiore quantità di materiale. Anche in questo caso sono presenti degli aggregati, probabilmente grafitici, di dimensioni circa $0.55 \times 1 \mu\text{m}$ (Figura 6.4 B). Non si notano, come negli altri casi, graffi sulla superficie.

Successivamente si sono anche calcolati gli angoli di contatto su tali film, che hanno dato i risultati di Tabella 6.1. Si nota subito il carattere marcatamente idrofobico della superficie rivestita; si vede inoltre come l'angolo di recessione è decisamente più alto rispetto al rame. Il numero di *layer* di grafene non sembra influire molto sull'angolo di contatto: si osserva solo un leggero calo dell'angolo di recessione tra il film con 1 *layer* e quelli con 2 e 3 *layer*.

Si è quindi testato in impianto il campione con 3 *layer* di rGO e il comportamento è risultato essere eccellente, dopo 15 ore il campione condensava ancora a gocce con un coefficiente di scambio termico medio pari a $198 \pm 23 \text{ kW m}^{-2} \text{ K}^{-1}$. Tale valore risulta più elevato dei campioni di silice ibrida a causa dell'ottima conduttività del materiale (la silice è termicamente isolante). Un'altra considerazione si può osservare dal colore del substrato, che varia il suo colore verso un marrone scuro, probabilmente a causa dell'ossidazione del campione (Figura 6.5).

I dati riportati sono solo preliminari, ulteriori studi devono essere effettuati su questo

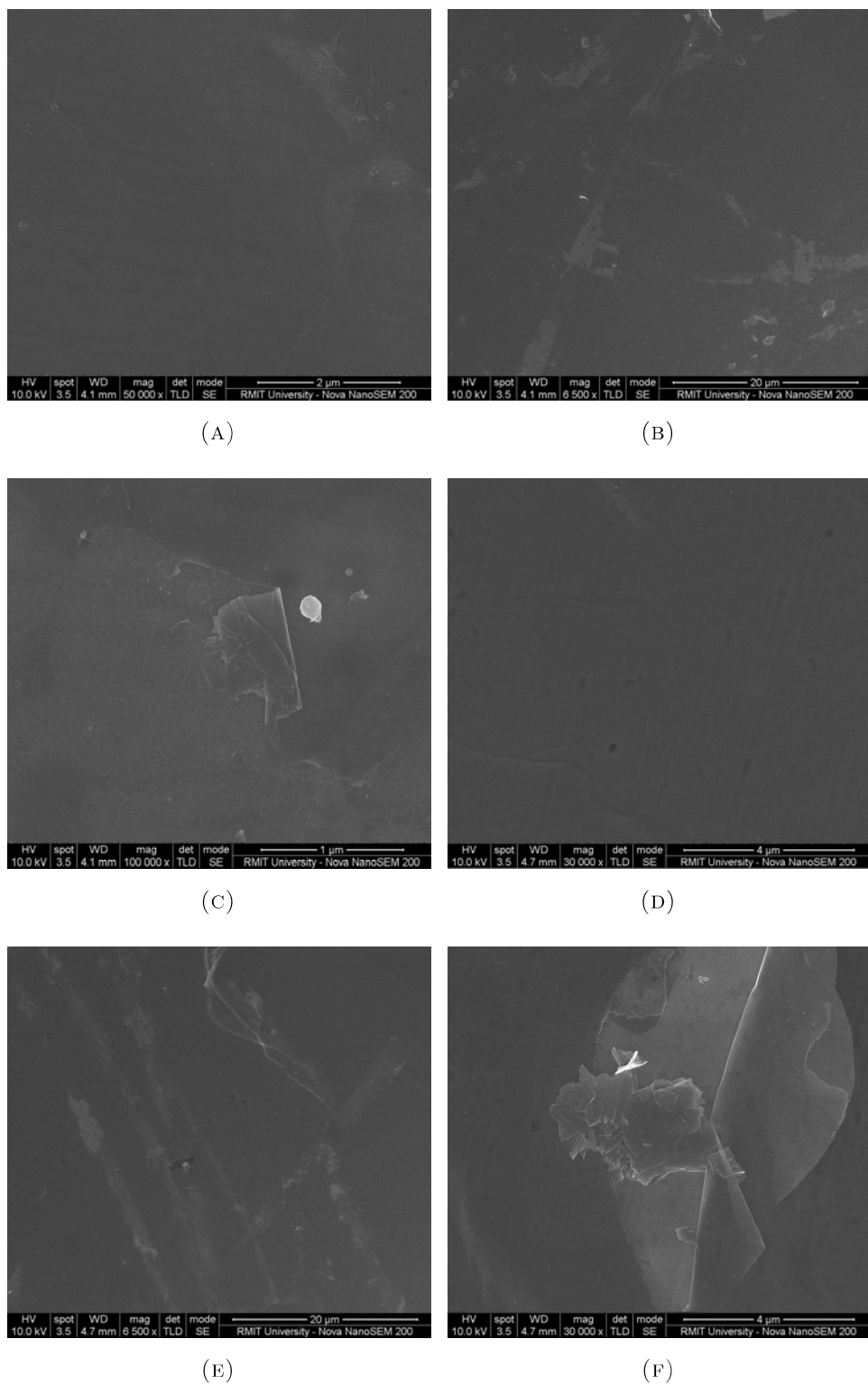


FIGURA 6.3: Immagini SEM dei film di rGO su rame con 1 *layer* (A, B e C) e 2 *layer* (D, E, e F): aspetto del film (A, D), graffi (B, E) e aggregati (C, F).

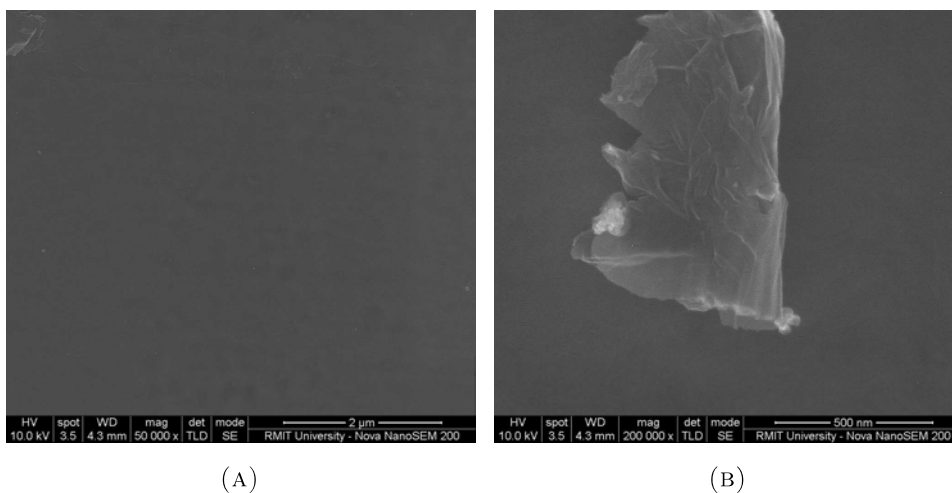


FIGURA 6.4: Immagini SEM dei film di rGO su rame con 3 *layer*: aspetto del film (A) e aggregati (B).

TABELLA 6.1: Angoli di contatto dei film *multilayer* di rGO, il primo valore è riferito al rame non rivestito.

Numero di <i>layer</i> [-]	Avanzamento [°]	Recessione [°]	Isteresi [°]
0	84 ± 2	11 ± 2	73 ± 2
1	95 ± 3	58 ± 1	37 ± 3
2	94 ± 2	52 ± 2	43 ± 3
3	98 ± 4	52 ± 4	46 ± 5

materiale per verificare le differenze tra il numero di *layer* di grafene e la sua effettiva durata nell'impianto di condensazione.

6.2.1 Deposizione su Alluminio nichelato

Oltre ad alluminio e rame, si è tentato di depositare la soluzione di GO su dell'alluminio nichelato, per due motivi principali [36]:

1. La costante reticolare del nichel è la più vicina a quella del grafene rispetto a tutti gli altri metalli di transizione;
2. Il Ni, insieme a Co, Pd, Ru, Rh e Re, è un metallo che presenta forte interazione con il grafene.

In questo senso ci si aspetta di avere dei film di grafene molto resistenti e con forte adesione al substrato.

I campioni di alluminio sono stati nichelati attraverso una procedura di deposizione fisica da vapore, PVD; lo strato di nichel è spesso circa 30 nm.

Il materiale tuttavia non ha dato risultati soddisfacenti: già durante la deposizione si sono osservate ampie zone in cui il film non era presente. Ciò è probabilmente dovuto al fatto che la deposizione sui campioni è avvenuta molto tempo dopo la nichelatura degli stessi; si suppone che in questo lasso di tempo il nichel in superficie si sia ossidato formando un ossido, che non possiede ovviamente le stesse caratteristiche del metallo, impedendo così l'adesione del film.



FIGURA 6.5: Condensazione a gocce sul campione con 3 *layer* di rGO.

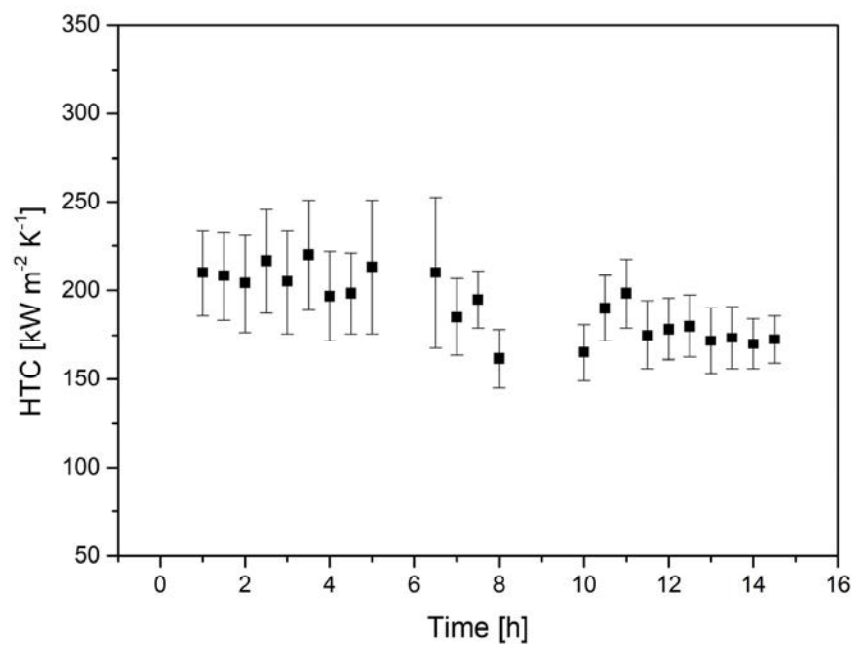


FIGURA 6.6: Valori di coefficienti di scambio termico durante la prova di condensazione del film di rGO.

CONCLUSIONI

Scopo del presente lavoro di tesi era quello di preparare dei rivestimenti per modificare la bagnabilità dei substrati di alluminio e rame in modo da far avvenire la condensazione del vapore non più a film bensì a gocce. Tale situazione permette di ottenere uno scambio termico notevolmente più elevato, migliorando così l'efficienza generale dello scambiatore di calore.

In questo elaborato si sono quindi studiate varie tipologie di rivestimenti atte a questo scopo, focalizzandosi sulla durata del *coating* e sulle modalità di degradazione.

Innanzitutto sono stati testati dei film di silice preparati via sol-gel. A partire dal *know how* acquisito dal gruppo di ricerca con i film M7T3 e P7T3 sintetizzati utilizzando combinazioni di TEOS e MTES e di TEOS e PhTES, sono stati depositati per *dip coating* rivestimenti con la combinazione MTES e PhTES. Essi hanno mostrato un miglioramento notevole nella vita utile del materiale: dalle 14 ore del P7T3 si è raggiunta una durata maggiore di 50 ore per il P7M3. Dopo tale tempo il campione è stato estratto per permettere la caratterizzazione; il film risulta ancora integro, con poche zone degradate posizionate sul bordo del campione. Le analisi SEM e EDX evidenziano una degradazione con formazione di crateri che, esponendo il substrato all'ambiente di vapore saturo, provocano la formazione di ossido di alluminio all'interno degli stessi.

Sono stati poi analizzati i campioni P5M5 e P3M7, che hanno portato a risultati comparabili a quelli del P7M3. Essi sono stati testati per oltre 20 ore dimostrando sempre condensazione a goccia. Ulteriori studi però devono essere eseguiti sul film di P5M5 a seguito di alcuni problemi durante la preparazione del substrato. Si è visto poi che la modalità di degradazione avviene allo stesso modo del film di P7M3, con la formazione di crateri e ossido di alluminio sul bordo del campione.

Con questi rivestimenti è stato possibile migliorare tra 6 e 10 volte il coefficiente di scambio termico rispetto all'alluminio puro.

La modifica della rugosità superficiale con l'introduzione di nanoparticelle di silice non ha dato i risultati sperati: la superficie non presenta comportamento maggiormente idrofobico rispetto agli altri film e il test in impianto ha dimostrato una vita utile del campione di sole 13 ore. Si ipotizza che le NPs non siano legate in modo forte al film di silice, in questo modo il vapore può facilmente rimuoverle facilitando poi la degradazione del film nei crateri rimasti. La particolare forma delle gocce nei momenti precedenti il ritorno alla condensazione a film porta a pensare inoltre che, dove il film viene rovinato, le particelle idrofiliche esposte all'atmosfera fungono da punti di aggancio preferenziali per il liquido che ne resta quindi ancorato, portando la goccia a coalescere e ad aggregare seguendone la distribuzione sulla superficie.

Si ritiene tuttavia che l'introduzione di NPs possa essere un approccio vincente per la modifica della rugosità. Sono necessari ulteriori studi per analizzare: (i) l'effetto della concentrazione, (ii) il metodo di preparazione della soluzione, (iii) la possibile funzionalizzazione delle particelle per una migliore adesione al film di silice.

Si ritiene che l'elevata durata dei film preparati renda necessario sviluppare un test alternativo che possa fungere da prova accelerata per poter analizzare più campioni in breve tempo e fornire poi solo i migliori per il test in impianto. In questo senso si è analizzato un fattore prettamente chimico, dovuto all'azione del vapore saturo attraverso un test di *boiling*. I risultati tuttavia non hanno confermato l'esistenza di una correlazione tra l'esperimento e la prova di condensazione. Dalle analisi al SEM risulta che il meccanismo di degradazione sia simile; tuttavia a causa dell'andamento anomalo degli angoli di contatto non è stato possibile raggiungere una conclusione certa. Probabilmente il fattore più importante è quello meccanico, dovuto al vapore ad alta velocità che incide sulla superficie. Si ritiene quindi che debbano essere ricercate altre tipologie di prove che vadano a valutare una degradazione di tipo meccanico.

I rivestimenti sol-gel in esame sono stati poi studiati per le loro proprietà di protezione alla corrosione. Sono state effettuate delle prove di spettroscopia di impedenza elettrochimica e i dati sono stati quindi fittati con il software Z-view. Nonostante lo spessore diverso dei vari film, è stato possibile trarre delle conclusioni interessanti. Innanzitutto tutti i film di silice migliorano la resistenza a corrosione dell'alluminio non

rivestito; il comportamento migliore è quello dei campioni P5M5 e P3M7, che presentano valori di resistenza alla polarizzazione di ben due ordini di grandezza superiore. Si nota inoltre come i film preparati con il precursore TEOS possiedano resistenza minore rispetto a quelli che non lo contengono, anche a parità di spessore. I film a base MTES e PhTES sono quindi degli ottimi rivestimenti anticorrosivi che, oltre a favorire la condensazione a gocce, possono aumentare la vita degli impianti di condensazione stessi.

Si è poi studiata un'altra tipologia di *coating* a base di *reduced graphene oxide*. Una prima deposizione su alluminio ha evidenziato la scarsa adesione tra il substrato e il rivestimento; si è quindi scelto di depositare su rame e i risultati sono stati ottimi. Sono stati quindi preparati tre diversi campioni con, rispettivamente, 1, 2, e 3 *layer* di rGO. Dagli angoli di contatto si evince un comportamento idrofobico della superficie e le analisi al SEM mostrano un buon ricoprimento della superficie del metallo. Lo spettro Raman dei tre campioni ha confermato l'effettiva riduzione del grafene ossido a rGO. Da tali analisi non si sono evidenziate differenze significative tra i vari campioni con diversi strati di rGO. La prova in impianto del campione con 3 *layer* ha dato ottimi risultati, con una vita utile del campione maggiore di 15 ore e un elevato coefficiente di scambio termico, pari a $198 \text{ kW m}^{-2} \text{ K}^{-1}$. Sono necessari tuttavia studi più approfonditi per verificare l'effettiva durata dei rivestimenti in confronto a quelli di silice funzionalizzata e per analizzare eventuali correlazioni tra il numero di *layer* di rGO e le sue proprietà.

La deposizione su alluminio nichelato non ha portato a buoni risultati anche se è possibile che, effettuando la deposizione subito dopo la nichelatura dei substrati, si ottengano dei film con ottime adesione e resistenza.

In conclusione i film preparati hanno dimostrato di essere adatti alle applicazioni negli scambiatori di calore a condensazione; un decisivo miglioramento del coefficiente di scambio termico porta ad una maggiore efficienza del sistema che si traduce in un maggiore calore scambiato e in una possibile riduzione delle dimensioni dell'apparecchiatura a parità di HTC. Sebbene ulteriori esperimenti ed esami sono richiesti per verificare la durata effettiva e il meccanismo di degradazione dei rivestimenti, i *coatings* in esame rappresentano un ottimo punto di partenza per una possibile industrializzazione nell'ottica di un processo sempre più sostenibile.

BIBLIOGRAFIA

- [1] D. Del Col, R. Parin, A. Bisetto, S. Bortolin, and A. Martucci, “Film condensation of steam flowing on a hydrophobic surface,” *International Journal of Heat and Mass Transfer*, vol. 107, pp. 307–318, 2017.
- [2] D. J. Preston, D. L. Mafra, N. Miljkovic, J. Kong, and E. N. Wang, “Scalable graphene coatings for enhanced condensation heat transfer,” *Nano Letters*, vol. 15, no. 5, pp. 2902–2909, 2015.
- [3] D. Levy and Y. M., *The Sol-Gel Handbook*. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, sep 2015.
- [4] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M. I. Katsnelson, I. V. Grigorieva, S. V. Dubonos, and A. A. Firsov, “Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene,” *Nature*, vol. 438, no. 7065, pp. 197–200, 2005.
- [5] Y. Zhu, S. Murali, W. Cai, X. Li, J. W. Suk, J. R. Potts, and R. S. Ruoff, “Graphene and graphene oxide: Synthesis, properties, and applications,” *Advanced Materials*, vol. 22, no. 35, pp. 3906–3924, 2010.
- [6] C. K. Chua and M. Pumera, “Chemical reduction of graphene oxide: A synthetic chemistry viewpoint,” *Chemical Society Reviews*, vol. 43, no. 1, pp. 291–312, 2014.
- [7] D. Zhou, Y. Cui, and B. Han, “Graphene-based hybrid materials and their applications in energy storage and conversion,” *Chinese Science Bulletin*, vol. 57, no. 23, pp. 2983–2994, 2012.
- [8] M. Angiola, *Gas sensing properties of carbon nanostructures*. PhD thesis, 2016.

-
- [9] B. Z. Jang and A. Zhamu, "Processing of nanographene platelets (NGPs) and NGP nanocomposites: a review," *Journal of Materials Science*, vol. 43, pp. 5092–5101, aug 2008.
- [10] B. C. Brodie, "On the Atomic Weight of Graphite," *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, vol. 149, pp. 249–259, jan 1859.
- [11] S. Pei and H. M. Cheng, "The reduction of graphene oxide," *Carbon*, vol. 50, no. 9, pp. 3210–3228, 2012.
- [12] W. S. Hummers and R. E. Offeman, "Preparation of Graphitic Oxide," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 80, no. 6, p. 1339, 1958.
- [13] T. Zhao and L. Jiang, "Contact angle measurement of natural materials," *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, vol. 161, pp. 324–330, 2018.
- [14] K. Y. Law, "Definitions for hydrophilicity, hydrophobicity, and superhydrophobicity: Getting the basics right," *Journal of Physical Chemistry Letters*, vol. 5, no. 4, pp. 686–688, 2014.
- [15] E. A. Vogler, "Structure and reactivity of water at biomaterial surfaces," *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 74, no. 1-3, pp. 69–117, 1998.
- [16] T. Young, "An Essay on the Cohesion of Fluids," *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, vol. 95, no. 0, pp. 65–87, 1805.
- [17] J. Drelich and A. Marmur, "Physics and applications of superhydrophobic and superhydrophilic surfaces and coatings," *Surface Innovations*, vol. 2, no. 4, pp. 211–227, 2014.
- [18] R. E. Johnson and R. H. Dettre, "Contact angle hysteresis. III. Study of an idealized heterogeneous surface," *Journal of Physical Chemistry*, vol. 68, no. 7, pp. 1744–1750, 1964.
- [19] R. N. Wenzel, "Resistance of solid surface to wetting by water," *Industrial & Engineering Chemistry*, vol. 28, pp. 988–994, aug 1936.

- [20] S. Khandekar and K. Muralidhar, *Dropwise Condensation on Inclined Textured Surfaces*. SpringerBriefs in Applied Sciences and Technology, New York, NY: Springer New York, 2014.
- [21] A. B. D. Cassie and S. Baxter, “Wettability of porous surfaces,” *Transactions of the Faraday Society*, vol. 40, p. 546, 1944.
- [22] R. Enright, N. Miljkovic, J. L. Alvarado, K. Kim, and J. W. Rose, “Dropwise Condensation on Micro- and Nanostructured Surfaces,” *Nanoscale and Microscale Thermophysical Engineering*, vol. 18, pp. 223–250, jul 2014.
- [23] W. Nusselt, “Die oberflächenkondensation des wasserdampfes.,” *Zeitschrift des Vereines Deutscher Ingenieure*, vol. 60, pp. 541–546, 1916.
- [24] Q. Mary, “Dropwise condensation theory and experiments: a review, J. Power Energy 216 (2).,” vol. 216, no. 1954, pp. 115–128, 2002.
- [25] M. Rigon, *Rivestimenti a bagnabilità controllata su superfici metalliche per condensazione a gocce*. Master thesis, 2016.
- [26] C. C. Chang, D. B. Fraser, M. J. Grieco, T. T. Sheng, S. E. Haszko, R. E. Kerwin, R. B. Marcus, and A. K. Sinha, “Aluminum Oxidation in Water,” *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 125, no. 5, pp. 787–792, 1978.
- [27] E. Özmen, A. Durán, and Y. Castro, “Hydrophobic and oleophobic sol-gel coatings on glass substrates for usage at high temperatures,” *International Journal of Applied Glass Science*, no. November 2017, 2018.
- [28] ASTM D870-15, “Standard Practice for Testing Water Resistance of Coatings Using Water Immersion,” 2016.
- [29] H. Abdollahi, A. Ershad-Langroudi, A. Salimi, and A. Rahimi, “Anticorrosive coatings prepared using epoxy-silica hybrid nanocomposite materials,” *Industrial and Engineering Chemistry Research*, vol. 53, no. 27, pp. 10858–10869, 2014.
- [30] F. Romero-Gavilán, S. Barros-Silva, J. García-Cañadas, B. Palla, R. Izquierdo, M. Gurruchaga, I. Goñi, and J. Suay, “Control of the degradation of silica sol-

- gel hybrid coatings for metal implants prepared by the triple combination of alkoxy silanes,” *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 453, pp. 66–73, 2016.
- [31] N. Kumar, A. Jyothirmayi, K. R. Soma Raju, and R. Subasri, “Effect of functional groups (methyl, phenyl) on organic-inorganic hybrid sol-gel silica coatings on surface modified SS 316,” *Ceramics International*, vol. 38, no. 8, pp. 6565–6572, 2012.
- [32] L. Vivar Mora, S. Naik, S. Paul, R. Dawson, A. Neville, and R. Barker, “Influence of silica nanoparticles on corrosion resistance of sol-gel based coatings on mild steel,” *Surface and Coatings Technology*, vol. 324, pp. 368–375, 2017.
- [33] D. Wang and G. P. Bierwagen, “Sol-gel coatings on metals for corrosion protection,” *Progress in Organic Coatings*, vol. 64, no. 4, pp. 327–338, 2009.
- [34] S. Stankovich, D. A. Dikin, R. D. Piner, K. A. Kohlhaas, A. Kleinhammes, Y. Jia, Y. Wu, S. B. T. Nguyen, and R. S. Ruoff, “Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide,” *Carbon*, vol. 45, no. 7, pp. 1558–1565, 2007.
- [35] Y. P. C. Isaac Childres, Luis A. Jauregui, Wonjun Park, Helin Cao, “Raman Spectroscopy of Graphene and Related Materials,” *Frontiers of Molecular Spectroscopy*, pp. 553–595, 2009.
- [36] M. Dahal, Arjun; Batzill, “Graphene – nickel interfaces: a review,” *Nanoscale*, vol. 6, pp. 2548–2562, 2014.

RINGRAZIAMENTI

Vorrei ringraziare innanzitutto il Prof. Alessandro Martucci per la grandissima disponibilità e gentilezza dimostrata in questi mesi.

Un grazie anche al Dott. Riccardo Parin per il test dei campioni in impianto, per i suggerimenti e l'aiuto datomi.

Un ringraziamento speciale va all'Ing. Michele Rigon per la pazienza, l'aiuto continuo e il supporto in ogni fase di questo progetto. Senza di lui tutto ciò non sarebbe stato possibile.

Desidero ringraziare anche la dott.ssa Elena Colusso per i preziosi consigli e gli articoli dai titoli improbabili, Riccardo per gli infiniti viaggi in treno e per l'aiuto sulla parte riguardante il grafene, Alessandro per i momenti di ordinaria follia, Anna, Giacomo, Sebastiano e tutto il gruppo di ricerca per il bellissimo ambiente che ho trovato in laboratorio.

Ringrazio inoltre l'Ing. Luca Pezzato e l'Ing. Alessio Settimi per le analisi al SEM, le prove di impedenza e per l'immensa disponibilità e competenza.

Un ringraziamento particolare va al M° Walter Vestidello per l'infinita pazienza e per avermi sempre supportato a seguire questi due percorsi così diversi e spronato a dare il meglio di me stesso.

Grazie anche a tutti gli amici di lunga data e a quelli che ho conosciuto durante questo viaggio.

Non posso che concludere ringraziando la mia famiglia, che ha sempre sostenuto le mie scelte in questi anni e mi ha aiutato ad arrivare fin qui.

