



**Politecnico
di Torino**

Politecnico di Torino

Ingegneria dei Materiali per l'Industria 4.0

A.a. 2025/2026

Sessione di laurea Marzo 2026

Fabbricazione mediante Digital Light Processing di strutture in titania per applicazioni fotocatalitiche.

Relatori:

Barbara Bonelli

Jean-Marc Tulliani

Francesca S. Freyria

Candidati:

Maria Sole Morsetti

Sommario

L'obiettivo principale della presente ricerca riguarda lo sviluppo e la caratterizzazione di strutture macroporose in biossido di titanio con geometrie ottimizzate di tipo giroide, realizzate mediante la tecnologia di stampa 3D Digital Light Processing. Lo studio si propone di superare i limiti delle tecniche tradizionali di sintesi per schiume fotocatalitiche, spesso caratterizzate da strutture che limitano la penetrazione della luce e l'uniformità del flusso. La deposizione di Quantum Dots di $CuInS_2$ sui giroidi stampati è stata esplorata per valutarne la possibile attività nella degradazione fotocatalitica di inquinanti organici volatili, e quindi studiarne una possibile applicazione in ambito ambientale. La metodologia ha previsto inizialmente la preparazione di uno slurry basato su polvere commerciale di biossido di titanio (forma commerciale nota con la sigla P25) e resina fotosensibile, ottimizzato attraverso l'analisi dei curing depth test e analisi reologiche per garantirne la corretta stampabilità.

Il processo di stampa è stato condotto con una configurazione bottom-up, seguita da fasi di post-processing comprendenti il debinding e cicli termici di sinterizzazione per la densificazione della struttura ceramica. La funzionalizzazione è stata infine ottenuta tramite dip coating, sfruttando la capillarità per garantire una distribuzione uniforme dei nanocristalli all'interno delle porosità della struttura. I risultati hanno evidenziato che l'impiego di disperdenti specifici e un'estesa macinazione della polvere di TiO_2 sono fondamentali per ottenere una distribuzione granulometrica ottimale. Nonostante le criticità emerse durante la stampa a causa dell'elevata viscosità dello slurry e alcuni fenomeni di rottura dei campioni durante i cicli termici, la ricerca dimostra la fattibilità tecnica dell'approccio proposto. In conclusione, l'integrazione della stampa 3D con la funzionalizzazione tramite Quantum Dots rappresenta una strategia promettente per lo sviluppo di sistemi di purificazione dell'aria avanzati, sebbene richieda un ulteriore affinamento dei parametri di processo per garantire l'integrità strutturale del filtro.

Indice

Elenco delle tabelle	III
Elenco delle figure	V
1 Introduzione	1
1.1 Contesto e motivazioni	1
1.2 Obiettivo tesi	1
1.3 Struttura tesi	2
2 Stato dell'arte	3
3 Materiali e Metodi	9
3.1 Materiali	9
3.1.1 Titania	11
3.1.2 CIS	13
3.2 Metodi	15
3.2.1 Digital Light Processing	15
3.2.2 Schlenk Line	18
4 Procedura sperimentale	20
4.1 Studi preliminari	20
4.1.1 Lotto 1	20
4.1.2 Lotto 2	26
4.2 Stampa DLP	36
4.3 Post-processing e sinterizzazione	38
4.4 Funzionalizzazione	41
5 Risultati	43
5.1 Analisi di caratterizzazione	43
5.1.1 XRD	43
5.1.2 FESEM ed EDS	45

5.2	Interpretazione dei risultati	51
5.3	Innovazioni future	52
6	Conclusioni	54
	Bibliografia	56

Elenco delle tabelle

3.1	Caratteristiche fisico-chimiche della polvere AEROXIDE® TiO_2 P25 [21]	10
3.2	Confronto tra le proprietà di anatasio e rutilo [22]	12
4.1	Formulazione sospensione per la macinazione di P25	20
4.2	Distribuzione granulometrica Lotto 1 in seguito a macinazione . . .	21
4.3	Curing depth test su slurry con composizione 50% TiO_2 – 0.5% BYK-103	24
4.4	Curing depth test su slurry con 50% TiO_2 diverso contenuto di BYK-103.	25
4.5	Distribuzione granulometrica del Lotto 2 in funzione del tempo di macinazione	26
4.6	Curing depth test su slurry con composizione 38% TiO_2 – 6% BYK-111	29
4.7	Slurry testati Lotto 2	30
4.8	Curing depth test su slurry con composizione 40% TiO_2 – 6% BYK-111	31
4.9	Curing depth test su slurry con composizione 45% TiO_2 – 8% BYK-111	32
4.10	Curing depth test su slurry con composizione 45% TiO_2 – 12% BYK-111	33
4.11	Curing depth test su slurry con composizione 48% TiO_2 – 9% BYK-111	34
4.12	Parametri di esposizione e curing depth per le diverse formulazioni di slurry.	35
4.13	Parametri geometrici e di discretizzazione dei giroidi.	36
4.14	Parametri di processo per i diversi layer	38
4.15	Dimensioni geometriche e peso dei giroidi prima di effettuare i cicli termici.	39
4.16	Temperature registrate e limiti impostati sul mantello riscaldante .	42
5.1	Confronto dei parametri cristallografici e delle fasi identificate tra il campione tal quale e il campione trattato a 1350 °C.	45
5.2	Analisi EDS: Composizione elementare in peso% (con deviazione standard) per Spectrum 4 e Spectrum 5.	48

5.3	Composizione elementare in peso% e deviazione standard della mappatura individuata in Fig. 5.6.	48
5.4	Confronto delle misurazioni di lunghezza effettuate sulle tre immagini FESEM.	50

Elenco delle figure

2.1	Prima, seconda e terza generazione di sistemi fotocatalitici [2]. . . .	4
2.2	Schemi dei diversi metodi di produzione di schiume per applicazioni fotocatalitiche [2].	5
2.3	Rappresentazione schematica del processo di deposizione di quantum dots colloidali [18].	7
3.1	Distribuzione granulometrica P25.	10
3.2	Struttura cristallina anatasio e rutilo [22].	11
3.3	Rappresentazione schematica della generazione dei portatori di carica in un fotocatalizzatore [22].	13
3.4	Strutture cristalline dei polimorfi principali del CIS [24]	14
3.5	Rappresentazione schematica del trasferimento di carica tra TiO_2 e CIS [17].	15
3.6	Schema di confronto tra tecniche di stereolitografia tradizionale (A) e DLP (B) [27].	17
3.7	Set-up principali per la stampa DLP: Bottom-Up e Top-Down [25].	17
3.8	Schema della linea di Schlenk (a), valvole (b), e pallone di Schlenk prima e dopo l'assemblaggio(c) [28].	18
4.1	Distribuzione granulometrica della sospensione durante la macinazione.	22
4.2	Curing depth test dello slurry contenente 50% TiO_2 - 0.5% BYK-103.	23
4.3	Curing depth test con parametri di stampa: LED power = 350 %, exposure time = 1500 ms.	25
4.4	Distribuzione granulometrica della sospensione durante la macinazione.	27
4.5	Analisi reologica dello slurry con 38% TiO_2 - 6% BYK-111 prima e dopo la planetaria.	28
4.6	Curing depth test dello slurry contenente 38% TiO_2 - 6% BYK-111 . .	29
4.7	Test reologici per verificare la stampabilità degli slurry.	30
4.8	Curing depth test dello slurry contenente 40% TiO_2 - 6% BYK-111. .	31
4.9	Curing depth test dello slurry contenente 45% TiO_2 - 8% BYK-111 . .	32
4.10	Curing depth test 45% TiO_2 - 12% BYK-111.	33

4.11	Curing depth test dello slurry contenente 48% TiO_2 – 9% BYK-111. . .	34
4.12	Working curve, relazione tra C_d ed E.	35
4.13	Immagini CAD dei provini stampati.	36
4.14	Giroidi stampati attraverso tecnica DLP.	37
4.15	Giroidi prima e dopo i cicli termici.	39
4.16	Ciclo termico di debinding effettuato sui giroidi.	40
4.17	Ciclo termico di sinterizzazione effettuato sui giroidi [31].	40
5.1	Confronto tra analisi XRD della polvere P25, con picchi di anatasio, rutilo e picchi misti comuni alle due fasi (a), e del giroide dopo trattamento termico, con picchi di rutilo, $Al_8Ti_4O_{20}$ e picchi misti attribuiti a entrambe le fasi (b).	44
5.2	Immagini FESEM dei giroidi in TiO_2 senza QDs (a, b, c) e con QDs (d, e, f) a diversi ingrandimenti.	46
5.3	Immagine FESEM del campione non trattato con CIS.	47
5.4	Spettro della mappatura individuata in Fig. 5.3a (a) e spettro del punto "Spectrum 5" individuato in Fig. 5.3b (b).	47
5.5	Spettro della mappatura individuata in Fig. 5.6	48
5.6	Immagine FESEM del sito 3 (a) e relative mappe EDS degli elementi analizzati (b, c, d, e, f).	49
5.7	Particolari al FESEM sui quali è stata condotta analisi dimensionale.	50

Capitolo 1

Introduzione

1.1 Contesto e motivazioni

Il crescente deterioramento della qualità dell'aria, causato anche dalle emissioni antropiche dagli inquinanti volatili organici (VOCs), rappresenta una delle principali sfide globali per l'uomo e una delle più pressanti. In tale contesto, la ricerca scientifica si è concentrata sull'individuazione di strategie risolutive per questo pressante problema, in particolare, la fotocatalisi eterogenea si è affermata come tecnologia promettente e sostenibile per la purificazione dell'aria, in virtù della sua capacità di mineralizzare gli inquinanti in prodotti innocui, quali CO_2 , mediante l'impiego dell'energia luminosa. Tra i materiali di comune utilizzo per applicazioni fotocatalitiche, il biossido di titanio è un punto di riferimento grazie alla sua bassa tossicità, stabilità chimica e costi contenuti. Tuttavia l'efficacia di questi sistemi è limitata a causa di due principali criticità: la ridotta efficienza di assorbimento della luce visibile (essendo il TiO_2 attivo principalmente nel campo UV) e la configurazione strutturale del supporto catalitico. In particolare, tradizionalmente i supporti per questi sistemi filtranti sono schiume o sistemi granulari, che non riescono a combinare un'elevata area superficiale con una buona penetrazione della luce nelle zone interne e un flusso uniforme, limitando il rendimento complessivo.

1.2 Obiettivo tesi

La presente tesi propone quindi di superare le limitazioni dei sistemi fotocatalitici tradizionali, impiegando tecnologie avanzate di manifattura additiva ed integrandola con semiconduttori nanostrutturati. L'approccio centrale di questa ricerca consiste nella fabbricazione di strutture macroporose a geometria controllata realizzate tramite stampa 3D con tecnica di Digital Light Processing (DLP). La DLP è una tecnica di manifattura additiva stereolitografica ad alta risoluzione, che quindi

permette di stampare architetture che ottimizzano il compromesso tra caduta di pressione e accessibilità della luce, garantendo al contempo un'elevata area superficiale specifica rispetto alle spugne stocastiche tradizionali e ai sistemi di particelle immobilizzati dove questi parametri non sono modificabili. Per estendere l'attività fotocatalitica dello scheletro in titania alla regione del visibile, la ricerca esplora l'integrazione di Quantum Dots (QDs) in $CuInS_2$. Lo scopo è di utilizzare il confinamento quantistico di questi nanocristalli per ampliare il range di cattura dei fotoni solari oltre all'UV e favorire la separazione delle cariche fotogenerate, facendoli agire come sensibilizzatori. L'obiettivo finale è valutare la fattibilità tecnica di un filtro fotocatalitico integrato che unisca precisione geometrica e proprietà optoelettroniche avanzate per applicazioni di purificazione ambientale.

1.3 Struttura tesi

L'elaborato ripercorre l'intero iter sperimentale e produttivo, analizzandone ogni fase critica: dall'ottimizzazione reologica della sospensione ceramica (barbottina) a base di biossido di titanio commerciale P25, alla calibrazione dei parametri di stampa Digital Light Processing (DLP), fino ai processi di post-processing (debinding e sinterizzazione) e alla successiva funzionalizzazione superficiale. Quest'ultima fase è stata condotta mediante l'impiego di una *Schlenk line* per l'integrazione di una soluzione colloidale di $CuInS_2$. Il corpo della tesi è articolato in sei capitoli, strutturati come segue:

1. Introduzione: vengono definiti gli obiettivi e la struttura del lavoro, delineando il contesto scientifico e le motivazioni ambientali alla base della ricerca;
2. Stato dell'arte: viene fornita una rassegna bibliografica aggiornata sulle tecnologie esistenti e sul panorama scientifico relativo alla fotocatalisi e alla manifattura additiva;
3. Materiali e Metodi: vengono esposti i fondamenti teorici e i principi chimico-fisici dei processi tecnologici utilizzati;
4. Procedura sperimentale: viene descritto nel dettaglio il protocollo operativo, dagli studi preliminari sulla formulazione della barbottina fino alle metodiche di deposizione dei QDs;
5. Risultati: sono presentati e analizzati criticamente i dati ottenuti dalle diverse prove di caratterizzazione, proponendo inoltre possibili strategie di ottimizzazione per sviluppi futuri;
6. Conclusione: nel capitolo finale di questa tesi vengono riassunti i traguardi raggiunti e le riflessioni conclusive sull'efficacia del sistema sviluppato.

Capitolo 2

Stato dell'arte

Il biossido di titanio (TiO_2) è considerato uno dei fotocatalizzatori più promettenti grazie alla sua bassa tossicità, alla stabilità chimica e termica e all'elevata capacità di degradare inquinanti organici persistenti. La fotocatalisi eterogenea, introdotta nel 1967, basata su TiO_2 utilizza l'energia della luce per generare coppie elettrone-lacuna che danno origine a specie radicaliche ossidanti, come il radicale ossidrile, in grado di mineralizzare i composti organici presenti in acqua e aria. Un parametro critico dell'efficienza del processo è l'area superficiale esposta, necessaria sia per l'assorbimento dei fotoni sia per le reazioni redox che avvengono sulla superficie del catalizzatore.

Nonostante ciò, l'impiego su larga scala è stato a lungo ostacolato in quanto la ricerca si è focalizzata sull'utilizzo di slurry di nanoparticelle (prima generazione) che offrono un'elevata efficienza grazie alla grande area superficiale a contatto con l'irradiazione, ma presentano gravi svantaggi operativi. Il rilascio di nanoparticelle nei corpi idrici aumenta il rischio di tossicità per l'uomo e l'ambiente, richiedendo costosi processi di rimozione a valle per recuperare il catalizzatore ed evitare la dispersione di nanomateriali nell'ambiente. Per superare questo limite, la ricerca si è orientata verso la realizzazione di catalizzatori immobilizzati su substrati piatti (seconda generazione), che risolvono il problema del recupero ma hanno una bassa efficienza a causa di un'area superficiale nettamente inferiore. La realizzazione di sistemi immobilizzati e di strutture macroporose, comunemente denominate schiume o spugne fotocatalitiche, rappresenta la terza generazione: combinano un'alta area superficiale e un'ottima penetrazione della luce con una facile rimozione dal reattore, garantendo al contempo stabilità meccanica e scalabilità industriale[1][2]. L'evoluzione delle tre generazioni di sistemi fotocatalitici è rappresentata in Fig. 2.1.

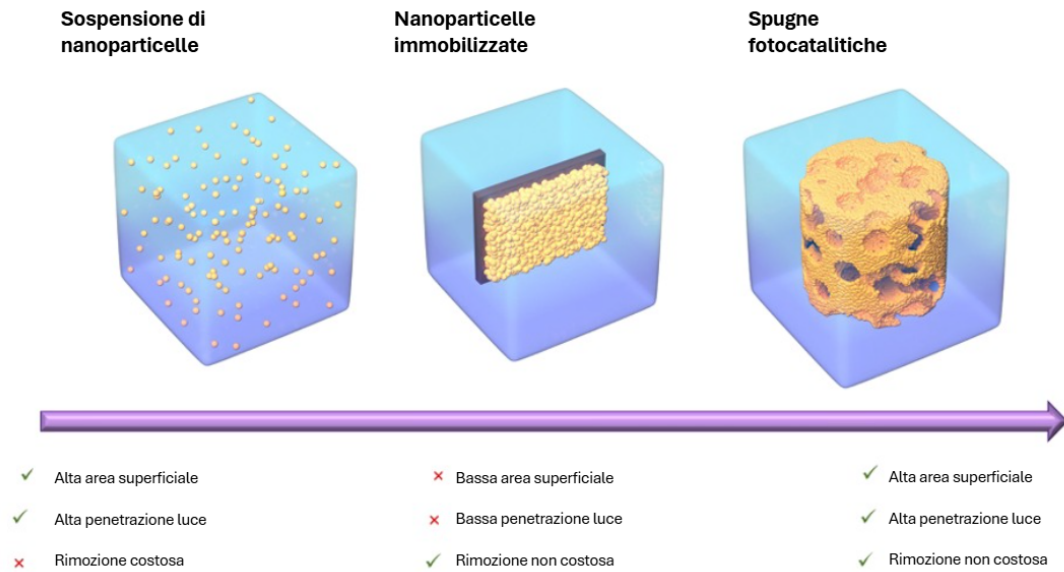


Figura 2.1: Prima, seconda e terza generazione di sistemi fotocatalitici [2].

I metodi di sintesi tradizionali per le ceramiche porose includono, alcuni visualizzabili in Fig. 2.2:

- Replica (Polymer Sponge Method): consiste nell'impregnazione di una spugna polimerica sacrificale (spesso in poliuretano) con uno slurry ceramico, seguita dalla rimozione del polimero tramite pirolisi e sinterizzazione dello scheletro ceramico. Tale approccio permette di ottenere schiume a celle aperte con porosità molto elevata (fino al 97%), ma spesso caratterizzate da difetti strutturali e fragilità dovuti alla decomposizione del polimero in fase gas [3][4][5].
- Template polimerici e sol-gel: Prevede la preparazione di un composito bifasico dove la fase sacrificale è omogeneamente dispersa in una fase continua di precursore o delle particelle stesse, che forma una struttura porosa in seguito alla rimozione della fase sacrificale. L'utilizzo di agenti schiumogeni o la gelificazione di precursori (come il solfato di titanile con urea) consentono quindi di creare network inorganici che ricalcano la struttura dei gel di partenza, mediante la decomposizione di componenti organiche e lo sviluppo di gas durante il trattamento termico, ottenendo materiali con porosità gerarchica e ottime proprietà di trasporto di massa [6][7].
- Assemblaggio Nanotettonico: Un approccio più raffinato prevede l'assemblaggio diretto di "building blocks" nanoparticellari preformati (come il P25)

guidato da template organici. Questo metodo consente un controllo nanometrico sull'organizzazione strutturale, favorendo la formazione di pareti cristalline già attive, senza i rischi di collasso strutturale tipici dei metodi sol-gel integrali [8][9].

- Membrane e Coating: Parallelamente, lo sviluppo di membrane di ultrafiltrazione in TiO_2 tramite dip-coating di slurry ottimizzati su supporti preesistenti ha dimostrato come il controllo della dispersione delle nanoparticelle all'interno di scaffold pre-esistenti per massimizzare la fase cristallina attiva e l'area superficiale specifica sia cruciale per ottenere porosità uniformi e prevenire l'agglomerazione, migliorando sia la filtrazione che l'attività fotocatalitica superficiale. Nonostante ciò questo approccio si rivela inadeguato su strutture 3D più complesse in quanto limitato da una scarsa uniformità di deposizione[10].

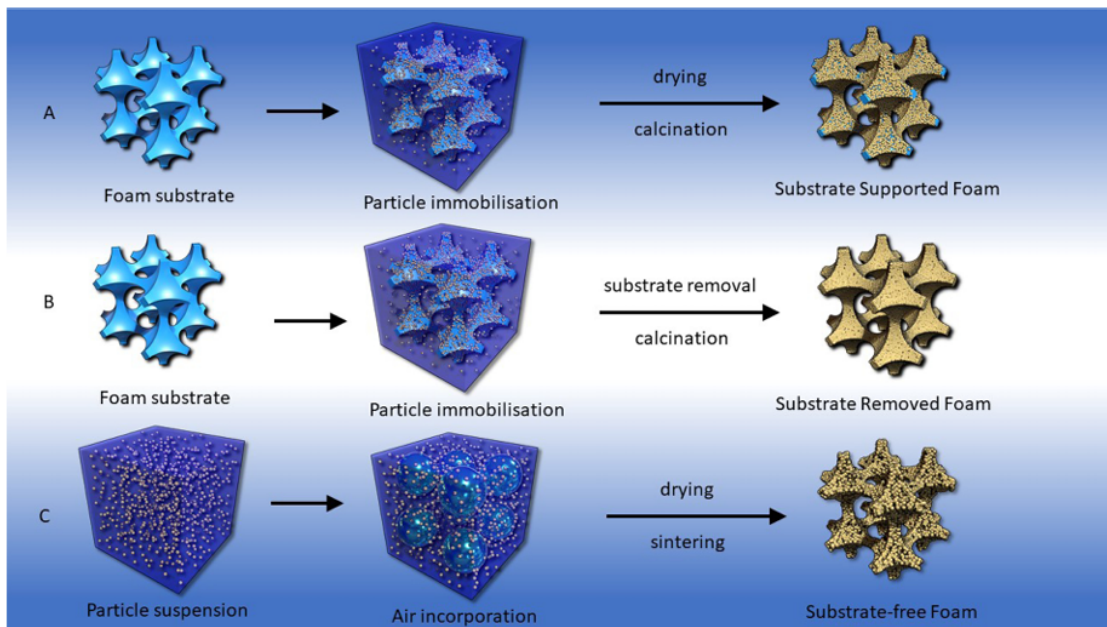


Figura 2.2: Schemi dei diversi metodi di produzione di schiume per applicazioni fotocatalitiche [2].

Nonostante i successi delle tecniche tradizionali, la geometria di queste "spugne" rimane largamente stocastica, limitando l'efficienza di penetrazione della luce e l'uniformità del flusso. La svolta è rappresentata dalla stampa 3D tramite tecniche stereolitografiche. In particolare la tecnologia Digital Light Processing (DLP) consente di superare i limiti dei metodi di schiumatura disomogenea, permettendo la progettazione di architetture matematicamente ottimizzate come i giroidi (Triply Periodic Minimal Surfaces - TPMS) [3][11].

I progressi più recenti hanno introdotto la possibilità di utilizzare:

- Sospensioni ad alto carico solido: È possibile formulare slurry fotopolimerizzabili contenenti fino al 50% in peso di nanoparticelle di TiO_2 per stampare strutture ceramiche o composite. Questo permette di stampare reattori e scaffold con una elevata densità di siti attivi, garantendo al contempo la risoluzione necessaria per definire geometrie complesse [11].
- Ottimizzazione strutturale e luminosa: A differenza delle schiume prodotte per replica e gli altri metodi tradizionali, le strutture giroidee progettate per la stampa 3D massimizzano il rapporto area superficiale/volume ed eliminano le zone d'ombra e i "vicoli ciechi" strutturali, massimizzando quindi l'interazione tra fotone, catalizzatore e inquinante [12].
- Sistemi Compositi: La stampa DLP permette inoltre di realizzare nanocompositi in cui il TiO_2 è integrato in matrici polimeriche con carichi controllati (fino al 10% wt per applicazioni di film sottili o membrane), offrendo una flessibilità di design che spazia da reattori monolitici a superfici autopulenti con proprietà meccaniche e morfologiche calibrate [12].

La progettazione di sistemi fotocatalitici avanzati per l'abbattimento dei composti organici volatili (VOCs) come toluene, benzene, formaldeide, acetaldeide, ecc., ha visto un crescente interesse verso l'integrazione di Quantum Dots (QDs) su supporti strutturati in TiO_2 . I VOCs sono una classe di composti caratterizzati da elevata pressione di vapore e bassa solubilità in acqua, che ne favoriscono l'emissione in atmosfera anche a temperatura ambiente. Hanno origine da diverse fonti, sia biogeniche che antropogeniche (solventi industriali, combustione, traffico veicolare, vernici, etc.) e partecipano a reazioni fotochimiche con i NOx, contribuendo alla formazione di ozono e particolato fine [13].

Teoricamente i fotocatalizzatori possono decomporre i VOCs anche a temperatura ambiente, ma con una bassa resa di mineralizzazione, che dipende fortemente dalla gestione degli intermedi di reazione. La fotocatalisi eterogenea è quindi uno degli approcci più studiati, la sfida principale risiede nell'unire l'efficienza del trasferimento di carica all'interfaccia con l'integrità strutturale di supporti complessi, come i giroidi stampati in 3D o i nanotubi, che risultano intrinsecamente fragili e

caratterizzati da geometrie complesse [14] [15]. Per questo tipo di applicazioni, le principali strategie di modifica della titania sulle quali si è focalizzata la ricerca è la modifica tramite formazioni di eterogiunzioni con altri semiconduttori e drogaggi con metalli e non.

L'integrazione di semiconduttori a basso band-gap come i quantum dots di CuInS_2 (CIS) su supporti in biossido di titanio (TiO_2) ha guadagnato un interesse crescente grazie alla capacità del CIS di estendere la risposta spettrale dei sistemi fotocatalitici nel campo della luce visibile [16]. Rispetto ai QDs basati su metalli pesanti (come CdS o PbS), il CuInS_2 rappresenta un'alternativa ecosostenibile e versatile per applicazioni che spaziano dalla degradazione di inquinanti alla riduzione della CO_2 [17].

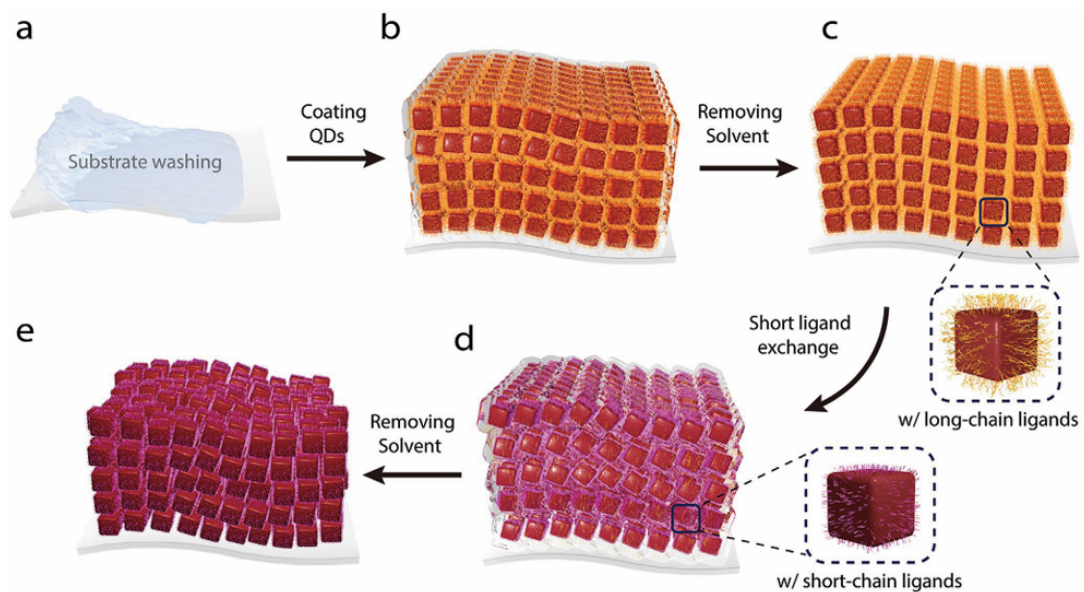


Figura 2.3: Rappresentazione schematica del processo di deposizione di quantum dots colloidal [18].

Esistono diversi metodi che possono essere utilizzati per funzionalizzare la titania con il CIS, metodologie più avanzate utilizzano architetture core-shell ed eterogiunzioni avanzate, altri metodi includono:

- Sintesi di QDs colloidal, con ottimo controllo di composizione e dimensione, seguito da ancoraggio o tramite linker bifunzionali (es: MPA) o per adsorbimento fisico, come drop-casting, spin-coating, dip-coating (Fig. 2.3) [18].
- Crescita in situ dei quantum dots sulla titania attraverso l'utilizzo di una soluzione di precursori di Cu, In, S, seguita da trattamento idrotermale o solvotermale per avere nucleazione diretta di CIS sulla TiO_2 [17]

- Tecnica SILAR (Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction) che prevede l'immersione alternata in soluzioni contenenti Cu^+/Cu^{++} , In^{3+} , S^{2-} , utilizzata principalmente per strutture 1D come nanotubi in quanto presenta limitazioni nel controllo granulometrico dei QDs su superfici curve e complesse [19].

In particolare i quantum dots colloidali sono di forte interesse nella ricerca scientifica in quanto già utilizzati in display e LED, sono facilmente processabili e sono compatibili con tecniche low-cost. La tecnica più usata in laboratorio è lo spin coating, ma è limitato a substrati planari ed ha delle limitazioni nel caso di geometrie complesse, un'alternativa è rappresentata dal dip coating che ha meno limitazioni geometriche in quanto il processo si basa sull'immersione del substrato in una sospensione colloidale, in questo caso di CIS, dove l'adsorbimento, e quindi lo spessore ed uniformità del film, è governato dalla velocità di estrazione e dal tempo di residenza [18].

Capitolo 3

Materiali e Metodi

3.1 Materiali

Per la realizzazione dei giroidi è stato usato come substrato la polvere AEROXIDE® TiO_2 P25 (CAS: 13463-67-7). La P25 è una polvere commerciale di biossido di titanio idrofilo puro ad alta superficie specifica con 80% di anatasio e 20% di rutilo, prodotta da Evonik con un diametro medio di 21 nm tramite tecnica di pirolisi in fiamma a partire dal $TiCl_4$ [20]. In Fig. 3.1 sono riportati i risultati di una prova di caratterizzazione preliminare fatta al granulometro laser (Mastersizer 3000, Malvern Panalytical) su una sospensione di P25 in etanolo. In Tab. 3.1 sono riportati i dati tecnici della polvere e i risultati dell'analisi granulometrica.

Altri materiali usati sono: il polimero dispersante DARVAN® C (polimetacrilato d'ammonio, Vanderbilt Minerals), biglie di Al_2O_3 con diametro compreso tra 1.5 mm e 2.5 mm, disperdenti Disperbyk-103 (BYK), e Disperbyk-111 (BYK), resina Blank commerciale (0.1% di fotoiniziatore, Admatec).

Tabella 3.1: Caratteristiche fisico-chimiche della polvere AEROXIDE® TiO_2 P25 [21]

Dati tecnici	
Aspetto	Solido bianco
Forma di fornitura	Polvere scorrevole
Perdita all'essiccamento	< 1,5 %
Valore pH	3,5 - 4,5
Contenuto di SiO_2	< 0.2 %
Superficie specifica (BET)	35 – 65 m^2/g
Densità del prodotto compresso	Approx. 140 g/l
Dati sperimentali	
D10	0,878 μm
D50	2,59 μm
D90	5,47 μm

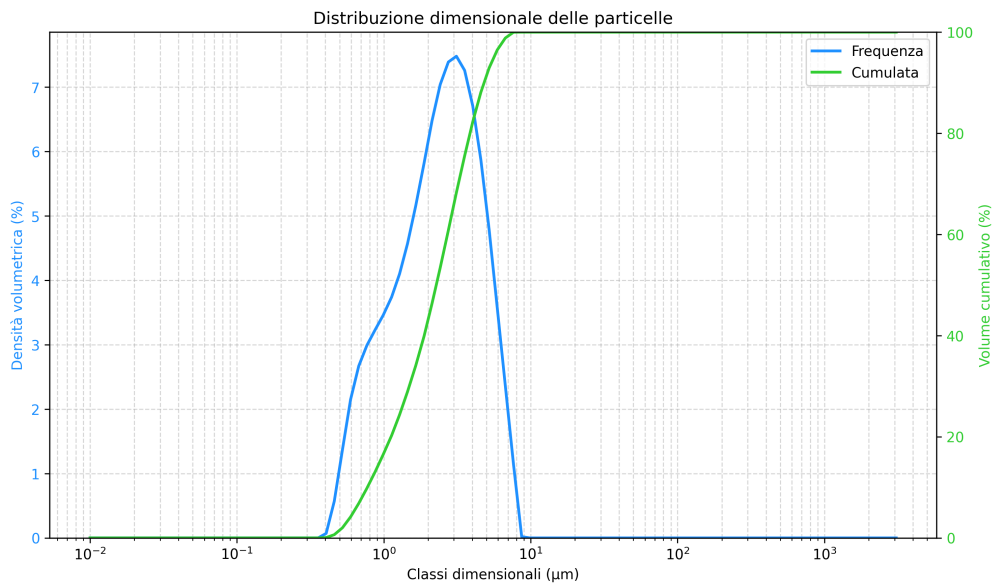


Figura 3.1: Distribuzione granulometrica P25.

3.1.1 Titania

La titania, o biossido di titanio (TiO_2), è un ossido semiconduttore che è stato largamente studiato negli ultimi decenni in quanto ampiamente impiegato in applicazioni che includono fotocatalisi, pigmenti bianchi, celle solari sensibilizzate da colorante, rivestimenti autopulenti e materiali dielettrici. Quest'ossido si può presentare a temperatura ambiente e pressione atmosferica in tre diverse fasi, una stabile, rutilo, e due metastabili, l'anatasio e la brookite, ciascuna delle quali presenta proprietà diverse; tra queste, anatasio e rutilo rappresentano le fasi di maggiore rilevanza applicativa.

La fase anatasio è dotata di maggiore area superficiale e più lenta ricombinazione delle coppie elettrone-lacuna, generate per interazione con luce di opportuna energia, e mostra generalmente un'attività fotocatalitica più efficiente rispetto al rutilo, che è termodinamicamente stabile a temperatura ambiente, ha cristalli di dimensioni macroscopiche ed è preferito in applicazioni che richiedono stabilità termica, elevato indice di rifrazione e resistenza chimica. La trasformazione anatasio rutilo è irreversibile e di tipo ricostruttivo, caratterizzata da una riorganizzazione estensiva della struttura cristallina che richiede la rottura e la riformazione di un numero significativo di legami Ti-O. Questa trasformazione riveste un'importanza cruciale poiché le proprietà fisiche, chimiche ed elettroniche (Tab. 3.2) ed avviene tipicamente intorno ai 600°C .

Entrambe le strutture sono basate su ottaedri TiO_6 (Fig. 3.2), ma differiscono significativamente nella modalità di connessione di questi poliedri di coordinazione e nella densità di impacchettamento atomico.

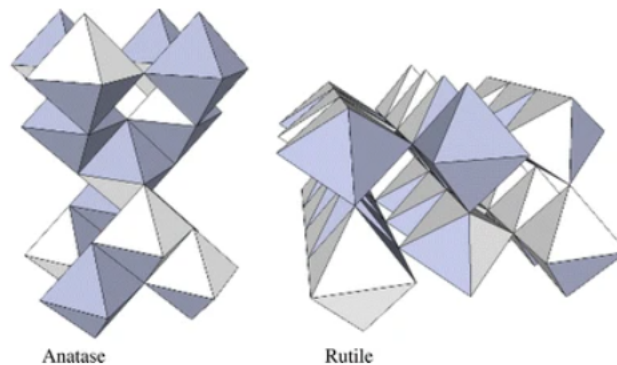


Figura 3.2: Struttura cristallina anatasio e rutilo [22].

Le differenze nelle proprietà elettroniche, ottiche, superficiali e meccaniche tra anatasio e rutilo fanno sì che la natura della fase sia un parametro critico di design per materiali a base di TiO_2 . Le principali aree di applicazione fotocatalitica della

Tabella 3.2: Confronto tra le proprietà di anatasio e rutilo [22]

Proprietà	Anatasio	Rutilo
Struttura cristallina	Tetragonale	Tetragonale
Atomi per cella unitaria (Z)	4	2
Gruppo spaziale	$I4_1/amd$	$P4_2/mnm$
Parametri reticolari (nm)	$a = 0,3785$ $c = 0,9514$	$a = 0,4594$ $c = 0,29589$
Volume cella unitaria (nm ³)	0,1363	0,0624
Densità (kg m ⁻³)	3894	4250
Gap di banda indiretto calcolato (eV)	3,23 - 3,59	3,02 - 3,24
Lunghezza d'onda equivalente (nm)	345,4 - 383,9	382,7 - 410,1
Gap di banda sperimentale (eV)	~ 3,2	~ 3,0
Lunghezza d'onda sperimentale (nm)	~ 387	~ 413
Indice di rifrazione	2,54; 2,49	2,79; 2,903
Solubilità in HF	Solubile	Insolubile
Solubilità in H ₂ O	Insolubile	Insolubile
Durezza (Mohs)	5,5 - 6	6 - 6,5
Modulo di compressione (GPa)	183	206

^a Poiché il numero di atomi per cella unitaria si dimezza passando dal rutilo all'anatasio, i parametri reticolari e i volumi di cella devono essere interpretati di conseguenza.

titania riguardano energia, ambiente, biomedicina e l'edilizia. Le reazioni sono facilitate dalla presenza di radicali adsorbiti sulla superficie della TiO_2 derivati da specie presenti nell'aria o nell'acqua. Questi radicali, che sono specie atomiche caratterizzate da un elettrone spaiato libero, si formano in seguito alla reazione di una molecola adsorbita (come O_2 o H_2O) con un portatore di carica fotogenerato (derivante da una coppia elettrone-lacuna o da un eccitone) quando la titania è esposta a una radiazione con energia superiore al suo band gap. Tale radiazione ricade normalmente nella regione dell'ultravioletto (290 - 380 nm).

Le coppie elettrone-lacuna si generano quando un elettrone viene promosso dalla banda di valenza alla banda di conduzione, lasciando dietro di sé una lacuna elettronica, come mostrato in Fig. 3.3. Gli elettroni presenti nella banda di conduzione favoriscono la riduzione degli accettori di elettroni, mentre le lacune promuovono l'ossidazione dei donatori di elettroni. In atmosfera o in soluzione acquosa, questi processi portano alla formazione di radicali reattivi secondo meccanismi come quelli riportati in Eq. 3.4.

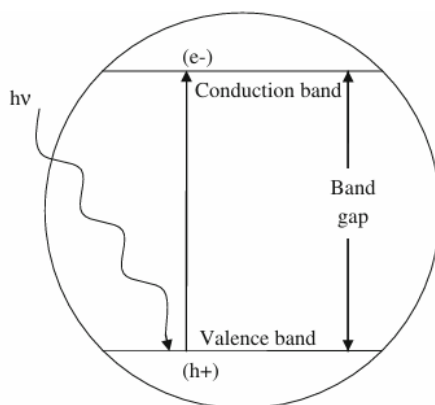


Figura 3.3: Rappresentazione schematica della generazione dei portatori di carica in un fotocatalizzatore [22].

3.1.2 CIS

Il CuInS_2 (CIS) è un semiconduttore calcogenuro ternario (I-III-VI₂) con un band gap diretto di circa 1,50 eV, molto vicino al valore teorico ottimale per massimizzare l'assorbimento solare (1,45 eV). Tale gap energetico è inoltre modulabile in funzione delle dimensioni del cristallo, a causa del confinamento quantistico tridimensionale tipico dei sistemi a zero dimensioni (quantum dots). Le proprietà elettroniche di quest'ultimo sono compatibili con lo spettro solare, grazie al suo fattore di assorbimento maggiore di 10^5 cm^{-1} , motivo per cui viene studiato come assorbitore nelle celle solari (DSSC), fotocatalizzatore per la degradazione di inquinanti emergenti, biomedicina e LED. Presenta un alto coefficiente di assorbimento e una buona stabilità chimica, risultando più durevole rispetto ai coloranti organici tradizionali e viene quindi usato come sensibilizzatore nelle DSSC in alternativa alle tinte organiche per la sua non tossicità, stabilità e basso costo [23][17][16].

Il CIS presenta tre polimorfi principali: calcopirite, zincoblenda e wurtzite (Fig.

3.4). In bulk a temperatura ambiente la sola fase stabile è la calcopiritite, le altre due sono metastabili. Tutte le fasi possono però essere stabilizzate producendo dei nanocristalli dove l'energia superficiale ha un contributo significativo rispetto all'energia totale del sistema. Questo può stabilizzare polimorfi che in bulk sarebbero sfavoriti, come zincoblenda e wurtzite [24].

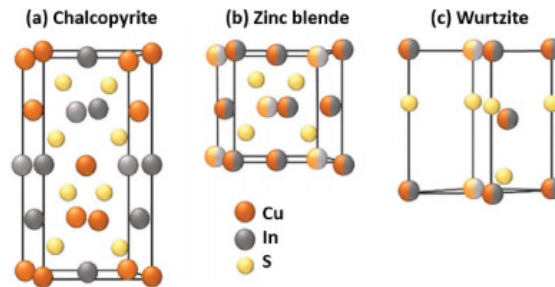


Figura 3.4: Strutture cristalline dei polimorfi principali del CIS [24]

Il CIS può essere accoppiato con la titania al fine di ottimizzare l'assorbimento della radiazione incidente. La titania, infatti, è limitata principalmente all'assorbimento della radiazione ultravioletta a causa del suo ampio band gap (circa 3,0 - 3,2 eV), che corrisponde a circa il 5 % dello spettro solare. Al contrario, il band gap del CIS consente l'assorbimento di gran parte della luce visibile, ovvero la porzione energeticamente più rilevante dello spettro solare. L'accoppiamento di questi due semiconduttori porta alla formazione di un'eterogiunzione con proprietà elettroniche ottimizzate per l'assorbimento solare, caratterizzata da stabilità, basso costo e da una rapida ricombinazione elettrone-lacuna, grazie al ruolo della titania come efficiente materiale trasportatore di elettroni[16]. I metodi di sintesi riportati in letteratura comprendono approcci idrotermici, solvotermici, hot-injection e sol-gel. Nei metodi idrotermali e solvotermali, l'acqua o un altro solvente vengono impiegati come mezzo di reazione all'interno di un reattore chiuso operante ad alta pressione. Le proprietà finali del CIS ottenuto mediante tali metodiche risultano facilmente modulabili attraverso la variazione dei principali parametri di processo, quali la concentrazione dei precursori, la natura del solvente, il tipo di surfactante impiegato e la temperatura di reazione [24].

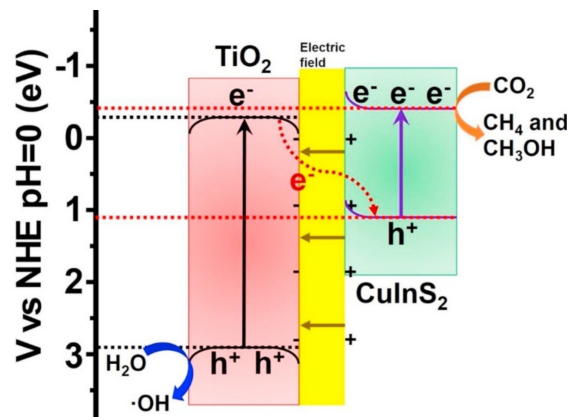


Figura 3.5: Rappresentazione schematica del trasferimento di carica tra TiO_2 e CIS [17].

3.2 Metodi

3.2.1 Digital Light Processing

La Digital Light Processing (DLP) è una tecnica stereolitografica di stampa 3D. La differenza principale tra le tecniche classiche stereolitografiche, dove si espone a radiazione UV un punto alla volta, è che in questo caso è possibile la polimerizzazione immediata dell'intero strato grazie all'impiego di dispositivi a micro-specchi digitali (DMD), ciascuno dei quali corrisponde a un singolo pixel (Fig. 3.6). Il funzionamento basato sui pixel rende il DLP molto efficace nell'illuminare spigoli e dettagli netti, ma può generare una rugosità superficiale a forma di 'dente di sega' sulle superfici curve. Per ottenere una risoluzione più elevata è quindi necessario ridurre la dimensione dei pixel tramite un'ottica adeguata. La DLP è una tecnologia in grado di raggiungere risoluzioni dell'ordine di $25 \mu m$. Sono state riportate anche dimensioni minime delle caratteristiche pari a $0,6 \mu m$, e resine caricate con particelle ceramiche sono state stampate mediante DLP con altezze di strato di $15 \mu m$ e risoluzioni laterali di $40 \mu m$ [25][26].

La stampa DLP utilizza due configurazioni principali, rappresentate in Fig. 3.7: Bottom-Up e Top-Down. La configurazione utilizzata in questa tesi è di tipo Bottom-Up, dove il pezzo viene costruito capovolto, attaccato alla build head che si muove verso l'alto man mano che gli strati vengono polimerizzati. La stampa si svolge nei seguenti step:

1. Lo slurry contenente la resina viene versato in una vasca contenitiva sotto la quale scorre un film polimerico che trascina lo slurry sull'area di stampa;

2. Una lama (doctor blade) distribuisce uniformemente lo slurry con uno spessore di $125 \mu m$ sul film;
3. La built head si avvicina alla base fino a una distanza pari allo spessore dello strato da stampare; tra il fondo della base (trasparente ai raggi UV) e la build head si crea un sottile film di slurry.
4. L'immagine dello strato viene proiettata dal basso e la resina nello slurry si polimerizza aderendo alla build head.
5. La built head si solleva e il film sottile si distacca aderendo alla built-head.

Un passaggio preliminare alla stampa è la preparazione dello slurry ceramico. Un primo step consiste nell'ottenere una distribuzione granulometrica stretta della polvere ceramica, sotto i $125 \mu m$, tramite macinazione a mulino. Successivamente quest'ultima verrà asciugata, macinata e setacciata fino ad ottenere una polvere. Lo slurry verrà poi formulato addizionando alla polvere fine la resina e un adeguato disperdente così da ottenere le caratteristiche reologiche necessarie per il processo di stampaggio. In questa fase è importante cercare di massimizzare il contenuto solido dello slurry, in quanto se inferiore al 40% si può andare incontro a cracking e rotture in post-processing [25].

I parametri di stampa (tempo di esposizione, intensità luminosa, spessore di strato, etc...) vengono valutati utilizzando la working curve, che descrive la profondità di polimerizzazione (Curing Depth, C_d) in funzione dell'energia luminosa (Exposure energy, E), la cui relazione è descritta dall'equazione di Jacobs in Eq. 3.6.

$$C_d = D_p \ln \left(\frac{E}{E_c} \right) \quad (3.5)$$

$$E = I t \quad (3.6)$$

Dove E_c rappresenta l'energia critica per innescare la fotopolimerizzazione, I è l'intensità luminosa alla vasca e t è il tempo di esposizione.

Il post processing è un passaggio fondamentale che determina la qualità finale dell'oggetto stampato e la sua microstruttura. Dopo la stampa i verdi devono essere sottoposti a pulizia, dove viene rimossa la resina non fotopolimerizzata. Seguono asciugatura, debinding e sinterizzazione. Durante il debinding, che avviene tra i $150 - 600 \text{ }^\circ\text{C}$ in funzione della matrice e delle resine utilizzate, viene eliminata in maniera controllata la resina organica presente per prevenire difetti come fessure o deformazioni; questa fase richiede profili termici gradualmente per consentire la diffusione dei prodotti gassosi di decomposizione. La sinterizzazione, invece, densifica la struttura ceramica e ne conferisce le proprietà meccaniche finali. È fondamentale

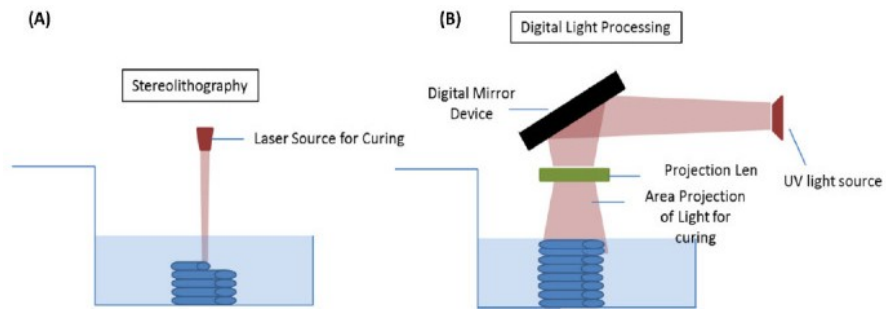


Figura 3.6: Schema di confronto tra tecniche di stereolitografia tradizionale (A) e DLP (B) [27].

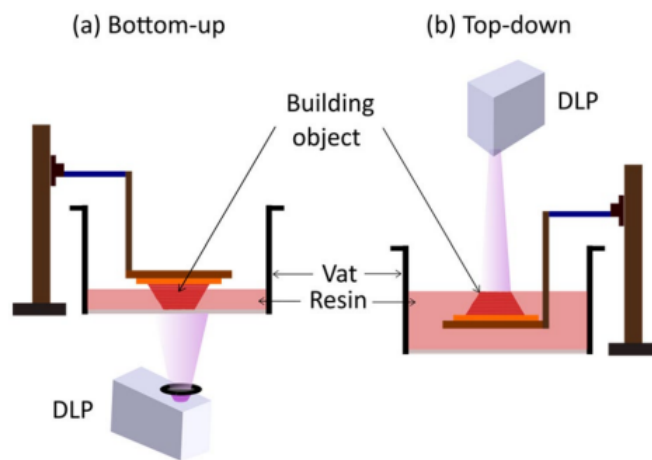


Figura 3.7: Set-up principali per la stampa DLP: Bottom-Up e Top-Down [25].

ottimizzare i parametri di sinterizzazione, poiché sono responsabili della porosità residua, della crescita dei grani e della stabilità dimensionale del componente [25].

3.2.2 Schlenk Line

La Schlenk line è una linea inventata da Wilhelm Schlenk, comunemente impiegata in chimica per la manipolazione di composti sensibili all'aria e/o all'umidità. Essa è costituita da due linee parallele: una collegata a una pompa a vuoto e l'altra connessa a una sorgente di gas inerte, solitamente argon o azoto, preventivamente purificato mediante passaggio in un gorgogliatore ad olio.

La linea a vuoto è dotata di una trappola criogenica, che ha la duplice funzione di agevolare il raggiungimento di bassi valori di pressione da parte della pompa e di condensare eventuali vapori di solventi, minimizzando così il rischio di contaminazione del sistema di pompaggio.

Lungo la linea sono presenti diverse valvole che, a seconda della loro posizione, consentono di impostare tre configurazioni operative principali per ciascuna postazione: collegamento al vuoto, collegamento all'atmosfera inerte oppure isolamento completo del livello, ottenuto mediante chiusura della valvola. Una rappresentazione schematica del setup e dei componenti di questa linea sono rappresentati in Fig. 3.8 [28].

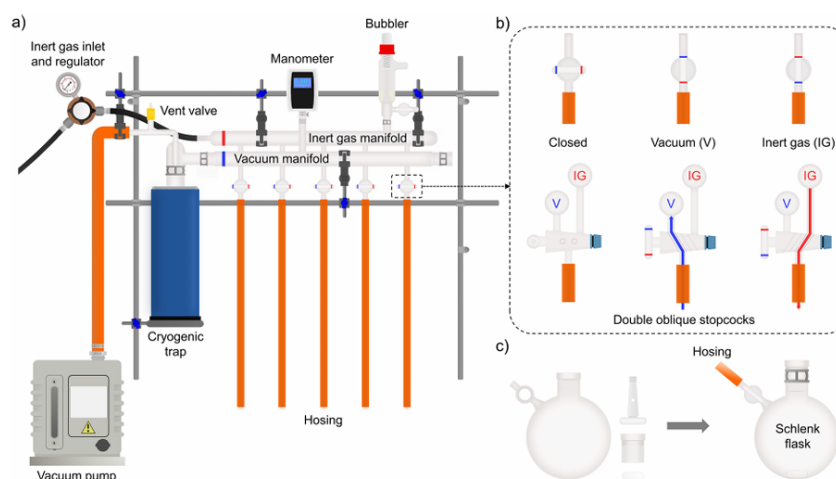


Figura 3.8: Schema della linea di Schlenk (a), valvole (b), e pallone di Schlenk prima e dopo l'assemblaggio(c) [28].

Il protocollo per l'utilizzo di questa linea prevede diverse fasi:

1. Avvio della linea;
2. Preparazione della vetreria;
3. Evaporazione di solvente;
4. Chiusura della linea.

Avvio della linea

Per avviare la linea si collega la trappola criogenica assicurandosi che i giunti siano ingrassati e ben sigillati con un clip. Una volta che si è verificato che tutti i giunti e le valvole siano chiuse, si attiva il vuoto e si attende circa 20 min. Successivamente ci si assicura che il sistema sia in vuoto, quindi si immerge la trappola in un Dewar con azoto liquido e si attende che si raggiungano gli 0,2 atm. Infine si apre il gas inerte e si verifica il corretto gorgogliamento nell'olio siliconico [28].

Preparazione della vetreria

Tutta la vetreria impiegata viene generalmente mantenuta in stufa a temperature superiori a 100 °C, al fine di eliminare eventuali residui di solvente e l'umidità adsorbita sulle superfici interne ed esterne. Sulle giunzioni smerigliate e sui tappi della vetreria destinata all'uso viene applicata una piccola quantità di grasso, di natura siliconica oppure a base di idrocarburi, per garantire la tenuta e prevenire infiltrazioni d'aria.

Successivamente, il pallone contenente il campione viene collegato alla linea mediante tubi flessibili e sottoposto a vuoto per circa 10 minuti, allo scopo di degassare il sistema e rimuovere l'umidità residua presente all'interno. Al termine di questa fase, la valvola viene posizionata per collegare il pallone al gas inerte per ulteriori 10 minuti [28].

Evaporazione di solvente

L'evaporazione del solvente mediante linea Schlenk sfrutta il vuoto dinamico per rimuovere le specie volatili senza esporre il campione all'aria o all'umidità. Le basse pressioni raggiunte consentono infatti l'evaporazione anche di solventi caratterizzati da elevate temperature di ebollizione. Il processo di evaporazione viene innescato mediante la perforazione, con uno o più aghi, di uno dei tappi del pallone, generando una variazione di pressione che determina l'abbassamento del punto di ebollizione del solvente [28].

Spegnimento linea

La prima operazione per lo spegnimento della linea è assicurarsi che tutti i contenitori collegati siano sotto gas inerte e i rubinetti siano chiusi. A questo punto è possibile spegnere la pompa e rimuovere il Dewar dalla trappola. Infine si apre lentamente la valvola di sfiato e si aspetta che il sistema si depressurizzi e la trappola torni a temperatura ambiente prima di smontare e pulire tutti i componenti [28].

Capitolo 4

Procedura sperimentale

4.1 Studi preliminari

Al fine di preparare uno slurry per la stampa DLP, la polvere P25 deve avere una distribuzione granulometrica stretta, fine e preferibilmente monomodale [29]. A tal scopo sono state studiate le performance di diverse sospensioni e, successivamente, diversi slurry.

4.1.1 Lotto 1

Il primo lotto è stato preparato utilizzando l'Eq. 4.1 per la preparazione della sospensione per la macinazione in mulino a sfere:

$$\frac{P}{P + W} = 20\% \quad (4.1)$$

Dove P rappresenta la massa della fase solida e W la massa della fase liquida, il contenuto solido è stato fissato al 20% a causa della bassa densità della polvere. In Tab. 4.1 sono riportate le quantità utilizzate nella preparazione del primo lotto di sospensione.

Tabella 4.1: Formulazione sospensione per la macinazione di P25

Lotto 1	
P25	5 g
Acqua	15,4 g
DARVAN® C	4,6 g

La formulazione è stata inserita in un apposito contenitore cilindrico con delle biglie in Al_2O_3 nel rapporto definito dall'Eq. 4.2:

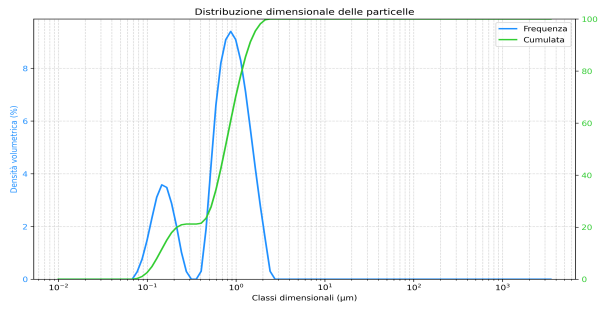
$$1 \text{ g}^{\text{sospensione}} : 5 \text{ g}^{\text{biglie}} \quad (4.2)$$

Sono state effettuate misure granulometriche prima, durante e dopo la macinazione per studiarne il progresso. I risultati di tali misure sono riportati in seguito in Fig. 4.1 e Tab. 4.2.

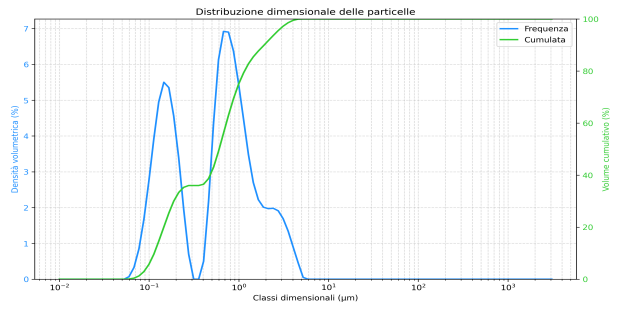
Tabella 4.2: Distribuzione granulometrica Lotto 1 in seguito a macinazione

	0h	2h	4h	6h	24h	28h
D10 (μm)	0,157	0,130	0,127	0,115	0,0716	0,0266
D50 (μm)	0,852	0,686	0,465	0,226	0,147	0,0692
D90 (μm)	1,61	2,17	0,958	0,915	0,633	0,227

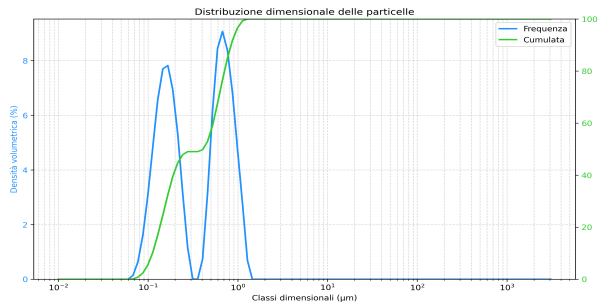
Procedura sperimentale



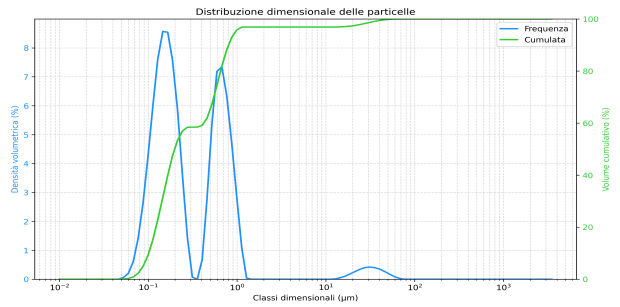
(a) Dopo 0h di macinazione.



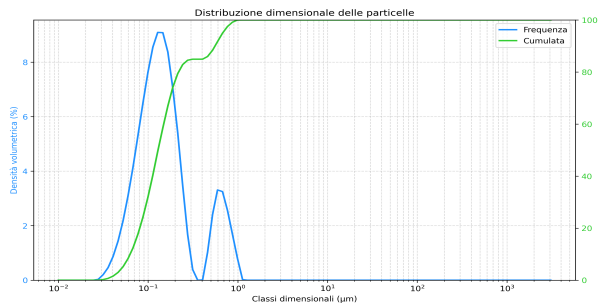
(b) Dopo 2h di macinazione.



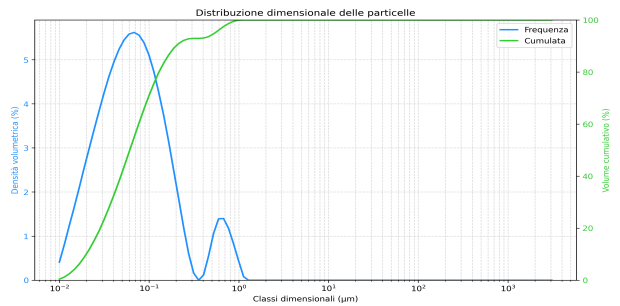
(c) Dopo 4h di macinazione.



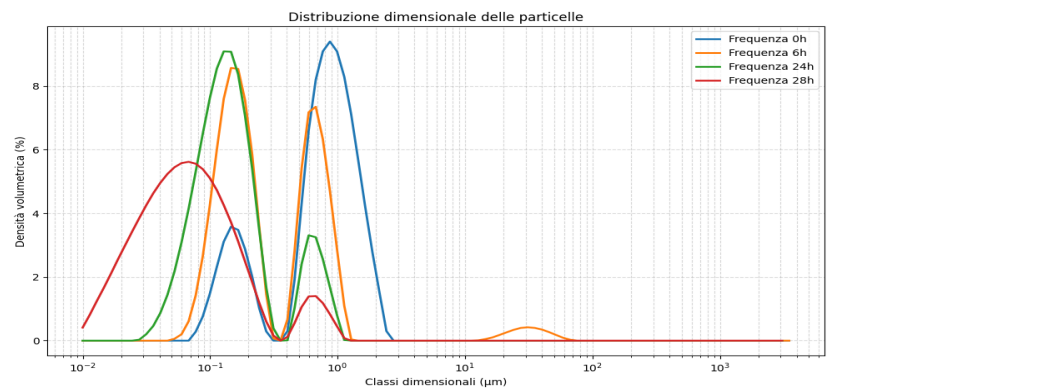
(d) Dopo 6h di macinazione.



(e) Dopo 24h di macinazione.



(f) Dopo 28h di macinazione.



(g) Evoluzione della distribuzione nel tempo.

Figura 4.1: Distribuzione granulometrica della sospensione durante la macinazione.

Si può osservare una distribuzione granulometrica bimodale e molto fine dopo 28 h di macinazione. In seguito alla rimozione delle biglie, la sospensione è stata asciugata in un becher riscaldato ad una temperatura intorno a $65\text{ }^{\circ}\text{C}$ e mantenuto in movimento con l'utilizzo di uno stirrer elettromagnetico. La pasta viscosa ottenuta da questo processo è stata sciacquata tre volte con etanolo e disposta in un forno a $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ per una notte. La polvere è stata, quindi, macinata a mano tramite pestello in marmo e setacciata con un setaccio da $125\text{ }\mu\text{m}$.

In seguito diversi slurry sono stati preparati mescolando manualmente la resina Blank e il disperdente Disperbyk-103 con una spatola. D'ora in avanti, tutti i dosaggi della polvere di TiO_2 sono espressi in peso; anche i dosaggi di disperdente sono in peso e si riferiscono alla massa della polvere, salvo diversamente indicato. I diversi slurry sono stati testati attraverso dei curing depth test con la stampante DLP, effettuati modificando la potenza del LED e il tempo di esposizione, oltre allo spessore anche finitura superficiale e risoluzione sono stati analizzati.

Il primo slurry testato possedeva un contenuto solido del 50% di TiO_2 e 0.5% di BYK-103. I risultati dei curing depth test sono riportati in Tab. 4.3 e Fig. 4.2, dove il risultato migliore è stato ottenuto utilizzando una potenza LED di 350 % e 1500 ms di esposizione. Nonostante ciò questo slurry non risulta stampabile in quanto la finitura superficiale non è ottimale, infatti è possibile osservare agglomerati ad occhio nudo, inoltre il curing depth (C_d) è troppo elevato e la risoluzione è bassa.

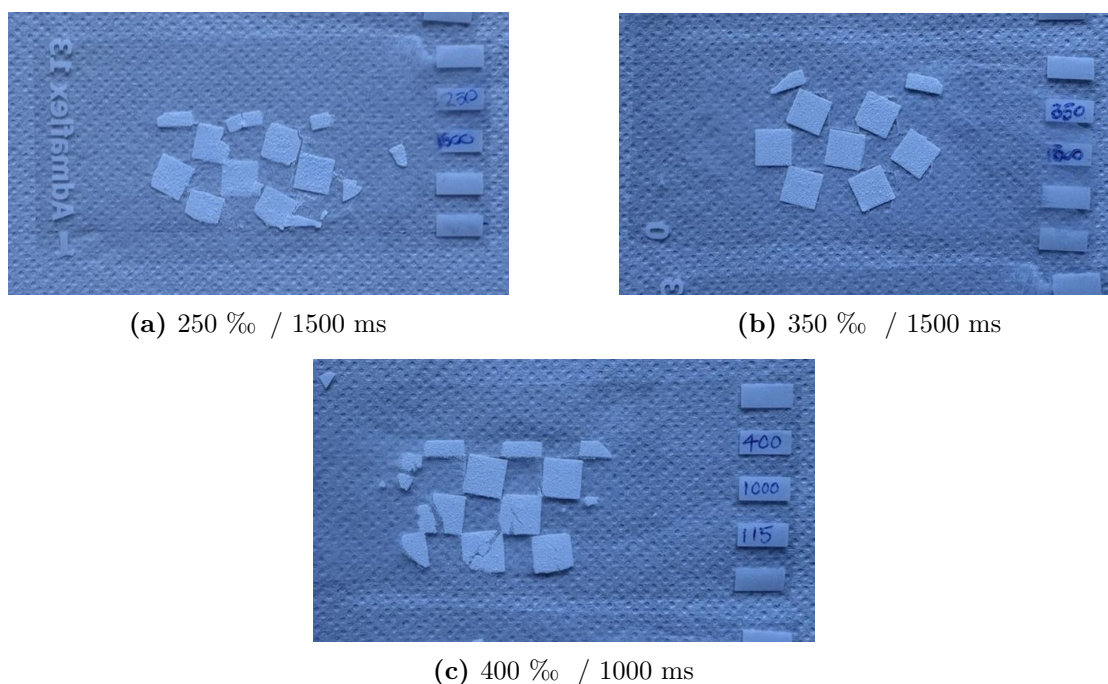


Figura 4.2: Curing depth test dello slurry contenente 50% TiO_2 – 0.5% BYK-103.

Tabella 4.3: Curing depth test su slurry con composizione 50% TiO_2 – 0.5% BYK-103

LED power (‰)	Exposure time (ms)	C_d (μm)	Stampabilità
400	1000	$114,75 \pm 8,58$	No, osservabili fratture a causa dell'overcuring
250	1500	$133,80 \pm 44,28$	No, spesso e bassa aderenza con la base
350	1500	$78,00 \pm 18,71$	No, spesso e bassa aderenza con la base

Sono stati testati, quindi, altri slurry, con stesso contenuto solido (50% TiO_2) ma differente contenuto di disperdente. Quest'ultimi sono stati sottoposti a curing depth test con potenza LED a 350 ‰ e tempo di esposizione di 1500 ms come parametri fissi. I risultati sono riportati in Tab. 4.4 e Fig. 4.3.

Le diverse formulazioni di slurry sono risultate tutte non stampabili a causa di un C_d troppo elevato, mancata aderenza con la base e una finitura superficiale molto rugosa, nonostante l'aggiunta di polimero disperdente.

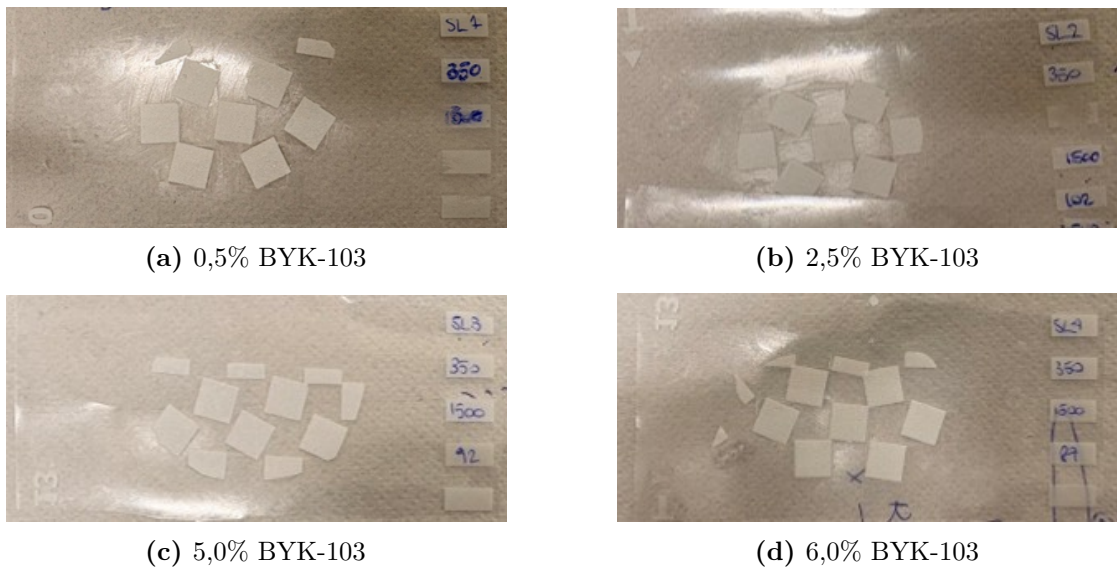


Figura 4.3: Curing depth test con parametri di stampa: LED power = 350 %, exposure time = 1500 ms.

Tabella 4.4: Curing depth test su slurry con 50% TiO₂ diverso contenuto di BYK-103.

BYK-103 (%)	Curing depth (μm)	Stampabilità
0,5	$78,0 \pm 18,7$	Non stampabile
2,5	$102,0 \pm 7,1$	Non stampabile
5,0	$91,7 \pm 8,6$	Non stampabile
6,0	$86,6 \pm 3,8$	Non stampabile

Parametri di stampa: LED power = 350 %, exposure time = 1500 ms. Non stampabile a causa di C_d troppo elevato e distacco dalla base e bassa finitura superficiale.

4.1.2 Lotto 2

Per trovare una soluzione alle problematiche riscontrate nel Lotto 1, un Lotto 2 è stato preparato. Per la macinazione della polvere è stato mantenuto il contenuto solido del lotto precedente, espresso in Eq. 4.1, ma la formulazione della sospensione è stata variata utilizzando 2,3% di DARVAN® C [30].

Inoltre, il rapporto tra biglie e sospensione è stato cambiato come in Eq. 4.3.

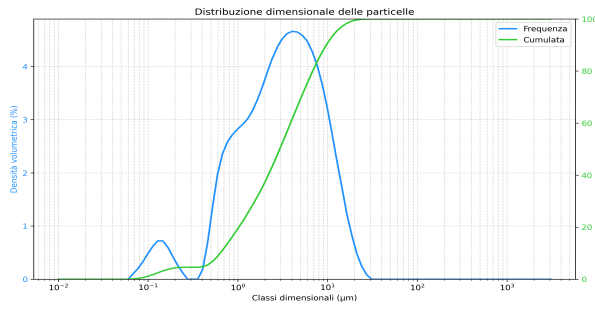
$$1 \text{ g}^{\text{sospensione}} : 10 \text{ g}^{\text{biglie}} \quad (4.3)$$

La granulometria della sospensione è stata analizzata nel tempo, come nel lotto precedente, per controllare l'avanzare della macinazione. In Fig. 4.4 e Tab. 4.5 sono riportati i risultati del processo, che è stato interrotto dopo 24h al fine di evitare la riagglomerazione delle particelle a causa dell'eccessiva macinazione. Successivamente è stato seguito lo stesso processo descritto in precedenza per asciugare, macinare e setacciare la polvere.

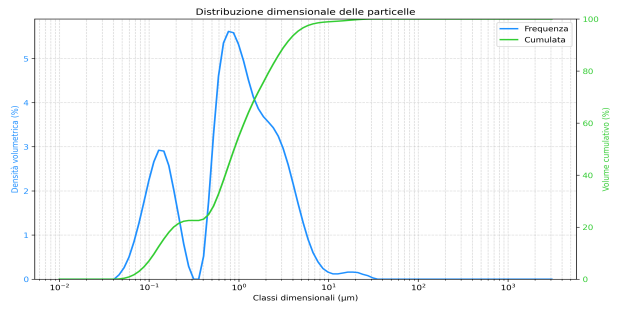
Tabella 4.5: Distribuzione granulometrica del Lotto 2 in funzione del tempo di macinazione

	0 h	1 h	2 h	4 h	6 h	24 h
D10 (μm)	0,722	0,131	0,133	0,116	0,0998	0,0791
D50 (μm)	3,33	1,01	0,743	0,551	0,262	0,180
D90 (μm)	11,0	3,75	2,46	1,10	1,13	0,876

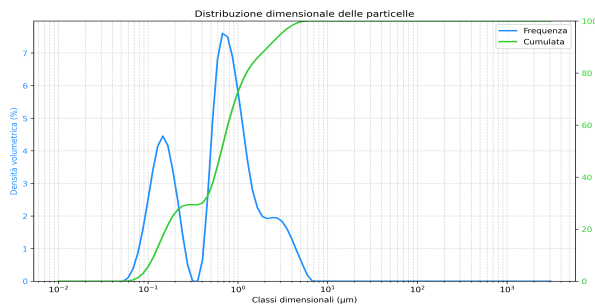
Procedura sperimentale



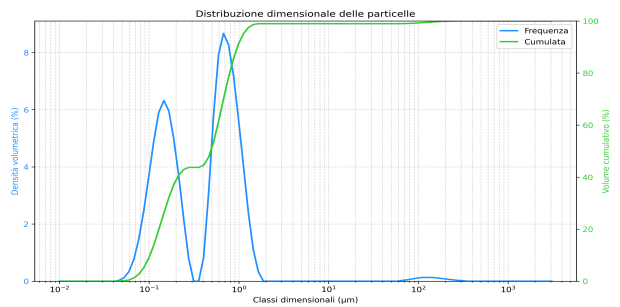
(a) Dopo 0 h di macinazione.



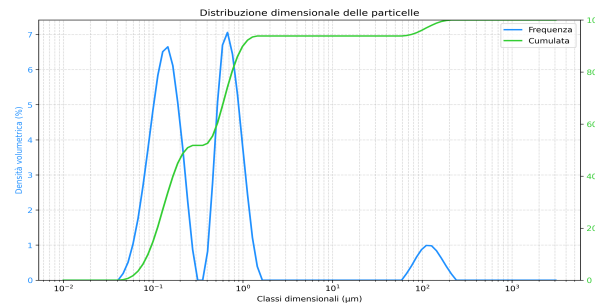
(b) Dopo 1 h di macinazione.



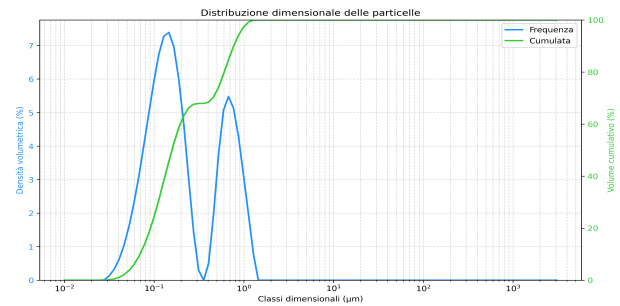
(c) Dopo 2 h di macinazione.



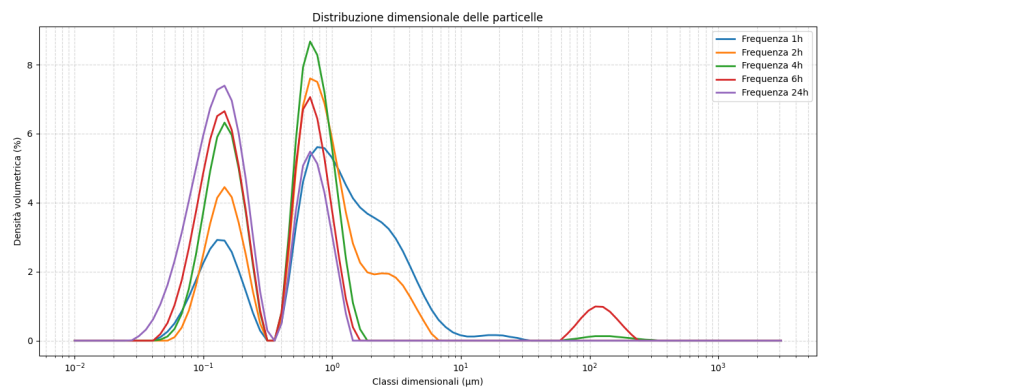
(d) Dopo 4 h di macinazione.



(e) Dopo 6 h di macinazione.



(f) Dopo 24 h di macinazione.



(g) Evoluzione della distribuzione nel tempo.

Figura 4.4: Distribuzione granulometrica della sospensione durante la macinazione.

Una nuova formulazione di slurry per la stampa è stata preparata seguendo le indicazioni riportate in letteratura da Chen et al. [11], utilizzando Disperbyk-111 come disperdente invece di Disperbyk-103, e sempre la resina acrilica Blank contenente fotoiniziatore. Diversi slurry sono stati preparati variando il contenuto solido della polvere, è stato anche effettuato uno studio di viscosità per valutare la stampabilità degli slurry. Per migliorare la qualità della stampa, è stato valutato anche l'effetto del mulino planetario a sfere sulle diverse formulazioni di slurry.

Un primo slurry con 38% di polvere e 6% BYK-111 è stato preparato, in seguito a sola mescolazione meccanica lo slurry si presentava stampabile, ma come visto in precedenza nel Lotto 1, erano visibili agglomerazioni. Pertanto, dopo una macinazione in mulino planetario per 15 min a 350 rpm lo slurry si presentava più viscoso, ma uniforme e senza agglomerati. È stato effettuato un test reologico prima e dopo tale macinazione, riportato in Fig. 4.5, dove si può notare un buon comportamento di shear thinning che permette allo slurry di essere all'interno del range di stampabilità. Il range è indicato dalle linee tratteggiate in rosso dove si individua la viscosità a 160 s^{-1} di 5 Pa s come massimo valore per essere stampabile.

Sono stati condotti dei curing depth tests su questo primo slurry, i cui risultati sono esposti in Fig. 4.6 e Tab. 4.6

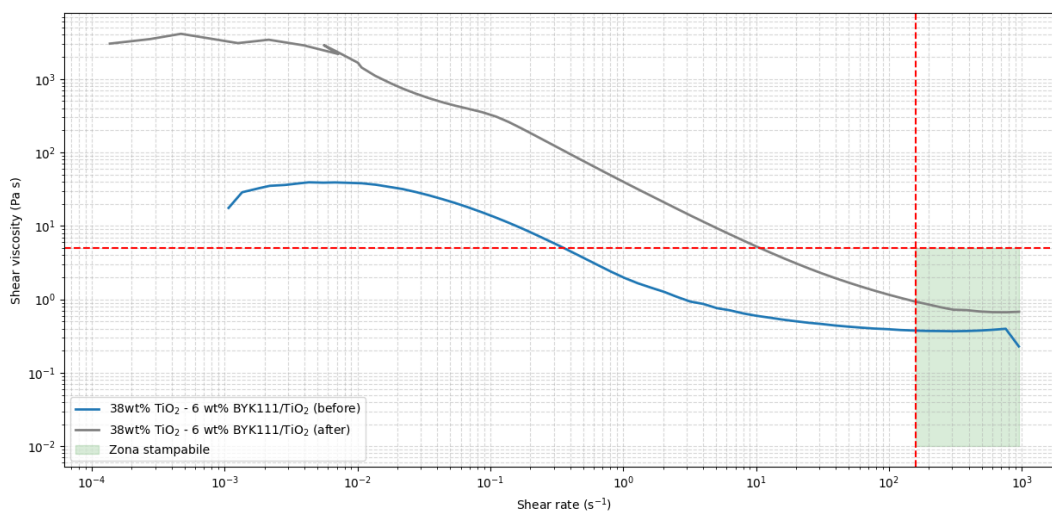


Figura 4.5: Analisi reologica dello slurry con 38% TiO_2 - 6% BYK-111 prima e dopo la planetaria.

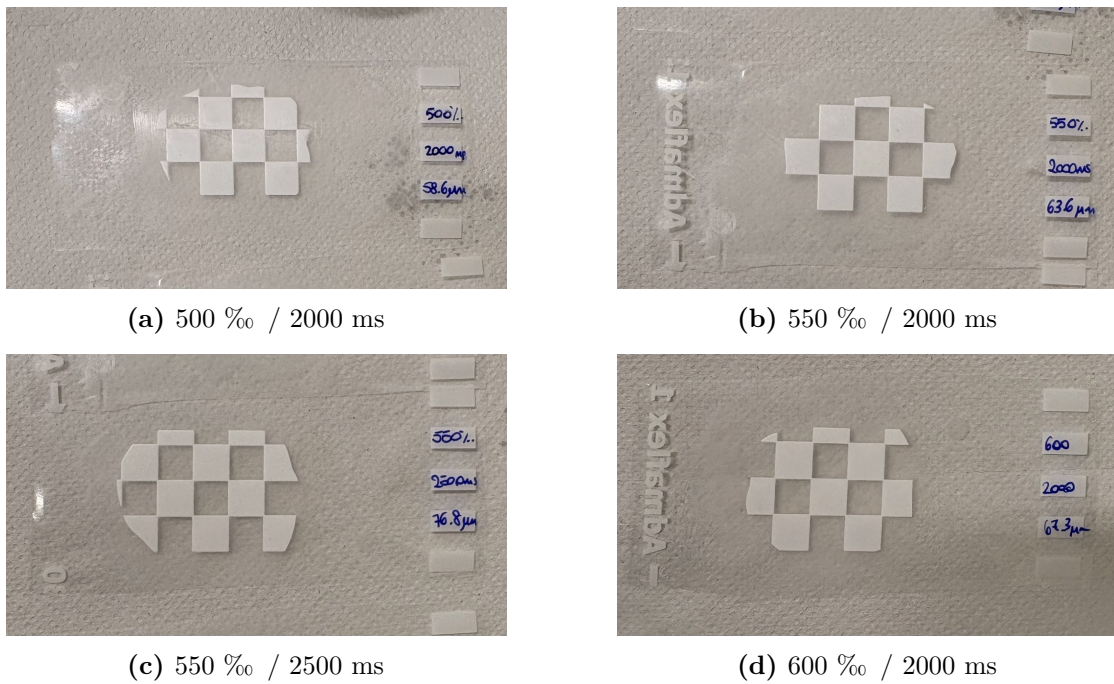


Figura 4.6: Curing depth test dello slurry contenente 38% TiO_2 - 6% BYK-111

Tabella 4.6: Curing depth test su slurry con composizione 38% TiO_2 - 6% BYK-111

LED power (% ₀)	Exposure time (ms)	C_d (μm)	Printability
500	2000	$58,60 \pm 1,82$	Si
550	2000	$63,67 \pm 2,73$	Si, risoluzione sub-ottimale
550	2500	$76,80 \pm 2,70$	No, spesso e bassa risoluzione
600	2000	$67,70 \pm 1,14$	No, bassa risoluzione

Chen et al. [11] hanno dimostrato che è possibile stampare barbottine con un contenuto solido fino al 50% di polvere ceramica. Per massimizzare questo parametro sono stati testati diversi slurry che, come nel caso precedente, sono stati miscelati in mulino planetario a 350 rpm per 15 minuti prima della stampa, variando il contenuto di disperdente impiegato per garantire la stampabilità del sistema. Le formulazioni preparate sono riportate in Tab. 4.7.

Anche in questo caso sono state effettuate analisi reologiche al fine di garantire la stampabilità delle miscele. È stato osservato che, all'aumentare del contenuto solido, le barbottine risultavano via via più viscosi fino a diventare non fluide; nonostante ciò, la loro stesura è risultata semplice e uniforme, indicando un comportamento di tipo shear thinning, confermato dalle analisi reologiche riportate in Fig. 4.7.

Tabella 4.7: Slurry testati Lotto 2

Contenuto solido (%)	BYK-111 (%)
38	6
40	6
45	8
45	12
48	9

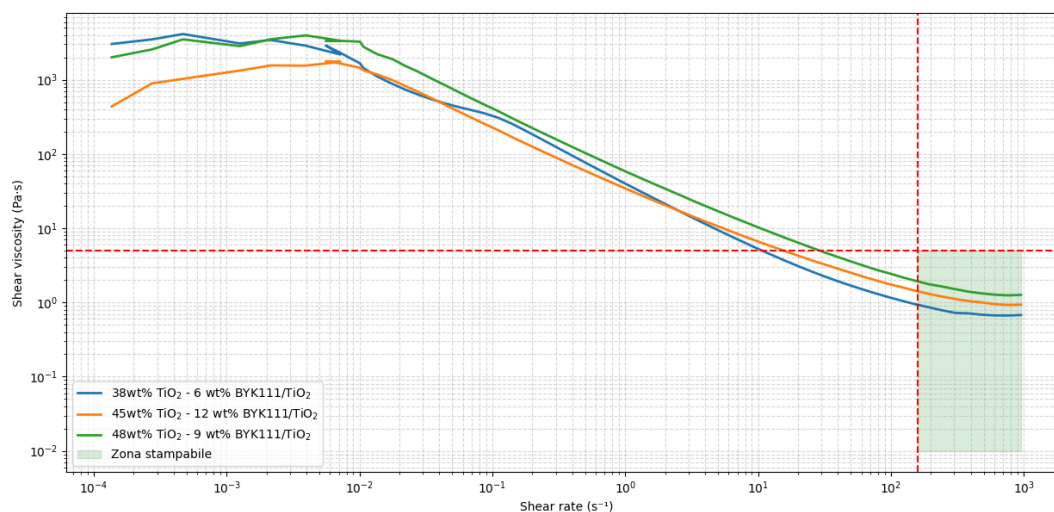


Figura 4.7: Test reologici per verificare la stampabilità degli slurry.

In Fig. 4.8 e Tab. 4.8 sono riportati gli esiti dei curing depth test di una barbottina con 40% di TiO_2 e 6% BYK-111, che è risultata facilmente stampabile

sia per qualità di stampa che per proprietà reologiche.

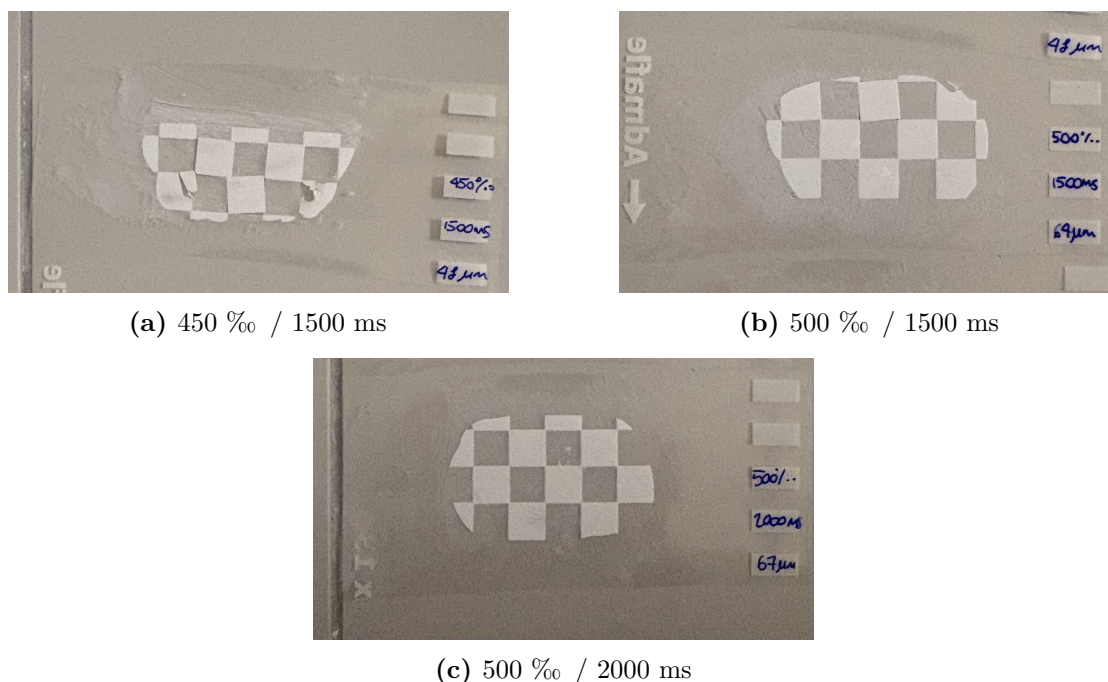


Figura 4.8: Curing depth test dello slurry contenente 40% TiO_2 – 6% BYK-111.

Tabella 4.8: Curing depth test su slurry con composizione 40% TiO_2 – 6% BYK-111

LED Power (‰)	Exposure time (ms)	C_d (μm)	Stampabilità
450	1500	$48,25 \pm 6,65$	No, si stacca ed è sottopolimerizzato
500	1500	$58,00 \pm 7,91$	No, si stacca dalla base
500	2000	$65,75 \pm 1,26$	Sì, ma con risoluzione non ottimale

La barbotina con 45% di TiO_2 e 8% di BYK-111 ha ottenuto ottimi risultati al curing depth test (Fig. 4.9, Tab. 4.9), ma si presentava poco fluida anche se ancora all'interno del range di stampabilità. È stata, quindi, aumentata la quantità di disperdente fino al 12% e i test sono stati ripetuti (Fig. 4.10, Tab. 4.10) al fine

di migliorare la fluidità dello slurry e migliorarne la stampabilità. Infine, una barbottina con 48% di TiO_2 è stata preparata, ma si presentava non fluida e al limite del range di stampabilità (Fig. 4.11, Tab. 4.11).

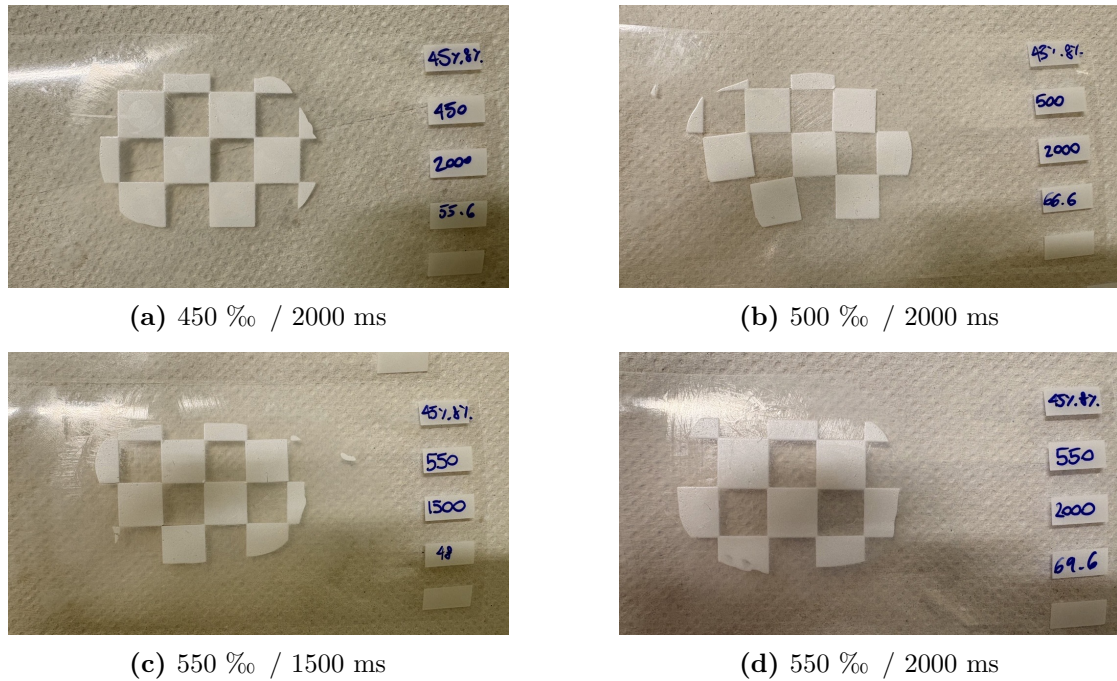


Figura 4.9: Curing depth test dello slurry contenente 45% TiO_2 - 8% BYK-111

Tabella 4.9: Curing depth test su slurry con composizione 45% TiO_2 - 8% BYK-111

LED Power (‰)	Exposure time (ms)	C_d (μm)	Stampabilità
500	2000	$66,60 \pm 1,52$	Sì, buona risoluzione
550	1500	$47,80 \pm 1,10$	Sì, buona risoluzione
550	2000	$69,60 \pm 1,82$	No, troppo spesso
450	2000	$55,40 \pm 2,41$	Sì, ma con risoluzione non ottimale

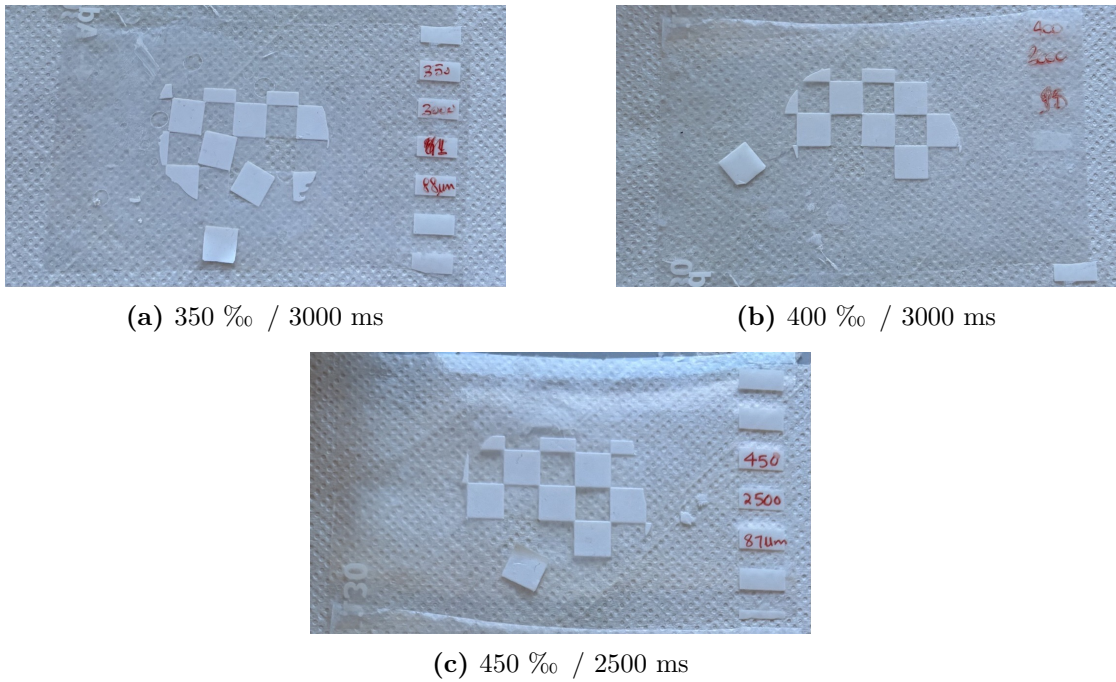


Figura 4.10: Curing depth test 45% TiO_2 – 12% BYK-111.

Tabella 4.10: Curing depth test su slurry con composizione 45% TiO_2 – 12% BYK-111

LED Power (‰)	Exposure time (ms)	C_d (μm)	Stampabilità
350	3000	$91,23 \pm 1,35$	Si, alta risoluzione.
400	3000	$89,64 \pm 2,70$	Si, buona risoluzione.
450	2500	$87,62 \pm 2,31$	No, bassa risoluzione.

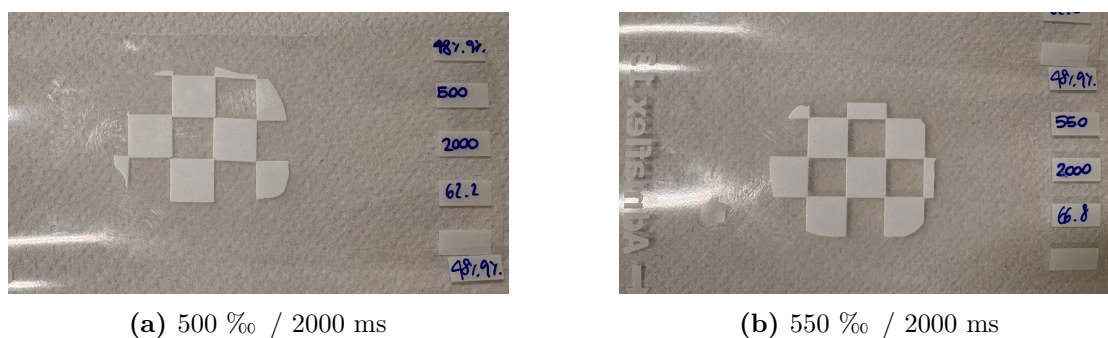


Figura 4.11: Curing depth test dello slurry contenente 48% TiO_2 – 9% BYK-111.

Tabella 4.11: Curing depth test su slurry con composizione 48% TiO_2 – 9% BYK-111

LED Power (% ₀)	Exposure time (ms)	C_d (μm)	Stampabilità
500	2000	$62,20 \pm 2,05$	Si, buona risoluzione
550	2000	$66,80 \pm 1,10$	Si, bassa risoluzione

In seguito a queste analisi è stato deciso di stampare lo slurry con 45% di TiO_2 e 12% di BYK-111. Questa scelta è stata presa tenendo in considerazione diversi fattori. In primo luogo, è stato valutato che, minore è la quantità di polvere in relazione alla resina polimerica, maggiore è la probabilità che, durante il post-processing, il provino si rompa. Inoltre, nel caso di slurry ad alto contenuto solido e dunque più viscosi, occorre considerare non solo la capacità del macchinario di stampare la barbottina, ma anche che quest'ultima possa essere spalmata dalla lama in strati uniformi, garantendo al contempo che gli eccessi di slurry non polimerizzati vengano raccolti tramite un'apposita pompa, così da consentirne il riutilizzo.

In Tab. 4.12 sono riassunti i risultati dei curing depth test. L'obiettivo di questi test è di ottimizzare diversi parametri, tra i quali anche il C_d , che, se elevato, permette di diminuire le tempistiche di stampa. È ugualmente importante valutare la finitura superficiale e la risoluzione, così da avere una buona qualità di stampa. Le working curve ottenute da questi test, che descrivono la relazione tra la profondità di polimerizzazione (curing depth) e l'energia incidente (espressa per unità di superficie e derivata dalla potenza LED percentuale valutata in mW/cm^2), sono riportate in Fig. 4.12.

Tabella 4.12: Parametri di esposizione e curing depth per le diverse formulazioni di slurry.

Slurry	LED (%)	Time (ms)	Energy (mJ/cm ²)	Cd (mm)
40% TiO_2 - 6% BYK-111	45	1500	43,776	54,89
	50	1500	47,94	58,00
	50	2000	63,92	65,75
	50	2000	63,92	58,60
38% TiO_2 - 6% BYK-111	55	2000	70,73	63,67
	55	2500	88,41	76,80
	60	2000	76,91	67,60
	45	2000	58,37	55,40
45% TiO_2 - 8% BYK-111	50	2000	63,92	66,60
	55	1500	53,05	47,80
	55	2000	70,73	69,60
48% TiO_2 - 9% BYK-111	50	2000	63,92	62,20
	55	2000	70,73	66,80
	45	2500	72,96	91,00
45% TiO_2 - 12% BYK-111	40	3000	78,69	95,00
	35	3000	69,01	87,00

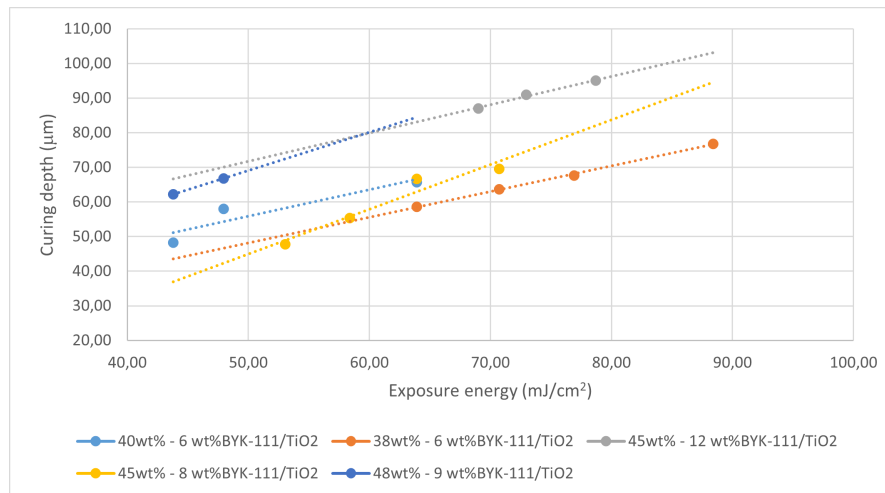
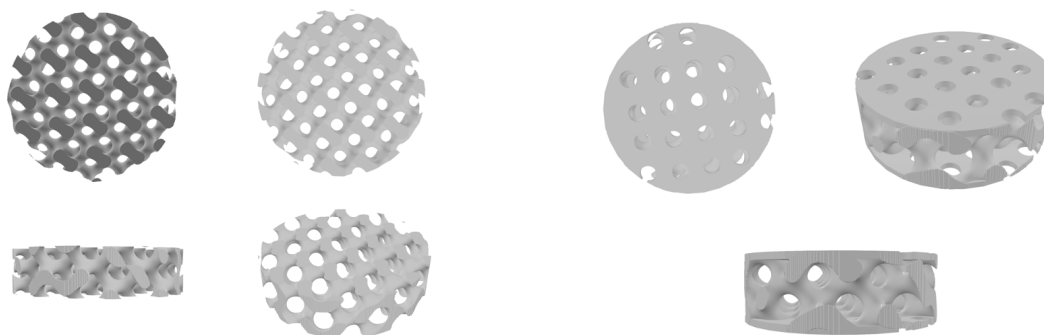


Figura 4.12: Working curve, relazione tra C_d ed E.

4.2 Stampa DLP

Una volta eseguite tutte le analisi preliminari, si è proceduto a stampare lo slurry con 45% di TiO_2 e 12% di BYK-111. Sono state stampate due differenti geometrie, rappresentate in Fig. 4.13, un giroide per membrana filtrante e un giroide per sensori, realizzate tramite software *MS Lattice and Blender* i cui parametri sono riportati in Tab. 4.13.



(a) Giroide per membrana filtrante.

(b) Giroide per sensore.

Figura 4.13: Immagini CAD dei provini stampati.

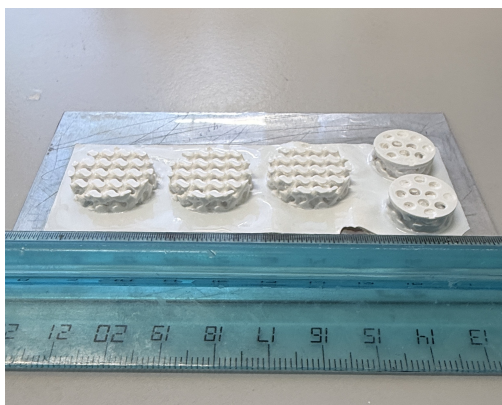
Parametro	Membrana	Sensore
Numero di celle unitarie	4	4
Densità relativa (%)	30	30
Diametro (mm)	20	15
Altezza (mm)	5	5
Spessore piastre superiore/inferiore (mm)	–	0,25
Altezza totale (mm)	5	5,3
Densità della mesh (punti)	70	70

Tabella 4.13: Parametri geometrici e di discretizzazione dei giroidi.

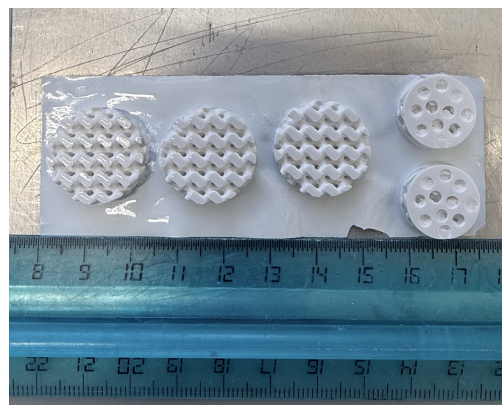
Una volta definita la geometria dei provini e caricati i disegni CAD sulla stampante, il modello è stato suddiviso in 183 layer. Tale valore è stato ottenuto dalla divisione dell'altezza complessiva del modello, approssimata per eccesso al fine di tenere in conto la deposizione di uno strato di base e di eventuali perdite di materiale, per il valore della layer thickness. Successivamente sono stati impostati

i parametri di stampa per le diverse sezioni del provino, riportati in Tab. 4.14. Sulla base dei curing depth test effettuati e descritti nella sezione precedente, è stato scelto di utilizzare un LED power pari a 350 %₀ per un tempo di esposizione di 3000 ms per tutti gli strati, ad eccezione della base, che è stata esposta ad un LED power di 450 %₀ per 5000 ms. Per quest'ultima la risoluzione non è rilevante, in quanto viene rimossa in fase di post-processing, mentre è fondamentale garantire uno spessore adeguato e una completa polimerizzazione, così da supportare correttamente la deposizione degli strati successivi e garantire una buona adesione al piatto di stampa.

Il risultato del processo di stampa DLP dei giroidi è mostrato in Fig. 4.14. Il processo ha presentato alcune criticità dovute all'elevata viscosità del fluido a bassi shear rate, che ne ostacolava la facile aspirazione da parte della pompa, in particolare nelle fasi iniziali di stampa. A elevati valori di shear rate, invece, durante la stesura degli strati mediante una lama, lo slurry si distribuisce facilmente ed in modo uniforme.



(a) Vista laterale giroidi.



(b) Vista frontale giroidi.

Figura 4.14: Giroidi stampati attraverso tecnica DLP.

Parameter	Base	1-20	20-183
Thickness (μm)	30	30	30
Repeat (x)	2	1	1
Combine (average) (slices)	1	1	1
LED power (‰)	450	350	350
Pixel value (‰)	1000	1000	1000
Exposure time (ms)	5000	3000	3000
Grey max exposure time (ms)	0	0	0
Delay before exposure (ms)	20000	20000	20000
Delay after exposure (ms)	500	500	500
Transport speed ($\mu\text{m/s}$)	15000	20000	20000
Transport acceleration ($\mu\text{m/s}^2$)	20000	20000	20000
Transport distance margin (μm)	20000	30000	4000
Up/down distance (μm)	10000	10000	3000
Up/down speed ($\mu\text{m/s}$)	2500	3000	2500
Up/down acceleration ($\mu\text{m/s}^2$)	2500	2500	26000
Slow up distance (μm)	1500	500	300
Slow up speed ($\mu\text{m/s}$)	200	250	100
Slow down distance (μm)	300	500	300
Slow down speed ($\mu\text{m/s}$)	200	250	100

Tabella 4.14: Parametri di processo per i diversi layer

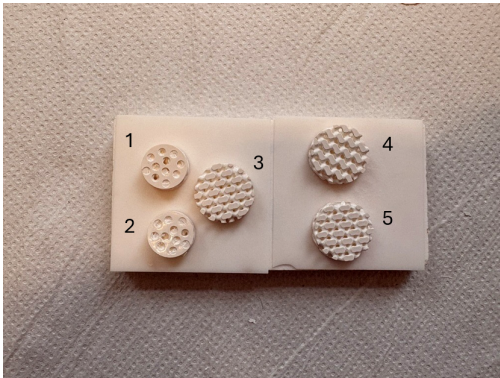
4.3 Post-processing e sinterizzazione

I giroidi stampati secondo le modalità descritte nel paragrafo precedente non costituiscono ancora il prodotto finito, poiché richiedono una serie di operazioni di post-processing.

Il primo step consiste nel debinding in acqua per 24 h a temperatura controllata, al fine di rimuovere gli eccessi di slurry non fotopolimerizzato. Successivamente, il provino viene asciugato in modo graduale: inizialmente viene collocato per 3 giorni in un ambiente chiuso contenente un becher d'acqua, con temperatura e umidità controllate; in seguito è mantenuto per 2 giorni in un ambiente chiuso, caldo e asciutto; infine viene posto in forno a 60 °C per 24 h. Infine, la base è stata rimossa delicatamente e sono stati rilevati la geometria e il peso dei provini (Fig. 4.15a). Tutti i dati sono riportati in Tab. 4.15.

Tabella 4.15: Dimensioni geometriche e peso dei giroidi prima di effettuare i cicli termici.

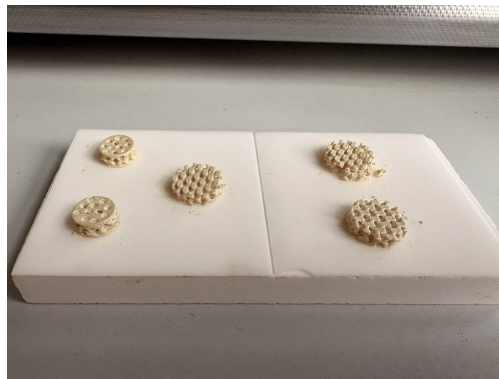
Provino n°	Diametro (mm)	Altezza (mm)	Peso (g)
1	14,36	5,10	0,863
2	14,40	5,09	0,863
3	19,05	4,51	1,108
4	19,10	4,50	1,139
5	19,05	4,47	1,132



(a) Giroidi prima del ciclo di debinding in forno.



(b) Giroidi dopo il ciclo di debinding in forno.



(c) Giroidi dopo il ciclo di sinterizzazione in forno.

Figura 4.15: Giroidi prima e dopo i cicli termici.

Gli ultimi step da effettuare sono rimuovere il binder polimerico (Fig. 4.15b) e

sinterizzare i provini. In Fig. 4.16 è riportato il ciclo di debinding e in Fig. 4.17 il ciclo di sinterizzazione come studiato da Guo et al. [31]. Dopo la sinterizzazione sono stati prelevati i provini dal forno ed è stato appurato che tutti i giroidi per membrane e un giroide per sensori si sono rotti, come è possibile osservare in Fig. 4.15c.

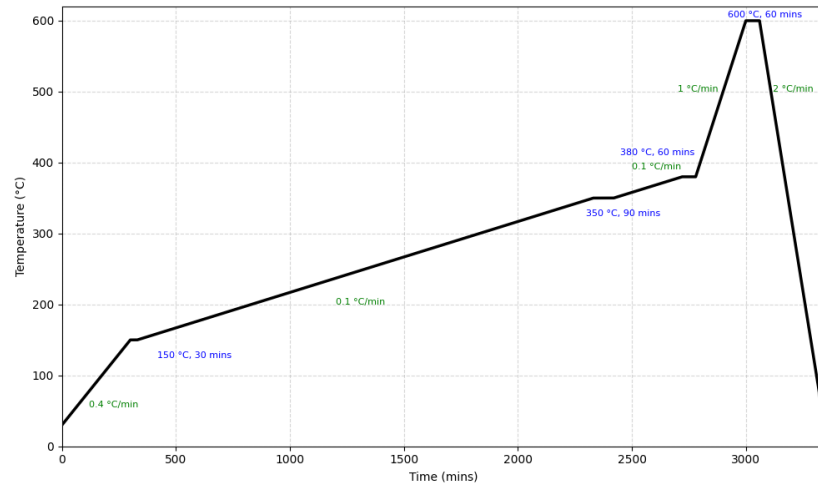


Figura 4.16: Ciclo termico di debinding effettuato sui giroidi.

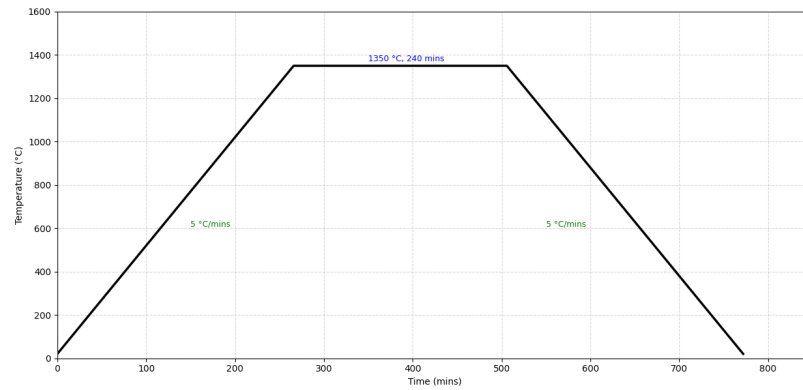


Figura 4.17: Ciclo termico di sinterizzazione effettuato sui giroidi [31].

4.4 Funzionalizzazione

In questa sezione verrà descritto il processo di funzionalizzazione dei provini. Lo scopo di questa funzionalizzazione è la deposizione di quantum dots sopra i giroidi di titania per favorire le reazioni fotocatalitiche con i raggi solari.

I quantum dots in $CuInS_2$ (CIS) sono stati precedentemente preparati per via solvotermale come descritto in ref. [32], il cui risultato è una soluzione colloidale finemente dispersa di CIS in toluene con una concentrazione di 0,06% in peso.

Numerosi studi, tra cui Shen et al. [32], hanno valutato che il rapporto ottimale tra titania e CIS è:

$$10 g^{TiO_2} : 1 ml^{CIS} \quad (4.4)$$

Il primo step eseguito è stato disperdere i QDs in cloroformio, al fine di ottenere una deposizione uniforme sulla superficie della titania. Per ottenere il rapporto riportato in Eq. 4.4 è necessario prelevare 1,16 μL di QDs (come descritto in Eq. 4.7)

$$TiO_2 = 0,7 g \quad (4.5)$$

$$QDs(\%) = 0,06 \% \quad (4.6)$$

$$CIS = \frac{0,7}{10} \mu L = 1,16 \mu L \quad (4.7)$$

Sono stati prelevati 1,16 μL di soluzione di CIS, ai quali è stato fatto un lavaggio aggiungendo metanolo al fine di far precipitare il CIS. La soluzione è stata quindi messa in centrifuga a 6000 rpm per 5 min. È stato poi eseguito un secondo lavaggio con esano e metanolo per rimuovere i leganti chemiassorbiti centrifugando nuovamente ed eliminando gli eccessi. A questo punto è stato aggiunto il cloroformio in uguale quantità (1,16 μL) nei QDs precipitati e liberi di ogni legante.

Una prima deposizione è stata effettuata su 0,3545 g di TiO_2 frammentata, di diverse dimensioni. Per la deposizione dei quantum dots di CIS è stata utilizzata una Schlenk line con vuoto (di circa 0,2 atm) e azoto. Dopo aver inserito nel pallone i frammenti dei giroidi, è stata messa la linea in vuoto per 1h per far degassare i frammenti e rimuovere l'umidità superficiale adsorbita. Dopo l'operazione di degassaggio la linea è stata messa in azoto e sono stati prelevati 0,59 μL di soluzione CIS-cloroformio precedentemente preparata. Quest'ultima è stata diluita con 2 mL di cloroformio, è stata fatta sonicare per 10 min, ed infine è stata iniettata insieme alla titania. Dopo 1 h circa è stato inserito un ago per far evaporare lentamente il cloroformio, ed infine, dopo circa 5 h il cloroformio è evaporato del tutto.

Una volta evaporato il cloroformio, i frammenti sono stati riscaldati tramite un mantello riscaldante impostando come setpoint 150 °C, che è stato raggiunto dopo 8 min. Il campione viene mantenuto per 15 min a 150 °C, trascorsi i quali viene raffreddato in sughero per altri 8 min. Durante questo procedimento sono state controllate le temperature istantanee tramite un sensore posizionato sul fondo del pallone. In Tab. 4.16 sono riportate le temperature massima e minima che sono state registrate ed i limiti di temperatura impostati sul mantello riscaldante.

Tabella 4.16: Temperature registrate e limiti impostati sul mantello riscaldante

Parametro	Valore (°C)
Temperatura minima registrata	142
Temperatura massima registrata	174
Setpoint	150
Limite superiore	174
Limite inferiore	142

Al termine del processo di deposizione, i campioni sono stati pesati per determinare la quantità di Quantum Dots (QDs) depositata. Come riportato nelle Eqs. 4.8–4.13, il confronto tra i valori sperimentali e quelli teorici evidenzia una discrepanza dovuta alle perdite verificatesi durante la procedura.

$$m_{\text{TiO}_2} = 0,3545 \text{ g} \quad (4.8)$$

$$m_{\text{QDs}} = 0,03545 \text{ g} \quad (4.9)$$

$$m_{\text{tot}}^{\text{teorica}} = 0,3545 \text{ g} + 0,03545 \text{ g} = 0,38995 \text{ g} \quad (4.10)$$

$$m_{\text{tot}}^{\text{reale}} = 0,3762 \text{ g} \quad (4.11)$$

$$m_{\text{QDs, dep}} = 0,3762 \text{ g} - 0,3545 \text{ g} = 0,0217 \text{ g} \quad (4.12)$$

$$\Delta m_{\text{perdite}} = 0,38995 \text{ g} - 0,3762 \text{ g} = 0,01375 \text{ g} \quad (4.13)$$

Capitolo 5

Risultati

In questo capitolo verranno discussi i risultati della ricerca. L'obiettivo, come già detto in precedenza, è di sviluppare e caratterizzare strutture porose in biossido di titanio, mediante la tecnologia di Digital Light Processing, con geometrie ottimizzate e funzionalizzate con quantum dots per applicazioni fotocatalitiche. I risultati di questa ricerca hanno dimostrato la fattibilità tecnica di questo approccio, sebbene con alcune criticità.

La metodologia ha compreso la preparazione di uno slurry per la stampa composto da polvere ceramica P25 e resina fotosensibile, la barbottina è stata ottimizzata eseguendo curing depth test e analisi reologiche. Il processo di stampa DLP è stato condotto con una configurazione bottom-up, seguito da fasi di post-processing che includevano debinding e cicli termici di sinterizzazione. Infine il campione è stato funzionalizzato tramite deposizione di quantum dots di CIS utilizzando una Schlenk line.

5.1 Analisi di caratterizzazione

5.1.1 XRD

Sono state effettuate delle analisi di diffrazione di Raggi X sulla polvere e sul campione dopo il ciclo termico, per valutare la presenza di impurità ed eventuali formazioni di composti o cambi di fase rispetto alla polvere di partenza (la cui composizione è riportata in Tab. 3.1). In Fig. 5.1 è possibile osservare l'analisi sulla polvere P25 prima di essere processata, sempre in Fig. 5.1 è presente l'analisi effettuata su un frammento di giroide macinato, dopo i cicli termici. I risultati di queste prove sono riportati in Tab. 5.1, dove si osserva che tutta la fase anatasio è stata trasformata in rutilo in seguito all'esposizione prolungata a temperature

superiori ai 600 °C [22]. Inoltre, sono state rilevate delle impurità, identificate da un composto alluminato.

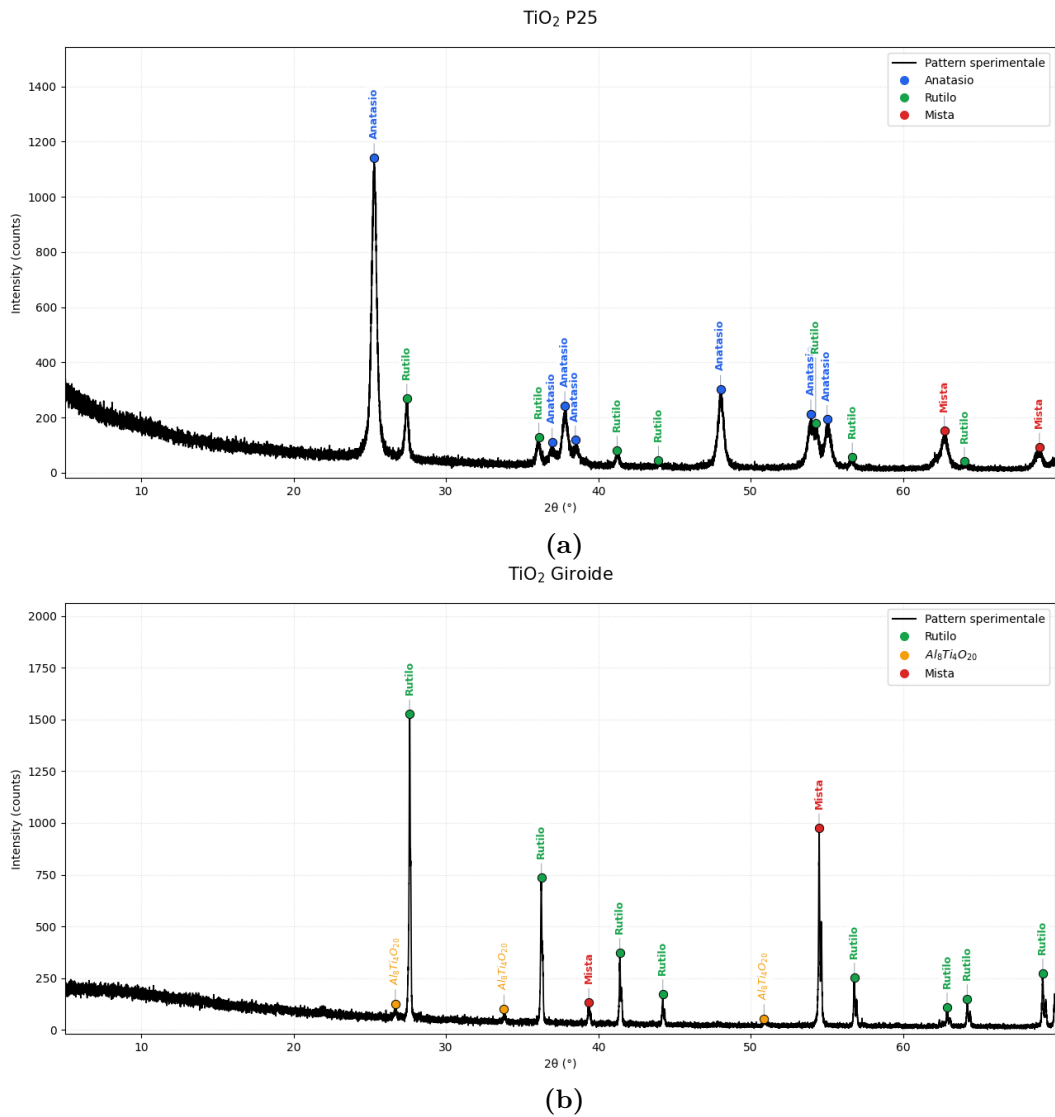


Figura 5.1: Confronto tra analisi XRD della polvere P25, con picchi di anatasio, rutilo e picchi misti comuni alle due fasi (a), e del giroide dopo trattamento termico, con picchi di rutilo, $Al_8Ti_4O_{20}$ e picchi misti attribuiti a entrambe le fasi (b).

Tabella 5.1: Confronto dei parametri cristallografici e delle fasi identificate tra il campione tal quale e il campione trattato a 1350 °C.

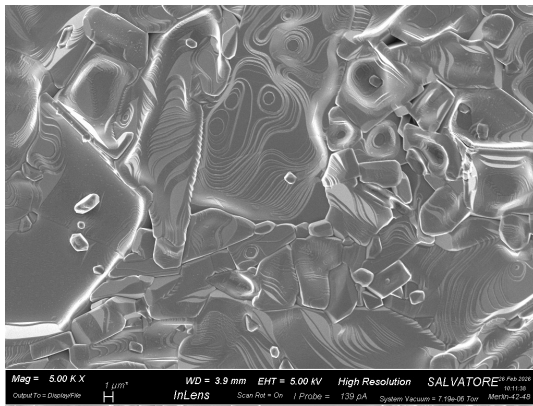
Parametro	P25		Giroide	
	Anatasio	Rutilo	Rutilo	–
Codice di riferimento	96-900-9087	96-900-7433	96-900-1682	96-154-6944
Formula Chimica	$Ti_{4,00}O_{8,00}$	$Ti_{2,00}O_{4,00}$	$Ti_{1,98}O_{4,00}$	$Al_{8,00}Ti_{4,00}O_{20,00}$
Sistema Cristallino	Tetragonale	Tetragonale	Tetragonale	Ortorombico
Gruppo Spaziale	$I4_1/amd$	$P4_2/mnm$	$P4_2/mnm$	$Cmcm$
a (Å)	3,7850	4,5940	4,5920	3,5930
b (Å)	–	–	–	9,4360
c (Å)	9,5140	2,9590	2,9570	9,6430
Volume Cella (10^6 pm ³)	136,30	62,45	62,35	326,93
Densità calc. (g/cm ³)	3,89	4,25	4,23	3,69
RIR	5,18	3,71	3,67	1,57
FWHM picco princ. (2θ)	0,1296	0,1008	0,0288	0,0432

5.1.2 FESEM ed EDS

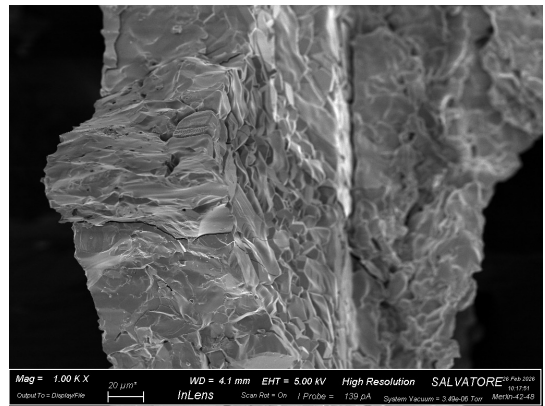
Sono state condotte analisi al FESEM ed EDS sui giroidi in seguito alla metallizzazione, sia prima sia dopo la deposizione dei quantum dots. L'analisi EDS ha investigato la natura chimica del campione e ha permesso di mappare la presenza dei diversi elementi sulle immagini FESEM. Sono state rilevate varie impurità, tra cui l'alluminio, come evidenziato dall'analisi XRD, oltre a silicio e iodio. Anche il platino è stato individuato, ma non è stato riportato poiché utilizzato come metallo di deposizione per la metallizzazione dei campioni.

In Fig. 5.3–5.4 e in Tab. 5.2 è riportata l'analisi della composizione, fatta tramite EDS, di un frammento antecedente alla deposizione dei QDs. Dai risultati si osserva la presenza di alluminio nell'area oggetto di mappatura; un'analisi puntuale su una delle particelle individuate consente inoltre di identificarle in un composto di tipo alluminato.

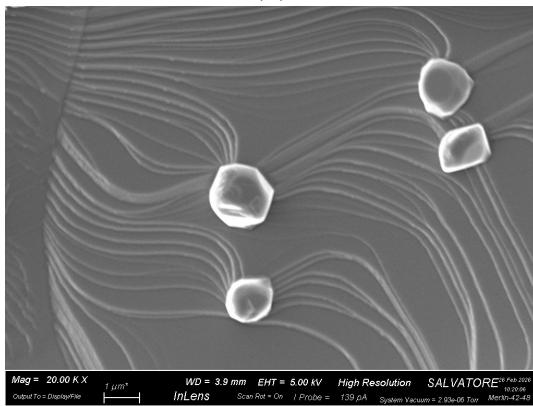
In Fig. 5.6–5.5 e in Tab. 5.3 è invece analizzata, sempre tramite EDS, una sezione di frammento dopo la deposizione dei QDs. In questo caso si osserva una marcata eterogeneità composizionale tra lo strato interno, costituito prevalentemente da Ti ed O, e lo strato esterno, attribuibile presumibilmente a una fase CIS, in quanto la mappatura evidenzia la presenza di Cu, In, S. La mappa di O non coincide completamente con quella del Ti in quanto l'ossigeno è un elemento leggero, quindi in profondità viene rilevato meno rispetto al titanio, che è più pesante, inoltre sono state anche individuate impurezze di Si (1,40% in peso) e I (13,68% in peso).



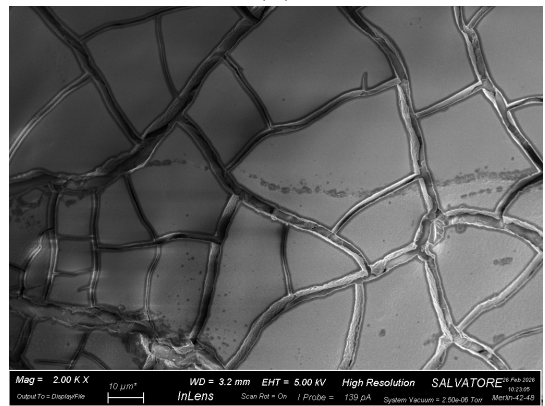
(a)



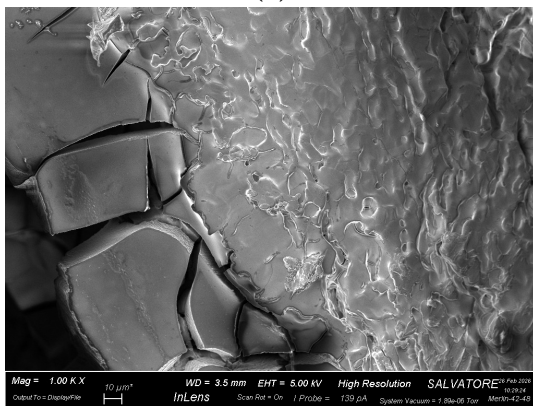
(b)



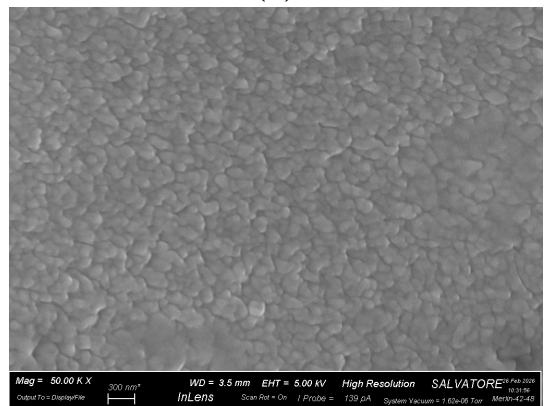
(c)



(d)



(e)



(f)

Figura 5.2: Immagini FESEM dei giroidi in TiO_2 senza QDs (a, b, c) e con QDs (d, e, f) a diversi ingrandimenti.

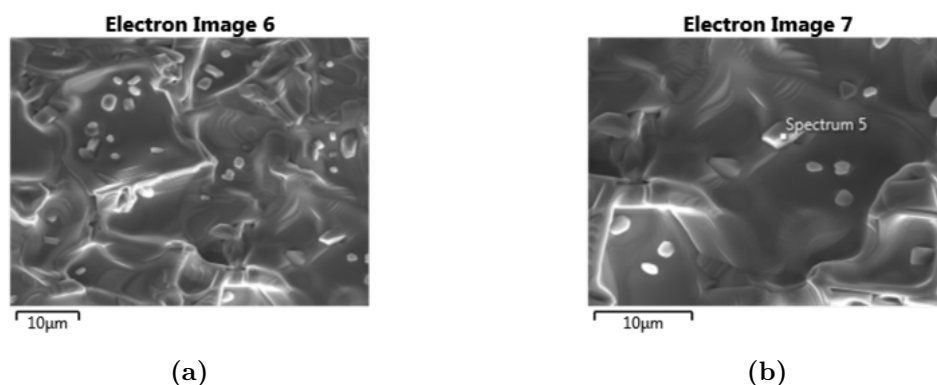
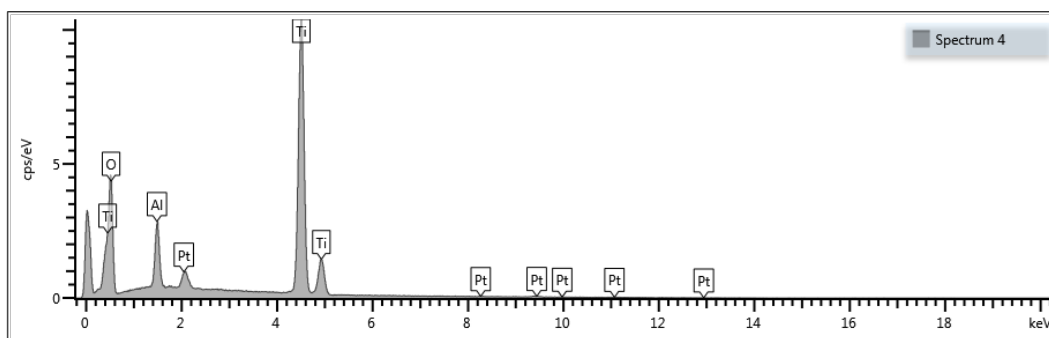
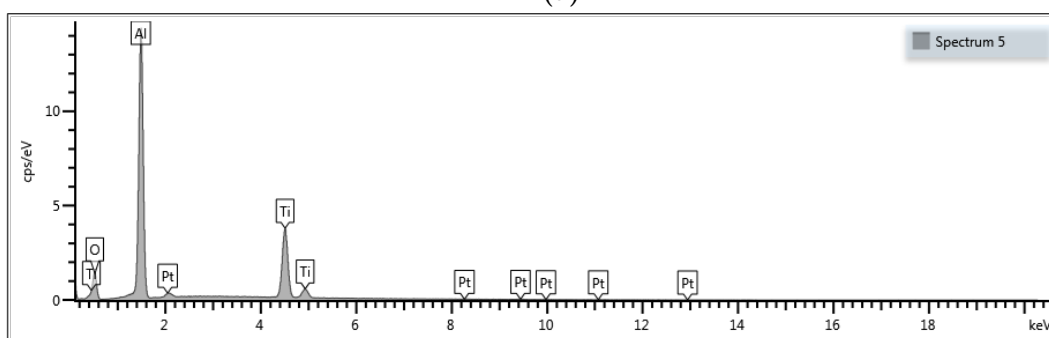


Figura 5.3: Immagine FESEM del campione non trattato con CIS.



(a)



(b)

Figura 5.4: Spettro della mappatura individuata in Fig. 5.3a (a) e spettro del punto "Spectrum 5" individuato in Fig. 5.3b (b).

Tabella 5.2: Analisi EDS: Composizione elementare in peso% (con deviazione standard) per Spectrum 4 e Spectrum 5.

Elemento	Spectrum 4		Spectrum 5	
	Peso%	Peso% σ	Peso%	Peso% σ
O	53.06	0.26	31.68	0.35
Al	3.87	0.05	37.79	0.22
Ti	43.07	0.25	30.53	0.21

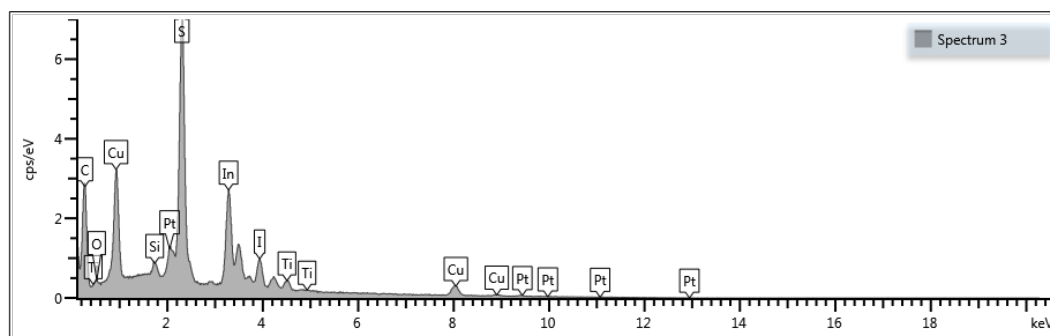
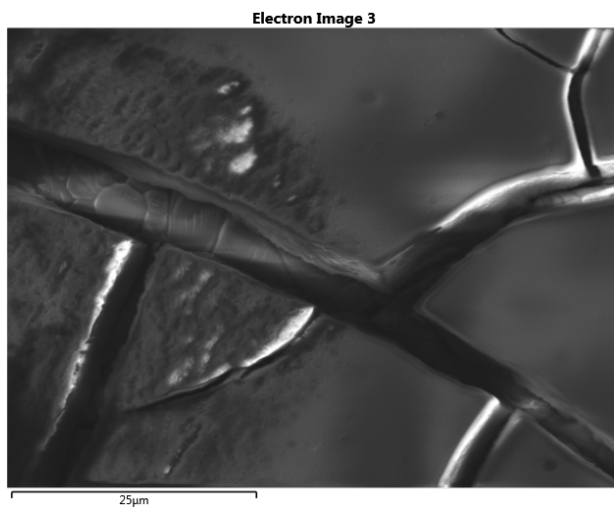


Figura 5.5: Spettro della mappatura individuata in Fig. 5.6

Tabella 5.3: Composizione elementare in peso% e deviazione standard della mappatura individuata in Fig. 5.6.

Elemento	Peso%	Peso% σ
Cu	11.70	0.33
In	37.37	0.40
S	28.36	0.29
Ti	1.80	0.12
O	2.65	0.62



(a) Immagine FESEM del sito 3

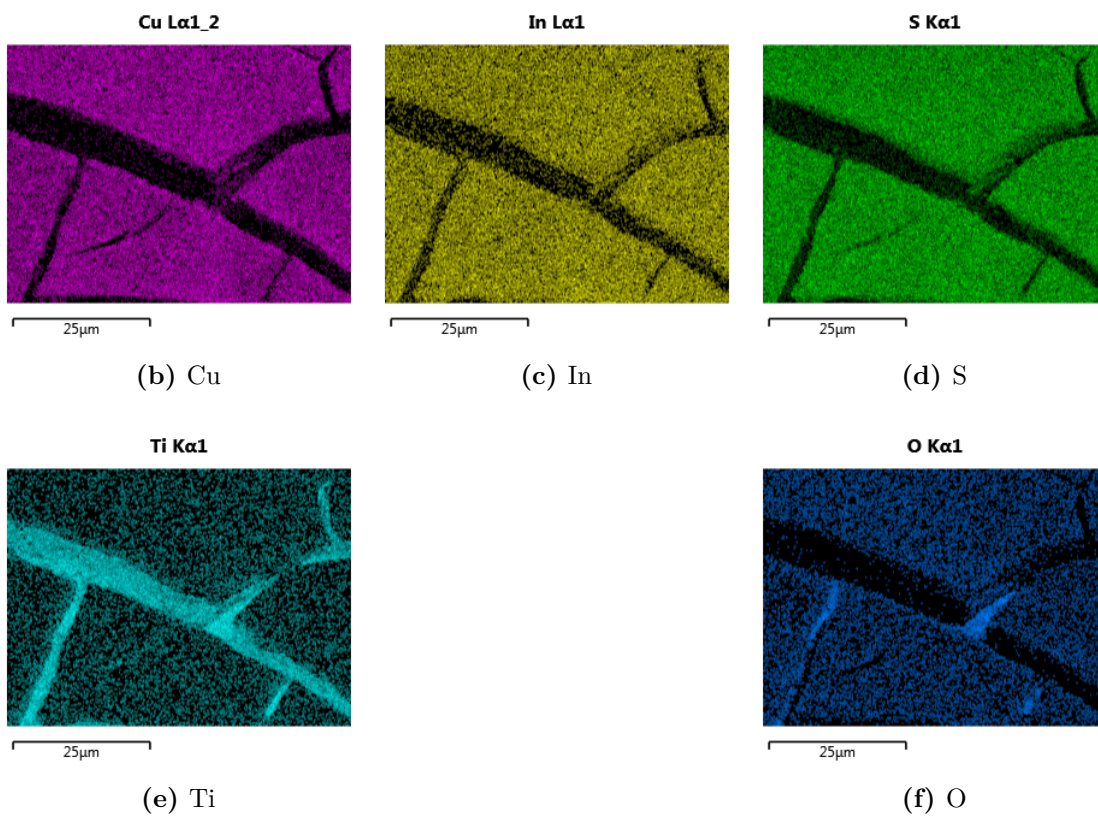
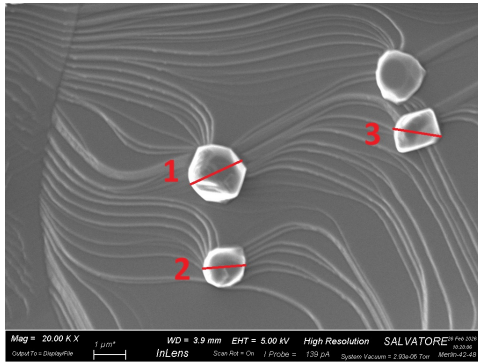
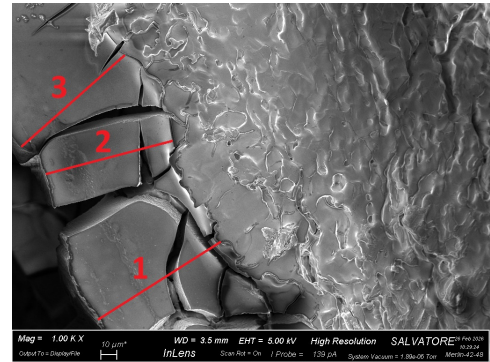


Figura 5.6: Immagine FESEM del sito 3 (a) e relative mappe EDS degli elementi analizzati (b, c, d, e, f).

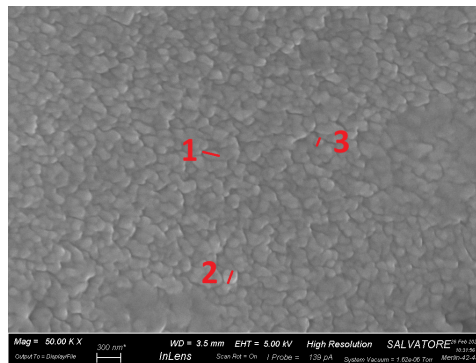
Infine, mediante l'impiego del software *ImageJ* (Fig. 5.7), sono state quantificate le dimensioni delle impurità rilevate, dei cristalli di CIS e dello strato depositato (Tab. 5.4). Considerata l'assenza di porosità nei frammenti analizzati, il CIS risulta depositato prevalentemente sulla superficie, dando luogo a uno strato continuo di notevole spessore.



(a) Agglomerati di composto alluminato nei giroidi non trattati.



(b) Sezione laterale con spessore di CIS depositato.



(c) Particolare superficiale con cristalli di CIS.

Figura 5.7: Particolari al FESEM sui quali è stata condotta analisi dimensionale.

Tabella 5.4: Confronto delle misurazioni di lunghezza effettuate sulle tre immagini FESEM.

Immagine	Misura 1	Misura 2	Misura 3	Media
Fig. 5.7a (μm)	5,91	4,66	4,812	5,13
Fig. 5.7b (μm)	83,28	95,32	86,93	88,51
Fig. 5.7c (nm)	170,30	149,40	87,11	135,60

5.2 Interpretazione dei risultati

L'ottimizzazione dello slurry è stato uno step fondamentale per definire successivamente le condizioni di stampa. La scelta di disperdenti specifici, tempo e modalità di macinazione ha un impatto importante sulle proprietà reologiche della polvere, essenziali per la stampabilità e la qualità finale delle strutture. Studi preliminari hanno dimostrato che una macinazione prolungata (fino a 28 ore) è necessaria per ottenere una distribuzione granulometrica stretta e fine, riducendo le dimensioni delle particelle D10, D50 e D90. Tuttavia, è necessario individuare un compromesso ottimale al fine di evitare che una macinazione eccessiva induca fenomeni di riagglomerazione delle particelle. La formulazione dello slurry ha pertanto richiesto diverse iterazioni di ottimizzazione di tutti i parametri che ne influenzano la stampabilità; si è reso necessario intervenire in modo sinergico sia sul contenuto solido sia sulla quantità di disperdente (BYK-103 e BYK-111) impiegata, per raggiungere le proprietà reologiche e la curing depth desiderate.

La tecnica di stampa DLP ha consentito la riproduzione accurata di strutture complesse, quali i giroidi, mediante la modulazione di diversi parametri di processo. L'elevata viscosità dello slurry a bassi shear rate ha ostacolato la rimozione dell'eccesso di barbotina da parte del sistema di pompaggio. Sebbene a shear rate elevati lo slurry risultasse uniformemente distribuito, evidenziando un comportamento shear thinning favorevole, è stato necessario impiegare elevate quantità di disperdente per rientrare nel range di stampabilità previsto dal macchinario; di conseguenza non è stato possibile superare un contenuto solido del 45% nello slurry. Nonostante ciò, la ricerca ha dimostrato la fattibilità tecnica di questo approccio per la fabbricazione di strutture complesse. La ricerca suggerisce anche che una possibile soluzione al problema potrebbe essere o di non macinare la polvere, come suggerito da Chen et al. [11], oppure di utilizzare una combinazione ternaria di particelle con diverso diametro medio così da ottimizzare sia le proprietà reologiche, sia quelle meccaniche riducendo la variazione di volume [33].

Le fasi di debinding e sinterizzazione sono fondamentali per la densificazione dei campioni e per la completa rimozione della resina polimerica. Le immagini al FESEM confermano l'assenza di confini distinguibili tra i grani di polvere, indicando l'avvenuta densificazione, confermata dalla presenza di linee topografiche sul campione dovute alla formazione di nuovi piani atomici causati da fenomeni di ricristallizzazione. Nonostante ciò, la frattura dei giroidi suggerisce che il ciclo termico impiegato non sia ottimale per la specifica struttura fine considerata. La rottura del campione in questa fase può essere associata sia alla presenza di residui organici non completamente rimossi durante il debinding in acqua, sia all'impiego di elevate quantità di resina, e quindi a un ridotto contenuto solido, che porta alla

formazione di prodotti gassosi durante la degradazione alle alte temperature, con conseguente insorgenza di fessurazioni e fratture. L'ottimizzazione del contenuto solido, portandolo almeno al 50% in peso di polvere, contribuirebbe a evitare tali fenomeni [31][26]. Infine, l'analisi XRD ha rivelato una trasformazione completa della fase anatasio in rutilo dopo il trattamento termico a 1350 °C, in linea con le aspettative per esposizioni prolungate a temperature superiori a 600 °C e la presenza di alluminio come impurità è stata riscontrata sia tramite XRD che EDS, causata probabilmente dalla macinazione con biglie di alfa allumina.

La deposizione dei QDs è stata effettuata per migliorare le proprietà fotocatalitiche del giroide. L'analisi EDS ha confermato che la deposizione è avvenuta verificando la presenza di Cu, In e S sulla superficie dei campioni funzionalizzati, indicando una deposizione di CIS prevalentemente sulla superficie. Sono state rilevate impurità di laboratorio (silicio) e dello iodio in quanto precursore del rame nella sintesi del CIS. Lo strato ottenuto si presenta inoltre frequentemente disomogeneo, e i grani di CIS depositati mostrano tendenza ad aggregarsi in superficie, con conseguente perdita del confinamento quantistico. Sono inoltre state riscontrate perdite di materiale durante il processo di deposizione; ciò è probabilmente dovuto al fatto che la proporzione impiegata per il calcolo della quantità di CIS da utilizzare era stata definita assumendo l'impiego di una polvere nanometrica [32], caratterizzata da un'area superficiale specifica significativamente più elevata rispetto ai frammenti macroscopici di giroide prodotti mediante stampa DLP.

5.3 Innovazioni future

Per affrontare i limiti riscontrati durante questa ricerca e migliorare ulteriormente l'approccio bisogna analizzare più a fondo su diversi aspetti. Per prima cosa è essenziale ottimizzare i parametri di post-processing investigando su diversi cicli termici al fine di migliorare l'integrità strutturale dei campioni per ridurre le rotture. Ciò potrebbe includere lo studio di diversi cicli termici, con rampe più graduali o una maggiore attenzione nella fase antecedente a basse temperature. Inoltre è necessario investigare sul cambiamento di fase in rutilo, se intacca negativamente le proprietà fotocatalitiche, ed è quindi necessario operare a temperature inferiori, oppure no.

Ulteriori studi sullo slurry potrebbero concentrarsi sulla riduzione della viscosità a bassi shear rate senza compromettere il contenuto di solido di quest'ultimo. Un'ottimizzazione dello slurry potrebbe anche risolvere alcuni dei problemi incontrati durante il post-processing, migliorando la qualità di stampa, aumentando la percentuale in peso della polvere e diminuendo il contenuto organico che andrà incontro a degradazione causando variazioni di volume elevate e quindi fessurazioni.

Infine, migliorare la funzionalizzazione scegliendo una tecnica più adeguata per campioni macroscopici ed evitando perdite e agglomerazioni superficiali dei QDs. Si potrebbe investigare sull'utilizzo della tecnica di Dip-Coating [18], ottimizzando la quantità di CIS in soluzione in funzione dell'area superficiale del campione e dello spessore che si vuole ottenere.

Capitolo 6

Conclusioni

Il presente lavoro di tesi ha indagato la fattibilità di un approccio integrato per la produzione di strutture fotocatalitiche avanzate, combinando l'utilizzo di fabbricazione additiva per la produzione di un giroide progettato con una geometria ottimizzata per la fotocatalisi, e la sensibilizzazione con quantum dots colloidali. Il percorso sperimentale intrapreso ha permesso di trarre importanti valutazioni sia sui processi di stampa e post-processing, sia sulla complessa interazione chimica dei materiali.

In primo luogo, lo studio ha evidenziato l'importanza di una corretta preparazione dello slurry, la cui ottimizzazione richiede una sequenza di operazioni tra cui un'analisi approfondita della distribuzione granulometrica della polvere, nonché la definizione accurata delle proporzioni tra resina fotosensibile e agente disperdente. Tutti questi parametri influenzano in modo significativo la viscosità della barbotina, la quale, a sua volta, condiziona in maniera determinante i parametri di processo in fase di stampa. Sebbene la tecnica di stampa DLP rappresenti uno strumento altamente efficace per la realizzazione di geometrie complesse e con elevato grado di controllo, non ottenibili mediante metodi tradizionali, l'elevata viscosità dello slurry ha costituito una sfida di rilievo, incidendo sulla qualità della stampa e sull'integrità strutturale dei campioni nelle fasi iniziali del processo.

Le analisi di post-processing hanno evidenziato come gli step di debinding e sinterizzazione siano critici per la stabilità meccanica e chimica delle strutture stampate. Osservazioni sperimentali hanno evidenziato la formazione di cricche e fessurazioni, indicando la necessità di rampe estremamente graduate per la rimozione dei leganti organici e per l'addensamento della polvere senza compromettere la struttura ceramica. La caratterizzazione tramite tecnica XRD ha confermato la prevista trasformazione di fase da anatasio a rutilo, causata sia dalle elevate temperature impiegate, ma anche dai tempi di esposizione a tali temperature, necessari per ottenere una struttura densificata. Quest'ultimo aspetto richiede che un'ulteriore ricerca venga condotta per studiare il bilanciamento tra densificazione

della struttura e attività fotocatalitica desiderata.

Per quanto riguarda la funzionalizzazione, i quantum dots sono stati depositati con successo mediante l'impiego di una Schlenk line. Tuttavia, la caratterizzazione eseguita tramite microscopia elettronica a scansione a emissione di campo (FESEM) e spettroscopia a dispersione di energia dei raggi X (EDS) ha evidenziato fenomeni di aggregazione dei nanocristalli, i quali potrebbero ridurre i benefici attesi dal confinamento quantistico. Nonostante tali criticità, i risultati ottenuti evidenziano il potenziale dell'integrazione tra la titania realizzata tramite manifattura additiva e l'impiego di nanocristalli, al fine di estendere l'intervallo di risposta spettrale del sistema fotocatalitico.

In conclusione, sebbene la presente tesi abbia confermato la validità del concetto proposto, individua anche possibili direzioni per sviluppi futuri. In primo luogo, risulta fondamentale l'ottimizzazione delle proprietà reologiche dello slurry al fine di ridurre la viscosità a bassi shear rate e rendere possibile un incremento del carico solido. Un aumento di quest'ultimo parametro faciliterebbe con tutta probabilità l'ottimizzazione del protocollo di post-processing, riducendo o prevenendo la rottura dei provini. Tale aspetto, insieme al perfezionamento del protocollo di deposizione dei nanocristalli di CIS al fine di evitare fenomeni di agglomerazione, rappresenta uno step fondamentale per la trasformazione degli attuali prototipi in dispositivi di purificazione dell'aria ad alta efficienza. Questo studio apre quindi interessanti prospettive per l'ingegneria dei reattori fotocatalitici, dove la geometria del supporto non è più un limite, ma una variabile di design per massimizzare l'efficienza energetica e ambientale.

Bibliografia

- [1] Dongjie Chen, Yanling Cheng, Nan Zhou, Paul Chen, Yunpu Wang, Kun Li et al. «Photocatalytic degradation of organic pollutants using TiO₂-based photocatalysts: A review». In: *Journal of Cleaner Production* 268 (2020), p. 121725 (cit. a p. 3).
- [2] Zachary Warren, Thais Tasso Guaraldo, Alysson Stefan Martins, Jannis Wenk e Davide Mattia. «Photocatalytic foams for water treatment: A systematic review and meta-analysis». In: *Journal of Environmental Chemical Engineering* 11 (2023), p. 109238 (cit. alle pp. 3–5).
- [3] Carmen Alcázar e Rodrigo Moreno. «Manufacture of titania foams by replica method and infiltration with anatase nanoparticles». In: *European Journal of Materials* 3.1 (2023), p. 2225542 (cit. alle pp. 4, 6).
- [4] Håvard Haugen, Julia Will, Anne Köhler, Ursula Hopfner, Joachim Aigner e Erich Wintermantel. «Ceramic TiO₂-foams: characterisation of a potential scaffold». In: *Journal of the European Ceramic Society* 24 (2004), pp. 661–668 (cit. a p. 4).
- [5] L. Montanaro, Y. Jorand, G. Fantozzi e A. Negro. «Ceramic Foams by Powder Processing». In: *Journal of the European Ceramic Society* 18 (1998), pp. 1339–1350 (cit. a p. 4).
- [6] Lukasz Szymanski, Praveen Surolia, Owen Byrne, K. Ravindranathan Thampi e Cosima Stubenrauch. «Porous 'sponge-like' anatase TiO₂ via polymer templates: synthesis, characterization, and performance». In: *Colloid and Polymer Science* 291 (2013), pp. 805–815 (cit. a p. 4).
- [7] Jan H. Schattka, Dmitry G. Shchukin, Jianguang Jia, Markus Antonietti e Rachel A. Caruso. «Photocatalytic Activities of Porous Titania and Titania/Zirconia Structures Formed by Using a Polymer Gel Templating Technique». In: *Chemistry of Materials* 14 (2002), pp. 5103–5108 (cit. a p. 4).
- [8] Ioannis M. Arabatzis e Polycarpos Falaras. «Synthesis of Porous Nanocrystalline TiO₂ Foam». In: *Nano Letters* 3.2 (2003), pp. 249–251 (cit. a p. 5).

- [9] Sean A. Davis, Michael Breulmann, Katja H. Rhodes, Baojian Zhang e Stephen Mann. «Template-Directed Assembly Using Nanoparticle Building Blocks: A Nanotectonic Approach to Organized Materials». In: *Chemistry of Materials* 13 (2001), pp. 3218–3226 (cit. a p. 5).
- [10] Jongman Lee, Jang-Hoon Ha, Hong Joo Lee, In-Hyuck Song e Syed Zaigham Abbas Bukhari. «Development of TiO₂ ultrafiltration membranes using nanoparticle slurry-based dip coating». In: *Journal of the European Ceramic Society* 45 (2025), p. 117523 (cit. a p. 5).
- [11] C.-H. Chen, S.-C. Wang, H.-W. Chen, T.-Y. Chou et al. «High-Efficiency Photocatalytic Reactors Fabricated via Rapid DLP 3D Printing: Enhanced Dye Degradation». In: *ACS ES&T Water* 4 (2024), pp. 1883–1893. DOI: 10.1021/acsestwater.4c00002 (cit. alle pp. 6, 28, 30, 51).
- [12] Roberto Bernasconi, Umberto Bellè, Stefano Brigatti e Maria Vittoria Diamanti. «3D printing of photocatalytic nanocomposites containing titania nanoparticles». In: *Additive Manufacturing* 79 (2024), p. 103916 (cit. a p. 6).
- [13] Parham Haghghi e Fariborz Haghghat. «TiO₂-based photocatalytic oxidation process for indoor air VOCs removal: A comprehensive review». In: *Building and Environment* 249 (2024), p. 111108. DOI: 10.1016/j.buildenv.2023.111108 (cit. a p. 6).
- [14] Chalita Ratanatawanate, Chunrong Xiong e Kenneth J. Balkus Jr. «Fabrication of PbS Quantum Dot Doped TiO₂ Nanotubes». In: *ACS Nano* 2.8 (2008), pp. 1682–1688. DOI: 10.1021/nm800154e (cit. a p. 7).
- [15] Lele Zhou, Zhizhang Shen, Shuibing Wang, Junxian Gao, Lingling Tang, Ji Li, Yuming Dong, Zhenyu Wang e Jinze Lyu. «Construction of quantum-scale catalytic regions on anatase TiO₂ nanoparticles by loading TiO₂ quantum dots for the photocatalytic degradation of VOCs». In: *Ceramics International* 47.15 (2021), pp. 21090–21098. DOI: 10.1016/j.ceramint.2021.04.111 (cit. a p. 7).
- [16] Zhuoyin Peng, Yueli Liu, Wei Shu et al. «Synthesis of Various Sized CuInS₂ Quantum Dots and Their Photovoltaic Properties as Sensitizers for TiO₂ Photoanodes». In: *European Journal of Inorganic Chemistry* 2012.22 (2012), pp. 3595–3602. DOI: 10.1002/ejic.201200495 (cit. alle pp. 7, 13, 14).
- [17] Feiyan Xu, Jianjun Zhang, Bicheng Zhu et al. «CuInS₂ sensitized TiO₂ hybrid nanofibers for improved photocatalytic CO₂ reduction». In: *Applied Catalysis B: Environmental* 230 (2018), pp. 194–202. DOI: 10.1016/j.apcatb.2018.02.042 (cit. alle pp. 7, 13, 15).

- [18] Qian Zhao et al. «Colloidal Quantum Dot Solar Cells: Progressive Deposition Techniques and Future Prospects on Large-Area Fabrication». In: *Advanced Materials* 34.17 (2022), p. 2107888. DOI: 10.1002/adma.202107888 (cit. alle pp. 7, 8, 53).
- [19] Xueqing Xu, Qingcui Wan, Chunyan Luan, Fengjiao Mei, Qian Zhao, Ping An, Zhurong Liang, Gang Xu e Juan Antonio Zapien. «Fabrication of CuInS₂-Sensitized Solar Cells via an Improved SILAR Process and Its Interface Electron Recombination». In: *ACS Applied Materials & Interfaces* 5.21 (2013), pp. 11389–11395. DOI: 10.1021/am402502a (cit. a p. 8).
- [20] Evonik Industries AG. *Titanium Dioxide as Photocatalyst*. Technical Information 1243. Evonik Operations GmbH. Essen, Germany, 2024. URL: https://products.evonik.com/assets/48/71/TI_1243_Titanium_Dioxide_as_Photocatalyst_EN_EN_244871.pdf (visitato il 04/03/2026) (cit. a p. 9).
- [21] Evonik Industries AG. *AEROXIDE TiO₂ P 25 – Scheda tecnica prodotto*. https://products.evonik.com/assets/or/1d/AEROXIDE_TiO2_P_25_TDS_IT_IT_TDS_PV_52043891_it_IT_WORLD.pdf. Consultato il 20 dicembre 2025. 2025 (cit. a p. 10).
- [22] Dorian A. H. Hanaor e Charles C. Sorrell. «Review of the anatase to rutile phase transformation». In: *Journal of Materials Science* 46.4 (2010), pp. 855–874. DOI: 10.1007/s10853-010-5113-0 (cit. alle pp. 11–13, 44).
- [23] Jiamin Feng, Jianjun Han e Xiujuan Zhao. «Synthesis of CuInS₂ quantum dots on TiO₂ porous films by solvothermal method». In: *Progress in Organic Coatings* 64 (2009), pp. 268–273 (cit. a p. 13).
- [24] Ashmalina Rahman, James Robert Jennings e Mohammad Mansoob Khan. «CuInS₂ and CuInS₂-based nanostructures as photocatalysts». In: *Materials Science in Semiconductor Processing* 169 (2024), p. 107930. DOI: 10.1016/j.mssp.2023.107930 (cit. a p. 14).
- [25] Rajat Chaudhary, Paride Fabbri, Enrico Leoni, Francesca Mazzanti, Raziye Akbari e Carlo Antonini. «Additive manufacturing by digital light processing: a review». In: *Progress in Additive Manufacturing* 8.2 (2023), pp. 331–351. DOI: 10.1007/s40964-022-00336-0. URL: <https://doi.org/10.1007/s40964-022-00336-0> (cit. alle pp. 15–17).
- [26] Christina Schmidleithner e Deepak M. Kalaskar. «Stereolithography». In: *3D Printing*. IntechOpen, 2018. DOI: 10.5772/intechopen.78147. URL: <https://doi.org/10.5772/intechopen.78147> (cit. alle pp. 15, 52).
- [27] Jia Min Lee, Swee Leong Sing, Miaomiao Zhou e Wai Yee Yeong. «3D bioprinting processes: A perspective on classification and terminology». In: *International Journal of Bioprinting* 4.2 (2018), pp. 1–5. DOI: 10.18063/IJB.v4i2.151. URL: <https://doi.org/10.18063/IJB.v4i2.151> (cit. a p. 17).

-
- [28] Andryj M. Borys. «An Illustrated Guide to Schlenk Line Techniques». In: *Organometallics* 42.3 (2023), pp. 182–196. DOI: 10.1021/acs.organomet.2c00535 (cit. alle pp. 18, 19).
- [29] He Li, Hamada Elsayed e Paolo Colombo. «Effect of particle size distribution and printing parameters on alumina ceramics prepared by Additive Manufacturing». In: *Ceramics International* 50 (2024), pp. 6340–6348. DOI: 10.1016/j.ceramint.2023.11.365 (cit. a p. 20).
- [30] Jongman Lee, Jang-Hoon Ha, Hong Joo Lee, In-Hyuck Song e Syed Zaigham Abbas Bukhari. «Development of TiO₂ ultrafiltration membranes using nanoparticle slurry-based dip coating». In: *Journal of the European Ceramic Society* 45 (2025), p. 117523 (cit. a p. 26).
- [31] Jin Guo, Yong Zeng, Peiran Li e Jimin Chen. «Fine lattice structural titanium dioxide ceramic produced by DLP 3D printing». In: *Ceramics International* 45.17 (2019), pp. 22201–22207. DOI: 10.1016/j.ceramint.2019.07.246 (cit. alle pp. 40, 52).
- [32] Fengyu Shen, Wenxiu Que, Yulong Liao e Xingtian Yin. «Photocatalytic Activity of TiO₂ Nanoparticles Sensitized by CuInS₂ Quantum Dots». In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 50.15 (2011), pp. 9105–9111. DOI: 10.1021/ie200503h (cit. alle pp. 41, 52).
- [33] Jiangtao Zheng, Hang Zhang e Xiang Li. «Effect of ternary particles size distribution on rheology of slurry and microstructure of DLP printed ZTA ceramic». In: *Materials Chemistry and Physics* 269 (2021), p. 124656. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2021.124656 (cit. a p. 51).