

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE PINTURAS SELECTIVAS DE Co_3O_4 PARA SUPERFICIES SELECTIVAS EN COLECTORES SOLARES DE BAJA TEMPERATURA

M.C. Gardey Merino¹, R. Belda¹, G.E. Lascalea² y P. Vázquez³.

⁽¹⁾CLIOPE, Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Mendoza (Argentina)

⁽²⁾LISAMEN, CCT - CONICET Mendoza, Mendoza (Argentina)

⁽³⁾CINDECA, CCT - CONICET La Plata, Universidad de La Plata (Argentina)

Tel.0261-5243000 – Fax. 0261 524 45 31 e-mail: mcgardey@frm.utn.edu.ar

RESUMEN: Para aumentar el rendimiento energético de los calefones solares se recubre su colector con superficies selectivas siendo las pinturas selectivas una alternativa económica, empleándose como pigmento para fabricarlas Co_3O_4 obtenido por diferentes métodos. Como se encuentran pocas referencias sobre su síntesis por combustión, se han obtenido para este trabajo micropartículas de Co_3O_4 empleando una ruta de combustión. Luego, por Difracción de Rayos X se constató la estructura cúbica del Co_3O_4 obtenido. Además, por Microscopía Electrónica de Barrido, se observó una morfología compacta y aglomeración de las micropartículas y mediante Microscopía Electrónica de Transmisión se apreciaron tamaños de partícula de 1 μm aprox. La absorbancia espectral en un rango de 500 a 1100 nm de longitud de onda de las películas formadas a partir de este pigmento sobre vidrio y aluminio resultó entre 0.92 y 0.96, valor menor al obtenido para una pintura comercial que resultó entre 0.95 y 0.97.

Palabras clave: óxido de cobalto, síntesis gelificación-combustión, lisina, colectores solares, superficies selectivas, pinturas selectivas.

1- INTRODUCCIÓN

Desde el punto de vista ambiental en la provincia de Mendoza se puede trabajar en la promoción de nuevas tecnologías, especialmente en aquellas que utilizan energía solar. Antes de la toma de conciencia en el uso de energías alternativas la región rural usaba leña produciendo como consecuencia efectos irreversibles sobre la biodiversidad local. En el uso de energía solar, también hay beneficios desde lo económico, ya que para los pobladores se hace muy costosa la compra de garrafas ya que al precio del producto hay que agregarle el costo de transporte, más el valor de reventa. Esto se debe a que hay muchas zonas, y no solo mendocinas, donde el gas natural no llega.

En los últimos años, el aumento del precio tanto del gas natural como del envasado, no ha sido impedimento para continuar con su uso, el que se traduce en un incremento de la emisión de gases de efecto invernadero hacia el medio ambiente. El empleo de energía solar para el calentamiento de agua disminuye el uso del gas natural de los calefones convencionales para el mismo fin, y este ahorro puede llegar a ser de un 80%.

En este trabajo, en particular, se busca aumentar el rendimiento energético del colector solar, componente del calefón solar que recibe la radiación y la transmite al fluido, usando pinturas selectivas con alta selectividad óptica, es decir, una alta absorbancia en el espectro solar para $\lambda < 3\mu\text{m}$ y una baja reflectancia para $\lambda > 3\mu\text{m}$ (Duffie y Beckman, 1991).

Estas pinturas, también llamadas superficies selectivas, pueden obtenerse de diferentes formas: mediante síntesis electroquímica se obtienen películas negras delgadas sobre aluminio (Anicai et al., 2008) a través de síntesis sol-gel se han sintetizado películas de óxidos mixtos de Co-Si (Barrera et al., 2003), de CoCuMnOx (Vince et al., 2003) y a base de titanio (Japelj et al., 2008). También se han usado métodos de sputtering (proceso básicamente de ataque de una superficie) obteniéndose superficies de $\text{TiAlN/TiAlON/Si}_3\text{N}_4$ (Barshilia et al., 2008) y a partir de pigmentos de FeCuMnOx (Orel y Klanjšek, 2001) y Co_3O_4 (Buskirk, 1982) se han obtenido pinturas selectivas.

Las pinturas selectivas representan la alternativa más económica y están compuestas por partículas, uniformemente distribuidas en una matriz, que es depositada sobre un sustrato metálico, a este sistema se lo denomina *tándem reflector-absorbedor* (Teschfamicheal, 2000). Se suele utilizar aluminio como sustrato porque presenta una alta conductividad térmica y una alta resistencia a la corrosión (Vince et al., 2003). El tamaño promedio de las partículas va a influir en las propiedades ópticas finales de las pinturas selectivas donde es conveniente que sea menor a la longitud de onda incidente, que en este caso se encuentra en un rango de 0.25 a $3\mu\text{m}$. Además, otro factor importante, es la relación porcentual existente entre los constituyentes de las pinturas como los pigmentos, resinas y aditivos (Orel y Klanjšek, 2001). El Co_3O_4 utilizado como pigmento en pinturas selectivas se ha obtenido por diferentes métodos, pero mediante síntesis por combustión (SCs) se han encontrado pocas referencias bibliográficas.

1) Becario-UTN

2) Profesional Apoyo CONICET

3) Investigador CONICET

Se han preparado micropartículas de Co_3O_4 mediante una síntesis por gelificación-combustión, en particular a partir de nitratos y lisina como combustible, estas partículas se caracterizaron por diferentes técnicas como Difracción de Rayos X (DRX) para conocer su estructura cristalina, Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) para observar su morfología superficial, Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) con el fin de determinar el tamaño de las partículas y morfologías de las mismas y; mediante isotermas BET, se evaluaron sus propiedades texturales. Luego se elaboraron pinturas utilizando las micropartículas de Co_3O_4 como pigmentos, para determinar la absorbancia en el rango del espectro solar de mayor temperatura, entre 500 y 1100 nm de longitud de onda. Estas medidas se compararon con la absorbancia de un sistema compuesto por aluminio pintado con pintura negra comercial, resistente a altas temperaturas.

2- PARTE EXPERIMENTAL

2-1 Síntesis de los pigmentos de Co_3O_4

En un vaso de precipitado de 1L de capacidad se disolvió 5g de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich) en 10ml de ácido nítrico (c), luego se llevó a un volumen de 200ml con H_2O (dest.). En otro vaso de precipitado se disolvieron 14.51g de lisina en 10ml de ácido nítrico, se llevó a un volumen de 125ml y se colocó a concentrar sobre una platina calefactora (HP), con el fin de acotar el contenido de nitratos, hasta un volumen de 10 ml luego se llevó a un volumen de 100ml con H_2O . Ambas soluciones se mezclaron obteniéndose otra cuyo pH=1, a continuación se neutralizó hasta pH=7 agregando NH_4OH diluido (1+1) sin presencia de precipitados, obteniéndose la solución precursora.

La solución precursora se concentró evaporando sobre HP a 250 °C. En las etapas finales la solución tomó un color azul como una tinta para luego formarse una espuma de color azul. La combustión fue con llama, muy enérgica, carbonosa. El aspecto de las cenizas fue filamentosas y crecieron de abajo hacia arriba, el proceso combustingo fue autosostenido. Las cenizas filamentosas y de un color gris oscuro resultantes se calcinaron durante 2 h a 500 °C.

La proporción molar empleada, expresada como moles de lisina/mol de Co fue de 1.3. Se eligió esta relación empleando el criterio del balance de la valencia oxidativa (Jain et al., 1981; Juárez et al., 2000).

2-2 Síntesis de las películas

Como referencia se preparó una superficie selectiva cubriendo un sustrato de aluminio con una pintura en aerosol negra (comercial) resistente a altas temperaturas, marca comercial Special purpose Krylon, High Heat & Radiator. El sustrato fue lavado con agua y detergente y enjuagado con agua destilada. A partir de ahora denominada **Superficie 1**.

Por otro lado, se preparó una solución con 3.2g de agua alcohol polivinílico y 50 ml de H_2O (dest.), luego, en una caja de Petri, se mezclaron: 0.5g de pigmento sintetizado de Co_3O_4 , unos pocos ml de aguarrás y la solución polivinílica preparada, obteniéndose la pintura selectiva. Con un pincel muy fino se pintaron dos sustratos:

- a) uno consistía en aluminio comercial y
- b) el otro en un porta-objetos de vidrio liso

Ambas muestras se colocaron durante 12 h, en una estufa a 150 °C. Para conocer la adherencia a la superficie se realizó la prueba del scotch y en ambos casos se desprendieron parte de los pigmentos. Luego se dio una segunda mano de pintura a los dos sustratos y se los colocó en estufa a 65 °C. Finalmente, se dio una tercera mano de pintura y se dejaron secar en la estufa a la misma temperatura. A las superficies selectivas elaboradas a partir de la pintura selectiva en base al pigmento de Co_3O_4 sobre el sustrato de aluminio comercial se la denominará **Superficie 2** y sobre vidrio **Superficie 3**.

2-3 Caracterización de las partículas y películas

Los pigmentos obtenidos fueron estudiados mediante:

- Difracción de Rayos X (DRX) utilizándose un equipo Philips modelo PW-1714 con registrador gráfico de barrido incorporado, radiación $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda=1.5417 \text{ \AA}$), filtro de níquel, 30 mA y 40 kV en la fuente de alta tensión, con un paso de 0.02° , comprendido entre 10° y 70° .
- Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) con un Microscopio Philips 505 y mediante Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) con un Microscopio Electrónico JEOL, modelo JEM-2010, sobre el porta muestra de rejilla se colocó una película de acetato/butirato de celulosa disuelto en acetato de etilo, y para formar agujeros se colocaron gotas de glicerina. Finalmente se colocó una película de carbón para aumentar la resistencia.
- Las propiedades texturales se determinaron usando un equipo Micromeritics Accusorb 2100, mediante la técnica BET.
- La absorbancia espectral de las superficies obtenidas fue determinada mediante un Espectroradiómetro Li-Cor 1800 con rango de medida entre 500 a 1100 nm, con una resolución de 2nm que cuenta con una esfera integradora. Se midió primero la reflectancia espectral respecto de una superficie de sulfato de bario (cuyo valor de reflectancia se toma igual a 1) y luego por diferencia a uno se determinó la absorbancia espectral.

3- RESULTADOS

3-1 Caracterización de las partículas de Co_3O_4

De acuerdo con los resultados obtenidos por DRX, se observó que las partículas sintetizadas presentan los picos pertenecientes a la fase cúbica centrada en las caras (grupo de simetría $Fd\bar{3}m$), correspondiente al compuesto Co_3O_4 . El difractograma de rayos X de este pigmento puede observarse en la figura 1.

En la figura 2 se muestra la imagen obtenida mediante SEM (línea de escala = $10\mu\text{m}$), allí se observa una aglomeración de partículas de forma poliédrica, esto es confirmado en la figura 3, que corresponde a la imagen del pigmento obtenida mediante TEM (línea de escala = 200nm). Aquí cada partícula forma un poliedro de cuatro lados y su tamaño es aprox. de $1\mu\text{m}$.

En la figura 4 se muestra la isoterma de adsorción del pigmento sintetizado cuyos brazos de adsorción-desorción son disímiles pudiendo adjudicarse este comportamiento a la baja área específica obtenida (S_{BET} : $7.96\text{ m}^2/\text{g}$). Cabe destacar que el diámetro de poro promedio fue de 78.99 \AA , presentando un volumen de micro-poro negativo ($-0.000578\text{ cm}^3/\text{g}$) lo que indica que los valores para esta determinación están sujetos a errores experimentales de la técnica utilizada.

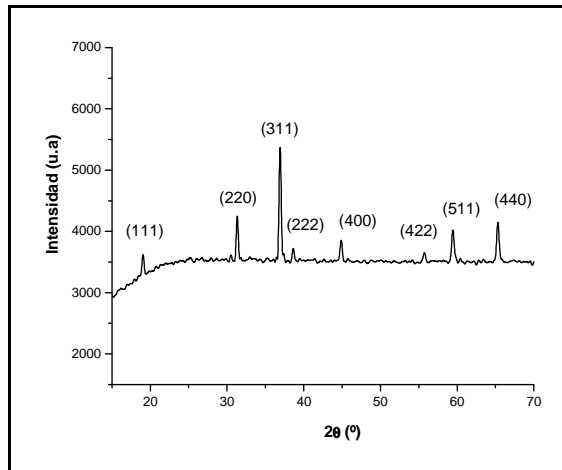


Figura 1. DRX del pigmento de Co_3O_4 sintetizado.

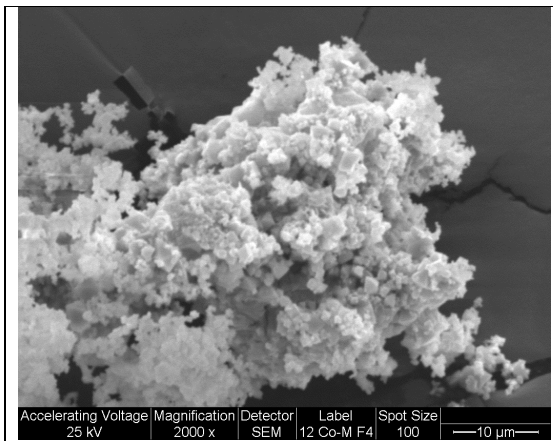


Figura 2. SEM del pigmento de Co_3O_4 sintetizado usado en la película.

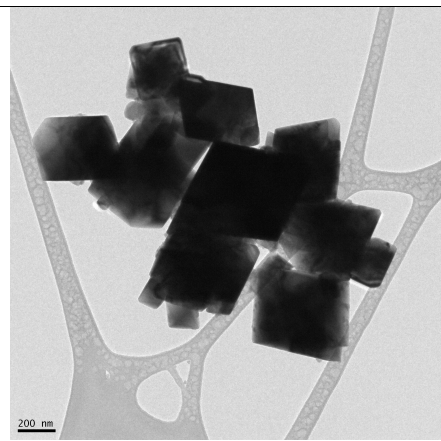


Figura 3. TEM del pigmento de Co_3O_4 sintetizado usado en la película.

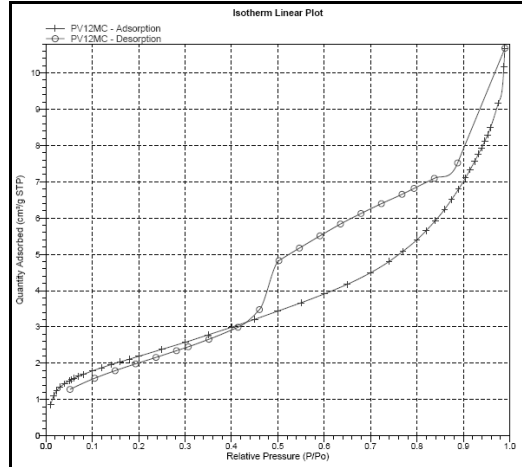


Figura 4. Isotherma de adsorción BET del pigmento Co_3O_4

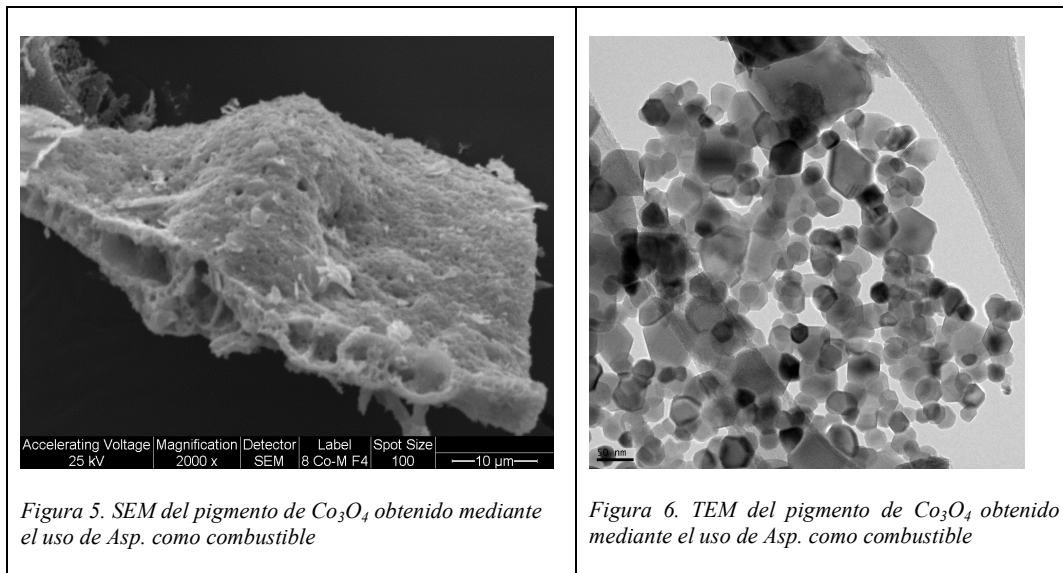


Figura 5. SEM del pigmento de Co_3O_4 obtenido mediante el uso de Asp. como combustible

Figura 6. TEM del pigmento de Co_3O_4 obtenido mediante el uso de Asp. como combustible

Cabe mencionar que aparte de la síntesis descrita en este trabajo, se han llevado a cabo diversas síntesis de combustión para obtener Co_3O_4 utilizando otros combustibles como, el Ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) y el ácido aspártico (Asp). Por ejemplo, mediante una síntesis por combustión, por una ruta nitratos-Asp, relación molar $n(\text{Asp})/n(\text{Co})= 2.5$, se obtuvieron nanopartículas de Co_3O_4 con un tamaño de cristallita igual a 66 nm cuyas imágenes obtenidas mediante SEM (línea de escala = $10\mu\text{m}$) y TEM (línea de escala = 50nm) se muestran en la figura 5 y 6 respectivamente. La morfología superficial de los polvos que fueron utilizados para sintetizar las películas (figura 2), presenta aglomeración entre las partículas, es más compacta y se observan partículas más grandes en comparación con la morfología de los polvos obtenidos mediante el uso de Asp. mostrada en la figura 5. Pero si se comparan las imágenes de TEM, se observa en la figura 3 que las partículas de los polvos son más grandes (de $1\mu\text{m}$) y con forma poliédrica de cuatro lados a diferencia de los polvos obtenidos con Asp. donde el tamaño de partícula es de 50nm aprox. y su forma es redondeada.

Esto nos demuestra que podemos obtener, mediante síntesis por combustión, polvos de Co_3O_4 con diferentes morfologías y tamaños de partícula al utilizar diferentes combustibles y, en consecuencia, van a presentar diferentes propiedades ópticas al formar la película. La selección de los polvos para la adición en estas películas se realizó en función del tamaño, se comenzó con aquellas que presentaron un tamaño mayor a $0.25\mu\text{m}$. En el futuro se realizarán mediciones en otras películas a las cuales se les hayan agregado partículas de diferentes tamaños para corroborar que este tiene influencia en las propiedades finales de la película. Asimismo, se podrán establecer otras relaciones como cantidad de partícula respecto al solvente usado, entre otros. Se ha observado en otros trabajos que se utilizan desaglomerantes como sílice esfumada para la fabricación de pinturas selectivas [7].

3-2 Caracterización de las películas

La **Superficie 1**, sintetizada a partir del aerosol sobre aluminio (ambos comerciales) presentó una terminación uniforme mientras que las preparadas a partir de los pigmentos presentaban cierta rugosidad y baja adherencia, las que no superaron la prueba del scotch, ambas propiedades se evidenciaron por simple observación.

En la figura 7 se muestra un gráfico con los valores de la absorbancia en función de la longitud de onda. En la **Superficie 1** se observa que la curva de absorbancia se encuentra sobre las otras dos curvas obtenidas (**Superficies 1 y 2**, respectivamente). Los valores de absorbancia de la **Superficie 1** se encuentran en un rango de 0,95 a 0,97, mientras que los correspondientes a las otras dos superficies (**2 y 3**) son similares y se encuentran en un rango de 0,92 a 0,96. En las **Superficies 2 y 3** se observa que la absorbancia presenta valores máximos entre 500 y 900 nm y después cae. Esta caída podría estar relacionada al rango de absorción del Co_3O_4 , que también es observada en partículas de Co_3O_4 obtenidas mediante vías térmicas (Wang et al., 2004).

De aquí se deduce que es conveniente trabajar con un conjunto de óxidos que den como resultado una alta absorción en el espectro solar, como se observa en el caso de los pigmentos utilizados para la preparación de pinturas selectivas (Orel y Klanjšek, 2001; Vince et al., 2003). Los valores de absorción de las **Superficies 1 y 2** obtenidas a partir de los pigmentos de Co_3O_4 están muy cercanos a los valores de la pintura comercial. Entonces partiendo de pigmentos compuestos por óxidos mixtos y una técnica más específica para la preparación de las pinturas podrían alcanzarse valores similares a los de la pintura comercial. Pero no se debe dejar de lado la necesidad de medir la emitancia en el rango de 2 a $20\mu\text{m}$ que, en conjunto con la absorbancia, determinan la selectividad de la superficie selectiva.

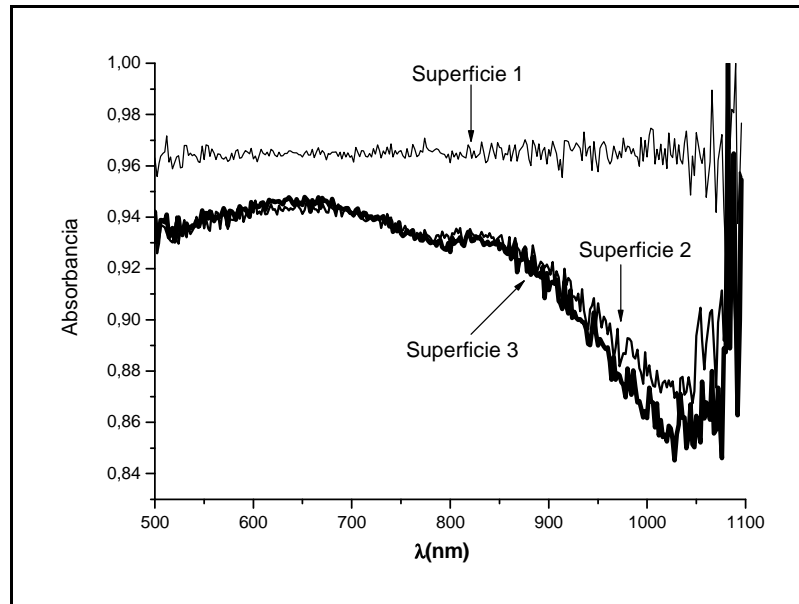


Figura 7. Absorbancia espectral de las películas obtenidas.

4- CONCLUSIONES

Se han preparado micropartículas de Co_3O_4 mediante una síntesis por gelificación-combustión, en particular a partir de nitratos y lisina como combustible. Estas partículas se caracterizaron por diferentes técnicas DRX, SEM, TEM y BET. La morfología superficial de las micropartículas obtenidas resultó ser compacta y con aglomeración entre las partículas con forma poliédrica de cuatro lados, un tamaño de $1\mu\text{m}$, que se encuentra en el rango de absorción entre 0,25 y $3\mu\text{m}$. Se utilizaron partículas relativamente grandes, mayores a $0,25\mu\text{m}$ para la elaboración de las películas.

Las películas obtenidas a partir de los pigmentos sintetizados de Co_3O_4 aplicados tanto sobre vidrio como aluminio resultaron tener poca adherencia y una rugosidad observada a simple vista. Las medidas de absorbancia espectral en un rango de 500 a 1100nm de longitud de onda muestran que la absorbancia de las superficies preparadas a partir de los pigmentos sintetizados **Superficie 2 y 3** para el aluminio y vidrio respectivamente, resultaron con valores muy similares de absorbancia de 0,92 a 0,96 y son menores a los obtenidos para la pintura comercial donde la absorbancia espectral se encontró entre 0,95 y 0,97. En las **Superficies 2 y 3** se observa que la absorbancia presenta valores máximos entre 500 y 900nm y después cae, al parecer esta caída está relacionada al rango de absorción del Co_3O_4 . Los valores de absorción de las **Superficies 1 y 2** obtenidas a partir de los pigmentos de Co_3O_4 están muy cercanos a los valores de la pintura comercial. Entonces, partiendo de pigmentos compuestos por óxidos mixtos y una técnica más específica para la preparación de las pinturas podrían alcanzarse valores similares a los de la pintura comercial.

5- AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Ing. Edgardo Soto por la obtención de las propiedades texturales mediante la técnica BET y a la Lic. María Elena Canafoglia por su colaboración para nuestros estudios por SEM, ambos de CINDECA-CONICET CCT La Plata. Se agradece, asimismo, al Dr. J. M. Martín Martínez del Laboratorio de Adhesiones y Adhesivos de la Universidad de Alicante, España, por las excelentes micrografías TEM. Y, por último, se agradece a Ricardo Echazú del Instituto de Investigación de Energía No Convencionales (INENCO), por su paciencia y tiempo para guiar y enseñar a operar del espectrofotómetro con el objetivo de tomar las medidas de absorbancia.

6- REFERENCIAS

- Duffie J.A. y Beckman W.A. (1991). *Solar Engineering of Thermal Processes*. 2ª edición, pp. 199-204. Wiley Interscience, New York.
- Anicai L., Pertachea A. y Visan T. (2008). Thin black layers on aluminum substrate – electrochemical synthesis and characterization. *Surf. Interface Anal.* 40, 818–821.
- Barrera E., Ávila A., Mena. J, Lara V.H., Ruiz M. y Méndez-Vivar J. (2003). Synthesis of cobalt–silicon oxide thin films. *Solar Energy Materials & Solar Cells* 76, 387–398.
- Vince J., Šurca Vuk A., Opara Krašovec U., Orel B., Köhl M. y Heck M. (2003). Solar absorber coatings based on CoCuMnOx spinels prepared via the sol–gel process: structural and optical properties. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 79, 313-330.
- Japelj B., ŠurcaVuk A., Orel B., Slemenik Perše L., Jerman I. y Kovač J. (2008). Preparation of a TiMEMO nanocomposite by the sol–gel method and its application in coloured thickness insensitive spectrally selective (TISS) coatings. *Solar Energy Materials & Solar Cells* 92, 1149– 1161.
- Barshilia H.C., Selvakumar N., Rajam K.S., Sridhara Rao D.V. y Muraleedharan K. (2008). Deposition and characterization of TiAlN/TiAlON/Si3N4 tandem absorbers prepared using reactive direct current magnetron sputtering. *Thin Solid Films* 516, 6071–6078.
- Orel Z.C. y Klanjšek Gunde M. (2001). Spectrally selective paint coatings: Preparation and characterization. *Solar Energy Materials & Solar Cells* 68, 337-353.
- Buskirk V. (1982). Solar selective surfaces. US 4310596, Jan 12.
- Tesfamichael T. (2000). *Characterization of Selective Solar Absorbers Experimental and Theoretical Modeling*. ISSN 1104-232X, ISBN 91-554-4772-4. Sweden by University Printers, Uppsala.
- Jain S.R, Adiga K.C. y Pai Verneker V. R.(1981). A new approach to thermochemical calculations of condensed fuel-oxidizer mixtures. *Combustion and flame* 40, 71-79.
- Juárez R.E., Lamas D.G., Lascalea G.E. y Walsøe de Reca N.E. (2000). Synthesis of nanocrystalline zirconia powders for TZP ceramics by a nitrate-citrate combustion route. *Journal of the European Ceramic Society*, 20, 133-138.
- Wang X., Chen X., Gao L., Zheng H., Zhang Z., y Qian Y. (2004). One-Dimensional Arrays of Co₃O₄ Nanoparticles: Synthesis, Characterization, and Optica and Electrochemical Properties. *J. Phys. Chem. B* 108, 16401-16404.

ABSTRACT

In order to improve the energetic efficiency of solar water heaters their collectors are covered with selective surfaces, where selective paint coatings are a cheaper alternative. Co₃O₄ powders used as pigment in selective paint coatings were obtained by different ways but for combustion-synthesis routes few references have been found. Co₃O₄ micro-particles by a gel-combustion-synthesis were obtained. By X-Ray Diffraction the cubic crystalline structure was verified. In addition by Scanning Transmission Microscopy, agglomeration of microparticles and a compact morphology were observed and by Transmission Electronic Microscopy particles with a mean size of 1 µm were observed too. The spectral absorptance in the 500 nm to 1100 nm wavelength range of films formed by Co₃O₄ pigments deposited on glass and aluminium were similar and their values are between 0.92 and 0.96, respectively. These are lower than the values obtained for a commercial black paint coating, which were between 0.95 and 0.97.

Keywords: cobalt oxide, gel-combustion synthesis, aspartic acid, lysine, solar collectors, selective surfaces, selective paintings.