

Propiedades ópticas de superficies selectivas de Co_3O_4 sobre sustratos de Cu y Al

Rodrigo Belda^a, Maximiliano Palermo^a, María Celeste Gardey Merino^a, Gustavo Lascalea^b y Patricia Vázquez^c

^a Grupo CLIOPE, Universidad Tecnológica Nacional - Facultad Regional Mendoza, Rodríguez 273, (M5502AJE) Ciudad de Mendoza, Argentina, rodriate10@hotmail.com
mcsi_pla@hotmail.com mgardey@frm.utn.edu.ar

^b Laboratorio de Investigaciones y Servicios Ambientales Mendoza (LISAMEN) - CCT - CONICET, Avda. Ruiz Leal s/n, Parque Gral. San Martín, (M5502IRA) Ciudad de Mendoza, Argentina, glascalea@lab.cricyt.edu.ar

^c Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas "Dr. Jorge J. Ronco" (CINDECA), CONICET, Universidad Nacional de La Plata, Calle 47 nro. 257, (B1900AJK) La Plata, Argentina, vazquez@quimica.unlp.edu.ar

Resumen. Se busca aumentar el rendimiento energético del colector solar, componente del calefón solar que recibe la radiación y la transmite al fluido, usando superficies selectivas con una alta absorbancia en el espectro solar para $\lambda < 3\mu\text{m}$ y una baja reflectancia para $\lambda > 3\mu\text{m}$. Éstas superficies están compuestas por partículas, uniformemente distribuidas en una matriz, que es depositada sobre un sustrato metálico, dónde la pintura presenta la alta absorbancia mientras que el sustrato sobre el cual se aplica una baja emitancia. Se utilizan sustratos de metálicos aluminio y cobre que poseen una baja emitancia térmica, alta conductividad térmica y resistencia a la corrosión. 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. En este trabajo se han preparado nanopartículas de Co_3O_4 mediante una síntesis por combustión estequiométrica a partir de nitratos y ácido aspártico como combustible, luego se caracterizaron por diferentes técnicas como Difracción de Rayos X (DRX) para conocer su estructura cristalina, Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) para determinar el tamaño de las partículas y su morfología. Luego se elaboraron pinturas de base alquídica utilizando partículas poliédricas de 50 nm de Co_3O_4 como pigmentos, ésta pintura se aplicó sobre sustratos de cobre y aluminio, obteniéndose superficies selectivas, dónde se midió el espesor de la pintura, la absorbancia solar y la emitancia en el infrarrojo. Se lograron espesores de la pintura entre 51 y 98 μm . Los valores de absorbancia solar y emitancia térmica fueron los mismos tanto en los sustratos de aluminio como el de cobre e iguales 92,7% y 90%, respectivamente. El valor de absorción solar se encuentra dentro de los valores de la bibliografía de superficies similares mientras que los valores de emitancia son relativamente altos, hecho que se asocia a los altos espesores obtenidos. Con espesores mucho menores podrían obtenerse valores de emitancia mucho más bajos.

Palabras Clave: superficies selectivas, pinturas selectivas, colectores solares, nanopartículas de Co_3O_4 .

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 han sido un 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 superficies 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 $\lambda > 3\mu\text{m}$ [1].

Las superficies selectivas, pueden obtenerse de diferentes formas: mediante síntesis electroquímica se obtienen películas negras delgadas sobre aluminio [2] a través de síntesis sol-gel se han sintetizado películas de óxidos mixtos de Co-Si [3], de CoCuMnOx [4] y a base de titanio [5]. También se han usado métodos de sputtering (proceso básicamente de ataque de una superficie) obteniéndose superficies de TiAlN/TiAlON/Si₃N₄ [6] y a partir de pigmentos de FeCuMnOx [7] y Co₃O₄ [8] 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 [9]. En este caso la pintura presenta una alta absorbancia en el espectro solar, mientras que el sustrato sobre el cual se aplica, una baja emitancia en el infrarrojo, o emitancia térmica.

El tipo de sustrato sobre el cual se depositan las pinturas selectivas son metales porque poseen los más bajos valores de emitancia térmica como por ejemplo Al y Cu que poseen una alta conductividad térmica y alta resistencia a la corrosión [4]. Para que la baja emitancia térmica del sustrato metálico sea vista a través del recubrimiento absorbedor, éste debe ser transparente a la radiación térmica. Esto es alcanzado por el ajuste del espesor del recubrimiento y/o eligiendo materiales que tengan la menor absorción posible en el rango del infrarrojo térmico, valores óptimos de absorción solar y baja emitancia térmica, se alcanzaron en recubrimientos con espesores entre 1 y 2 μm [4].

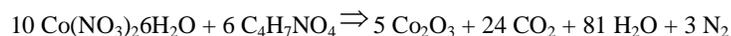
El Co₃O₄ utilizado como pigmento en pinturas selectivas se ha obtenido por diferentes métodos, pero mediante síntesis por combustión (SCs) se han encontrado pocas referencias bibliográficas. En este trabajo se han preparado nanopartículas de Co₃O₄ mediante una síntesis por combustión estequiométrica, en particular a partir de nitratos y ácido aspártico como combustible, estas partículas se caracterizaron por diferentes técnicas como Difracción de Rayos X (DRX) para conocer su estructura

cristalina, Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) con el fin de determinar el tamaño de las partículas y morfologías. Luego se elaboraron pinturas utilizando las micropartículas de Co_3O_4 como pigmentos y se aplicaron sobre sustratos de Cobre (Cu) y Aluminio (Al), obteniéndose superficies selectivas, dónde se midió el espesor de la pintura, la absorbancia solar y la emitancia en el infrarrojo.

2 Parte Experimental

2.1 Síntesis de los pigmentos de Co_3O_4

Se colocó en un vaso de precipitados de 1L de capacidad, 5g de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich) y 1,37g de Asp ($\text{C}_4\text{H}_7\text{NO}_4$, Aldrich), se agregó H_2O (dest.) hasta completar un volumen de 200mL, obteniéndose una solución con un valor de pH=3 donde todos los reactivos resultaron disueltos. Se colocó a concentrar sobre una placa calefactora (HP) a una temperatura de 250°C aprox. Cuando quedaba poco líquido se formó una masa espumosa y voluminosa, luego se produjo una combustión con chispas, pero sin llama. Las cenizas negras obtenidas se calcinaron durante 2 h a 500°C, en un horno al aire, obteniéndose el óxido denotado como Co_3O_4 . Las cantidades de los reactivos fueron calculadas a partir de la siguiente reacción química:



2.2 Caracterización de los pigmentos

Difracción de Rayos X. Los polvos obtenidos fueron estudiados mediante DRX. Para ello se utilizó un equipo Philips modelo PW-1714 con registrador gráfico de barrido incorporado, radiación Cu $K\alpha$ ($\lambda=1,5417\text{\AA}$), filtro de níquel, 30 mA y 40kV en la fuente de alta tensión, con un paso de 0.02°. Se registró estos espectros barriendo entre 30° y 70°.

Microscopía Electrónica de Transmisión. Los polvos fueron caracterizados, mediante TEM con un Microscopio Electrónico JEOL, modelo JEM-2010. Sobre el portamuestra 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.

2.3 Preparación de las pinturas y superficies selectivas

La pintura se fabricó a partir de la formulación de un recubrimiento a base de resina alquídica a la cual se agregaron los pigmentos de Co_3O_4 obtenidos. Se aplicó sobre el

sustrato metálico con un pincel y se dejó curar en ambiente de laboratorio (25 °C y 60 % de humedad relativa). Los sustratos metálicos se limpiaron y se desengrasaron con acetona y luego con alcohol previo al pintado. Se pintaron dos sustratos de aluminio y uno de cobre. Así se obtuvieron entonces tres probetas de superficies selectivas. Una vez curadas las pinturas se midieron los espesores, cuyos datos se encuentran en la tabla 1.

2.4 Medición de las propiedades ópticas de las superficies selectivas

Absorción solar. Las mediciones de las características ópticas de transmisión y reflexión de las superficies selectivas obtenidas en el rango espectral de la radiación solar ($0,3\mu\text{m} < \lambda < 3\mu\text{m}$), se realizaron con un espectrofotómetro de doble haz marca SHIMADZU modelo UV-3101PC con esfera integradora modelo ISR 3100, utilizando geometría normal/hemisférica con componente especular incluida. A partir de los valores de las características espectrales, se calcularon las siguientes características integrales:

Transmitancia solar (τ_s)

$$\tau_s = \frac{\sum_{\lambda=300nm}^{2500nm} \tau_{\lambda} \cdot S_{\lambda} \cdot \Delta\lambda}{\sum_{\lambda=300nm}^{2500nm} S_{\lambda} \cdot \Delta\lambda} \quad (1)$$

Donde: τ_{λ} es la transmitancia espectral de la superficie entre 300 nm y 2500 nm, S_{λ} es la distribución espectral relativa normalizada de la radiación solar global para masa de aire = 1,5 (estos valores están especificados en la Tabla 1, columna 5, de la norma ISO 9845-1:1992) y $\Delta\lambda$: es el intervalo entre longitudes de onda consecutivas. En este caso, $\Delta\lambda$ es igual a 5 nm entre 300 nm y 400 nm, 10 nm entre 400 nm y 800 nm, y 50 nm entre 800 nm y 2500 nm.

Reflectancia solar (ρ_s):

$$\rho_s = \frac{\sum_{\lambda=300nm}^{2500nm} \rho_{\lambda} \cdot S_{\lambda} \cdot \Delta\lambda}{\sum_{\lambda=300nm}^{2500nm} S_{\lambda} \cdot \Delta\lambda} \quad (2)$$

Dónde ρ_{λ} es la reflectancia espectral de la probeta entre 300 nm y 2500 nm. La absorbancia solar (α_s) resulta de la siguiente fórmula:

$$\alpha_s = 1 - \rho_s - \tau_s \quad (3)$$

Así se determinaron los valores de las absorbancias solares de las tres superficies selectivas obtenidas que se encuentran en la tabla 1.

Emitancia térmica. Las mediciones de emitancia se realizaron a temperatura ambiente, con un emisómetro portátil marca Devices and Services modelo AE. Los valores de emitancia para cada muestra se encuentran en la tabla 1

3 Resultados y Discusión

En la figura 1, se observan los patrones de difracción correspondientes a los pigmentos de Co_3O_4 obtenidos después de la calcinación de las cenizas. Se observa la fase del Co_3O_4 correspondiente al JCPDS N° 421467.

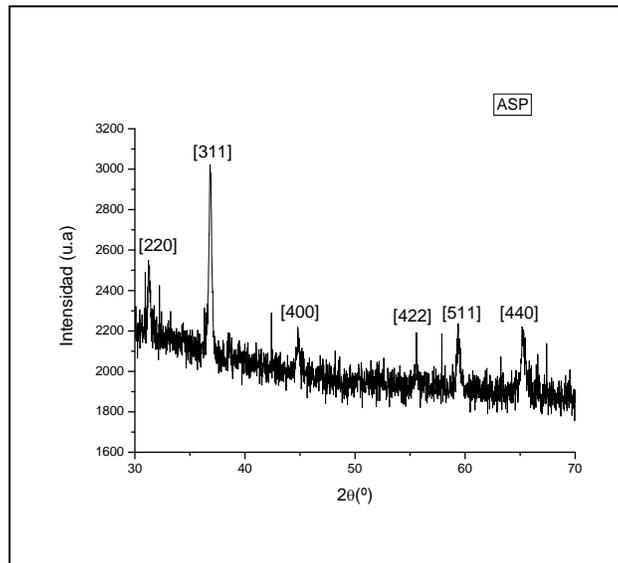


Fig. 1. Patrón de difracción de los polvos obtenidos, se observó la fase del Co_3O_4 .

En la figura 2 se presenta las micrografías TEM de la muestra de Co_3O_4 obtenida, donde se observa un tamaño de partícula promedio igual a 50nm cuya forma es poliédrica.

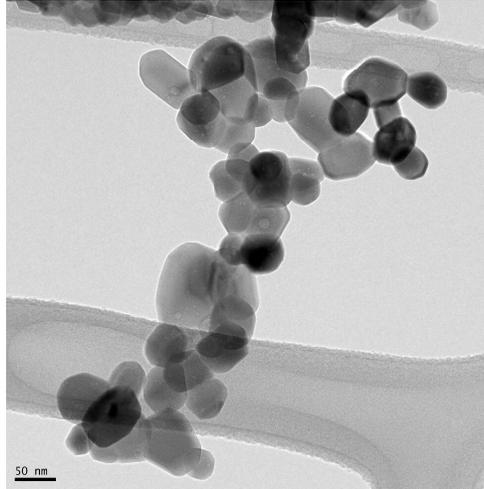


Fig. 2. Imagen TEM de los polvos obtenidos.

Las superficies selectivas obtenidas a partir de la aplicación de las pinturas cuyos pigmentos son los nano-polvos de Co_3O_4 obtenidos a partir de las síntesis por combustión, sobre los sustratos de cobre y aluminio, resultaron presentar grumos y un acabado poco uniforme. Los valores medidos de espesor, absorbancia solar y emitancia térmica, de las tres superficies selectivas obtenidas, se encuentran en la tabla 1.

Los valores de absorbancia solar son altos y se encuentran dentro de los valores obtenidos en superficies selectivas similares [8], pero los valores de emitancia térmica son muy altos. El espesor del recubrimiento influye en el valor de la emitancia de la superficie selectiva, hecho que se ha evidenciado en la bibliografía [4]. Los valores de absorbancia solar y emitancia térmica medidos presentaron los mismos valores para las tres probetas. Se intuye que en estas medidas la baja emitancia característica de los sustratos metálicos no influye, entonces a un espesor de la pintura más bajo quizás la emitancia disminuya.

Tabla 1. Propiedades medidas de las superficies selectivas: espesor, absorbanza solar y emitancia térmica.

Características de la superficies	Espeor de la pintura y error	Absorbancia solar	Emitancia a Temp. Ambiente
	[μm]	[%]	[%]
Pintura sobre superficie de aluminio.	51.09 ± 9.11	92,70	90
Pintura sobre superficie de aluminio.	68.16 ± 8.40		
Pintura sobre superficie de cobre.	98.30 ± 6.50		

4 Conclusiones

Con nanopartículas de Co_3O_4 de forma poliédrica y un tamaño promedio aproximado de 50nm obtenidas a partir de una síntesis por combustión de tipo estequiométrica se fabricaron pinturas de base alquídica. Ésta pintura fue aplicada sobre sustratos de cobre y aluminio logrando espesores entre 51 y 98 μm . Los valores de absorbanza solar y emitancia térmica fueron en sustratos de aluminio como de cobre iguales y con valores de 92,7% y 90%, respectivamente. El valor de absorción solar se encuentra dentro de los valores de la bibliografía de superficies selectivas similares mientras que los valores de emitancia son relativamente muy altos hecho que se asocia a los altos espesores obtenidos. Con espesores mucho menores podrían obtenerse valores de emitancia mucho más bajos.

Agradecimientos

La obtención de las pinturas y las mediciones estuvieron a cargo del personal INTI de Bs As. Entonces, en particular se agradece a Alejandra Vorobey y a la Lic. Mónica Pinto en la preparación de las pinturas del grupo de Procesos Superficiales y las mediciones a la Lic. Elisa Etchechoury del Laboratorio de Espectrofotometría de INTI-Construcciones.

Referencias

1. Duffie JA y Beckman WA. Solar Engineering of Thermal Processes. 2ª edición, pp. 199 a 204. Wiley Interscience, New York (1991)
2. Anicai L, Pertachea A y Visan T: Thin black layers on aluminum substrate – electrochemical synthesis and characterization. Surf. Interface Anal. 40, 818 a 821 (2008)
3. Barrera E, Ávila A, Mena J, Lara VH, Ruiz M y Méndez-Vivar J: Synthesis of cobalt–silicon oxide thin films. Solar Energy Materials & Solar Cells. 76, 387 a 398 (2003)
4. Vince J, Šurca Vuk A, Opara Krašovec U, Orel B, Köhl M y Heck M: Solar absorber coatings based on CoCuMnOx spinels prepared via the sol–gel process: structural and optical properties. Solar Energy Materials & Solar Cells, 79, 313 a 330 (2003)
5. Japelj B, ŠurcaVuk A, Orel B, Slemenik Perše L, Jerman I y Kovač J: 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 a 1161 (2008).
6. Barshilia HC, Selvakumar N, Rajam KS, Sridhara Rao DV y Muraleedharan K: Deposition and characterization of TiAlN/TiAlON/Si3N4 tandem absorbers prepared using reactive direct current magnetron sputtering. Thin Solid Films 516, 6071 a 6078 (2008)
7. Orel ZC y Klanjšek Gunde M: Spectrally selective paint coatings: Preparation and characterization. Solar Energy Materials & Solar Cells 68, 337 a 353 (2001)
8. Buskirk V: Solar selective surfaces. US 4310596, Jan 12 (1982)
9. Tesfamichael T: Characterization of Selective Solar Absorbers Experimental and Theoretical Modeling. ISSN 1104-232X, ISBN 91-554-4772-4. Sweden by University Printers, Uppsala (2000).