

UNIVERSIDAD NACIONAL DE GENERAL SAN MARTÍN
COMISIÓN NACIONAL DE ENERGÍA ATÓMICA
INSTITUTO DE TECNOLOGÍA
“Prof. Jorge A. Sabato”

**Síntesis de óxidos nanoestructurados basados en
aluminio, silicio y cobalto, para su empleo en
superficies selectivas de colectores solares ^(*)**

por Ing. María Celeste Gardey Merino

Directores

**Dra. Patricia G. Vázquez
Dr. Gustavo E. Lascalea**

(*) Tesis para optar por el título *Doctor en Ciencia y Tecnología Mención Materiales*

República Argentina

2013

**Síntesis de óxidos nanoestructurados basados en
aluminio, silicio y cobalto, para su empleo en
superficies selectivas de colectores solares ^(*)**

por Ing. María Celeste Gardey Merino

Directores

**Dra. Patricia G. Vázquez
Dr. Gustavo E. Lascalea**

Lugares de Trabajo:

***Grupo CLIOPE, Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional
Mendoza***

***Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas "Dr. Jorge J.
Ronco" (CINDECA) CCT CONICET – Universidad Nacional de La
Plata***

***Laboratorio de Investigaciones y Servicios Ambientales Mendoza
(LISAMEN) – CCT CONICET***



2013

*A Luis y a Yenny mis modelos, a
mis hermanos mis consejeros, con mucho cariño...*

Agradecimientos

Agradezco en primer lugar a mis directores de tesis Patricia Vázquez y Gustavo Lascalea por haber confiado en mí para llevar a cabo esta tesis, por haberme acompañado en este aprendizaje, por toda su paciencia, sus consejos, su motivación, cariño, apoyo permanente y su calidez humana.

Mi agradecimiento a Pablo Arena, director del grupo CLIOPE, por su apoyo y confianza, a mis amigos del grupo CLIOPE: Neli Zóttola, Ana Albornoz, Andrea Rivarola, María Marta Stanziola, Lorena Flores, y Alejandro Herrerías, compañeros de ruta, por su apoyo permanente y cariño. A mis amigos del observatorio David Allende, Pablo Cremades, Celeste Mulena, Edgardo Bastiani por su calidez y apoyo.

A mis amigos del Laboratorio de Investigaciones y Servicios Ambientales de Mendoza: Silvina Lassa, Ricardo Mauricio y Esteban Azar por brindarme siempre las mejores condiciones de trabajo, su apoyo y su calidez.

A Edgardo Soto, Lilian Osiglio y a Maria Elena Canafoglia, todos del Centro de Investigación en Ciencias Aplicadas "Dr. Jorge J. Ronco", a José Miguel Martín Martínez del Laboratorio de Adhesiones y Adhesivos de la Universidad de Alicante, a Jorge González de la Universidad Nacional de San Luis y a Adriana Domínguez del Centro Atómico Constituyentes, por su colaboración y excelente trabajo en la caracterización de materiales.

A Graciela Affranchino por brindarnos un espacio de trabajo para la síntesis de materiales en el Laboratorio de Química de la UTN y por su buena predisposición.

A Ricardo Echazú del Instituto de Energías No Convencionales Salta, por su enseñanza y paciencia en la caracterización de los materiales.

A Diego Lamas, Laura Sánchez y María Emilia Rapp del Centro de Investigaciones en Sólidos de CITEDEF, por su apoyo en la caracterización de materiales y su colaboración en el trabajo de investigación.

A Alejandra Vorobey, Mónica Pinto y Elisa Etchechoury del INTI (Bs As) por la excelente predisposición y trabajo realizado en la obtención de pinturas y su caracterización.

Aparte mi sincero agradecimiento a mis amigos de la vida por su compañía y apoyo.

OBJETIVOS Y METODOLOGÍA

La investigación científica y el desarrollo tecnológico tienen en Argentina una tradición significativa. Tanto en lo que se refiere a la ciencia como a la tecnología se alcanzaron, si bien en épocas distintas, resultados tempranos, lo que es particularmente notorio si se compara nuestro desarrollo con el resto de los países de América Latina [1]. La problemática de la tecnología cobró mayor relevancia a partir de los años cincuenta, con una decidida inversión pública al impulso de grandes emprendimientos, entre ellos la fundación de la Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA).

A partir de 1996, se llevó a cabo una reestructuración del sistema institucional de ciencia y tecnología, mediante una nueva definición de los objetivos y los roles de los organismos que lo integran. En particular, se enfatizó la necesidad de orientar la I+D pública hacia las necesidades de innovación del sector productivo. El Sistema Nacional de Innovación apareció como el concepto organizador de la nueva política pública de ciencia y tecnología tendiente a orientar las actividades científicas y tecnológicas hacia la innovación [1].

Como resultado de varias tendencias dinámicas y complejas, el contexto en el que se procesa socialmente el conocimiento ha cambiado profundamente en los últimos años. Entre ellas, el doble proceso por el cual, por una parte, el conocimiento se ha convertido en el más importante impulsor del proceso de crecimiento económico y en un elemento que dinamiza el cambio social en tanto que, por otra, ha ido perdiendo vigencia el modelo lineal basado en un, aparentemente necesario, predominio de la investigación básica. El nuevo contexto plantea fuertes desafíos al concepto de política científica, entendida como política de investigación, para incorporar nuevos enfoques relativos al flujo de la información y a su difusión. A diferencia de otros cambios tecnológicos, el rápido desarrollo de las tecnologías de información, así como la emergencia de nuevas aplicaciones tienen el potencial de afectar a todos los sectores económicos,

las estructuras organizacionales, el ámbito laboral, los servicios públicos y un gran número de actividades sociales y culturales [2].

Uno de los tópicos en el debate actual sobre la ciencia y la tecnología consiste en determinar cuánto han servido ambas para configurar a las sociedades modernas y transformar a las tradicionales. Los progresos científicos como también los tecnológicos han modificado radicalmente la relación del ser humano con la naturaleza y su interacción con el medio ambiente, en general, y con el resto de los seres vivos en particular. Es por ello que la ciencia y la tecnología no se deberían estudiar fuera del contexto social en el que se manifiestan, en clara simbiosis, en tanto que conviven en beneficio mutuo. Aunque el efecto de ambas actuando conjuntamente es enormemente superior a la suma de los efectos de cada una actuando por separado (sinergia). Albert Camus escribió: *"El siglo XVII fue de las matemáticas, el siglo XVIII el de las ciencias físicas, el siglo XIX el de la biología y nuestro siglo XX es el siglo del miedo"*, expresión clara del temor que la ciencia y la tecnología llegaran a tener un potencial de destrucción global. Pero, en el siglo XXI podemos decir que una unión efectiva de la ciencia y la tecnología con la sociedad resulta una necesidad ineludible, la que, inclusive, podría trascender a un nivel por encima de los deseos de la gente, sin dejar de percibir que estos ocupan un lugar no soslayable en este itinerario.

Se atribuye a la tecnología el actual crecimiento económico sin precedentes de los países industrializados y el aumento consiguiente de la riqueza material. Pero no debe perderse de vista que la tecnología no es un hecho nuevo, aislado y surgido repentinamente en la civilización, sino que ha estado presente en mayor o menor medida desde su inicio. Pero es importante destacar que la tecnología es un medio para satisfacer necesidades, como se mencionó anteriormente, y aquellas que no satisfacen los diversos requerimientos, adaptándose a las condiciones naturales y sociales que los generan, simplemente tendrán por suerte la desaparición, aunque más no fuere por efectos evolutivos.

La competitividad de las naciones depende cada vez más de su capacidad para la innovación, pero innovar está cada vez más asociado a

características internas de su sociedad: a esa serie de aspectos estructurales y sociales que le son propios al contexto de cada nación [3]. Las actuales tendencias para la generación de capacidades de innovación parten de identificar aquellos factores que logren integrar funciones productivas con la generación de conocimientos y de la existencia de organismos capaces de asumir los riesgos que la innovación supone. La innovación es vista como un fenómeno social, en el cual la capacidad de cooperar, generar marcos interdisciplinarios y complementar funciones se vuelve un factor determinante del éxito.

Se necesita generar una visión propia que atienda a la realidad social de cada país, que parta de cada cultura y que sea integradora. En la que los factores sociales que incidan en la capacidad de innovación sean correctamente interpretados. Se debe tener la capacidad de identificar aquellos instrumentos que mejor se adapten a cada realidad y generar una visión para una mayor cooperación en materia de innovación y desarrollo tecnológico y social.

El desarrollo, tanto científico como tecnológico, no puede ser cuestionado por el hecho de que algunos adelantos hayan sido utilizados en contra de la vida y del bienestar. En los casos en que se cuestiona a la tecnología se debería hacer una previa reflexión sobre las características del sistema que utiliza el avance del saber con fines espurios. El positivo progreso en medicina, comunicaciones, robótica, ingeniería genética y otros tantos campos, desde luego que, eventualmente, podría ser utilizado en una dirección destructiva. Otro tanto vale respecto al empleo de la técnica en la explotación irracional de los recursos del planeta y a la polución industrial de ella derivada en los evidentes términos de contaminación y deterioro ambiental. Mucho de ello denuncia el signo negativo que comanda a la economía actual y a los sistemas sociales eventualmente derivados. Así, bien sabemos que hoy se estaría en condiciones de solucionar los problemas de alimentación de toda la humanidad y, sin embargo, comprobamos a diario que existen hambrunas, desnutrición y un padecimiento infrahumano inaceptable, todo porque "el sistema" no está en disposición de abocarse en profundidad a esos problemas, resignando parte de sus fabulosas ganancias a cambio de una mejora global del nivel de vida humano [4].

Si pasamos a la aplicación de estos conceptos a nuestro país y, en particular, a su región cuyana (Mendoza, específicamente), con este trabajo de tesis se buscó aunar la tecnología con lo social, sin dejar de lado la ciencia básica que le da sustento. El objetivo principal de este trabajo fue buscar una solución para las poblaciones alejadas de las zonas urbanas y la obtención de agua caliente a través de la síntesis de pinturas selectivas con cargas que contengan óxidos de metales con eficiente absorción solar. En forma secundaria, se buscó sintetizar una pintura para su uso en calefones solares, ya que la región cuyana posee, en forma natural, un clima soleado que permite aprovechar durante gran parte del año esta característica zonal.

Considerando su historia tecnológica, el primer sistema de calefones solares que se tiene registrado constaba de un sistema de tanque abierto que permitía, al final del día, tener agua suficientemente caliente para poder ducharse. El mismo constaba de un tanque de 114L y se calentaba a 38.9°C, en lo que se llamó "*Bare-tank heaters*" (tanques calentadores al descubierto). Luego, se comenzó a trabajar sobre un sistema de calefón con tanque cerrado, buscando una mayor eficiencia. El más usual fue un tanque de 121L de capacidad colocado en una caja de madera cuyas dimensiones eran de 1.37m x 0.905m x 0.305m, aislada térmicamente con papel. Clarence M. Kemp patentó esta idea en 1891 y lo llamó Climax [4]. Posteriormente, William J. Bailey, dividió el colector del tanque almacenador para evitar el problema del enfriamiento nocturno del agua caliente y lo llamó "*Day and Night solar Water heater*". Usado en el Sur y la zona central de California (USA), permitía alcanzar temperaturas de 60°C en cualquier día del año y se calculó que cubría el 75% del costo anual del calentamiento de agua. Este sistema, si bien tuvo la capacidad de mantener el agua caliente por más tiempo, presentó problemas de congelamiento del colector [5].

La industria mundial tuvo un lapso de actividad emergente en esta temática hasta los años 70, cuando la primera crisis del petróleo generó la reactivación de los sistemas de energía solar a partir del alto costo energético de los combustibles fósiles. En nuestro país, aparecieron varias fábricas de calefones solares (por los años 1970-1990), al declinar la

situación energética de bajos precios asociados a los combustibles fósiles (petróleo y gas natural). Sin embargo, hacia finales del siglo XX, la contaminación ambiental empujó a la mayoría de los países a firmar el Protocolo de Kioto, disparando nuevamente la reactivación de la industria de equipos que aprovechan la energía solar. Para esta época, en Argentina fue impulsado un programa especial para la fabricación de colectores solares, los que serían distribuidos a bajo costo para mejorar la situación de los sectores más carenciados. Actualmente, cerca del 50% de los argentinos adolecen de falta de recursos energéticos.

Paralelamente a esta situación, en 2001, con la devaluación del peso argentino, se generó una suba considerable del precio del gas envasado. Este combustible es el más extensamente utilizado en las zonas rurales y marginales, dada la dificultad de extender las redes de gas natural. Esto hace necesario contar con sistemas de bajo costo inicial y que, a la vez, sean confiables y de un rendimiento suficiente.

En 2002 y dada la situación económica, se presentó una idea de un modelo que fue publicada en un periódico de tirada regional, alentando a la gente a construir un calefón solar. Pero el consumo de energía en el calentamiento de agua potable, o apta para consumo humano, es de una alta demanda anual, por lo que el sistema podría tener un costo mayor al previsto [6]. Sin embargo, un sistema de colección-acumulación unificado ha sido fabricado y experimentado con el objeto de medir su rendimiento, planteando mejoras. Este calefón solar presenta un sistema que permite obtener agua caliente: durante los meses de verano, la misma alcanza temperaturas superiores a 60°C y en los meses de invierno, alcanza los 50°C, en un día soleado. Durante las noches, ocurre un enfriamiento importante y el agua del tanque pierde buena parte de la energía que colectó durante el día.

Entonces, podríamos decir, que entre los recursos energéticos disponibles, la energía solar se considera una energía accesible, infinita y fácil de manejar en cualquier lugar de la tierra, favoreciendo en particular a los países menos desarrollados. La energía solar puede ser técnicamente utilizada de dos maneras. La luz en el ultravioleta-visible (UV-vis) se

transfiere a la región de energía eléctrica (mediante celdas fotovoltaicas), o a la de captación y transferencia de calor (mediante absorbedores solares). Obviamente, transferir para calentar tiene el potencial de ser un proceso extremadamente eficiente.

La energía solar es comúnmente absorbida por superficies negras, cubriendo todo el rango de absorción desde el ultravioleta (UV) al infrarrojo (IR) con similar eficiencia. Mientras que pigmentos y pinturas adecuadas pueden establecer absorción solar, hay una cantidad significativa de energía solar o calor que es re-emitida mediante diversos mecanismos de relajación, bajo la forma de rayos infrarrojos, dentro de los diferentes materiales. Esto tiene como resultado una reducción en la transferencia de calor, desde la superficie que absorbe, al medio que se requiere calentar, agua [7-8].

Dado que la obtención de pinturas que mejoren el rendimiento de los calefones solares se planteó desde las perspectivas social, tecnológica y ambiental, hay consideraciones emergentes que deben tomarse en cuenta: se busca obtener pinturas por un método sencillo que a la vez cumpla con los requisitos técnicos para su aplicación e impliquen además un bajo costo. Estos aspectos facilitarán su estudio, su investigación y finalmente su transferencia a los sectores productivos y sociales que las necesiten emplear.

Se decidió obtener los pigmentos para las pinturas absorbedoras solares mediante síntesis por gelificación-combustión y sol-gel debido, principalmente a la experiencia en esos procesos de los directores de esta tesis. La simplicidad y los bajos costos relativos involucrados resultaron igualmente decisivos.

Las síntesis por gelificación-combustión, en particular, pueden realizarse en cualquier laboratorio que tenga una campana extractora de gases eficiente, una platina calefactora, una mufla con un rango operativo adecuado, un instrumental mínimo (balanzas, estufas, elementos de seguridad) y el material de vidrio borosilicato necesario, como el requerimiento de los reactivos/precursores específicos para cada síntesis.

La primera etapa entonces fue estudiar las síntesis de Co_3O_4 mediante gelificación-combustión utilizando nuevos combustibles, caracterizando los polvos obtenidos para conocer su estructura cristalina, su tamaño de partícula y sus propiedades ópticas, principalmente mediante las técnicas generales de difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de transmisión (TEM) y espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR), respectivamente. Otras técnicas más específicas, como: microscopía electrónica de barrido (SEM), con espectrometría por dispersión de energías acoplada (EDS), termogravimetría (TGA), calorimetría diferencial de barrido (DSC), y la determinación de las propiedades texturales mediante el estudio de isothermas BET, fueron usadas.

Pero nos encontramos con la dificultad de la escasa bibliografía existente en síntesis por gelificación-combustión de este material (Co_3O_4), como de costos de los reactivos (nitrato metálico y el combustible, sustancia orgánica, donde el nitrato es el más caro). Por esto y a modo de entrenamiento (y prueba de algunas rutas) se decidió estudiar, previamente, las síntesis por gelificación-combustión de Al_2O_3 , de menor costo, empleando ácido aspártico (Asp) como uno de los nuevos combustibles propuestos. Así es que se incluyó en la tesis el Capítulo 3 pertinente a las síntesis de Al_2O_3 mediante rutas por gelificación-combustión, para luego continuar con el Capítulo 4, específico de la obtención de Co_3O_4 mediante la misma metodología. Una vez terminada la caracterización de los materiales sintetizados, se decidió avanzar en la dirección de la obtención de pinturas absorbedoras.

Se continuó así con el Capítulo 5, en el que se exploró preliminarmente la obtención de óxidos mixtos de Co y Si, con la expectativa de mejorar la resistencia de las pinturas a una alta temperatura. Fue así que se incorporaron pigmentos de Co_3O_4 durante una síntesis convencional de SiO_2 , por sol-gel, con la intención de utilizarlos también como pigmentos en pinturas absorbedoras. Lo que finalmente no se logró, principalmente por la escasa cantidad obtenida en relación a la necesaria para fabricar una pintura, hecho esperable a partir de los costos y dificultades inherentes a la técnica sol-gel.

Finalmente para el Capítulo 6, se optó por investigar la aplicación de los polvos de Co_3O_4 obtenidos, utilizándolos directamente como pigmentos y estudiando las propiedades y características de las pinturas polivinílicas y alquídicas formuladas. Así, se determinó primero las propiedades ópticas de los pigmentos a ensayar y luego se fabricaron a escala de laboratorio las superficies selectivas correspondientes obtenidas a partir de las pinturas mencionadas. Los resultados logrados a partir del estudio de las propiedades ópticas fueron interesantes y determinantes para evaluar la manera de continuar la investigación aplicada, para mejorar las propiedades de las pinturas.

Este trabajo de tesis permitió profundizar en el estudio de los métodos de síntesis propuestos y de las técnicas de caracterización utilizadas, como así también, en la aplicación de los materiales obtenidos, para un fin específico. Y queda abierta la posibilidad de continuar con esta investigación aplicada para que, finalmente, pueda transferirse este material para un destino de mayor escala.

Referencias

1. M. Albornoz y M. E. Estébanez. *Hacer ciencia en la universidad*. En Pensamiento universitario (2006).
2. M. Albornoz. *Indicadores para la sociedad de la información: una mirada desde Iberoamérica*. Ponencia presentada en el Primer Taller Iberoamericano de Indicadores para la Sociedad de la Información; Observatorio das Ciencias e da Tecnologia y Ricyt, Lisboa (2001).
3. J. Williamson. *Revisión del consenso de Washington. El desarrollo económico y social en los umbrales*. BID (1998).
4. Mario Luis Rodriguez Cobos. *Obras Completas* (2003), 1, 304.
5. J. Kreither and F. Kreith. *Solar Energy Handbook*. Ed. Mc Graw Hill, N.Y., 1981.
6. A. Esteves, 2002. (Calefón solar de bajo costo. www.losandes.com.ar).

7. E. Wackelgard. Journal of. Physics: Condensed Materials (1996), 8, 5125.

8. P. J. Sebastian, J. Quintana and F. Avila. Solar. Energy Materials and Solar Cells (1997), 45, 65.

Resumen

Para mejorar la eficiencia de colectores planos de baja temperatura utilizados en calefones solares a partir de pinturas que incluyan óxidos nanoestructurados, se propuso la obtención de óxidos de Co_3O_4 mediante síntesis por gelificación-combustión (GC) y de óxidos mixtos de Co-Si mediante sol-gel.

A modo de entrenamiento y prueba para las síntesis por combustión de Co_3O_4 se propusieron síntesis novedosas por GC de Al_2O_3 utilizando ácido aspártico (Asp) como combustible y dos tipos de rutas: estequiométrica y con exceso de combustible. Se obtuvieron Al_2O_3 amorfa, además, de las fases $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ nanoestructuradas, luego de realizar calcinaciones adecuadas. Las muestras con fase γ -alúmina presentan los valores más altos de área específica y los menores tamaños promedio de cristalita.

Se presentaron novedosas síntesis por GC de Co_3O_4 utilizando diferentes combustibles como Asp, lisina monoclóhidrato, ácido etilendiaminotetraacético y tri-hidroxi-metil-aminometano, donde se estudiaron dos tipos de rutas: estequiométrica y con exceso de combustible. Se obtuvieron partículas de Co_3O_4 nanoestructuradas, de forma octaédrica, aglomeradas y con una distribución amplia del tamaño de partícula. Se observó una relación entre la cantidad de combustible utilizado y el tamaño de cristalita del Co_3O_4 obtenido.

En adición, se estudió la obtención de óxidos mixtos de Co-Si por síntesis sol-gel, utilizando como precursor ortosilicato de tetraetilo para la obtención de sílice y los polvos nanoestructurados de Co_3O_4 . En los materiales obtenidos se detectó SiO_2 amorfa y la espinela cúbica Co_3O_4 , por otro lado, se observaron, a simple vista, zonas cerámico-vítreas de color violeta o rosado, asociadas a la presencia de cationes de cobalto dispersos en la matriz silícica.

Finalmente, los polvos de Co_3O_4 resultaron tener una alta absorbancia solar y se decidió utilizarlos para la fabricación de pinturas absorbedoras con resinas polivinílicas y alquídicas, en ambos casos, se lograron valores altos de absorción solar, sin embargo las alquídicas resultaron tener una

mayor adhesión y una terminación más uniforme. Los valores de absorción solar y emitancia térmica resultaron altos para las superficies selectivas obtenidas al aplicar las pinturas alquídicas sobre sustratos metálicos. Los altos valores de emitancia térmica se asocian con el espesor relativamente alto de las capas de pinturas. Con espesores de pinturas menores, o el agregado de partículas metálicas, podrían obtenerse valores de emitancia mucho más bajos.

Así, queda pendiente a futuro: aumentar la absorción de las superficies selectivas con el uso de óxidos mixtos como pigmentos y disminuir la emitancia reduciendo el espesor de la capa de pintura y/o agregando partículas metálicas. Otra opción posible es la obtención directa de óxidos mixtos mediante métodos sol-gel, a partir de los cuales es posible obtener capas delgadas.

Actualmente, se está participando en un proyecto que consiste en la construcción e instalación de un calefón solar con superficies selectivas utilizando los materiales obtenidos en esta tesis. Y ya se estableció contacto con centros de investigación especialistas en pintura y materiales para mejorar los aspectos planteados en el párrafo anterior.

Abstract

As an attempt for the improvement of efficiency of low temperature, flat collectors employed in solar heaters, using paints with nanostructured oxides as pigments, the synthesis of nanostructured Co_3O_4 via gel-combustion (GC) routes and the production of Co-Si based, mixed oxides by sol-gel were proposed.

As a preliminary practise, for a proper training in combustion syntheses for Co_3O_4 , novel GC routes for Al_2O_3 were proposed. These methods employed aspartic acid (Asp) as unique fuel, and two approaches were proposed: stoichiometric processes and fuel-rich processes. Amorphous Al_2O_3 , and nanostructured $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ and $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ were obtained in turn by proper calcination. γ -alumina samples exhibited the highest values for specific surface area and the minor average crystallite size values, as well.

The novel alumina syntheses frame was extended to GC processes for preparation of Co_3O_4 . Employing in each, assayed route four different fuels as Asp, lysine monochlorohydrate, ethylene diamine tetra acetic acid and tri-hydroxi-methyl-aminomethane. In each case, again, the same two approaches employed for alumina (stoichiometric and fuel-rich routes) were performed. Agglomerated, nanostructured, octahedral shaped particles of Co_3O_4 were obtained, exhibiting a wide particle sizes distribution. It was observed, in addition, a relationship between the amount of fuel employed and the average crystallite size for the particles of Co_3O_4 obtained.

The preparation of Co-Si-based mixed oxides by sol-gel was also studied, employing tetra-ethyl-orthosilicate as a precursor for SiO_2 further supplemented with the gel-combustion Co_3O_4 powders previously obtained. In the mixed oxide material prepared were observed both amorphous SiO_2 and the cubic spinel phase of Co_3O_4 . It was clearly seen by direct observation some glassy/ceramic zones colored in violet/purple or pink which can be associated with Co cations dispersed into the SiO_2 matrix.

Finally, Co_3O_4 powders exhibited a high solar absorbance were preferred for a laboratory scale manufacture of absorbing paints, with the aid of polyvinyl and alkylated resins. In both cases, high values of solar absorption were achieved, but alkyd paints resulted more adhesive and exhibited a more uniform covering. High values of solar absorption and thermal emittance were observed from selective surfaces made with suitable, metallic substrates covered with our alkyd paints. The observed, high values of thermal emittance are associated with the relative high thickness of the film in the covered areas. Presumably, diminishing the thickness and/or adding fine grained, metallic particles, the subsequent thermal emittance values would be lower.

So, we have some hints for future development: to argument the solar radiation absorption of selective surfaces with a comprehensive employment of mixed oxides as pigments. To diminish thermal emittance by thinning the paint films and/or adding fine grained, metallic particles as well. The development of sol-gel strategies yielding the desired mixed

oxides in “one step” processes is another suitable option for the manufacture of coatings which allow thinner films to be obtained.

Nowadays, these studies are part of a project which involves the building and installation of a solar heater, which collector will have a selective surface coating made employing the materials developed during this thesis studies. It was establish, in addition, a recent contact with research centers, specialized in paint studies, in order to enhance the performance parameters yet mentioned.

Índice

CAPÍTULO 1 INTRODUCCIÓN

1.1. Propiedades y aplicaciones del Co_3O_4	3
1.2. Propiedades y aplicaciones de los óxidos mixtos	5
1.3. Síntesis por gelificación-combustión	7
1.4. Superficies selectivas para colectores solares	10

CAPÍTULO 2 PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Síntesis de los materiales	16
2.1.1. Síntesis de óxidos por gelificación-combustión	16
2.1.2. Síntesis de óxidos mixtos por sol-gel	24
2.1.3. Obtención de superficies selectivas	27
2.2. Técnicas de caracterización utilizadas	29
2.2.1. Técnicas de caracterización generales	29
2.2.2. Técnicas de caracterización específicas	35

CAPÍTULO 3 OBTENCIÓN DE Al_2O_3 MEDIANTE SÍNTESIS POR GELIFICACIÓN-COMBUSTIÓN

3.1. Antecedentes	47
3.1.1. Aplicaciones de la alúmina	47
3.1.2. Métodos de Síntesis	48
3.2. Parte Experimental	59
3.2.1. Ruta con nitratos, ácido aspártico y exceso de combustible	59
3.2.2. Ruta con nitratos, ácido aspártico y estequiométrica	59
3.2.3. Caracterización de los polvos obtenidos	60
3.3. Resultados y discusión	64
3.4. Conclusiones	80

CAPÍTULO 4 SÍNTESIS DE Co_3O_4 MEDIANTE SÍNTESIS POR GELIFICACIÓN-COMBUSTIÓN

4.1. Antecedentes	82
4.1.1. Aplicaciones del Co_3O_4	82
4.1.2. Métodos de síntesis	83
4.2. Parte experimental	95
4.2.1. Ruta con exceso de combustible	95
4.2.2. Rutas estequiométricas	97
4.2.3. Ruta con diferentes relaciones combustible-oxidante	98
4.2.4. Caracterización de los materiales obtenidos	99
4.3. Resultados y discusión	100
4.4. Conclusiones	130

CAPÍTULO 5 OBTENCIÓN DE ÓXIDOS MIXTOS

5.1. Antecedentes.....	132
5.1.1. Síntesis sol-gel	132
5.1.2. Óxidos mixtos.....	136
5.1.3. Consideraciones para nuestras síntesis sol-gel	138
5.2. Parte experimental	140
5.2.1. Síntesis de los materiales.....	140
5.2.2. Caracterización de los materiales	142
5.3. Resultados y discusión	142
5.4. Conclusiones.....	149

CAPÍTULO 6 OBTENCIÓN DE SUPERFICIES SELECTIVAS

6.1. Antecedentes.....	152
6.1.1. Tipos de superficies selectivas	152
6.1.2. Métodos de obtención de superficies selectivas	158
6.1.3. Consideraciones para la obtención de superficies selectivas	165
6.2. Parte experimental	166
6.2.1. Obtención y caracterización de los pigmentos	166
6.2.2. Obtención y caracterización de las superficies selectivas	167
6.3. Resultados y discusiones	169
6.3.1. Pigmentos de Co_3O_4	169
6.3.2. Superficies selectivas.....	171
6.4. Conclusiones.....	174

CAPÍTULO 7 CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS FUTURAS.....177

REFERENCIAS GENERALES.....180

Apéndice 1195

CONGRESOS209

PUBLICACIONES214

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

1.1. Propiedades y aplicaciones del Co_3O_4

Algunos metales son de gran importancia para los sistemas biológicos ya que pueden ser, por ejemplo, componentes activos de las enzimas u otras proteínas funcionales, o importante parte estructural de diferentes biomoléculas como algunas vitaminas. Entre ellos, los llamados oligoelementos o micronutrientes son requeridos en pequeñas cantidades en plantas y animales y son necesarios para que los organismos completen sus ciclos vitales, aunque, en concentraciones elevadas, pueden volverse tóxicos (Cu, Co, Mn, Zn, Ca) [1].

El elemento cobalto presenta una tendencia hacia la disminución de su estabilidad química con los estados altos de oxidación y un incremento de la misma para el estado Co(II) , aunque sus compuestos son relativamente estables al estado Co(III) . Estas observaciones en cuanto a diferencias de estabilidad química dependientes del número de oxidación del metal existen, asimismo, en otros elementos de transición como Ti, V, Cr, Mn y Fe. Entretanto, el estado de oxidación Co(IV) es representado en algunos pocos compuestos del elemento como Cs_2CoF_6 , CoO_2 y Ba_2CoO_4 . El estado Co(III) es relativamente inestable en compuestos simples, pero, sorprendentemente, sus complejos con diferentes ligandos son numerosos y estables, especialmente cuando el átomo donador realiza una contribución fuerte al campo del ligando. Existen algunos complejos importantes del estado Co(I) y este estado de oxidación es mejor conocido para el cobalto que para cualquier otro elemento de las primeras series de transición con excepción del cobre [2].

El elemento cobalto se encuentra en la naturaleza casi siempre en asociación con el níquel y usualmente con el arsénico. Los minerales de cobalto más importantes son la esmaltita (CoAs_2) y la cobaltita (CoAsS), pero la fuente tecnológica de mayor importancia para este elemento son los residuos obtenidos a partir del procesamiento industrial de minerales de arsénico, de níquel, de cobre y de plomo, llamados "*speisses*" [2].

El cobalto es un metal duro, de color blanco-azulado, con un punto de fusión de 1493°C y un punto de ebullición de 3100°C . Es ferromagnético y presenta una temperatura de Curie de 1121°C . Aunque se disuelve lentamente en ácidos minerales diluidos es, usualmente, poco reactivo. No se combina directamente con el hidrógeno ni con el nitrógeno. Sin embargo, este metal

puede combinarse por calentamiento, con el carbono, el fósforo y el azufre. Es atacado por el oxígeno atmosférico y por el vapor de agua a elevadas temperaturas [2]. Uno de los principales usos del Co metálico es para formar aleaciones destinadas a la fabricación de componentes de turbinas de aviones [1].

Por calentamiento del cobalto metálico a 1100°C en presencia de oxígeno o por calentamiento de algunas de sus sales (carbonato, nitrato, etc.), el óxido de cobalto(II) es obtenido como una sustancia aceitosa. Tiene, normalmente, un leve exceso de oxígeno y es un semiconductor tipo *p* con la estructura del NaCl. Por calentamiento al aire entre 400 y 500°C es obtenido el Co_3O_4 [2] y éste es estable entre 200 y 900°C [3]. Los compuestos de Co son utilizados como pigmentos en vidrios, cerámicas y pinturas, como catalizadores en la industria del petróleo, como secantes de pinturas y, a concentraciones de elemento traza, como aditivos en la agricultura y en la medicina [1].

Los óxidos de los metales de transición (Co, Mn, Fe, Cr), entre ellos el Co_3O_4 , presentan una alta absorción en el espectro solar debido a que existen numerosas transiciones electrónicas permitidas entre sus orbitales *d* parcialmente ocupados [4]. Los pigmentos de cobalto presentan una gran importancia debido a su espectacular variedad de colores, que habilita a una alta capacidad para colorear y una notable estabilidad térmica aún en condiciones reductoras [5].

El Co_3O_4 posee la estructura normal de una espinela, basada en un ordenamiento cúbico de máximo empaquetamiento (cúbico centrado en las caras) de los iones del óxido, en el cual los iones Co(II) ocupan los sitios tetraédricos *8a* y los iones Co(III) ocupan los sitios octaédricos *16d* [1]. La variedad de colores de los compuestos de Co(II), por ejemplo, depende específicamente de la red que contiene a este catión y de su geometría de coordinación. Mientras que los compuestos de cobalto octaédrico son rosados o violetas, los tetraédricos son azules [5]. La espinela del Co_3O_4 es antiferromagnética con una temperatura de Neel de alrededor de 30K, es un semiconductor tipo *p*, y presenta un band-gap óptico directo con dos valores (1.48 y 2.19 eV) que se asocian a los dos estados de oxidación del Co presentes en la estructura [6].

Debido a las propiedades descritas el Co_3O_4 presenta aplicaciones particulares: se lo usa como catalizador [7-9], en obtención de materiales magnéticos [10-11], en la fabricación de supercapacitores [12] y de otros materiales electroquímicos [13]. También se lo emplea en la obtención de electrodos (ánodo) de baterías iónicas de litio [14] y como absorbedores solares selectivos [15-16]. Además, recientemente, se ha investigado sobre la dependencia de las propiedades físicas y químicas de los óxidos con la forma y/o del tamaño de partícula que los componen. El Co_3O_4 es promisorio en este campo ya que a escala nanoestructural, puede obtenerse bajo las siguientes formas: nanopartículas aglomeradas, nanobarras, nanocubos, nanoalambres, "flores", esferas huecas y "nanocajas" [9, 17]. También se lo puede emplear para formar films delgados [15-18].

1.2. Propiedades y aplicaciones de los óxidos mixtos

Los óxidos mixtos son aquellos que presentan más de un metal en su composición química. Han sido sintetizados una variedad de óxidos inorgánicos que pueden tener importantes aplicaciones tecnológicas: como la sílice dopada con Al, Ti, V, B, Fe, Mn, Ga u otros metales de transición, o materiales basados en óxidos de W, de Sb, de Ti, de Zr, de Va o de Ta. Además, un gran número de mesofases han sido sintetizadas incluyendo aquellas basadas en óxidos de Si, de Zn, de Pb, de Fe, de Mg, de Mn, de Co, de Ni, de Al o de Ga y sulfuros de Sn, de W o de Mo. Se encuentran, entonces, aplicaciones de estas sustancias como abrasivos y recubrimientos resistentes a la abrasión, materiales ópticos eléctricos y no lineales, lentes de contacto, materiales sensores y catalizadores, soportes porosos, adsorbentes, etc. [19]. Recientemente se ha informado el desarrollo de membranas de sílice dopadas con metales u óxidos metálicos con una extraordinaria selectividad para los gases. Los óxidos metálicos elegidos para ello son los de Ni, de Co y de Fe [20].

Los óxidos mixtos, además, pueden ordenarse en estructuras cristalinas tipo espinela y perovskita, entre otras. Se ha observado que las perovskitas, por ejemplo, presentan aplicaciones como cátodos de celdas de combustible de óxido sólido por presentar una buena conductividad iónica del oxígeno, algunos ejemplos son las perovskitas de Fe como el $\text{Sr}_{0.85}\text{Ce}_{0.15}\text{FeO}_{3-x}$, de Co como el $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_{3-x}$ y de Y como el $\text{CeBaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-x}$. Además, el BaCeO_3

dopado con Y presenta conducción de hidrógeno pudiendo ser utilizada como electrolitos en celdas de combustible de óxido sólido [21].

En cuanto a las espinelas de LiMn_2O_4 , hacia mediados de la década de 1990, han sido estudiadas extensivamente como material catódico para baterías recargables de litio y baterías iónicas de litio debido a sus ventajas económicas y ambientales. Desafortunadamente, su aplicación se ha visto limitada, en particular, por la pérdida de color a altas temperaturas. Para subsanar esto, se ha investigado la substitución parcial del Li por otros cationes de elementos como Mg, Ni, Cr, Co, Al, etc. [22]. Por otro lado, la espinela que forma el aluminato de magnesio (MgAl_2O_4) es tecnológicamente importante por su alto punto de fusión (2135°C), por su alta resistencia mecánica a elevadas temperaturas, por ser inerte químicamente y por presentar alta resistencia al choque térmico, bajo coeficiente de expansión térmica y baja densidad. Estas propiedades hacen al MgAl_2O_4 un excelente material refractario. Se lo aplica, además, en sensores de humedad y, debido a su alta resistencia mecánica en combinación con la excelente transmitancia para el rango de radiación ultravioleta-infrarrojo, se lo aplica en marcos transparentes de ventanas [23].

Los óxidos de espinelas ternarias pueden ser utilizados como electrocatalizadores debido a sus propiedades eléctricas y ópticas. Pero también son atractivos como materiales solares absorbedores para la conversión fototérmica. Las espinelas CuFeMnO_4 han sido utilizadas en la primera década del nuevo milenio como pigmentos absorbedores. Sin embargo, los polvos de CuFeMnO_4 muestran una coloración rojiza y pardusca debido a la segregación de la fase Fe_2O_3 bajo tratamiento térmico. Para resolver este inconveniente se substituyó el Fe por el Co [24]. Pero, con la experiencia, se encontró que la obtención de la espinela de CuCoMnO_4 es costosa y se ha optado por sustituir el Co por el Cr para obtener espinelas de tipo $\text{CuCr}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ para ese mismo fin [25]. También se han obtenido espinelas en forma de películas delgadas de CuCoMnO_4 para superficies selectivas de colectores solares [26].

Para superficies selectivas solares se han obtenido films delgados de óxidos de Co-Si preparados mediante el método de sol-gel por sumergimiento. A pesar de que el Si aporta buena resistencia a altas temperaturas habría que tratar de mejorar su absorción solar [27].

1.3. Síntesis por gelificación-combustión

Las síntesis por combustión, dependiendo de la naturaleza de los reactivos, elementos o compuestos (sólido, líquido o gas), y el carácter exotérmico (temperatura adiabática), se pueden clasificar en: síntesis de altas temperaturas auto-propagantes, síntesis por combustión de baja temperatura, síntesis por combustión por solución, gelificación-combustión, combustión por sol-gel, emulsión-combustión, entre otras categorías. En particular, las síntesis por gelificación-combustión son procesos sencillos y económicos, a partir de los cuales es posible obtener materiales nanoestructurados y homogéneos en composición [28].

Las síntesis por gelificación-combustión se basan en las síntesis de fuego, el cual puede ser entendido como un proceso de combustión no controlado. Las síntesis de fuego pueden esquematizarse a partir del "triángulo de fuego" mostrado en la Figura 1.1 [29].



Figura 1.1 Triángulo de fuego

Los componentes básicos de este triángulo son el combustible, el oxidante y la temperatura de ignición, mientras que la luz, el calor y las cenizas son productos importantes que emergen de él. El oxidante es una sustancia que ayuda en el quemado brindando oxígeno o perdiendo electrones. El combustible presenta la capacidad de quemar por la ruptura de sus uniones C-H o ganando electrones. Sólo cuando el oxidante y el combustible están íntimamente

mezclados en una proporción fija pueden iniciar una reacción química exotérmica que genere mucho calor. Esta temperatura de comienzo para una rápida reacción entre oxidante y combustible es llamada *temperatura de ignición*.

Las síntesis de gelificación-combustión están basadas en el proceso de combustión: una reacción redox (desdoblable teóricamente en dos hemireacciones, de oxidación y reducción, que ocurren simultáneamente) entre un oxidante y un combustible. Cuando el calor producido es mayor que el calor requerido por la reacción, el sistema se auto-sostiene. Entonces, la naturaleza exotérmica de dichas reacciones lleva al sistema a que se generen altas temperaturas. El aspecto interesante de este proceso es que el sistema en proceso, una vez que entra en ignición, continúa hasta quemarse completamente: la combustión suele autosostenerse [29].

En las síntesis por gelificación-combustión se parte de una solución acuosa de sales solubles de los cationes de interés, preferiblemente nitratos, disolviendo asimismo en esta solución el combustible elegido. La solución homogénea obtenida se concentra por evaporación sobre una placa calefactora, sin agitación externa, y en los estadios finales de esta etapa, la solución gelifica. Es posible detener el calentamiento en ese punto y, al enfriar el sistema, el gel solidifica bajo la forma de una masa translúcida y vítrea. En cambio, si se prosigue con el calentamiento, el gel formará una espuma profusa y oscura la que, finalmente, presentará autoignición. Se señala que, en ningún caso se debe producir un precipitado insoluble: ni durante la etapa de gelificación por concentración térmica, ni durante todo el proceso de gelificación. De tal manera, la homogeneidad del sistema en estudio se mantendrá inalterada en todas sus etapas.

La intensa y rápida combustión con que finaliza la síntesis es originada por un proceso redox, altamente exotérmico, entre los iones nitrato, fuertemente oxidantes, y el compuesto orgánico que actúa como el combustible de elección. Generalmente la combustión se inicia en las zonas inferiores de la masa espumosa del gel (adyacentes a la placa calefactora), en donde el contenido de agua se vuelve críticamente bajo [30].

Entre los parámetros que influyen en la reacción de combustión se incluye [31-34]:

- Tipo de combustible.
- Relación entre el combustible y el oxidante.
- Uso de un exceso de oxidante.
- Temperatura de ignición.
- Contenido de agua en la mezcla precursora.

En general, un buen combustible debería conducir a una reacción no muy violenta, debe actuar como agente complejante de los cationes metálicos pertinentes y el proceso de combustión no debe producir gases tóxicos [31].

Entre los combustibles más utilizados en síntesis por combustión se encuentra, la urea [32, 35-36, 28], por su disponibilidad y alta exotermicidad. Sin embargo, este compuesto requiere un control crítico de la temperatura durante todo el proceso porque tiende a descomponerse sin llegar a la etapa de combustión por encima de los 80°C. Otro combustible muy usado es el aminoácido glicina, porque es económico y buen complejante para los cationes metálicos, lo que incrementa su solubilidad y previene toda precipitación selectiva [31]. Entre otros combustibles, pueden mencionarse, además, el ácido cítrico [37], el aminoácido alanina [38], la carbohidrazida, la oxalilhidrazida, el ácido poliacrílico y, probablemente, el ion acetato [28]. También, aminoácidos como la glutamina, la histidina, la lisina y la arginina, y compuestos aromáticos nitrogenados como la 2,4-dinitroanilina, la m-nitroanilina, la 4-nitro-1,2-fenil endiamina, y una diamina de cadena relativamente larga como el 1,6-diaminohexano, son combustibles propuestos o inclusive empleados [34].

Las síntesis por combustión tienen una importante aplicación en síntesis de óxidos puros, como por ejemplo Co_3O_4 [32, 76, 93], Al_2O_3 [31, 34, 40] y MoO_3 [35], y de óxidos mixtos como LaMnO_3 [37], CuO-ZnO-ZrO_2 [36] y óxidos basados en La, Sr, Co y Fe [38], donde es muy importante que los cationes se mantengan en solución hasta que se inicia el proceso de combustión, asegurando

así la homogeneidad y las proporciones deseadas en la estructura cristalina resultante.

1.4. Superficies selectivas para colectores solares

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 sobre el uso de energías alternativas, en las regiones rurales de la provincia se usaba leña como fuente de calor produciendo, como consecuencia, efectos irreversibles sobre la biodiversidad local. Con el uso de la energía solar, también hay beneficios desde el punto de vista económico ya que para los pobladores se hace muy costosa la compra de garrafas, pues al precio del producto hay que agregarle el costo de su transporte, más el valor de reventa. Esto se debe a que hay muchas zonas y, no solo mendocinas, donde el gas natural de red simplemente no ha sido instalado.

En los últimos años, el aumento del precio tanto del gas natural como del envasado no ha sido un impedimento para continuar con su uso, lo 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 puede reducirse aproximadamente en un 60% la emisión de gases de efecto invernadero [41].

Los calefones solares se utilizan para el calentamiento de agua aprovechando como fuente de energía el sol. El calefón solar está formado principalmente por un colector solar y el tanque de almacenamiento de agua además de las cañerías y otros accesorios. En particular el calefón solar tipo termosifónico ha sido muy difundido y es comercializado a nivel mundial. En Mendoza, se encuentran empresas que fabrican este tipo de dispositivos [42]. Este tipo de calefón es al que aspiramos aumentar su rendimiento mediante el uso de superficies selectivas solares, las que también son comercializadas a nivel mundial [43], sin embargo, en nuestro país, este tipo de superficies aún no son fabricadas.

El calefón solar termosifónico consiste en un colector plano con entrada de agua por debajo y salida de agua por arriba. El tanque se conecta con el colector a

través de la entrada y de la salida. Aparte, el tanque posee otra entrada de agua fría y salida de agua caliente. El agua al principio ocupa todo el sistema, es decir, que llena todo el tanque, llenando todas las cañerías del colector. Cuando el sol comienza a incidir sobre el colector, el agua se calienta y, en consecuencia, disminuye su densidad, es más liviana, pero el agua contenida en el resto del sistema está más fría. El agua más pesada (fría) hace presión sobre la más liviana (caliente) generando un efecto convectivo que induce a una circulación del agua, la que comienza a subir por el colector y entra en el tanque. Inmediatamente, entra una nueva cantidad de agua al colector en forma ascendente desde el tanque, ésta se calienta y vuelve a entrar otra vez en el tanque y así sucesivamente, hasta calentar toda el agua del tanque. En la Figura 1.2 se encuentra un esquema de un calefón termosifónico.

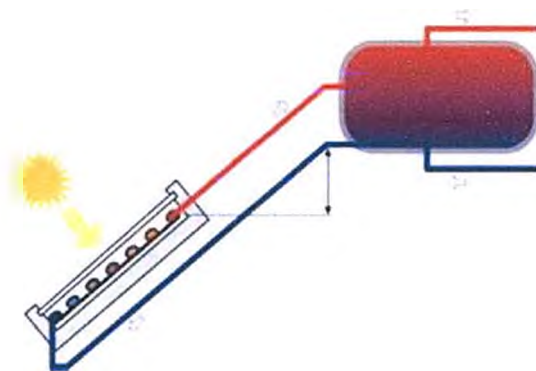


Figura 1.2. Calefón solar termosifónico.

Los caudales en condiciones de máxima radiación son bajos (menos de 1L de agua por minuto y por cada m^2 de superficie colectora). Si el tanque contiene unos 200L de agua a 20°C , demora 2h en alcanzar una temperatura de 45°C . Para lograr un buen rendimiento es importante que los constituyentes estén aislados térmicamente [44]. El calefón termosifón cuenta con un colector solar plano que es un tipo especial de intercambiador de calor que transforma la energía solar radiante en calor. En general, éstos están constituidos por cuatro elementos principales: carcasa, absorbedor, aislamiento y cubierta transparente. Estos elementos cumplen con las siguientes funciones:

- Carcasa: es el soporte mecánico de los otros tres elementos.
- Absorbedor: colecta la energía radiante y la transmite al fluido.
- Aislamiento: reduce las pérdidas térmicas hacia el exterior.
- Cubierta transparente: provoca un efecto de invernadero y reduce las pérdidas por convección.

Como todo intercambiador de calor sus parámetros característicos dependen no sólo de su diseño sino también de la calidad de los materiales utilizados para su construcción [45]. En la Figura 1.3 se muestra un calefón solar termosifón y un detalle de un colector solar plano con superficies selectivas.

La absorbanza de la radiación solar es usualmente designada en la literatura como α , entretanto, la emitancia se designa como ε y la selectividad óptica como s igual α/ε [47].

Los colectores solares deben tener una alta absorbanza para la radiación comprendida en el espectro solar. (En la Figura 1.4 [46], se muestra la irradiancia solar hemisférica para una masa de aire de 1.5, también el espectro de radiación de cuerpo negro para diferentes temperaturas). Al mismo tiempo los colectores pierden energía por una combinación de mecanismos incluyendo el de radiación térmica desde la superficie absorbente y es deseable que tenga el menor valor posible de emitancia a longitudes de onda larga (emitancia térmica) para reducir estas pérdidas.

En la mayoría de los colectores solares planos la temperatura es menor a 200°C mientras que la temperatura efectiva en la superficie del sol es de aproximadamente 6000°C. Entonces, el rango de longitud de onda de la radiación emitida presenta una pequeña superposición con el espectro solar. (El 98% de la radiación solar extraterrestre se encuentra a una longitud menor a 3 μ m, mientras que menos del 1% de la radiación de cuerpo negro emitida por una superficie de 200°C se encuentra a longitudes de onda menores a 3 μ m). Bajo estas circunstancias, es posible idear superficies con una alta absorbanza solar y una baja emitancia a longitudes de onda larga, lo que define a las superficies selectivas.



Figura 1.3. Calefón solar termosifón (arriba) y colector solar plano (abajo).

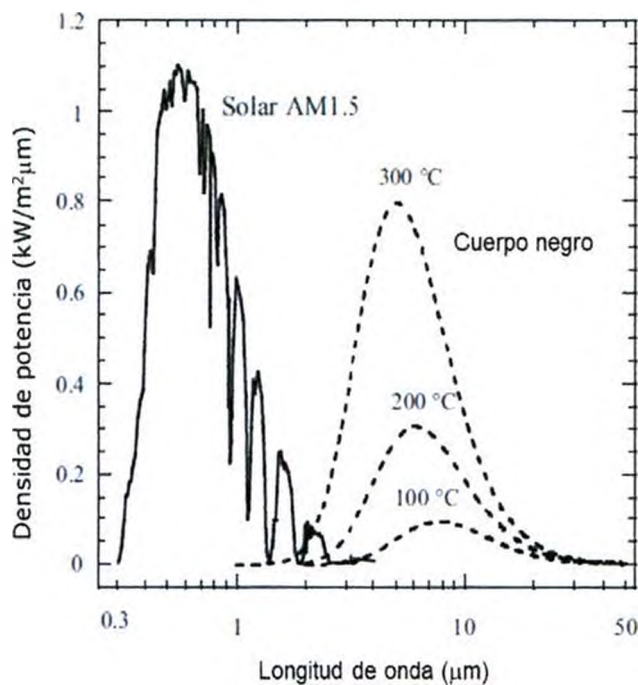


Figura 1.4. Espectro solar.

La absorbancia para la energía solar y la emitancia para longitudes de onda largas son determinadas a partir de datos de reflectancia monocromática por integración en todo el rango espectral. El concepto de superficie selectiva es ilustrado en la Figura 1.5 [47].

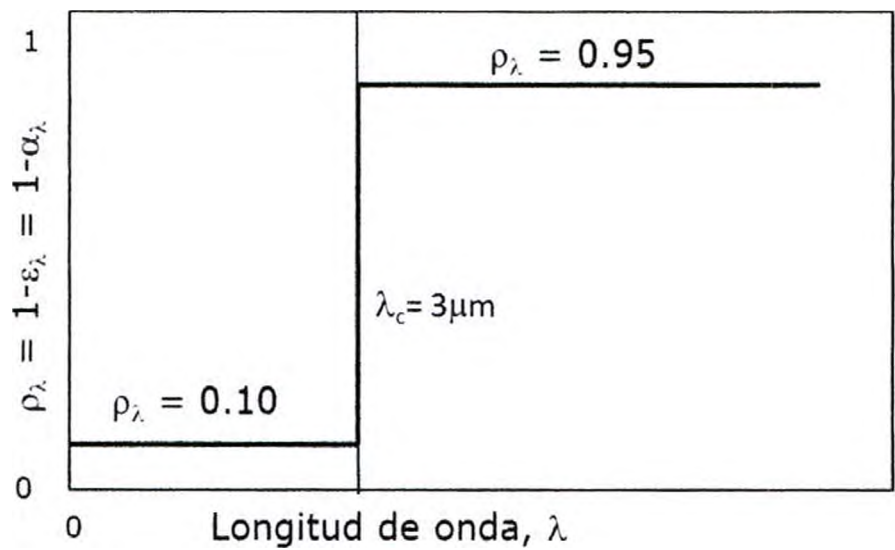


Figura 1.5. Superficie selectiva hipotética con una longitud de corte (λ_c) de 3μm.

Para esta superficie idealizada la reflectancia es muy baja, por debajo de una longitud de onda de $3\mu\text{m}$. Además, si la superficie es opaca, vale que $\alpha_\lambda = 1 - \rho_\lambda$, entonces, en el rango indicado, α_λ es muy alta. A longitudes de onda mayores a λ_c (longitud de cierre igual a $3\mu\text{m}$) la reflectancia está cerca de la unidad, entonces vale que $\varepsilon_\lambda = \alpha_\lambda = 1 - \rho_\lambda$ y la emitancia en este rango es baja.

CAPÍTULO 2
PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Síntesis de los materiales

2.1.1. Síntesis de óxidos por gelificación-combustión

2.1.1.1. Introducción

A partir de los minerales terrestres se obtienen, por diferentes procesos, metales de uso cotidiano como el hierro, el cobre, el aluminio y el cobalto. A partir de estos, se fabrican diferentes aleaciones, como los aceros. Asimismo, partiendo de los metales, se podría obtener sus óxidos.

Por ejemplo, para obtener los óxidos de metales de nuestro interés, como el óxido de aluminio o el de cobalto, una vía podría consistir en oxidar el metal exponiéndolo al aire a altas temperaturas, requiriéndose para cada caso, condiciones apropiadas y específicas.

Sin embargo, en los últimos años se ha optado por otras rutas de síntesis o fabricación de óxidos con ventajas respecto a las propiedades de los productos obtenidos en términos de morfología, granulometría, reactividad, y otras. Así, los óxidos metálicos pueden ser obtenidos a partir de otras variantes químicas. Estos métodos son, entre otros, los de precipitación [48-49], sol-gel [50], síntesis hidrotermales [51] y síntesis por combustión en general y de gelificación-combustión en particular [52].

Las síntesis por combustión han surgido como una técnica importante en áreas como el procesamiento de cerámicos avanzados y la obtención de catalizadores, de aleaciones, de compuestos intermetálicos y de nanomateriales. Siendo un método atractivo para lograr materiales tecnológicamente útiles a costos relativamente bajos comparado con otros métodos convencionales. Algunas de las ventajas de estas síntesis son [28]:

- Uso de equipamiento químico simple.
- Formación de productos de alta pureza.
- Retención de fases metaestables.
- Obtención de productos en polvo de diversa morfología y tamaño de partícula/cristalita.

En las síntesis por combustión, a partir de una solución acuosa precursora donde se mezclan una sustancia reductora, una oxidante y un precursor del metal de interés, se produce, luego de una crítica concentración por evaporación, una reacción redox (reducción-oxidación), altamente exotérmica: la combustión de la que resultan cenizas que se colectan y se calcinadas convenientemente, generándose así el óxido deseado.

De esta manera, las síntesis por combustión están caracterizadas por altas temperaturas, velocidad rápida de calentamiento en la etapa crítica de la síntesis y, conecuentemente, tiempos cortos de reacción. Y es debido a la generación de altas temperaturas en un corto tiempo que al surgir las fases cristalinas resultantes se forman gran cantidad de núcleos, pero estos no pueden crecer significativamente, lo que permite la obtención de fases nanoestructuradas [53].

El mecanismo de una reacción de combustión es sumamente complejo y entre los parámetros que tienen mayor influencia se pueden señalar: el tipo de combustible, la relación reductor-oxidante (en particular, el uso de exceso de oxidante), la temperatura de ignición y el contenido crítico de agua remanente de la mezcla precursora en el gel que entra en ignición [31].

En esta tesis, para la obtención de óxidos, se clasificó a las síntesis por gelificación-combustión empleadas en dos tipos genéricos: las rutas estequiométricas y las rutas con exceso de combustible. A continuación se detallaran los aspectos generales de cada uno de estos métodos de obtención.

2.1.1.2. Rutas por gelificación-combustión estequiométricas

Las rutas estequiométricas utilizadas en esta tesis para la obtención de óxidos están basadas en una dada reacción química, propuesta para cada caso.

En ellas, se aprovecha el poder oxidante del ion nitrato empleando entonces un nitrato del metal del cual nos interesa obtener el óxido, disuelto en agua destilada como precursor/reactivo oxidante. Como reductor, se disuelve una sustancia orgánica ternaria, es decir de fórmula molecular $C_nH_mO_s$, o cuaternaria, de fórmula $C_nH_mO_sN_t$ (siendo n , m , s , t números naturales) que cumple con el triple rol de ser buen formador de complejos con el metal, buen

agente gelificante (ya avanzada la evaporación hasta gelificar), y buen combustible para la reacción de combustión en sí.

Otro motivo para el empleo de nitratos es que, luego de la combustión, sus residuos se eliminan completamente en forma gaseosa al calcinar, en tanto que los de otros aniones "más fijos" (y sin las mismas propiedades oxidantes como fosfato, sulfato, cloruro, etc.) quedarían en la estructura del óxido resultante como impureza. En esta tesis se utilizaron como combustibles aminoácidos y otros compuestos formadores de complejos con los metales pertinentes que serán especificados en los Capítulos 3 y 4.

Las síntesis estequiométricas son procesos de un solo paso: como se verá, no requieren de concentraciones previas ni de ajustes de pH, por lo cual son más simples, en su planteo práctico, que las basadas en exceso de combustible. A partir de ellas es posible proponer, al menos teóricamente, la obtención de cualquier óxido de interés. La metodología seguida en esta tesis para obtener un óxido mediante una ruta estequiométrica es la siguiente:

Se formula la reacción estequiométrica teórica para la combustión completa. A partir de ella se determina la relación r dada por el cociente entre n_{cb} (número de moles del combustible) y n_{ca} (número de moles del catión de interés).

Para dimensionar un experimento dado, se elige una masa de partida del nitrato metálico: m_{nit} a partir de la cual se determina su número de moles n_{ca} correspondiente. Con el valor de r y de n_{ca} se calcula la cantidad n_{cb} y su masa correspondiente m_{cb} .

Empleando una balanza analítica se pesan m_{nit} y m_{cb} y se disuelven estos reactivos en agua destilada hasta disolución total, lográndose una solución precursora cuyo volumen no excede, generalmente, los 500mL. Se mide el pH de esta solución precursora, solo para su registro, para futuros, potenciales fines comparativos.

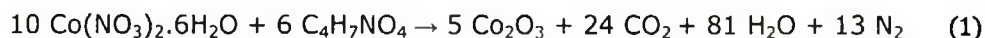
La solución precursora se coloca a concentrar por evaporación sobre una placa calefactora sin agitación, a la máxima temperatura provista por el dispositivo (unos 300°C) y bajo campana. Se mantienen estas condiciones hasta

que se produce la ignición, observándose su progreso hasta que cesa espontáneamente. Se deja enfriar y se colocan las cenizas obtenidas en una estufa, durante 1h a una temperatura aprox. de 200°C.

Con la reacción completa, las cenizas se colocan en una mufla abierta al aire, a una temperatura intermedia, del orden de los 500-600°C, para eliminar los residuos carbonosos remanentes y estabilizar la fase cristalina deseada.

A continuación, como ejemplo, se detalla la síntesis completa de Co_3O_4 por gelificación-combustión, mediante una ruta estequiométrica, utilizando ácido aspártico ($\text{C}_4\text{H}_7\text{NO}_4$) como combustible. (En las Figuras 2.1 a 2.4 se muestran las diferentes etapas del proceso realizado en la práctica).

A partir del siguiente proceso para una reacción estequiométrica de combustión completa:



Se deduce la siguiente relación:

$$r = \frac{n_{\text{Aspártico}}}{n_{\text{cationes Co}}} = \frac{6}{10} = 0.6 \quad (2)$$

Si se parte de 5g de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, en base a la estequiometría planteada, se requieren 1.37g de ácido aspártico. Ambos reactivos se disuelven en agua destilada, empleando un vaso de precipitado de 1L de capacidad, resultando 250mL de solución precursora con un pH=3.

La solución precursora se coloca a concentrar sobre placa calefactora a una temperatura aproximada de 250°C. Progresivamente, la solución evoluciona a un estado vítreo fundido, ligeramente espumoso, y esa masa voluminosa, a un nivel críticamente bajo de agua remanente, entra en ignición. Durante la combustión, que se propaga progresivamente a toda la masa vítrea, se observan chispas y pequeñas llamas, y se obtiene un remanente de cenizas negras. Se deja enfriar el vaso y se lo coloca en una estufa por 1h a 200°C, aproximadamente.

Una vez retiradas de la estufa, las cenizas se colocan en una mufla por 2h a 500°C, al aire, para eliminar los residuos carbonosos y alcanzar, como

producto final, un material en polvo cuya fase cristalina resulta corresponder al Co_3O_4 .

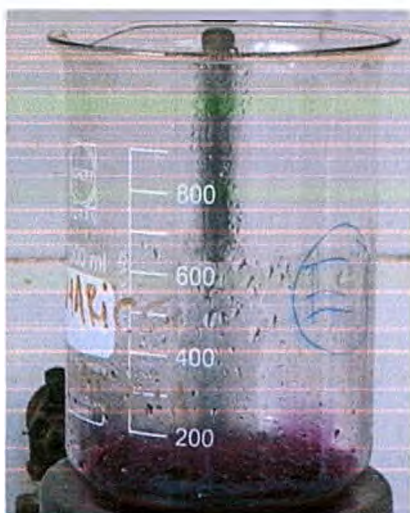


Figura 2.1. Etapa de concentración.



Figura 2.2. Inicio de la combustión.



Figura 2.3. Combustión con chispas y pequeñas llamas.

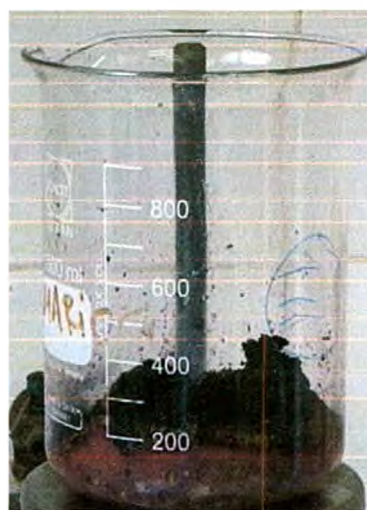


Figura 2.4. Finalización de la combustión.

2.1.1.3. Rutas por gelificación-combustión, con exceso de combustible

Para las rutas por gelificación-combustión con exceso de combustible llevadas a cabo en esta tesis, se eligió una relación "r", relativamente mayor, en comparación con las rutas estequiométricas.

En los procesos ricos en combustible se emplean los mismos agentes oxidante y reductor y el mismo solvente que en la ruta estequiométrica a saber: un nitrato del metal del cual nos interesa obtener el óxido; un compuesto orgánico ternario o cuaternario: en nuestro caso un aminoácido u otro agente, buen formador de complejos con el metal en cuestión; y agua destilada. Además de estos componentes de partida, se emplea ácido nítrico e hidróxido de amonio para el ajuste del pH adecuado para estas síntesis, bajo la premisa de no agregar al sistema especies “fijas” que luego no puedan ser removidos por calcinación y queden como impurezas en la estructura del óxido o modifiquen radicalmente el producto final.

A partir de rutas con exceso de combustible es posible plantear la obtención de cualquier óxido de nuestro interés, con menos restricciones aún que en el caso de las rutas estequiométricas, la metodología seguida en esta tesis para las síntesis por gelificación-combustión ricas en combustible fue la siguiente:

Se elige una relación $r = n_{cb}/n_{ca}$ igual 3, en función de un dado criterio que se detallará en el Capítulo 3. Para dimensionar un experimento en particular se elige una masa de nitrato metálico de partida m_{nit} y se calcula el número de moles de cationes metálicos asociado n_{ca} . Con la relación $r=3$ y n_{ca} se calcula el número de moles de combustible correspondiente n_{cb} , y su masa m_{cb} .

Empleando una balanza analítica, se pesan m_{nit} y m_{cb} y se reservan las masas por separado.

Empleando una piseta con agua destilada, se transfiere cuantitativamente la masa m_{nit} a un vaso de precipitado de 1L de capacidad. Se adiciona una cantidad medida de ácido nítrico, generando un importante exceso de iones nitrato, necesarios para el proceso de combustión así planteado. Se preconcentra esta solución por evaporación sobre una placa calefactora bajo campana hasta muy pequeño volumen y se vuelve a diluir con agua destilada hasta el volumen original. Este proceso es necesario para reducir el exceso en la cantidad de nitratos de la solución precursora, a cantidades comparables con las ya empleadas en las síntesis para materiales de otros sistemas (ZrO_2 principalmente) que se toman como referencia y en cuyo decurso el uso de ácido

nítrico es necesario para generar los nitratos precursores de los metales en juego [30].

A la solución nítrica diluida del precursor metálico, se le transfiere cuantitativamente la masa m_{cb} y se calienta suavemente sobre la placa calefactora hasta disolución total del combustible. Luego, progresivamente se va agregando hidróxido de amonio (diluido al medio), midiendo el pH. Este agregado prosigue hasta lograrse el pH más cercano a la neutralidad sin que se produzca un precipitado permanente en la solución o hasta llegar a la condición de neutralidad (pH=7) lográndose, así, una solución precursora lista para las etapas siguientes de la síntesis.

La solución precursora se concentra sobre placa calefactora a la máxima temperatura que permite el dispositivo (300°C), bajo campana. La masa vítrea obtenida, fundida, forma progresivamente una masa espumosa y, en zonas adyacentes a la base del vaso, donde la humedad se vuelve críticamente baja, entra en ignición. La combustión, generalmente intensa, se propaga a toda la masa del preparado y luego remite espontáneamente. Se deja enfriar, se colocan las cenizas obtenidas en una estufa a una temperatura aprox. de 200°C y se mantiene por 1h, para completar la reacción. Las cenizas así tratadas, se colocan en una mufla abierta al aire, a una temperatura en el rango de los 500-600°C, para eliminar los residuos carbonosos y alcanzar la fase cristalina deseada.

A continuación, a modo de ejemplo, se detalla la síntesis completa de Co_3O_4 por gelificación-combustión, mediante una ruta con exceso de combustible, utilizando ácido aspártico ($C_4H_7NO_4$), como combustible.

Se fija una relación $r=3$ como se muestra en la siguiente expresión:

$$r = \frac{n_{\text{Aspártico}}}{n_{\text{cationes Co}}} = 3 \quad (3)$$

Partiendo, por ejemplo, de 5g de $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ y empleando la relación propuesta se concluye que corresponden 6.86g de ácido aspártico para la síntesis planeada. Luego se transfiere la masa de $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ a un vaso de precipitado de 1L de capacidad, se agregan 10mL ácido nítrico concentrado y agua destilada hasta completar 100mL. Esta solución se concentra por evaporación térmica, sobre una HP y bajo campana hasta obtener un pequeño

volumen (del orden de las 20mL). Finalmente, se vuelve a completar con agua destilada hasta 100mL (solución 1). Por otro lado se disuelve la masa de ácido aspártico en suficiente agua destilada (solución 2).

Se mezclan las soluciones 1 y 2, luego se coloca a la solución resultante sobre la placa calefactora a una temperatura intermedia (de 100°C aprox.). A continuación se va agregando progresivamente hidróxido de amonio, para aproximarse lo más posible a la neutralidad (sin que haya presencia de un precipitado permanente). La solución precursora, así preparada, se concentra sobre la placa calefactora a 250°C, bajo campana. A una sequedad crítica, la masa obtenida, espumosa, gelatinosa, de color violeta, entra en ignición, la combustión suave se generaliza a todo el preparado y cede espontáneamente en algunas decenas de segundos. Se deja enfriar y se transfiere el vaso con las cenizas obtenidas a una estufa, calentando por 1h a 200°C para completar la reacción.

Las cenizas tratadas, se transfieren a una cápsula de porcelana y se colocan en una mufla, calentando por 2h a 500°C al aire para eliminar los residuos carbonosos y alcanzar la fase cristalina del Co_3O_4 .

A continuación, en las Figuras 2.5 a 2.8 se muestran las diferentes etapas del proceso de síntesis por combustión con exceso de combustible, descripta previamente.



Figura 2.5. Etapa de concentración.



Figura 2.6. Inicio de la combustión.

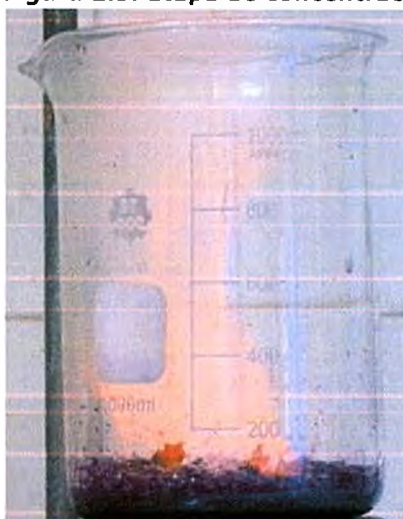


Figura 2.7. Combustión con llama.



Figura 2.8. Finalización de la combustión.

2.1.2. Síntesis de óxidos mixtos por sol-gel

Los óxidos mixtos son sustancias formadas por dos elementos distintos (o más), y átomos de oxígeno. Para la síntesis de óxidos mixtos se utilizan métodos similares a los utilizados para obtener óxidos puros, como sol-gel [54], spray-pirólisis [55] o combustión [56].

La química de los procesos sol-gel permite preparar diferentes materiales en varias formas: monolitos, polvos, fibras y películas finas. Los precursores son

mezclados al comienzo de la síntesis, es decir, solubilizados en fase líquida, por ello las temperaturas de procesamiento resultan bajas al compararlas con las de las síntesis en estado sólido. Además, utilizando el método sol-gel es posible fabricar películas multicomponentes con estructura compleja [4].

Generalmente, los precursores para una reacción sol-gel pueden ser sales inorgánicas o compuestos orgánicos conocidos como alcóxidos metálicos. Así, por ejemplo, para la obtención de SiO_2 el alcóxido más utilizado es el ortosilicato de tetraetilo (TEOS) el cual, sometido a una reacción de hidrólisis y luego a una de condensación, permite alcanzar el producto deseado [57].

La síntesis sol-gel llevada a cabo en esta tesis se realizó para obtener, en estudios preliminares, un xerogel de sílice dopado con óxido de cobalto. El xerogel seco es una estructura formada por una fase rígida (esqueleto) y poros, cuya forma final es el resultado de una versión contraída y distorsionada de la estructura original de la solución a partir de la cual se originó [57]. Los reactivos utilizados fueron algunos de los óxidos nanoestructurados de estructura Co_3O_4 , como dopantes, obtenidos previamente mediante gelificación-combustión, etanol, ácido acético y TEOS.

La metodología seguida para la obtención del óxido mixto estudiado en esta tesis es la siguiente:

En un vaso de precipitado de volumen adecuado se colocan: el solvente (etanol), el catalizador (ácido acético), el alcóxido de silicio (TEOS), en relación estequiométrica y, al final, los pigmentos de Co_3O_4 . Uno de los pigmentos utilizados se muestra en la Figura 2.9.



Figura 2.9. Pigmentos de Co_3O_4 .

Luego se deja reposar la mezcla durante un lapso que, generalmente, no excederá los 5 minutos. Transcurrido el mismo, se obtiene una masa de aproximadamente 1g de una sustancia amorfa de gran transparencia a la cual se le realiza una sucesión de lavados con etanol absoluto para eliminar el exceso de catalizador. Las alícuotas de lavado fueron de 30mL de etanol absoluto, y luego de escurrir, se deja evaporar el alcohol a temperatura ambiente bajo campana. Luego de los lavados, se desagrega la muestra, moliéndola suavemente para obtener un tamaño uniforme de macropartícula.

Dado que, con la sola presencia de trazas de agua, los alcóxidos se hidrolizan fácilmente, se trabaja todo el tiempo bajo una atmósfera de N_2 , dentro de una campana, evitando el efecto hidrolítico de la humedad ambiental. También, para minimizar ese problema, se utiliza un solvente que sólo posee una cantidad ínfima de agua, como es el etanol absoluto (99.99%). En la Figura 2.10 se muestra la cámara con atmósfera controlada donde prepararon los óxidos mixtos de Co-Si.

En la Figura 2.11 se observa, como ejemplo, una fotografía digital de uno de los óxidos mixtos preparados.



Figura 2.10. Cámara con atmósfera controlada donde se obtuvieron los óxidos mixtos.



Figura 2.11. Fotografía digital del óxido mixto de Co-Si.

2.1.3. Obtención de superficies selectivas

Para esta tesis, se prepararon superficies selectivas formadas por un sustrato metálico y una capa de pintura absorbente de la radiación solar. La pintura estuvo constituida por pigmentos y ligantes. Las superficies selectivas son materiales que presentan una alta absorción en el espectro solar y una baja emitancia térmica en el infrarrojo, como ya se mencionó en la introducción.

Una pintura es un sistema constituido por la dispersión de un sólido o de una mezcla de sólidos finamente divididos en un medio llamado *vehículo*. Sus tres componentes fundamentales son: el o los pigmento(s), el ligante y los disolventes y diluyentes. Al conjunto ligante-disolvente/diluyente se lo denomina *vehículo* [58].

El pigmento es un sólido finamente dividido y proporciona a la película su color, capacidad de cubrimiento, resistencia a la intemperie y, eventualmente, propiedades anticorrosivas u otras específicas. El ligante es la sustancia formadora de la película y responsable de la transformación de líquido a sólido que tiene lugar cuando la pintura es extendida en forma de capa fina [58]. En el caso de las pinturas absorbentes solares, el pigmento posee una alta absorción en el espectro solar como propiedad específica.

Los sustratos metálicos utilizados en superficies selectivas deben presentar una baja emitancia térmica, alta conductividad térmica y una alta resistencia a la

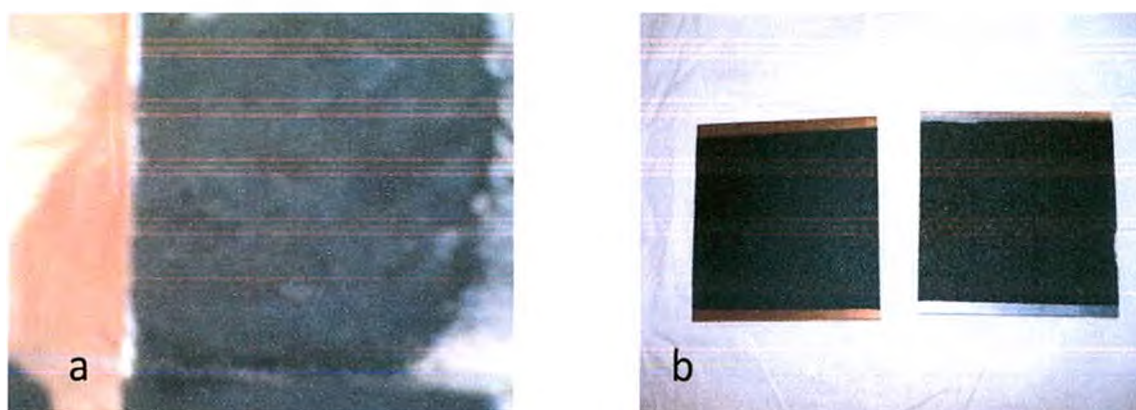
corrosión, como los basados en el Cu o el Al [4]. Por ejemplo, recubrimientos formados por pinturas espectralmente selectivas fueron preparadas con una resina de siloxano modificado y un pigmento orgánico ($\text{FeMnCuO}_x\text{-P320}$) [59]. Una variedad de recubrimientos espectralmente selectivos e insensibles al espesor fueron preparados como pinturas coloreadas para absorbedores solares [60].

En esta tesis se prepararon pinturas absorbentes solares utilizando resinas y pigmentos específicos de Co_3O_4 (preparados previamente mediante gelificación-combustión). En general la metodología de preparación de las superficies selectivas consistió en los siguientes pasos:

1. Selección y limpieza de los sustratos metálicos.
2. Preparación de la pintura absorbente.
3. Aplicación de las pinturas sobre el sustrato metálico.
4. Secado de la pintura.

En las Figuras 2.12 (a y b), se muestran fotografías digitales de las superficies selectivas obtenidas con resinas polivinílicas (a) y alquídicas (b), respectivamente.

La limpieza de los diferentes sustratos consistió en la aplicación de un desengrasante adecuado, luego, la preparación de la pintura resultó de la mezcla de la resina elegida (ligante) y el pigmento. Finalmente, la pintura se aplicó con un pincel sobre el sustrato metálico elegido y se dejó secar, obteniéndose así la superficie selectiva.



**Figura 2.12. Fotografías digitales de las superficies selectivas obtenidas
(a) con resinas polivinílicas
(b) con resinas alquídicas.**

2.2. Técnicas de caracterización utilizadas

En la presente sección se explican las técnicas de caracterización de materiales empleadas para esta tesis. Se las divide en generales y específicas.

Para las técnicas generales, en este capítulo y para cada caso necesario, se hará una breve introducción, mencionándose usos y equipos según corresponda. En el Apéndice 1 se encontrará una discusión más detallada sobre los fundamentos de las mismas.

Entretanto, para las técnicas específicas, en cada caso, se explicará aquí su fundamento y los usos y equipos pertinentes a esta tesis.

2.2.1. Técnicas de caracterización generales

2.2.1.1. Difracción de Rayos X (DRX)

La difracción de Rayos X de polvos es una técnica analítica no destructiva y versátil, ampliamente utilizada para la caracterización de sustancias sólidas en general, y para la de materiales cristalinos en particular.

Es una técnica esencial para la caracterización de diferentes clases de materiales micro y nanocristalinos, incluyendo sustancias inorgánicas, orgánicas e inclusive de importancia biológica, diferentes minerales, como las zeolitas, catalizadores en general, metales puros o aleados y materiales cerámicos, tanto bajo la forma de precursores en polvo como piezas cerámicas ya consolidadas.

En rigor, el estado físico de los materiales que se pueden caracterizar por DRX, abarca muestras en polvo, como films finos o gruesos, o materiales densos (muestras o piezas fabricadas artificialmente, o naturales, como las de origen mineral), generalmente policristalinos.

Para la mayoría de las aplicaciones, la cantidad (y calidad) de la información que es posible extraer por esta técnica depende de la naturaleza de la microestructura de la muestra (cristalinidad, imperfecciones estructurales, tamaño cristalino, textura), la complejidad de la estructura del cristal (número de átomos en la celda unidad asimétrica, volumen de la celda unidad) y de la calidad de los datos experimentales (dependiente de un funcionamiento óptimo del instrumento, y del conteo estadístico fijado), entre otros factores.

En esta tesis, se determinaron las fases presentes en los materiales obtenidos, empleando sus correspondientes difractogramas de rayos X y correlacionando su información diagnóstica con los registros de bases de datos como la ICSD.

Entretanto, para la determinación indirecta del tamaño promedio de cristalita a partir de DRX, se realizó su cálculo a partir del ancho de picos de Bragg de alta intensidad, utilizando la ecuación de Scherrer [61]:

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (4)$$

Donde:

- D es el tamaño promedio de cristalita calculado.
- λ es la longitud de onda de la radiación incidente (1.5418 Å para la radiación Cu-K α).
- β es el ancho de pico a la mitad de altura de la intensidad máxima.
- θ es la posición del pico.

Se señala que, a partir de la forma del pico (que fue lorentziana en todas las muestras) el valor de β se corrige usando la fórmula $\beta = \beta_m - \beta_i$, donde β_m es la medida del ancho del pico y β_i es el ancho instrumental, que se determina

utilizando como patrón un polvo de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ con un diámetro de partícula de $25\mu\text{m}$.

Para la obtención de los difractogramas de Rayos X de los óxidos sintetizados en esta tesis y el posterior cálculo indirecto de su tamaño promedio de cristalita se utilizó un Difractómetro Philips PW 3710 operado con radiación $\text{Cu-K}\alpha$ ($\lambda=1,5417\text{\AA}$). A lo largo de los capítulos que siguen, se especificarán las condiciones específicas de barrido realizadas en cada caso.

2.2.1.2. Microscopía Electrónica de Barrido y Espectrometría por dispersión en energías (SEM-EDS)

La microscopía electrónica de barrido (SEM, *Scanning Electron Microscopy*) se utiliza para la investigación de la topografía superficial de especímenes sólidos, permitiendo una detallada observación de morfologías, tamaños de partículas (en la escala micro y submicrométrica) y hasta la localización diferencial de distintas fases o componentes del espécimen en estudio. El primer microscopio SEM comercializado data de 1965 (Cambridge Scientific Instrument Company) y fue llamado "Stereoscan".

Una ventaja decisiva de las microscopías electrónicas (tanto de barrido como de transmisión) es que es posible acoplar a los microscopios diferentes espectrómetros detectores de los Rayos X producidos por el espécimen bajo observación a partir de procesos definidos, derivados de la interacción haz de electrones-muestra. Dada la especificidad de los Rayos X producidos, estos detectores pueden evaluar la composición elemental en superficie de zonas establecidas del espécimen, ya sea cuantificándola en forma muy sensible en base a sus longitudes de onda (Espectrometría con microsonda WDS (*Wavelength Dispersion Scattering*)) ya sea obteniendo información semicuantitativa en base a las energías de sus fotones (Espectrometría EDS (*Energy Dispersion Scattering*)).

Algunos de los óxidos obtenidos en esta tesis fueron observados mediante un Microscopio Electrónico de Barrido Philips 505, y su composición fue constatada empleando un detector EDS-EDAX acoplado. En los capítulos que siguen, se detallarán las condiciones de observación en cada caso.

2.2.1.3. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

La microscopía electrónica de transmisión (TEM, *Transmission Electronic Microscopy*), históricamente, fue desarrollada antes que la de barrido [62], y hacia 1939 ya existían equipos TEM comerciales (Siemens).

A diferencia del SEM este microscopio no explora superficies: por el contrario el haz de electrones atraviesa el espécimen bajo observación y la sombra de los detalles finos o de la ultra-estructura es capturada en una pantalla fosforescente con propiedades de emisión de luz, ubicada en la parte inferior de la columna. A su turno, se pueden capturar las imágenes generadas en formato fotográfico, ya sea clásico o digital.

En función de la adecuada preparación del espécimen, se obtiene una excelente definición de las imágenes y se logran altísimos aumentos, especialmente aptos para la observación directa de partículas nanométricas y/o cristalitas.

Son múltiples los campos del conocimiento científico y tecnológico en los que interviene este tipo de microscopía. Por ejemplo: control de calidad, señalamientos morfológicos, conformación de agregados, técnicas forenses, determinación de estratos en restauración y diferenciación histológica, entre otros. A través del empleo de TEM se logra una óptima resolución en las micrografías con las mayores magnificaciones posibles en la escala de trabajo pertinente (resolviendo perfectamente en la decena de nanómetros) [63].

Para la obtención de las micrografías TEM a partir de las que se obtuvo la distribución de tamaño de las partículas componentes de aglomerados de los óxidos obtenidos en esta tesis se empleó un equipo JEOL 100 CX II operado con un voltaje de aceleración de 100kV y magnificaciones en el rango de 100000x - 200000x. Para verificar la composición de algunos de los óxidos obtenidos, se empleó, asimismo, un detector EDS acoplado al TEM.

2.2.1.4. Espectroscopía de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FT-IR)

La espectroscopía IR permite caracterizar sólidos, obteniéndose información valiosa sobre la naturaleza química de las especies constituyentes del material.

Algunas ventajas de la Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier son:

- Las radiaciones penetran el sólido másico.
- Permite obtener información química sobre especies en superficie.
- Presenta sensibilidad de monocapa.
- Permite distinguir según tipo, concentración y fuerza de los enlaces químicos.
- Permite trabajar *in situ* (alta T, baja presión).

Entre las limitaciones pueden enunciarse las siguientes:

- Los óxidos usualmente empleados como soporte pueden absorber radiación IR por debajo de 1000cm^{-1} , interfiriendo con las señales superficiales.
- No se pueden obtener espectros IR a través del agua, ya que ésta absorbe la radiación.

Para la caracterización IR de los materiales de esta tesis se empleó un equipo de FT-IR Bruker IFS 66.

2.2.1.5. Análisis Termogravimétrico (TGA) y Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

El análisis termogravimétrico (TGA, *Thermal Gravimetric Analysis*) se basa en la variación de peso que sufre una muestra a medida que se incrementa la temperatura, en condiciones de atmósfera controlada. Es una técnica cuantitativa ya que los cambios que se producen en la muestra generan

variaciones de peso que son registradas en forma directa. Una curva termogravimétrica presenta el peso (absoluto o porcentual) como función de la temperatura o el tiempo, y provee información sobre la estabilidad térmica de la muestra, como así también de su pureza y grado de hidratación. En la Figura 2.13 se muestra el esquema de un equipo que realiza TGA.

La temperatura a la que ocurre una transformación térmica puede definirse de manera más clara al representar la primera derivada de la curva termogravimétrica (análisis DTG), permitiendo detectar la presencia de procesos solapados y hasta discriminar sus efectos individuales.

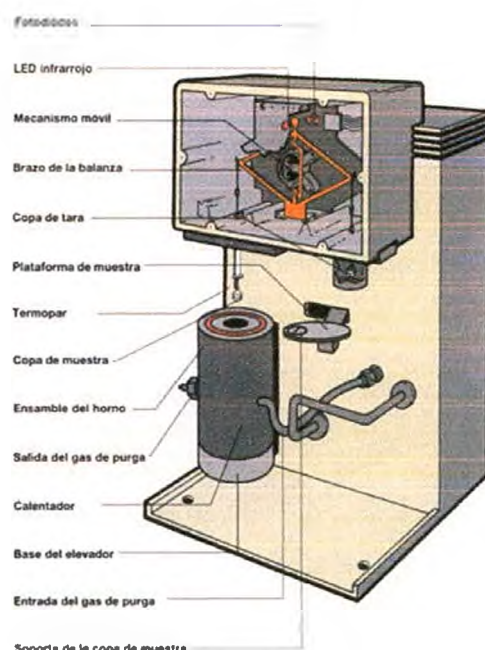


Figura 2.13. Esquema de un equipo de TGA.

La calorimetría diferencial de barrido (DSC, *Differential Scanning Calorimetry*) es un método que consiste en proporcionar simultáneamente un flujo de calor a la muestra y a un material de referencia. Se registran las diferencias de energía que hay que suministrar a la muestra y/o a la referencia para mantener la misma temperatura en ambas, detectando así cuando la muestra sufre una transición térmica. Debido a que la energía térmica es equivalente a la energía absorbida o liberada en dicha transición, se obtiene una medición calorimétrica directa de la energía de la transición. Los cambios en la línea de base reflejan cambios en la capacidad calorífica de la muestra: los picos

endotérmicos se representan en la dirección negativa respecto a la línea de base y corresponden al incremento de calor absorbido por la muestra (en comparación con la referencia) como resultado, por ejemplo, de una deshidratación o de una fusión. En cambio, las respuestas exotérmicas se registran en la dirección positiva y se corresponden, por ejemplo, con cambios en la fase cristalina o con procesos de oxidación, que liberan calor a partir de la muestra en transformación. En ambos casos, el área bajo la curva será proporcional al cambio energético sufrido por la muestra.

Para los propósitos de esta tesis, el análisis TGA se realizó con un detector SHIMADZU tipo TGA-51 a una velocidad de 20°C/min entre temperatura ambiente y 600°C en una celda de platino, en aire. El análisis DSC se llevó a cabo con un detector SHIMADZU tipo DSC-50 a una velocidad de barrido de 20°C/min, registrando entre temperatura ambiente y 600°C en una celda de aluminio, en aire.

2.2.1.6. Fotografía Digital

Para obtener las fotografías digitales de los materiales de esta tesis se utilizó una cámara digital Panasonic Lumix modelo DMC-LS85.

2.2.2. Técnicas de caracterización específicas

2.2.2.1. Medición de Propiedades Texturales

Las propiedades que podemos estimar con técnicas de adsorción de gases sobre un material se denominan características texturales de un sólido. Si conocemos el tamaño de las moléculas adsorbidas y la cantidad de ellas que ocupan una monocapa podremos determinar la superficie específica. Si, además, conocemos el mecanismo de llenado de poros en función de la presión relativa, podríamos correlacionar el tamaño del tipo de poro que se llena a una determinada presión y determinar, con ello, una distribución del tamaño de poros. Finalmente, si conocemos la cantidad de moléculas que entran al material, se podrá calcular el volumen que ellas ocupan y determinar el volumen de poros.

En la Figura 2.14 se ilustra el proceso de adsorción de un gas sobre un sólido: A medida que se va incrementando la presión del gas, se produce su adsorción sobre sitios aislados, hasta formarse una primer monocapa sobre la

superficie. Luego, se forma una segunda capa y subsiguientes, llenandose primero los poros más pequeños o microporos y luego los poros más grandes o mesoporos, hasta que se logra un llenado completo. El Nitrógeno es el gas adsorbible más utilizado ya que es abundante (más del 70% del aire), no muy caro y tiene baja interacción con la mayoría de los sólidos, por lo que no presenta adsorción específica, garantizando su versatilidad. Además, la molécula de nitrógeno tiene un tamaño lo suficientemente pequeño (0.35nm) como para tener acceso a la mayoría de los poros, y como presenta un momento cuadrupolar permanente, podrá formar una monocapa bien definida con la mayoría de los sólidos.

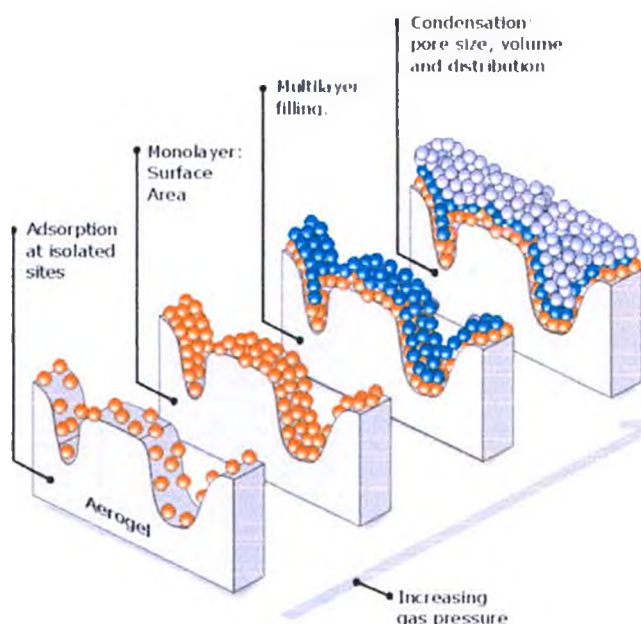


Figura 2.14. Proceso de adsorción de un gas sobre un sólido.

Un experimento de análisis por adsorción con nitrógeno se puede realizar desde bajas presiones, hasta la presión atmosférica (donde ya el nitrógeno, a la temperatura de trabajo, 77K, se condensa). La caracterización textural de la mayoría de los sólidos, fundamentalmente sólidos porosos, se lleva a cabo mediante el relevamiento de una isoterma de adsorción de nitrógeno, en las condiciones mencionadas.

Adsorción sobre sólidos porosos: para ser coherentes con el proceso de adsorción de gas arriba descrito, el modelo de adsorción que debe considerarse

se basa en un enfoque multicapa, como es el caso de las isothermas de Brunauer, Emmett y Teller (BET) [64].

El proceso de desorción no es progresivo por monocapas, como lo es el de el de adsorción: en cambio, las capas se van vaciando diferencialmente, por pasos completos, primero los mesoporos y luego los microporos, hasta quedar sólo cubierta la primer monocapa, por lo que, al relevar las isothermas de adsorción-desorción BET se observa un ciclo de histéresis. Finalmente, al vaciarse la monocapa inicial, se completa la isoterma de desorción. Las etapas de adsorción de un sólido poroso se ilustran en la Figura 2.15, y las de desorción en la Figura 2.16.

Para evaluar el área superficial y la distribución de poros, el método BET consiste en medir la cantidad de gas adsorbido requerida para cubrir la superficie libre del adsorbato con una capa del espesor de una molécula: obteniéndose el volumen de monocapa (V_m). El área superficial es igual al V_m multiplicado por el área cubierta por el volumen unitario del gas. Usando N_2 el área superficial se obtiene mediante la ecuación:

$$S_A \left(\frac{m^2}{g} \right) = 4.35 \times V_m \left(\frac{cm^3(CNPT)}{g} \right) \quad (5)$$

Donde 4.35 es la cantidad que da cuenta del área cubierta por la molécula de N_2 .

Pese a que el modelo BET ha sufrido críticas ya que las superficies reales de los sólidos no siguen todas las aproximaciones del mismo, es el método más ampliamente utilizado para determinar área superficiales. En el rango de presiones relativas 0.05-0.35 ajusta muy bien con datos experimentales de la mayoría de los sólidos. En el caso de sólidos microporosos, el V_m de la ecuación BET corresponde al volumen de los microporos más el de la monocapa sobre su superficie externa, en tal caso se recomienda utilizar el término *área aparente*.

En esta tesis, se determinaron las propiedades texturales de los materiales obtenidos mediante la técnica BET con un equipo Micromeritics Accusorb 2100.

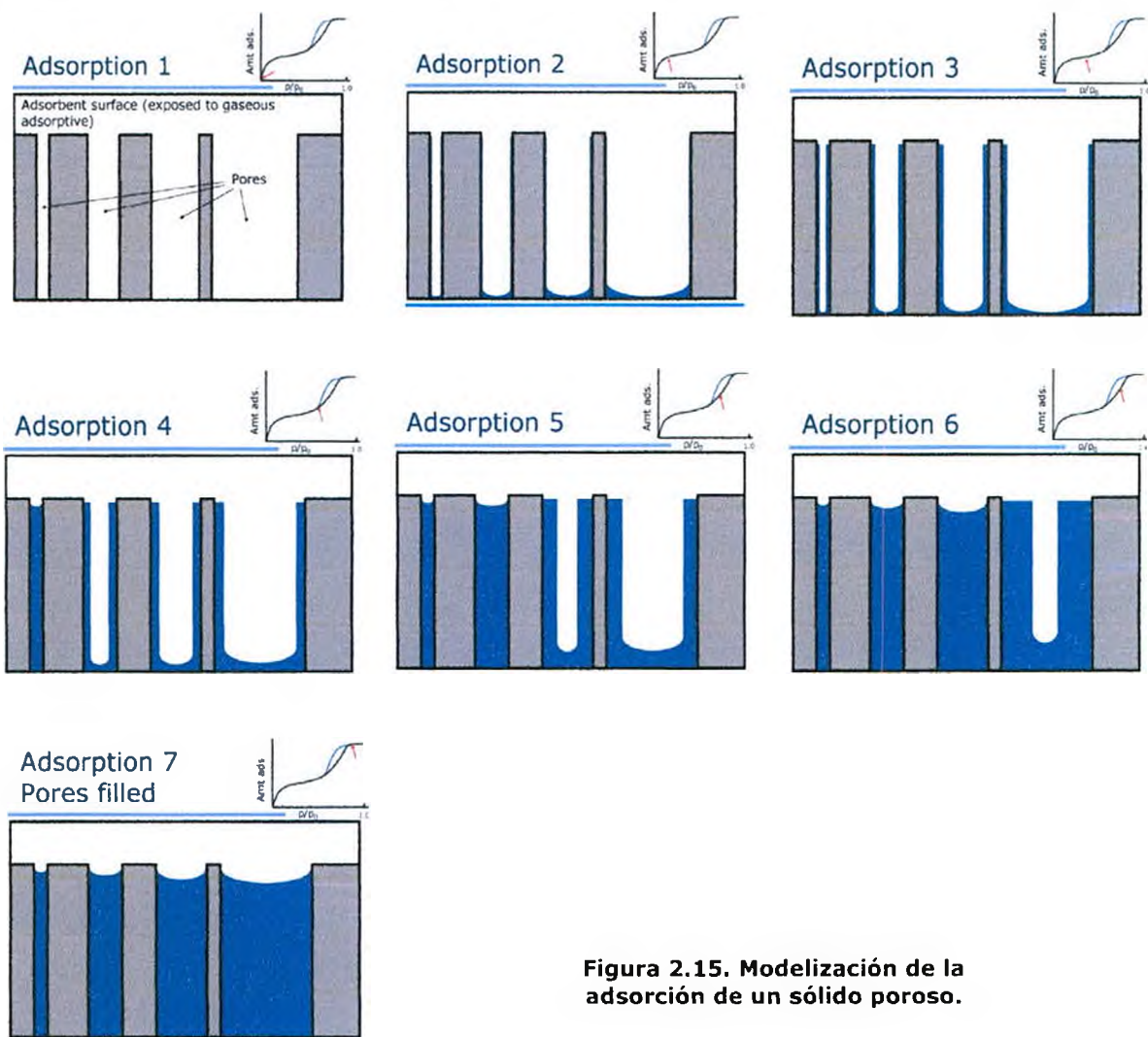


Figura 2.15. Modelización de la adsorción de un sólido poroso.

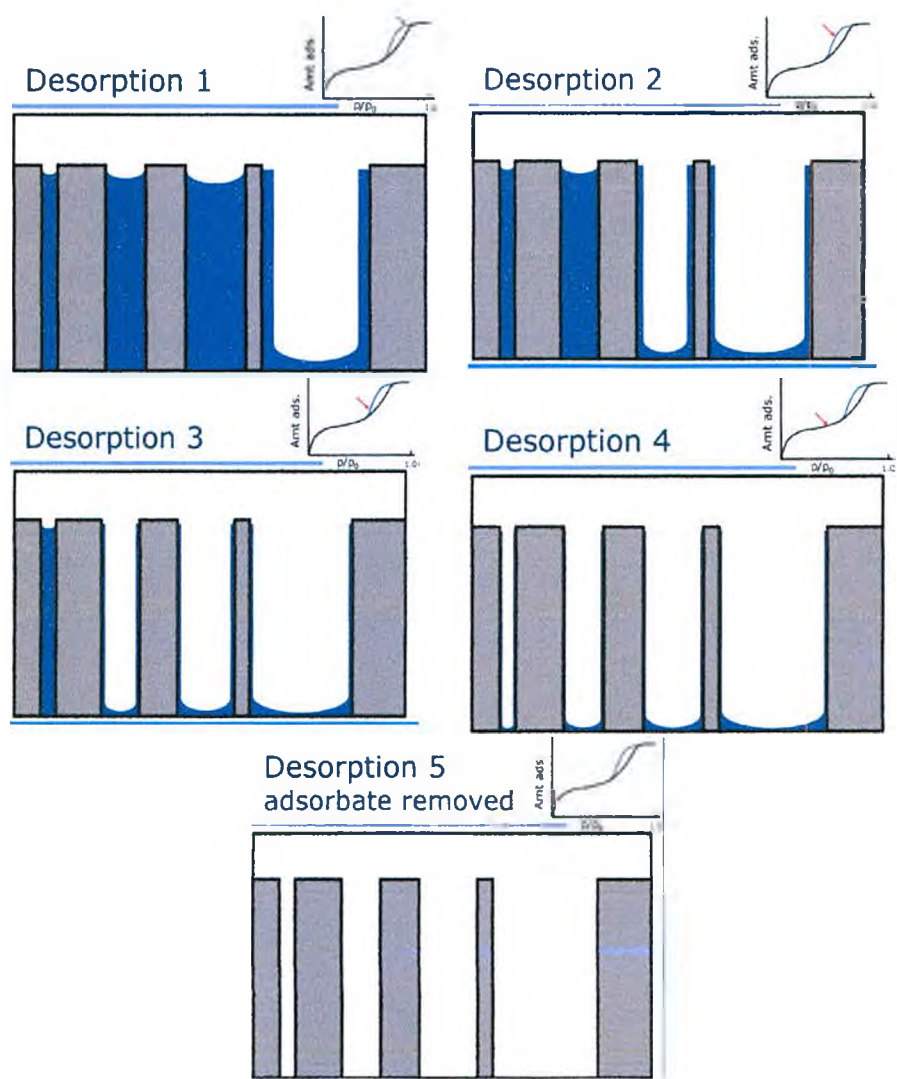


Figura 2.16. Modelización del proceso de desorción de un sólido.

2.2.2.2. Medición de las Propiedades Ópticas

2.2.2.2.1. Superficies selectivas fabricadas con pinturas polivinílicas

La absorbancia espectral de estas superficies se realizó con un espectroradiómetro Li-1800 al cual se le adicionó una esfera integradora 1800-12S y una fuente de energía. El diagrama operacional del espectroradiómetro Li-1800 se ilustra en la Figura 2.17.

Este equipo mide la concentración espectral de la fuente radiante, primero dispersando la radiación con la red de difracción del monocromador y midiendo la energía en cada banda estrecha del espectro resultante con un detector de silicona, siguiendo el camino óptico que se muestra en la Figura 2.17.

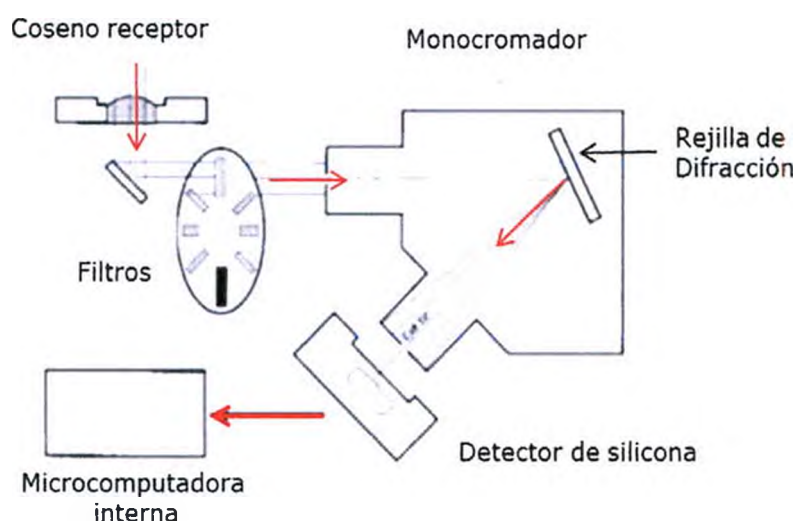


Figura 2.17. Diagrama operacional del espectroradiómetro Li-1800.

Finalmente, la adquisición de datos y su posterior digitalización se realiza con una computadora y un programa específico. La entrada al Li-1800 es la salida de la esfera integradora, cuyos componentes se explican en la Figura 2.18. En la esfera integradora se coloca la muestra que se desea medir.

El propósito de la esfera integradora es la recolección de la radiación que es reflejada desde (o transmitida a través de) la superficie de la muestra, entonces esta puede ser medida en una esfera integradora externa, que significa

que la muestra es externa a la esfera. Cuando se coloca la muestra, se completa con ella la pared de la esfera.

En la Figura 2.19 se presentan los aspectos más importantes de una esfera integradora externa. Nótese que el receptor de la radiación no "ve" ninguna parte de la muestra: este campo de visión es, en su lugar, ocupado totalmente por la pared de la esfera.

Un aspecto crítico de la esfera integradora es que todos los puntos de la pared son iluminados por reflexión interna. Si hay brillo o áreas oscuras, entonces la parte de la pared que el receptor "ve" se vuelve crítica y las medidas no son confiables. Para lograr una iluminación uniforme de las paredes, la esfera es internamente recubierta con un material altamente reflectivo y difusivo, que en este caso es sulfato de bario.

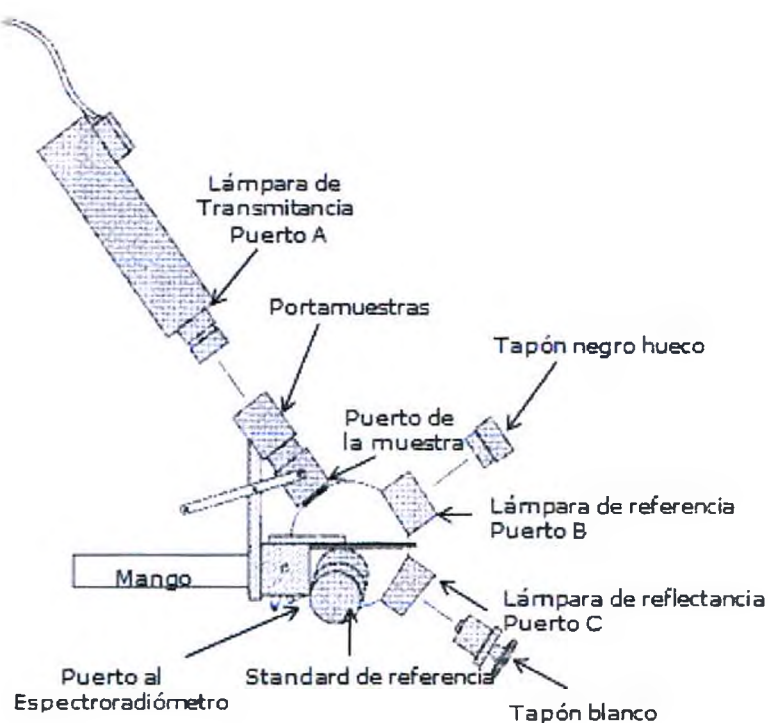


Figura 2.18. Configuración de la esfera integradora.

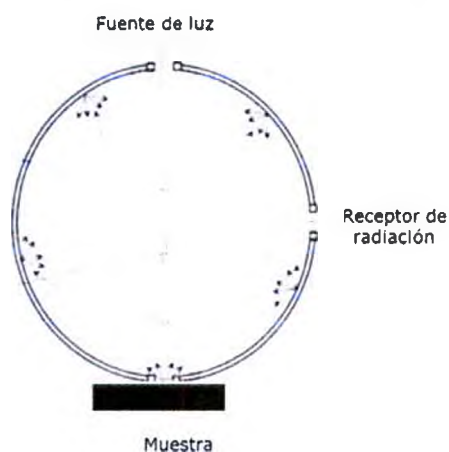


Figura 2.19. Diagrama esquemático operacional de la esfera integradora.

Las medidas de reflectancia implican una comparación entre la iluminación de la pared causada por un haz centrado de radiación reflejado por el material de la muestra y aquel reflejado desde un material blanco de referencia. La técnica utilizada es similar a los sistemas de doble haz, excepto que en lugar de "cortar óptica", las dos medidas son realizadas secuencialmente. Se utiliza el mismo iluminador para las mediciones sobre la muestra y la referencia, el que es movido desde un puerto al otro entre las mediciones. Esto requiere de una excelente estabilidad del iluminador a corto plazo, alcanzada mediante el uso de una fuente adicional de energía.

En teoría, la reflectancia R_s de una muestra difusa es:

$$R_s = \frac{I_s}{I_r} \quad (6)$$

Donde:

I_s es la medición de salida de la esfera cuando la muestra es iluminada,
 I_r es la medida cuando es iluminado el material de referencia.

Pero, en la práctica, su evaluación no se realiza de esta manera por dos razones:

1. El material de referencia no es 100% reflectivo, lo que causa que el valor medido de R_s sea levemente mayor que el valor real R_s' .

2. El haz de radiación que ilumina la muestra o la referencia no está perfectamente colimado. Esto quiere decir que hay una pérdida de radiación obtenida directamente en las paredes interiores de la esfera antes de que interaccione con la muestra o la referencia.

Si el material de referencia tiene una reflectancia R_r e I_d es la iluminación causada por la pérdida de radiación, entonces:

$$R_s = \frac{(I_s - I_d)R_r}{(I_r - I_d)} \quad (7)$$

Donde:

R_s representa el valor de la "Reflectancia Total".

I_d , entretanto, puede ser medida por iluminación del puerto de la muestra sin colocar la muestra (donde ninguna radiación externa a la esfera puede ser detectada, debido a su hermeticidad óptica).

La mayor parte de la radiación proveniente del iluminador pasará a través del puerto de la muestra. La única radiación iluminando la pared será la de pérdida. Si el valor de I_d es muy pequeño, no debe ser tenido en cuenta, en caso contrario, debe considerarse en la medida de reflectancia.

Una vez obtenidos los datos de R_s , la absorbancia espectral A_s se determina de la siguiente manera:

$$A_s = 1 - R_s \quad (8)$$

2.2.2.2. Superficies selectivas fabricadas con pinturas alquídicas

Los espectrofotómetros son frecuentemente utilizados para la investigación de las propiedades ópticas de los absorbentes solares. Espectrofotómetros UV/Vis/NIR permiten mediciones en el rango de longitud de onda del espectro solar. La determinación de la absorbancia solar de las superficies selectivas fabricadas con pinturas alquídicas se realizó a partir de las medidas de transmitancia y reflectancia obtenidas con un espectrofotómetro de doble haz marca SHIMADZU modelo UV-3101PC con esfera integradora modelo ISR 3100, utilizando una geometría normal/hemisférica con componente especular incluida.

La reflectancia difusa y total y la transmitancia difusa y total, pueden ser medidas utilizando espectrofotómetros equipados con una esfera integradora. La Figura 2.20 ilustra la posición de la muestra para medidas de reflectancia total (modo reflectancia) y la Figura 2.21 para medidas de transmitancia total (modo de transmitancia), empleando en ambos casos una esfera integradora.

La transmitancia difusa, T_d es medida por la captura de la componente especular de la transmitancia T_s . Esto es logrado reemplazando, en la esfera integradora, el plato 2 en el modo de transmitancia con un cono negro para amortiguar la luz especularmente transmitida y entonces medir la cantidad restante difusa. La componente especular es entonces obtenida por la diferencia entre la transmitancia total y la difusa. En este caso, también, el interior de la esfera integradora está recubierto con un material altamente reflectante. En el rango de longitud de onda del espectro solar, también se utiliza sulfato de bario.

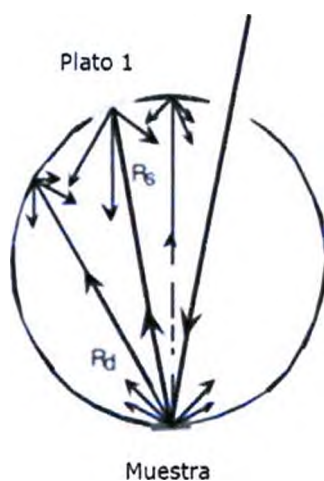


Figura 2.20. Posición de la muestra para medidas de reflectancia.

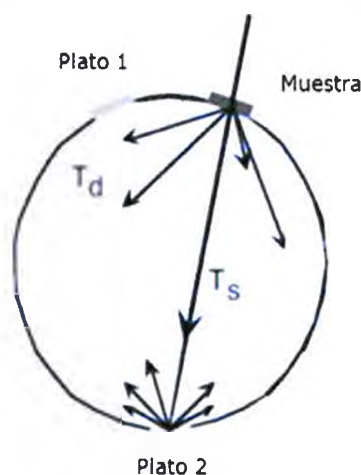


Figura 2.21. Posición de la muestra para medidas de transmitancia.

Las mediciones de emitancia se realizaron a temperatura ambiente, con un emisómetro portátil marca Devices and Services Co. modelo AE. Las mediciones de las características ópticas de transmisión y reflexión de las probetas 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 una geometría normal/hemisférica con componente especular incluida. Las mediciones se realizaron colocando los pigmentos dentro de una cubeta de cuarzo y no en forma directa porque los polvos no pudieron compactarse lo suficiente para evitar que se desprendieran y contaminaran la esfera integradora.

Las mediciones de absorción en el espectro solar sobre los polvos se realizaron con el objetivo de tener una referencia de esta propiedad antes de fabricar las pinturas definitivas. A partir de los valores de las características espectrales, se calcularon las siguientes características integrales:

Transmitancia solar (τ_s):

$$\tau_s = \frac{\sum_{\lambda=300nm}^{2500nm} \tau_{\lambda} \times S_{\lambda} \times \Delta\lambda}{\sum_{\lambda=300nm}^{2500nm} S_{\lambda} \times \Delta\lambda} \quad (9)$$

Donde:

τ_λ es la transmitancia espectral de la muestra entre 300nm y 2500nm,

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 6.1, columna 5, de la norma ISO 9845-1:1992),

$\Delta\lambda$ es el intervalo entre longitudes de onda consecutivas. En este caso, $\Delta\lambda$ es igual a 5nm entre 300nm y 400nm, 10nm entre 400nm y 800nm, y 50nm entre 800nm y 2500nm.

Reflectancia solar (ρ_s)

$$\rho_s = \frac{\sum_{\lambda=300nm}^{2500nm} \rho_s \times S_\lambda \times \Delta\lambda}{\sum_{\lambda=300nm}^{2500nm} S_\lambda \times \Delta\lambda} \quad (10)$$

Donde:

ρ_λ es la reflectancia espectral de la probeta entre 300nm y 2500nm.

La absorbancia solar (α_s) resulta, entonces, de la siguiente fórmula:

$$\alpha_s = 1 - \rho_s - \tau_s \quad (11)$$

CAPÍTULO 3

OBTENCIÓN DE Al_2O_3 MEDIANTE SÍNTESIS POR GELIFICACIÓN-COMBUSTIÓN

3.1. Antecedentes

3.1.1. Aplicaciones de la alúmina

El óxido de aluminio o alúmina (Al_2O_3), presenta características únicas, como su resistencia a la corrosión y a la abrasión, su inercia química, sus notables propiedades mecánicas y las diversas fases cristalográficas en las que se la puede sintetizar, tanto en forma metaestable (por ejemplo, la fase γ -alúmina) como estable (la fase α -alúmina). Por su bajo costo, además, es un material muy comúnmente usado para gran cantidad de aplicaciones ingenieriles, como la electrónica, los procesos químicos, el procesamiento de gas, la obtención de materiales refractarios, la preparación de gemas sintéticas y una amplia variedad de procesos industriales [29].

La alúmina es un óxido complejo que presenta diferentes fases metaestables posibles, las que, eventualmente, se transforman a la fase estable α [65]. Dentro de esas fases metaestables se incluyen las denotadas como γ , η , δ , θ , κ y χ alúminas. Las transformaciones de fase que ocurren durante la calcinación de la fase hidratada de la alúmina, llamada *gibbsita* $\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$, a la $\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$ son de fundamental importancia en el diseño de procedimientos para el procesamiento de cerámicos que utilizan, en forma parcial, material cerámico calcinado de partida [66]. Dada su gran área superficial, la α -alúmina, también presenta importancia comercial, como adsorbente y componente de catalizadores para muchos procesos químicos, incluyendo el craqueo e hidrocraqueo de petróleo, la purificación de fracciones de gasoil, el reformado de vapor de hidrocarburo para producir hidrógeno y el control de emisiones de escape de los autos. La utilidad de las alúminas de transición es debida a una favorable combinación de propiedades texturales (es decir área superficial, volumen de poro, y distribución de tamaño de poros), y sus características ácido/base [67].

Debido a su pequeño tamaño de partícula, alta área específica y actividad catalítica, las alúminas de transición (especialmente la γ -alúmina) encuentran aplicaciones en industrias como las de fabricación de catalizadores o soportes de catalizadores, recubrimientos y abrasivos suaves. La excelente estabilidad composicional de la Al_2O_3 la convierten en un importante constituyente como óxido de protección en la superficie de metales y aleaciones, en particular para aplicaciones bajo condiciones de alta temperatura [68]. Estos recubrimientos

compuestos o materiales superficiales con fines ingenieriles están diseñados específicamente para mejorar propiedades ópticas, eléctricas, tribológicas, químicas y biológicas, entre otras [69].

De hecho, por tener tanto potencial en términos de utilidad y aplicaciones prácticas, es que se han investigado diversos métodos de síntesis que se explicarán a continuación, entre los cuales se encuentra la síntesis por gelificación-combustión usada preferentemente para esta tesis.

3.1.2. Métodos de Síntesis

Los métodos que se utilizan para la obtención de la alúmina son diversos, entre los más difundidos se encuentran: métodos de precipitación/coprecipitación [33, 40], método por sol-gel [70], método del precursor polimérico [39] y las síntesis por gelificación-combustión [28, 34, 71-73]. Las síntesis enunciadas se discutirán someramente a continuación:

3.1.2.1. Precipitación/Coprecipitación

Este método de obtención de materiales sólidos es tradicional y sencillo: consiste en partir de una solución homogénea de sales solubles de los cationes de interés y generar la insolubilización del producto deseado agregando un agente químico precipitante. La precipitación será inducida por un cambio en las condiciones de la mezcla que activará al agente precipitante, lo que producirá la superación del producto de solubilidad de la especie que se requiere obtener, un sólido estable, que se recuperará luego, a temperatura ambiente. Los cambios en las condiciones de la mezcla se pueden deber: al cambio de su temperatura, del pH o de la fuerza iónica de la solución y a la insolubilización por agregado de otros solventes, entre otros.

Una de las ventajas de este método consiste en que la granulometría del precipitado puede regularse eligiendo las condiciones de precipitación: así, es posible obtener precipitados de grano muy fino a través de una mezcla repentina de la solución precursora y el precipitante, ya que se genera una enorme cantidad de núcleos en un contexto químico en que la velocidad de crecimiento es restringida, produciéndose de esta forma precipitados cuyo tamaño de partícula resulta en la escala nanométrica. Pero se pueden obtener precipitados de tamaño de partícula mucho mayor empleando una vía de precipitación en fase

homogénea, un caso típico es la precipitación de sulfuros metálicos empleando la descomposición térmica de la tioacetamida para la generación en fase homogénea de iones sulfuro. En este caso, la velocidad de la nucleación es restringida y la de crecimiento es ahora comparable, permitiendo que los cristales del precipitado tengan un tamaño mayor. Entre estas dos situaciones descriptas se pueden elegir condiciones intermedias para generar precipitados de una granulometría deseada.

Además de su simplicidad, otra ventaja de la precipitación es su versatilidad. Si no es posible obtener un compuesto por precipitación directa (situación usual en el caso de óxidos de metales de transición), siempre lo será precipitar un precursor que luego se pueda descomponer térmicamente, estabilizándose, por calcinación, la especie requerida.

Esta técnica ha sido extensamente estudiada y es simple y efectiva para la obtención de polvos finos y "reactivos" (en su acepción de "bien sinterizables"). Sin embargo, una desventaja de la precipitación es que se pueden presentar dificultades con el control de la composición del producto final, lo que es un serio impedimento que desfavorece su empleo para la obtención de óxidos mixtos con la homogeneidad composicional necesaria para las aplicaciones [30].

Para los polvos de alúmina sintetizados por métodos de precipitación que se utilizan como catalizadores, se busca, en general, aumentar el área específica y disminuir el tamaño promedio de cristalita. Por ejemplo, catalizadores de alúmina nanocristalina con una alta área específica y un pequeño tamaño de cristalita demostraron una aceptable funcionalidad catalítica y alta estabilidad, éstos pueden obtenerse a un pH constante y empleando bicarbonato de sodio como agente de precipitación, mediante procesos de precipitación simples [33].

Entre las propiedades texturales, además del área específica, un aspecto estudiado que afecta directamente a éstas es la forma y distribución de tamaño de los poros. Puede obtenerse alúmina mesoporosa con una distribución estrecha de poro y alta área específica. La mesoporosidad de la alúmina puede verse afectada con la temperatura de calcinación: por ejemplo si es calcinada a 650°C resulta una alúmina amorfa con una distribución de poros altamente

organizados, de alta área específica BET y que exhibe una mezcla entre tipos de poros: principalmente planos apilados y cilíndricos [8]

3.1.2.2. *Sol-Gel*

Este método de obtención, en rigor, es un caso especial de método por precipitación-coprecipitación. Las rutas por sol-gel han sido muy estudiadas, ya que permiten, en forma muy versátil, la síntesis de polvos muy finos y con muy bajo grado de aglomeración. En ellas se parte de una solución, generalmente alcohólica, de un alcóxido de los metales de interés. El óxido correspondiente gelifica gradualmente a medida que progresa una hidrólisis controlada del alcóxido, inducida por el agregado de un agente en solución acuosa que lo desestabiliza, entre otras causas, por modificar drásticamente la constante dieléctrica del medio. Subsecuentemente, el gel se consolida por concentración térmica del medio reactante. Una vez obtenido, el gel se seca por calentamiento suave y, finalmente, si resultara necesario, se lo calcina para la obtención del óxido requerido.

Una severa desventaja de los métodos sol-gel es que las preparaciones a gran escala resultan comercialmente casi inviables por el alto costo de los materiales de partida [30]. Este método de síntesis se explicará con más detalle en el Capítulo 5.

El método sol-gel, en el caso de la alúmina, puede ser utilizado para la obtención de polvos o películas delgadas.

La obtención de nanopolvos de α -alúmina con partículas de forma definida y con su tamaño promedio en las decenas de nanómetros, puede ser realizada a partir de complejos de alcóxidos de aluminio acoplada con la presencia de agentes activos superficiales que facilitan el control del tamaño y de la forma de las nanopartículas y su distribución, donde la consolidación de la fase más estable de la nano- α -alúmina ocurre a 1200°C: Los polvos resultan con una forma de partícula predominantemente esférica y con un tamaño en el rango de 20 a 30nm [70]. Si durante el proceso de obtención de nanopolvos de Al_2O_3 puro le agregamos Ni al inicio, se favorece la cristalización de la $\eta(\gamma)\text{-Al}_2\text{O}_3$ y si es añadido al final se produce un desorden en la red. Los óxidos dopados con Ni derivados de la alúmina, se han utilizado como catalizadores en la finalización de

la reacción de reformado de glicerol para generar H_2 para celdas de combustible [75].

Para proteger sustratos de acero inoxidable AISI 304, se sintetizan sobre éstos, láminas de alúmina mediante el método sol-gel por sumergimiento (dip-coating). La frecuencia de las uniones Al-O en estos recubrimientos de alúmina depende de varios factores: el tipo de solvente utilizado, la temperatura y el estado de peptización del sol, la velocidad con que se retira el sustrato y el número de ciclos de sumergimiento. Se observa que la interface formada entre el recubrimiento de alúmina y la superficie del sustrato es, en general, formada por varias capas de diferente composición química [69].

3.1.2.3. Método del precursor polimérico

Es un método en el cual una solución de etilenglicol, ácido cítrico e iones del metal de interés es polimerizada para formar una resina tipo poliéster: los iones metálicos son inmovilizados en una rígida estructura polimérica y tal inmovilización reducirá la posible segregación de fases durante el proceso de síntesis. La ventaja comparativa es que puede ser preparada una gran variedad de polvos finos de óxidos metálicos, con un alto control de la composición, incluso a nivel molecular y atómico [39].

Debido a que la alúmina es un óxido muy complejo, han sido muy estudiadas las transiciones de fase en polvos sintetizados por el método del precursor polimérico, y se ha encontrado que los pasos de la transición de fase desde $\gamma \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, son tres. En el primer paso, en el rango de 800-950°C los polvos están constituidos por $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ con un tamaño de partícula de aprox. 10nm. En el segundo paso, en el rango de 1000-1025°C ocurre la transición de fase indicada por la coexistencia de dos fases ($\alpha + \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), donde la fase que aparece, evidenciada por difracción de Rayos X, es la del Corundum (α -alúmina), con un tamaño de partícula de 50nm. En el paso final, próximo a los 1050°C, los polvos en estudio están completamente convertidos a α -alúmina, presentando un tamaño de partícula de 100nm. El tamaño de cristalita, entonces, está totalmente relacionado con el cambio de fase: su incremento va acorde tanto con el incremento de la temperatura como con la transición de fase presente [39].

También se ha realizado un estudio de la evolución de fases de la alúmina, pero relacionado con el agregado del elemento cobalto en preparaciones específicamente diseñadas para su estudio. A los 700°C cristaliza la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, permaneciendo como fase simple hasta los 1000°C, a pesar del porcentaje de cobalto añadido. Se observa, luego, un abrupto incremento del tamaño de cristalita cerca de la temperatura de transición de fase, debido al bien establecido orden a largo alcance del corundum. Los resultados obtenidos mediante espectroscopía UV-vis muestran al Co(II) en los sitios tetraédricos de la fase $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Una banda adicional es asignada a los sitios octaédricos que aparece con la transición a $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 + \text{CoAl}_2\text{O}_4$ [39].

3.1.2.4. Síntesis por gelificación-combustión

Se puede recordar de lo explicado en el Capítulo anterior que en las síntesis por gelificación-combustión se parte de una solución del nitrato del metal de interés disolviendo, asimismo, el combustible elegido en ella. La solución homogénea obtenida se concentra por evaporación sobre una placa calefactora y, finalmente, la solución gelifica. La intensa y rápida combustión con que finaliza la síntesis es originada por un proceso altamente exotérmico, entre los iones nitrato y el compuesto orgánico dispersos en el gel [30].

Los procesos de combustión, a través de los cuales es posible sintetizar partículas finas de α -alúmina y obtener los cerámicos relacionados tienen un gran potencial para la preparación de materiales tecnológicos y de importancia comercial. La α -alúmina de tamaño micrométrico es muy importante para preparar cerámicos densos y alcanzar una microestructura específica [73]. Para la obtención de Al_2O_3 uno de los combustibles más utilizados es la urea, cuyo producto final se usa tanto como soporte de catalizadores como de abrasivos [28]. Mediante métodos de autoignición utilizando urea como combustible y nitrato como oxidante se ha estudiado de forma sistemática la obtención de Al_2O_3 con preparaciones a partir de diferentes relaciones entre el oxidante y el combustible.

En el caso de la composición más rica en combustible, se observó presencia de α -alúmina acompañada por otras fases metaestables, sin embargo, para el resto de las composiciones se observó a la α -alúmina como fase principal y exclusiva. Es posible que las fases metaestables (como θ -alúmina y γ -alúmina)

se segreguen durante el proceso de combustión en forma transiente, pero se transforman, al menos en parte, a la fase α debido a la alta temperatura generada por la urea. La fase resultante es nanoestructurada ya que los núcleos formados no pueden crecer debido al rápido enfriamiento cuando cesa la combustión. Es probable, entonces, que la transformación de ellas a la fase α tome lugar por un mecanismo térmico posterior [73].

Además del estudio de las fases, también se ha investigado el uso de diferentes combustibles. Se observó que empleando el aminoácido histidina o el compuesto 1,6-diaminohexano, se obtiene un menor tamaño promedio de cristalita y un área superficial más alta respecto del caso de la urea. Por ejemplo, mediante un proceso modificado se logró obtener alúmina con un área superficial y un tamaño promedio de cristalita de $122.63\text{m}^2/\text{g}$ y 10nm , respectivamente. Se ha demostrado, asimismo, que en las síntesis por combustión de alúmina, el parámetro más importante es la relación combustible-oxidante, como lo demuestran las series de estadística de Taguchi L_{16} diseñadas para experimentos [34].

Después de esta descripción, se puede afirmar que en las síntesis de alúmina relevadas se ha investigado, en general, las transformaciones de fase en relación con sus aplicaciones y, en particular para las síntesis por combustión, el tipo de combustible elegido, y la relación combustible-oxidante. Aspectos que vamos a especificar a continuación para las síntesis llevadas a cabo para esta tesis.

3.1.2.5. Consideraciones sobre las síntesis de alúmina realizadas en esta tesis

3.1.2.5.1. En cuanto a la selección del combustible

Para esta tesis se han propuesto nuevos procesos de gelificación-combustión. Estos han sido ensayados primero para la síntesis de alúmina, debido tanto a consideraciones económicas como a que ya se contaba con experiencia experimental previa con este tipo de síntesis para este sistema, empleando el aminoácido glicina en síntesis ricas o muy ricas en este combustible. Para extender el alcance de nuestros estudios en síntesis por combustión para alúmina y con una evidente intención de su empleo como un entrenamiento de bajo costo previo a las síntesis de óxido de cobalto, se

propusieron, entonces, nuevas síntesis por combustión, tanto ricas en combustible como estequiométricas, empleando otro aminoácido de estructura más compleja, un aminoácido ácido: el ácido aspártico (cuyas características se describen luego). En el caso de que los nuevos procesos propuestos y ensayados fueran exitosos para obtener alúmina, se extendería su estudio para la obtención de óxido de cobalto. Además, previendo las dificultades esperables en estudios preliminares para la obtención de óxidos mixtos, con los componentes provenientes de procesos de obtención tan dispares como sol-gel y gelificación-combustión, se consideró prudente estudiar suficientemente la obtención de las distintas fases de la alúmina nanoestructurada, ya que este material podría ser un reemplazo aceptable del SiO_2 en pinturas selectivas basadas, entonces, en $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Co}_3\text{O}_4$, nuevo material que se estudiaría, alternativamente, en el futuro.

En pruebas preliminares de preparación de óxido de cobalto mediante síntesis por combustión, se observó que el aminoácido glicina produce combustiones demasiado violentas en procesos con exceso de combustible. Entonces, de acuerdo con un criterio usual en estas líneas de síntesis, este compuesto no resultaría un buen combustible para ese sistema ya que será imposible evitar que se pierda gran cantidad del producto deseado durante la violenta ignición, resultando escasas las cenizas remanentes. El proceso así planteado será, entonces, de bajo rendimiento y será escaso el material disponible para su posterior estudio (tal situación no es desconocida para el caso de la glicina, ya que las síntesis óxidos mixtos de $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$ presentan el mismo problema para las composiciones muy ricas en ceria (mayores al 70% molar) [30]). Por este motivo adicional, se eligió un combustible diferente del cual, hasta el momento, no se habían encontrado antecedentes de su uso en síntesis por combustión: se propusieron, así, síntesis por gelificación-combustión empleando el ácido aspártico como combustible. El ácido aspártico es un aminoácido dicarboxílico de fórmula $\text{NH}_2(\text{COOH})\text{CH-CH}_2\text{-COOH}$ y resultó, como veremos, apto para ese propósito.

Se plantearon, rutas de gelificación-combustión nitratos-ácido aspártico esperando mejorar los rendimientos en los procesos a ensayar y buscando incursionar en rutas de gelificación-combustión novedosas.

A su vez, Toniolo y col. [76], ensayaron con los compuestos glicina y urea para síntesis por combustión de óxidos de cobalto, pero con relaciones de combustible-oxidante entre 0.2 a 2 veces la cantidad correspondiente a las síntesis estequiométricas, mientras que en las pruebas preliminares realizadas en esta tesis para la obtención de óxido de cobalto con glicina, estas se habían realizado con aprox. 5 veces la cantidad estequiométrica. Los autores mencionados obtuvieron como productos de sus síntesis por combustión Co_3O_4 , CoO y Co , dependiendo tanto del combustible usado como de la relación combustible/oxidante planteada.

Una vez decidido el uso de ácido aspártico como combustible para la obtención de Co_3O_4 , se planteó, como prueba preliminar, la obtención de Al_2O_3 con ese aminoácido, quedando para decidir qué relaciones combustible-oxidante se utilizarían para los procesos propuestos.

3.1.2.5.2. En cuanto a la relación combustible-oxidante

Determinadas características de los polvos a obtener, como su tamaño promedio de cristalita y su área específica, son primariamente gobernadas por la entalpía del proceso y la temperatura de llama de la combustión planteada. Esta temperatura depende, a su vez, de la naturaleza del combustible y de la relación combustible-oxidante elegidos [31]. En particular la relación combustible-oxidante en las síntesis de alúmina por combustión es el factor más importante [34].

En bibliografía, la relación entre el combustible y el oxidante se ha planteado de dos maneras, de acuerdo con la síntesis elegida:

- Rutas estequiométricas.
- Rutas con exceso de combustible.

El uso de uno u otro enfoque puede depender del historial registrado para estas síntesis sobre el sistema en estudio. Como se explicó en el Capítulo 2, la relación estequiométrica se calcula en particular para cada marco experimental, de acuerdo con una reacción química de obtención que puede ser muy diferente en cada caso [31-32, 34], luego, a modo de comparación, se realizan síntesis con relaciones mayores o menores de combustible en relación con el enfoque

estequiométrico. Por ejemplo, Venkateswara y col. [32] trabajaron con cantidades de 0.25 a 2 veces respecto de las cantidades estequiométricas para la obtención de óxido de cobalto.

En la obtención de alúmina mediante síntesis por combustión utilizando urea como combustible con diferentes relaciones urea/nitrato de aluminio se encontró una correlación parabólica entre el área específica de los polvos sintetizados y la relación molar urea/nitrato de aluminio. Una cantidad estequiométrica de urea promovió la formación $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ con un área específica de $24\text{m}^2/\text{g}$ directamente de las reacciones de combustión, mientras que el uso de un exceso de urea mayor al 150% respecto de la relación estequiométrica no solo incrementó el área específica del polvo sino que también cambió la proporción de las fases $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ presentes [77]. Para el caso de la obtención de óxidos de cobalto mediante combustión utilizando urea como combustible se observa, también, una correlación parabólica, pero menos marcada, entre el área específica de los polvos y la relación urea/nitrato de cobalto [76].

En este capítulo se realizaron los dos tipos de síntesis: estequiométrica y con exceso de combustible, utilizando ácido aspártico como combustible en ambos casos. A continuación se describirá cómo fueron calculadas las relaciones combustible-oxidante para cada una de las síntesis mencionadas.

3.1.2.6. Síntesis de alúmina por gelificación-combustión, ruta nitratos-ácido aspártico

Para la obtención de alúmina se decidió comenzar con la síntesis con exceso de combustible. Para determinar la cantidad de combustible se tomó como referencia una ruta muy estudiada previamente y ampliamente informada en una tesis antecedente [30]: la síntesis de nitratos-glicina para obtener $\text{ZrO}_2\text{-15\%molarCeO}_2$. En esos estudios, se optimizó la cantidad de combustible de partida, a través de un estudio monoparamétrico donde se buscaba maximizar el área específica de los polvos obtenidos parametrizando el contenido de glicina ($\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$) en la solución precursora, resultando que la proporción óptima a emplear era de 5 moles de glicina por mol de átomos de los metales [78].

A partir de esa síntesis referente, se empleó el criterio de la valencia oxidativa, ampliamente usado en cálculos en el área de combustiones, combustibles y propelentes y bien validado como criterio empírico a través de los resultados informados tanto en la literatura específica previa como en la tesis antecedente ya mencionada [74, 30]. Se procedió como se describe a continuación:

El balance de la valencia oxidativa entre los combustibles 1 (referencia) y 2 (en proyecto) viene dado por:

$$n_1 \times V_1 = n_2 \times V_2 \quad (1)$$

Donde, en nuestro caso:

n_1 : la relación molar entre la glicina y los cationes de Zr y Ce en la solución precursora del proceso de referencia, es decir, moles de glicina/moles de cationes de Zr y Ce, que en este caso es igual a 5. Se asume como una aproximación que esta relación óptima, válida para Zr/Ce, lo es también para Al (o Co), permitiendo esto emplear el criterio de la valencia oxidativa independientemente del óxido en cuestión.

n_2 , entretanto, es la relación molar entre el Asp y los cationes de Al en la solución precursora del proceso en desarrollo, es decir, moles de Asp/moles de cationes de Al.

V_1 y V_2 son las valencias oxidativas de la glicina (el combustible de referencia), y del Asp, respectivamente, y se las calcula particularizando cada caso en el marco de la ecuación general:

$$V = n_C \times V_C + n_H \times V_H + n_O \times V_O + n_N \times V_N \quad (2)$$

Donde:

n_C , n_H , n_O y n_N son los coeficientes correspondientes a carbono, hidrógeno, oxígeno y nitrógeno, respectivamente, tomados de la fórmula molecular del combustible considerado.

V_C , V_H , V_O y V_N son las valencias oxidativas de cada elemento según el criterio que consta en la bibliografía de referencia [74].

Así, calculando:

$$V_1 = 2x(+4) + 5x(+1) + 2x(-2) + 1x(0) = 9 \quad (3)$$

y

$$V_2 = 4x(+4) + 7x(+1) + 4x(-2) + 1x(0) = 15 \quad (4)$$

Con lo que, reemplazando los valores de n_1 , V_1 y V_2 en (1), se puede despejar n_2 como sigue:

$$n_2 = \frac{n_1 x V_1}{V_2} = \frac{5 \times 9}{15} = 3 \quad (5)$$

Como consecuencia de la aplicación de este criterio, la relación que se utilizó para la síntesis de Al_2O_3 por combustión con exceso de combustible fue, entonces, de 3 moles de Asp por mol de Al.

Con el objetivo de comparar propiedades de los polvos obtenidos, como tamaño promedio de cristalita y área específica, se propuso ensayar la vía estequiométrica. Las proporciones de reactivos a emplear fueron calculadas a partir de la siguiente reacción química, equilibrada a partir del principio de conservación de la materia mediante el método algebraico de amplio uso en química general:



Un estudio de fases cristalográficas realizado por Cava y col. [39], mediante una síntesis por el método del precursor polimérico, ha revelado la presencia de una fase metaestable, la fase γ -alúmina. Esta se presenta luego de calcinar en el rango entre 800 y 950°C las cenizas amorfas provenientes de la síntesis. Tal fase amorfa persiste luego de calcinar las cenizas a 600°C durante 2 horas, con la pérdida total de compuestos carbonosos y otros volátiles. Pero, si los mismos polvos se calcinan en un rango entre 1050 y 1200°C, las cenizas precursoras de alúmina se convierten en la fase α -alúmina, termodinámicamente estable. En vista de estos antecedentes, se realizó un estudio cristalográfico de los polvos obtenidos a partir de las síntesis por combustión utilizando Asp como combustible, para confirmar la constancia de estos resultados en términos de aparición sucesiva de fases.

En este capítulo se informan los resultados de las síntesis por combustión de alúmina por dos rutas: una con exceso de combustible y otra estequiométrica. En ellas, los polvos obtenidos son calcinados a diferentes temperaturas, entre 800 y 1200°C. Se analizan las fases y los tamaños promedio de cristalitas presentes mediante DRX, se mide el área específica mediante la técnica S_{BET} , se observa la morfología general de los aglomerados de cristalitas, componentes del polvo estabilizado mediante SEM y se comprueba su composición química mediante EDS. Se constata el tamaño de las nanopartículas y su organización, más resuelta, mediante TEM y sus mayores aumentos asociados.

3.2. Parte Experimental

3.2.1. Ruta con nitratos, ácido aspártico y exceso de combustible

Todos los reactivos empleados en la presente tesis fueron de calidad p/a. Se disolvieron 7.5g de $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (Merck) en ácido nítrico concentrado (HNO_3 (c)) y agua destilada, luego se colocó la solución sobre una placa calefactora a concentrar hasta un volumen pequeño para reducir el contenido de nitratos y, finalmente, se volvió a diluir con agua destilada. Luego, se preparó otra solución con el Asp (Anedra) disuelto en agua destilada en una cantidad que respeta la proporción de 3moles de Asp por mol de Al. Ambas soluciones se mezclaron y se les agregó NH_4OH diluido hasta obtener una solución precursora con un pH igual a 2. Esta solución fue concentrada por evaporación (aprox. 250°C) sobre la placa calefactora, sin agitación externa. Con la evaporación ya muy avanzada, se inició la formación del gel que luego comenzó a oscurecerse formando una capa color caramelo. Posteriormente, se formó una espuma en la superficie que empezó a crecer y a desprender vapores lentamente (usualmente de nitrato de amonio). Luego de unos 45min de iniciado el experimento, comenzó un desprendimiento más intenso de vapores y surgió una llama que permaneció por más de 1min. Se obtuvieron finalmente cenizas arborescentes de color blanco y marrón, que se colectaron para su posterior calcinación. A estas muestras las llamaremos, de aquí en adelante, Al_2O_3 -EC.

3.2.2. Ruta con nitratos, ácido aspártico y estequiométrica

7.5g de $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (Merck) y una cantidad estequiométrica de Asp (Anedra) en una cantidad que respeta la reacción (6), fueron disueltos en agua destilada para obtener una solución homogénea con pH igual a 3. La solución

precursora fue concentrada por evaporación sobre placa calefactora, sin agitación externa, a 250°C, hasta obtener un gel viscoso. Después, a valores críticamente bajos de humedad, el gel entró en autoignición con un proceso de combustión suave y sin llama, las cenizas resultantes se colectaron para su posterior calcinación. A estas muestras la vamos a llamar, de aquí en adelante, Al_2O_3 -ES.

La rápida evolución de una gran cantidad de productos gaseosos durante la combustión disipa el calor del proceso y lo autolimita. De hecho, esto ocurre en ambas proporciones evaluadas. De las síntesis, resulta un producto voluminoso y marrón caracterizado mediante difracción de Rayos X como una fase amorfa en concordancia con lo publicado en [31].

Luego, muestras de las cenizas obtenidas por medio de ambas síntesis fueron calcinadas a temperaturas en un rango entre 600 y 1200°C. En todos los procesos de calcinación se expuso la muestra a la temperatura establecida durante 2h.

3.2.3. Caracterización de los polvos obtenidos

3.2.3.1. Difracción de Rayos X

Para la información general sobre las técnicas asociadas a Rayos X se remite al lector a lo informado en el Capítulo 2 y en el Apéndice 1.

Las fases presentes en los polvos nanoestructurados de alúmina obtenidos después de la calcinación fueron identificadas mediante DRX y los resultados obtenidos fueron comparados con los registrados en una base de datos de estructuras cristalinas inorgánicas (ICSD). Además, el tamaño promedio de cristalita fue evaluado indirectamente a partir del ancho de los picos de Bragg, utilizando la ecuación de Scherrer.

3.2.3.2. Microscopía Electrónica

Como ya se ha señalado en el Capítulo 2 y en el Apéndice 1, las observaciones mediante microscopía electrónica pueden brindar una evaluación directa de la morfología en términos de tamaño, forma y distribución de aglomerados y partículas en los materiales nanoporosos. Generalmente, la microscopía electrónica usa un haz de electrones altamente energéticos para

examinar objetos a una escala muy pequeña. Esta evaluación puede brindarnos la siguiente información [19]:

- Topografía: Las características superficiales de un objeto o “como se ve” su textura.
- Morfología: La forma y el tamaño de las partículas que forman el objeto.
- Composición: Los elementos por los cuales está compuesto el objeto y sus cantidades relativas.
- Información cristalográfica: Cómo los átomos se organizan en el objeto.

Mediante SEM-EDS se estudió la topografía y la composición química de los polvos nanoestructurados de alúmina obtenidos. Por TEM, su morfología.

3.2.3.3. Medición de propiedades texturales

El término “adsorción” fue primeramente introducido por Kaiser, en 1881, para connotar la condensación de gases en superficies libres; mientras que el término “absorción” se refiere al fenómeno donde las moléculas de gas penetran en la masa del absorbente sólido. Aunque hay decenas de miles de isothermas de adsorción, la mayoría de estas pueden agruparse en seis clases como se ilustra en la Figura 3.1 [79].

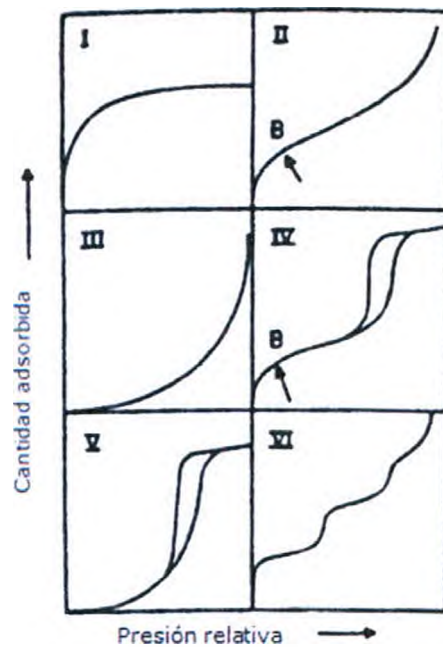


Figura 3.1. Clasificación de la IUPAC de las isothermas de fisisorción.

- Las isothermas tipo I se dan en sólidos microporosos que tienen superficies externas pequeñas, la cantidad límite admitida está dada por el volumen de los microporos accesibles, más que por el área superficial interna.
- Las isothermas tipo II son obtenidas a partir de sólidos no porosos o con macroporos. Esto demuestra sin restricciones la adsorción en monocapa-multicapa. El punto B que aparece en el gráfico significa que la que la conversión de adsorción de monocapa a multicapa.
- Las isothermas tipo III no son comunes. En este caso, la interacción adsorbato-adsorbente juega un importante rol.
- Las isothermas tipo IV tienen un ciclo de histéresis característico, que está asociado a la condensación que tiene lugar en materiales mesoporosos. La parte inicial de la isoterma tipo IV es atribuida a la adsorción monocapa-multicapa pues sigue el mismo patrón que el correspondiente a la parte de la isoterma tipo II. Estas isothermas son características de los materiales mesoporosos.

- Las isothermas tipo V no son comunes y están relacionadas con las isothermas tipo III, en donde la interacción adsorbato-adsorbente es débil, pero es obtenida con ciertos adsorbentes porosos.
- Las isothermas tipo VI tampoco son frecuentes: este tipo de adsorción en escalones, multicapa, ocurre sólo para sólidos con una superficie no porosa muy uniforme, por ejemplo, adsorción de gases nobles en carbón grafitizado. La altura del escalón representa la capacidad de la monocapa para cada capa adsorbida.

La histéresis que aparece en el rango de la multicapa de las isothermas de adsorción es usualmente asociada a la condensación capilar en estructuras mesoporosas. Hay cuatro tipos de ciclos de histéresis, que se muestran en la Figura 3.2 y cuya clasificación es la siguiente [79]:

- Ciclo tipo 1: está siempre asociado con poros de forma regular y una distribución angosta.
- Ciclo tipo 2: es particularmente difícil de interpretar ya que fue originalmente atribuido a una diferencia en el mecanismo entre procesos de condensación-evaporación que ocurren en los poros con cuellos angostos y cuerpo ancho en un principio. Pero ahora se cree que el rol de los efectos de la red puede ser muy importantes.
- Ciclo tipo 3: es el ciclo que no presenta ninguna limitación de adsorción a altos valores de P/P_0 , se observa con agregados de partículas en forma de plato.
- Ciclo tipo 4: este ciclo es frecuentemente asignado a poros estrechos tipo hendidura.

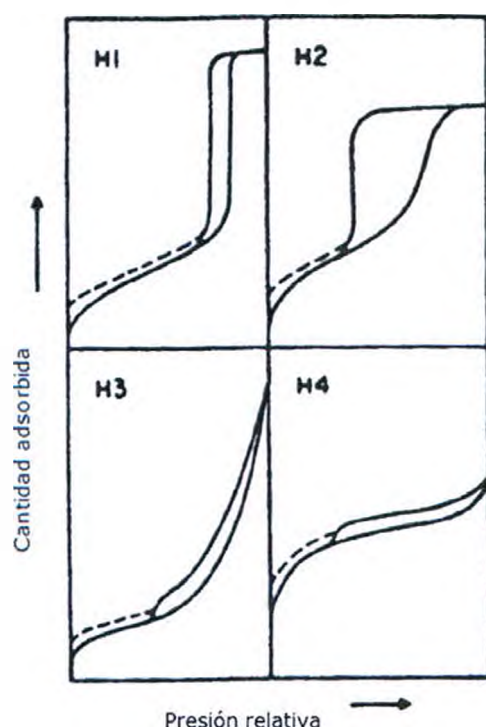


Figura 3.2. Clasificación de la IUPAC de los ciclos de histéresis.

Las propiedades texturales de los polvos de alúmina como el área específica superficial, el volumen de poro y la microporosidad fueron evaluados mediante la técnica S_{BET} (Brunauer-Emmett-Teller) y el diámetro de poro mediante el método BJH (Barret-Joyner-Halenda), respectivamente.

3.3. Resultados y discusión

Los principales resultados de las propiedades texturales obtenidos y detallados en el párrafo anterior se presentan en la Tabla 3.1. Cabe mencionar que los resultados obtenidos a partir de esta técnica son los primeros y únicos que se realizaron para estos óxidos por lo que deben considerarse como preliminares, detectando la necesidad de modificar algunos parámetros experimentales para mediciones futuras.

El área específica BET de los polvos calcinados a 900°C presenta el mayor valor, de $52\text{m}^2/\text{g}$, tanto para las síntesis estequiométrica como para las que

tienen un exceso de combustible. El menor valor corresponde a la muestra Al_2O_3 -ES calcinada a 1200°C y fue de $6\text{m}^2/\text{g}$, además estos polvos presentan la mitad del área específica en comparación con la muestra Al_2O_3 -EC calcinada a la misma temperatura. Estudios relacionados han demostrado una relación indirecta entre el área específica y la relación de combustible-oxidante para polvos de alúmina sintetizados mediante métodos de combustión utilizando urea como combustible [77].

Tabla 3.1. Resultados de las propiedades texturales.

Síntesis	Temperatura de Calcinación [$^\circ\text{C}$]	Área Específica BET [m^2/g]	Volumen de Poro [cm^3/g]	Volumen de microporos [cm^3/g]	Diámetro de Poro BET [nm]	Diámetro de Poro BJH [nm]
Al_2O_3 -ES	600	23	-	-	13	17
Al_2O_3 -ES	900	52	0.1	-	10	9
Al_2O_3 -ES	1200	6	-	-	12	21
Al_2O_3 -EC	600	16	-	-	8	20
Al_2O_3 -EC	900	52	-	-	6	9
Al_2O_3 -EC	1200	13	-	-	7	22

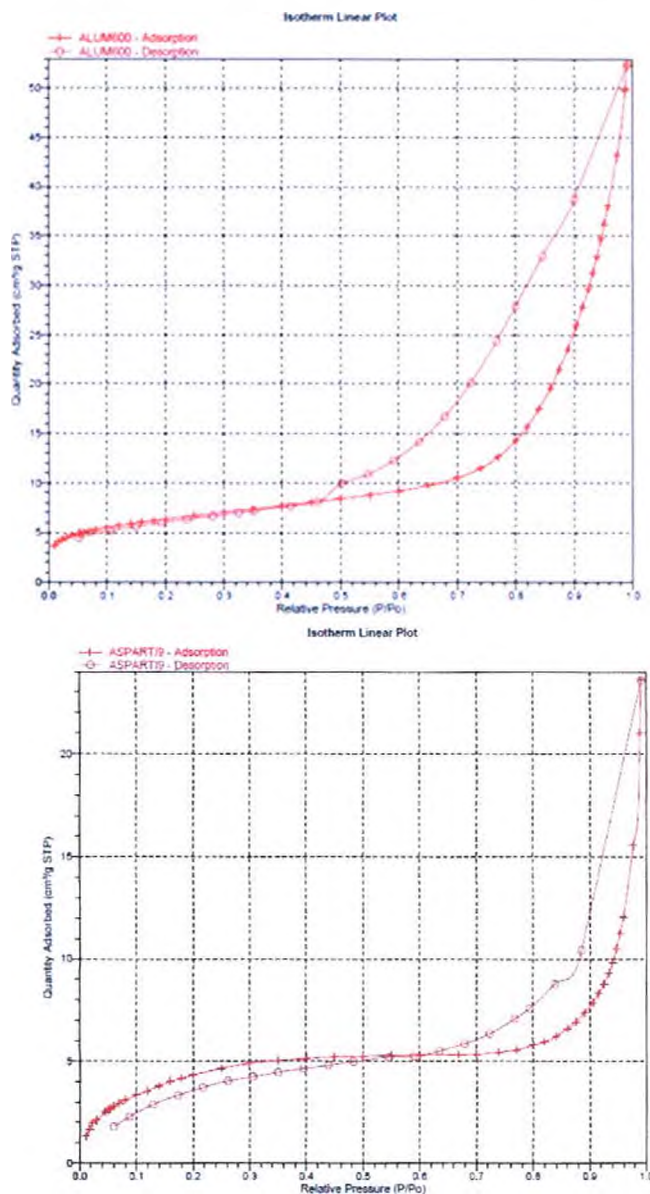
Con respecto a la porosidad, la muestra Al_2O_3 -ES, calcinada a 900°C , presenta un volumen de microporos (poros menores a 2nm según IUPAC) de 0.1cm^3 mientras que el resto de las muestras no. Además, el diámetro de poro BET es similar al BJH y es del orden de los 10nm , tamaño correspondiente al rango de los mesoporos (con poros entre 2 y 50nm según IUPAC), mientras que el resto de las muestras presentan diámetros de poros entre 6 y 22nm correspondiente al mismo rango.

Cabe mencionar que las muestras calcinadas a 600°C presentan una fase amorfa, las calcinadas a 900°C la fase γ -alúmina y las calcinadas a 1200°C la fase α -alúmina, según los estudios por DRX realizados tanto a los polvos correspondientes a las síntesis estequiométricas como con exceso de combustible (Tabla 3, Capítulo 3). Es decir, para un mismo tipo de síntesis la γ -alúmina

presenta una mayor área específica que la α -alúmina. Se puede observar una dependencia entre el área específica y la temperatura de calcinación, donde esta última está vinculada con la estructura cristalina. Dependencias entre la estructura cristalina y la temperatura de calcinación han sido observadas también en alúminas obtenidas mediante el método del precursor polimérico [39] y en estudios de evolución estructural de la γ -alúmina obtenida a partir de la bohemita [66].

Las isothermas BET de las muestras calcinadas a 600°C, 900°C y 1200°C se muestran en la Figura 3.3, 3.4 y 3.5, respectivamente. En la parte superior se ven las curvas de muestras provenientes de síntesis estequiométricas (Al_2O_3 -ES) y en la inferior las correspondientes a las de síntesis con exceso de combustible (Al_2O_3 -EC). Todas las isothermas presentan una tendencia hacia la isoterma de tipo IV, lo que se corresponde con materiales mesoporosos, con un ciclo de histéresis tipo H3, según IUPAC [79], tales ciclos están asociados con la condensación capilar en los mesoporos. Esta tendencia resulta, además, coherente con los valores de los diámetros de poros informados en la Tabla 3.1. Las mismas isothermas han sido observadas en γ -alúminas obtenidas mediante sol-gel [80], mientras que en alúminas sintetizadas mediante gelificación-combustión, particularmente para el caso de las α -alúminas, se observa una tendencia hacia la isoterma de tipo II con un ciclo de histéresis tipo H3 [34].

En la isoterma de la muestra Al_2O_3 -ES calcinada a 600°C (Figura 3.3 arriba), la curva de adsorción no presenta el punto B, de inflexión, tan marcado como en la curva correspondiente a la muestra Al_2O_3 -EC (Figura 3.3 abajo), calcinada a la misma temperatura. Por otro lado, el ciclo de histéresis de la muestra Al_2O_3 -EC llega hasta un valor de P/P_0 de 0.6 mientras que en el caso de la muestra Al_2O_3 -ES llega hasta 0.5.



**Figura 3.3. Isotermas de sorción de las muestras a 600°C:
(arriba) Al₂O₃-ES
(abajo) Al₂O₃-EC.**

En las isothermas de la Figura 3.4, de muestras calcinadas a 900°C cuyas estructuras cristalinas corresponden a γ -álumina, la muestra Al₂O₃-ES (Figura 3.4 arriba) tampoco presenta un punto B tan marcado en comparación con la muestra Al₂O₃-EC, pero el ciclo de histéresis llega en ambos casos hasta un valor de P/P_0 de 0.5. En la γ -álumina sintetizada mediante métodos de sol-gel el ciclo de histéresis comienza a P/P_0 igual a 0.8 [66].

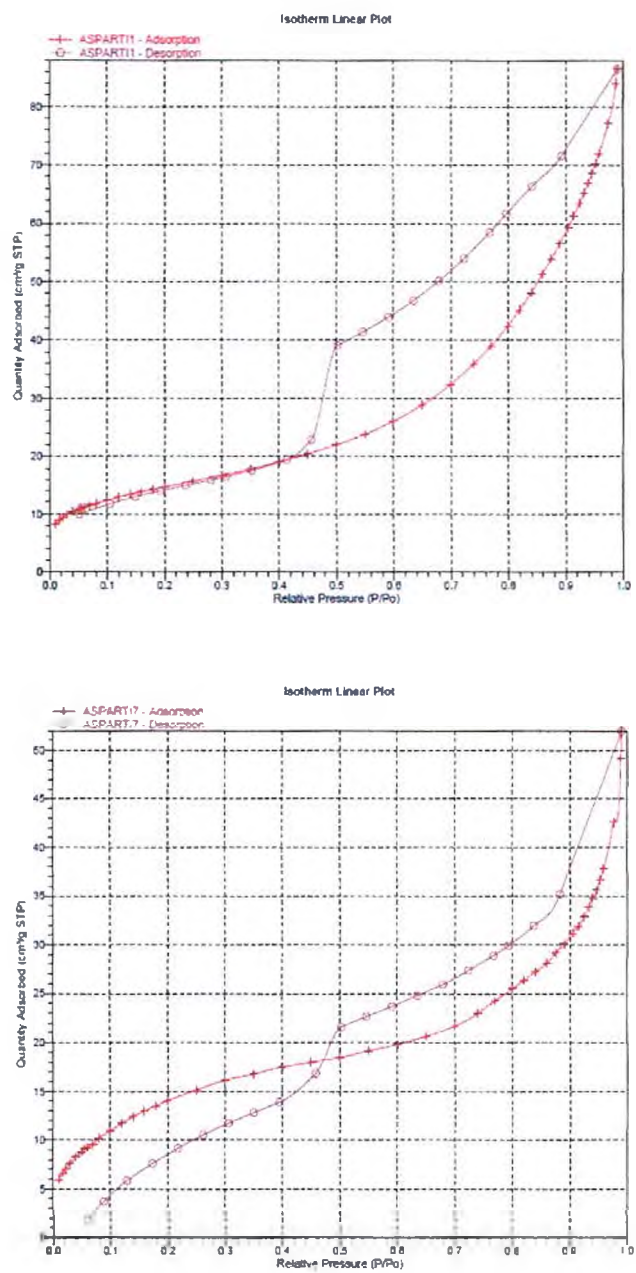


Figura 3.4. Isothermas de sorción de las muestras calcinadas a 900°C:
(arriba) Al₂O₃-ES
(abajo) Al₂O₃-EC.

Las isothermas de la Figura 3.5 corresponden a las muestras calcinadas a 1200°C cuya estructura cristalina es la α -alúmina. En este caso, se observa lo mismo que a las otras temperaturas respecto del punto de inflexión, sin embargo, el ciclo de histéresis es más cerrado y termina a presiones más altas (P/P_0 igual a 0.9) en comparación con los otros casos. En α -alúminas obtenidas mediante síntesis por combustión se han observado isothermas de tipo II con ciclos de histéresis H3 y valores de área específica de 123m²/g [34].

El área específica es una de las más importantes características de los polvos de alúmina: en la mayoría de las aplicaciones se requieren polvos con altos valores de esta propiedad. Mientras que en este trabajo se han alcanzado valores importantes de área específica, de 52m²/g en γ -alúminas, en síntesis mejoradas de combustión se han obtenido α -alúminas con áreas de 123m²/g [34], sin embargo en síntesis mediante el método sol-gel las áreas alcanzadas son mayores, llegándose a medir valores de hasta 495m²/g en γ -alúminas [80], observaciones que vinculan los diferentes tipos de síntesis y sus procesos intrínsecos con el área específica finalmente observada en cada caso.

Otra forma de conocer los aspectos superficiales de los polvos es mediante el conocimiento de la topografía de la superficie realizada mediante técnicas de microscopía como SEM-EDS. En la Figura 3.6 se muestran los resultados obtenidos del análisis EDS para temperaturas de calcinación de 800°C.

En ambas muestras se observa como pico principal el del aluminio, el oxígeno no se observa debido a que el estudio fue realizado para valores de energía mayores a 2KeV y las bandas del oxígeno se encuentran en valores menores a este rango. Se observan picos pequeños correspondientes al Au, debido a la interacción de los electrones con la cubierta de oro realizada sobre la superficie de la muestra para su observación. A la escala de precisión de este tipo de análisis semicuantitativo, no se observan impurezas en este óxido simple, lo que es coherente con la pureza de los reactivos de partida.

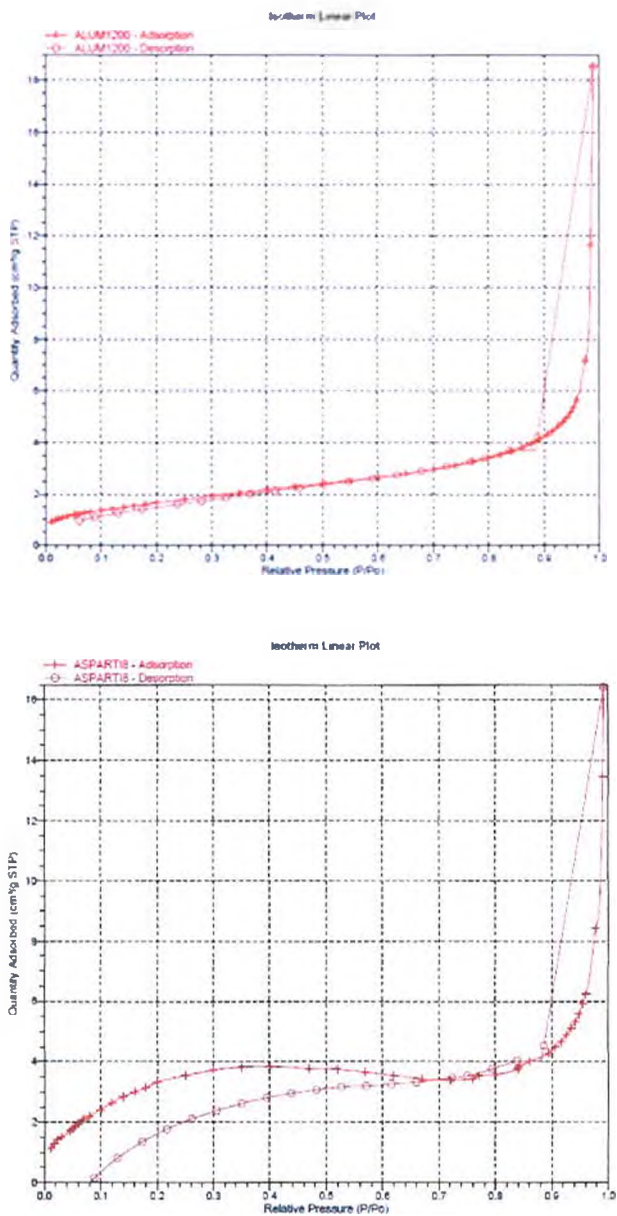


Figura 3.5. Isothermas de sorción de las muestras calcinadas a 1200°C:
(arriba) Al₂O₃-ES
(abajo) Al₂O₃-EC.

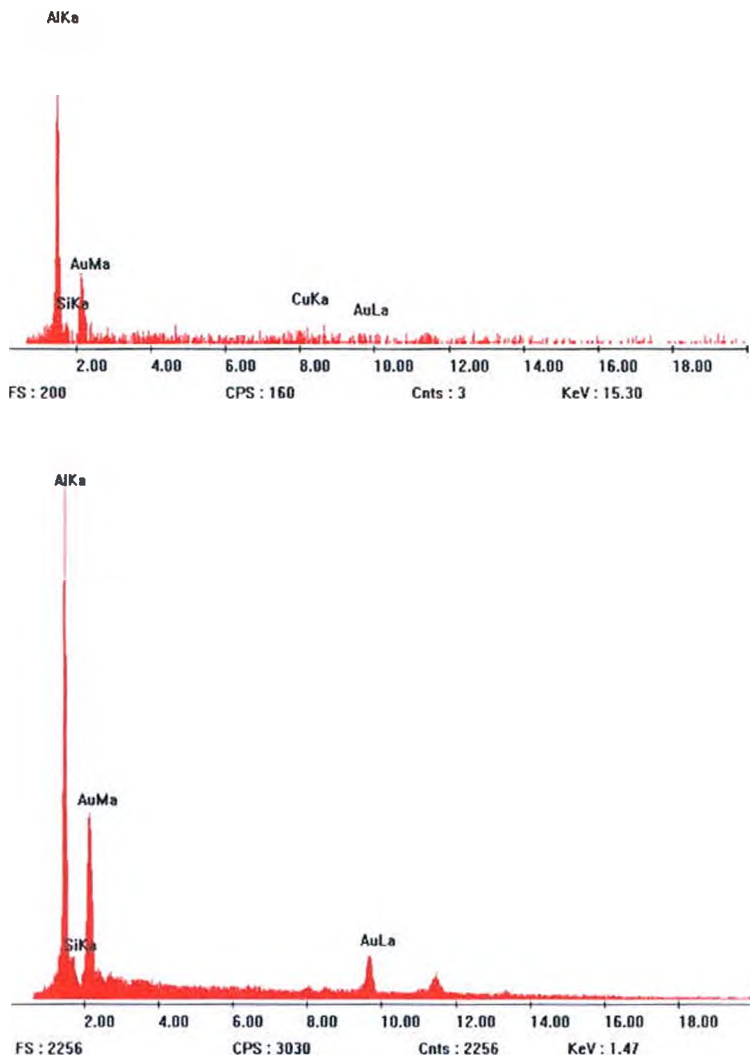


Figura 3.6. EDS de la muestras calcinadas a 800°C:
(arriba) $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ES}$
(abajo) $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-EC}$.

En la Figura 3.7 se observa la imagen SEM obtenida de la muestra Al_2O_3 -ES calcinada a 600°C , que presenta la fase amorfa tal como se estableció por DRX (Fig.3.12).

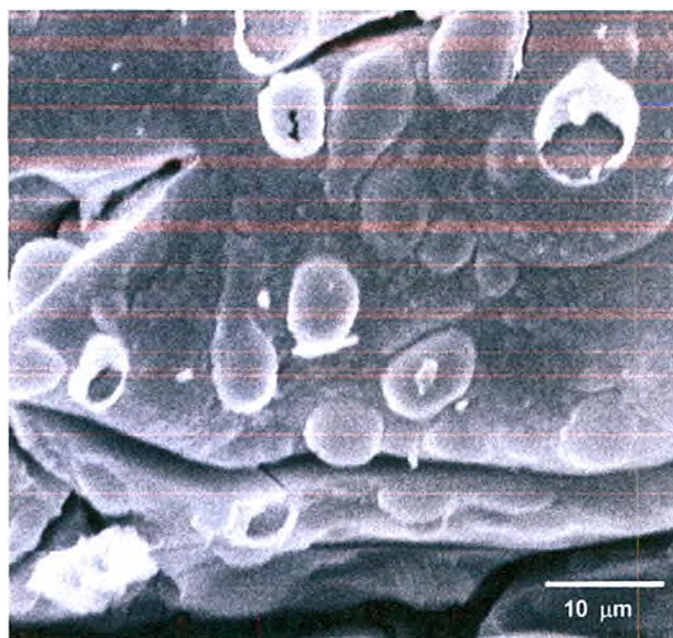


Figura 3.7. Micrografía SEM de la muestra de Al_2O_3 -ES, calcinada a 600°C .

Pero si se compara con las imágenes para la misma muestra calcinadas a 900°C (Figura 3.8 arriba) y a 1200°C (Figura 3.8 abajo), en estas se observan partículas pequeñas aglomeradas, correspondientes a las fases γ y α de la alúmina, respectivamente.

En la Figura 3.9 se observan las imágenes SEM de las muestras Al_2O_3 -EC una calcinada a 600°C (Figura 3.9 arriba) y otra a 900°C (Figura 3.9 abajo). Nuevamente, a 600°C no se observan partículas resueltas, seguramente debido a la presencia de la fase amorfa corroborada por DRX, en cambio en la muestra calcinada a 900°C , que presenta la fase γ , se observan claramente partículas aglomeradas.

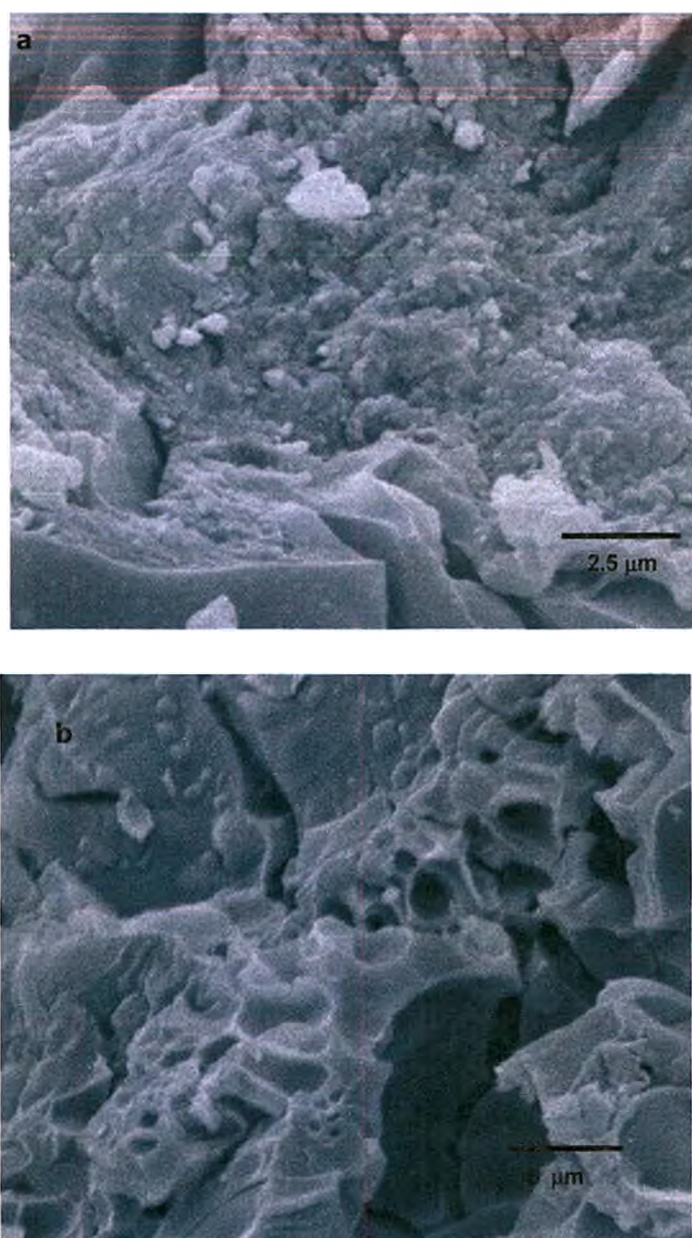


Figura 3.8. Micrografías SEM de los polvos de Al_2O_3 -ES calcinados a:
(a) 900°C
(b) 1200°C.

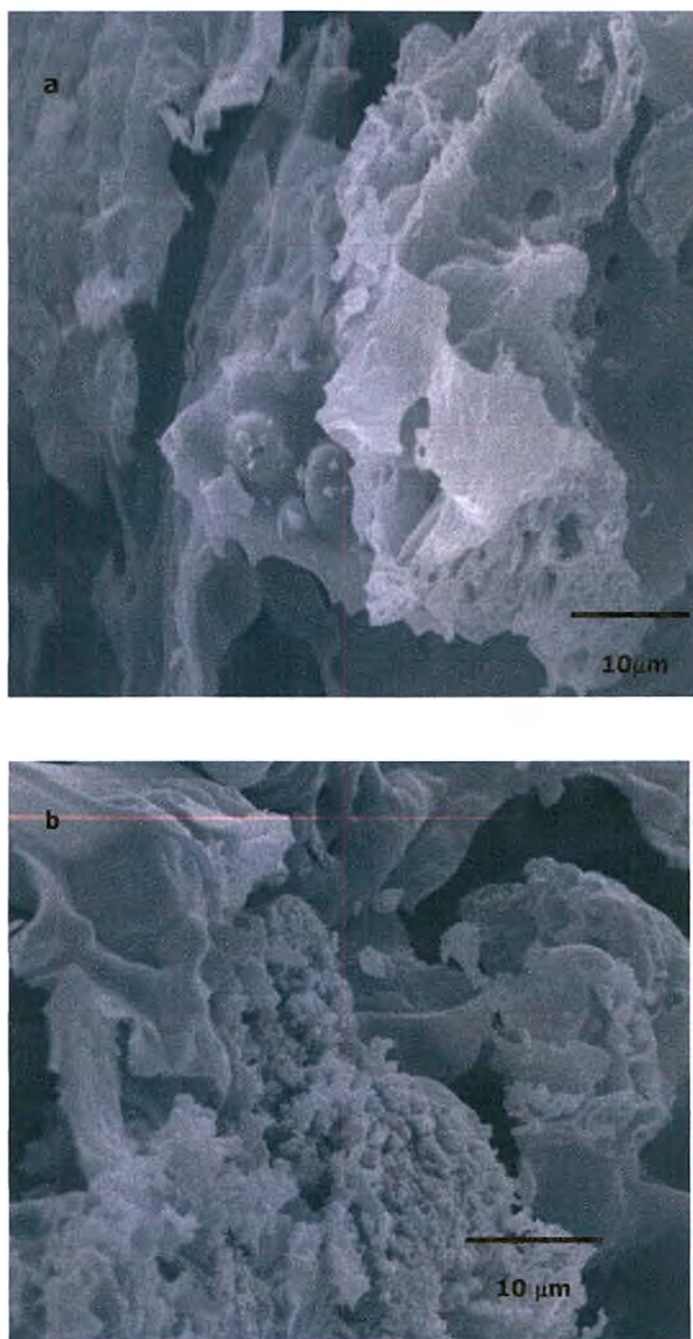


Figura 3.9. Micrografías SEM de la muestra de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-EC}$, calcinados a:
(a) 600°C
(b) 900°C.

Finalmente, en la Figura 3.10 correspondiente a la muestra calcinada a 1200°C, se observa un alto grado de aglomeración con partículas en forma de escamas, que son aglomerados de las cristalitas nanométricas subyacentes, correspondientes a la fase α .

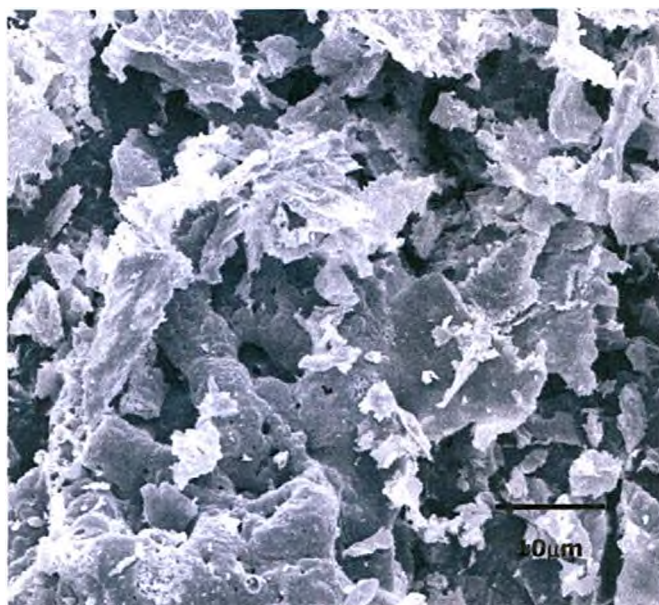


Figura 3.10. Micrografía SEM de los polvos de Al_2O_3 -EC, calcinados a 1200°C.

Mediante SEM, sin embargo, sólo tenemos información de la superficie, en cambio si se trabaja con TEM podemos aumentar la resolución y conocer más profundamente la morfología de los especímenes. Por ejemplo, si observamos la muestra Al_2O_3 -ES calcinada a 900°C (Figura 3.11), observamos partículas cuyos tamaños son coherentes respecto del tamaño de cristalita promedio determinado a partir de los datos de DRX. En una tesis antecedente [30], comparando la misma micrografía de un aglomerado selecto de nanopartículas observado en modo campo claro y modo campo oscuro, se concluyó que en materiales obtenidos por medio de síntesis por gelificación-combustión, las nanopartículas y las cristalitas resultaron coincidentes en todos los casos observados. Asumiendo que esa conclusión es de valor general para polvos nanoestructurados cerámicos, se concluye que nuestras nanopartículas de alúmina son, a la vez, cristalitas.

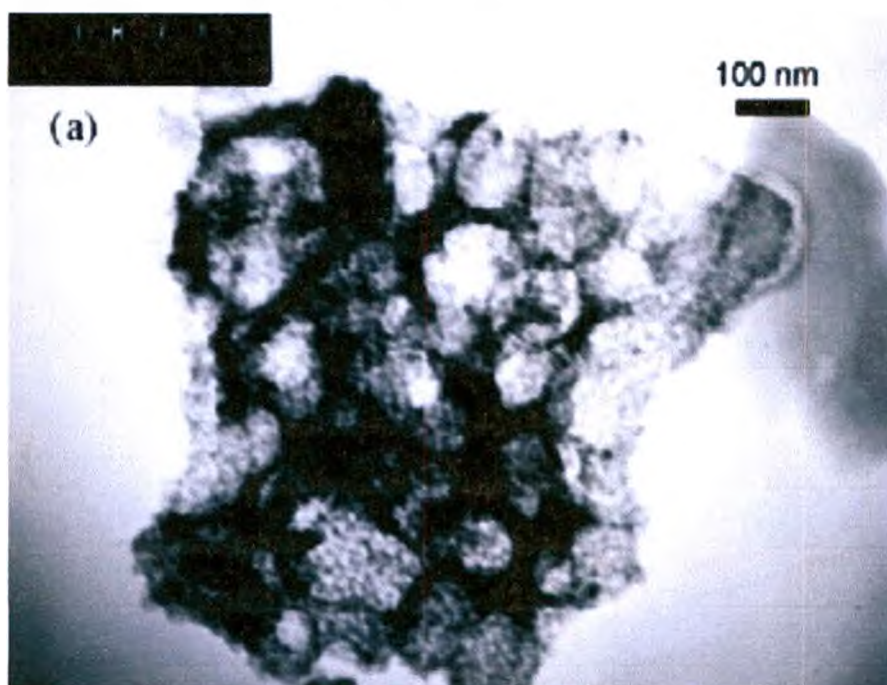


Figura 3.11. Micrografía TEM de la muestra de Al₂O₃-ES, calcinada a 900°C.

Dado que, de las imágenes TEM, sólo se tiene información directa de zonas microscópicas selectas de los especímenes, es necesario complementar lo observado con información general, relevando a un nivel más macroscópico, pero a la vez constatando información estructural a nivel de fases cristalinas. Ésta información es brindada por DRX. En la Tabla 3.2 se informan las fases presentes, las áreas específicas S_{BET} y los tamaños promedio de cristalita correspondientes a cada temperatura de calcinación para los diferentes tipos de síntesis llevadas a cabo, ya sea, estequiométricas o con exceso de combustible.

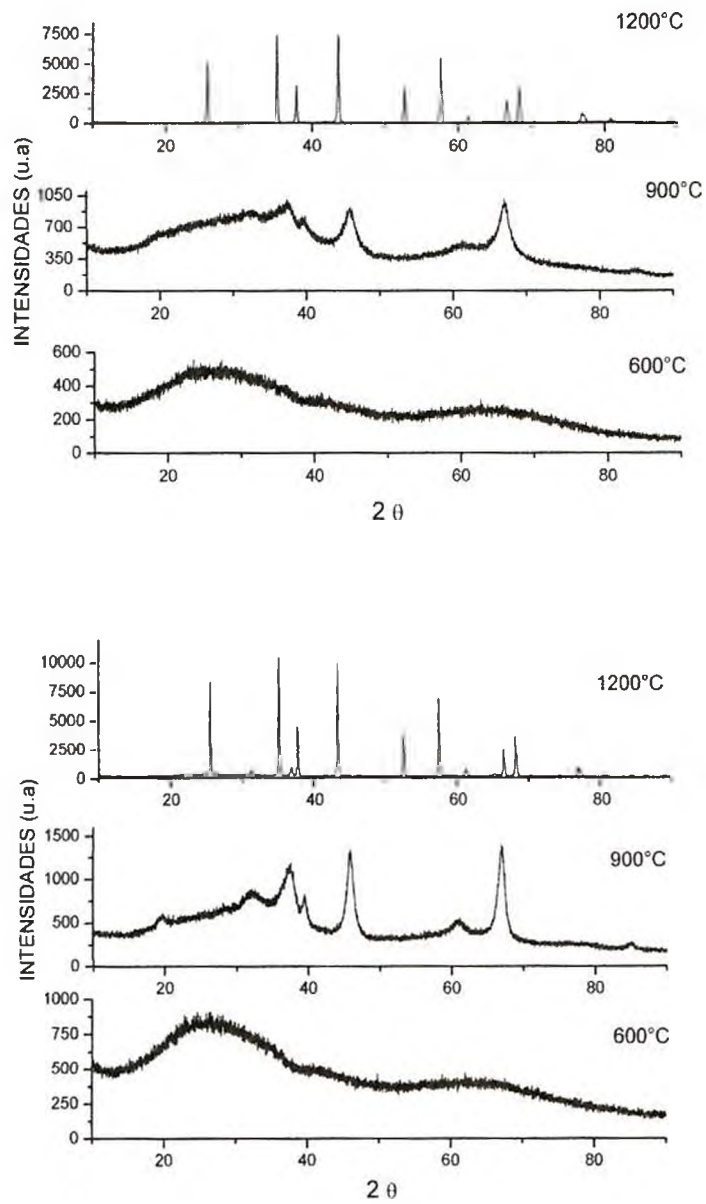
Como mencionamos antes, los resultados de DRX mostraron las fases amorfa, γ -alúmina y α -alúmina para temperaturas de calcinación de 600, 900 y 1200°C, respectivamente, tanto para las síntesis estequiométrica como con exceso de combustible. Además, según los datos observados en la Tabla 3.2 hay una buena correlación entre el tamaño de cristalita y el área específica.

Tabla 3.2. Síntesis, temperaturas de calcinación, fases presentes, áreas específicas superficiales BET, tamaño promedio de cristalita.

Síntesis	Temperatura de calcinación [°C]	Fase presente	Área específica BET [m ² /g]	Tamaño promedio de cristalita [nm]
Estequiométrica	600	Amorfa	23	-
Estequiométrica	900	γ	52	5
Estequiométrica	1200	α	6	85
Exceso de comb.	600	Amorfa	16	-
Exceso de comb.	900	γ	52	8
Exceso de comb.	1200	α	13	120

Cuando disminuye el tamaño de cristalita, el área específica se vuelve mayor, lo mismo es observado en el caso expuesto en [34]. El tamaño promedio de cristalita de las muestras correspondientes a las síntesis estequiométricas es menor en comparación con las síntesis con exceso de combustible tanto para la fase γ como α . En particular, la muestra Al_2O_3 -ES calcinada a 900°C es la que presenta el menor tamaño promedio de cristalita, igual a 5nm, y el mayor tamaño es observado para Al_2O_3 -EC calcinada a 1200°C con un valor igual a 120nm. Para la alúmina obtenida mediante el método del precursor polimérico también se observa que el tamaño de cristalita es menor para la fase γ que para la fase α .

En la Figura 3.12 se observan los difractogramas de Rayos X correspondientes a las síntesis estequiométrica y con exceso de combustible. En la Figura 3.13 se observan los patrones de difracción correspondientes a las muestras calcinadas a 800°C.



**Figura 3.12. Difractogramas de Rayos X de las muestras calcinadas a diferentes temperaturas:
(arriba) $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ES}$
(abajo) $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-EC}$.**

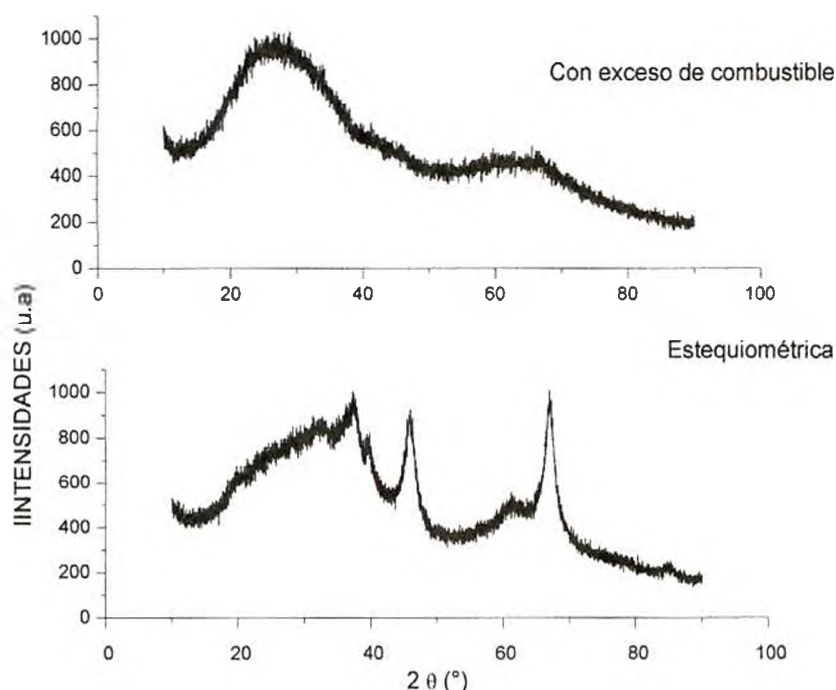


Figura 3.13. Difractogramas de Rayos X de las muestras de Al_2O_3 -EC y Al_2O_3 -ES, calcinadas a 800°C.

Para los diferentes patrones expuestos en cada caso, se especifica la temperatura de calcinación correspondiente. Estos resultados demuestran que en todos los polvos se observa la fase amorfa al calcinarlos a 600°C. Las transformaciones de fase desde la fase amorfa a la fase metaestable $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ a la $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ocurren al elevar la temperatura de calcinación, tal como se observa en la Figura 3.12. La retención completa de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ se produce a temperaturas de calcinación entre 800 y 900°C, dependiendo de la ruta de síntesis.

La Figura 3.13 evidencia que, después de una calcinación a 800°C, la muestra estequiométrica presenta una mezcla de fase amorfa y fase $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, mientras que la obtenida por la ruta con exceso de combustible, calcinada a la misma temperatura, muestra sólo la fase amorfa. Los tamaños promedio de cristalita obtenidos para la fase $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ se encuentran en un rango entre 5-8nm. La transformación de la fase $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ a la $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ocurre para un rango de temperaturas de calcinación de 1100 y 1200°C, la pérdida de retención de la fase metaestable podría asociarse, como se ha establecido ya en otros sistemas

[30], al crecimiento de las cristalitas observado (85 y 120nm para nuestras fases de α - Al_2O_3) con el incremento de la temperatura, el cual ocurre en un proceso que involucra una amplia evolución microestructural constructiva, como lo requiere la estabilización de esta fase. Ya se ha mencionado antes, además, que la estructura de la fase de alta temperatura, termodinámicamente estable, α - Al_2O_3 , o corindón, es compatible con cristalitas de mayor tamaño promedio, lo que parece coherente con su bien conocido orden de largo alcance.

A partir del método del precursor polimérico se ha observado, también, que la transición de fase mencionada va acompañada por un incremento en el tamaño de cristalita calculado a partir de los picos de Bragg, en este caso, se ha producido una conversión completa a la fase α -alúmina en el rango de 1050-1200°C con un tamaño promedio de cristalita de 60nm [39].

El tamaño de cristalita promedio de las muestras calcinadas a 1200°C se encuentra en el rango de 85-120nm. El tamaño promedio de cristalita menor corresponde a la ruta estequiométrica. Los resultados obtenidos son similares a los obtenidos para una ruta de combustión de nitratos-glicina [31].

Teniendo en cuenta los interesantes resultados encontrados en este trabajo, un estudio sistemático de la influencia de los parámetros de síntesis en la morfología de los polvos de alúmina se plantea para realizarse en un futuro cercano, más allá del marco de esta tesis.

3.4. Conclusiones

Mediante dos rutas de combustión, una estequiométrica y otra con exceso de combustible, ambas utilizando ácido aspártico como combustible, se obtuvieron cenizas que fueron calcinadas a temperaturas entre 600 y 1200°C.

Las cenizas, o polvos precursores de alúmina, calcinados a una temperatura de 600°C presentaron la fase alúmina amorfa. Pero, a medida que se aumentaba la temperatura de calcinación, se fueron produciendo transformaciones a la fase γ -alúmina (800-900°C) y α -alúmina (1000-1200°C).

La temperatura crítica de calcinación para la transformación de la fase alúmina amorfa a la γ -alúmina depende de la ruta de síntesis. Entretanto, la

transición γ - α ocurre para temperaturas entre 1100-1200°C, a medida que el tamaño promedio de cristalita crece.

Las muestras con fase γ -alúmina presentan los valores más altos de área específica, de aproximadamente 50m²/g y los menores tamaños promedio de cristalita, tanto para la ruta estequiométrica como para la ruta con exceso de combustible.

Las síntesis efectuadas demuestran que el ácido aspártico resultó un combustible adecuado para las rutas de síntesis propuestas, tanto en el enfoque estequiométrico como para el de exceso de combustible. Con este resultado a la vista, se propusieron síntesis similares para la obtención de óxido de cobalto, las que son detalladas en el Capítulo 4.

CAPÍTULO 4

SÍNTESIS DE Co_3O_4 MEDIANTE SÍNTESIS POR GELIFICACIÓN-COMBUSTIÓN

4.1. Antecedentes

4.1.1. Aplicaciones del Co_3O_4

Últimamente, las investigaciones en materiales nanoestructurados se han incrementado gracias a sus diferentes (y a menudo únicas) propiedades eléctricas, ópticas y catalíticas en comparación con las de los mismos materiales, pero másicos, convencionales, no nanoestructurados. Se ha prestado, asimismo, más atención al control de la morfología y de la microestructura en los nanomateriales, ya que estas nuevas características no dependen solamente de la composición sino de la forma y el tamaño de las partículas: por ejemplo, compuestos con la misma composición pero con diferente morfología y microestructura generalmente presentan diferencias sustanciales en sus propiedades [10].

Los óxidos de algunos metales de transición encuentran varias aplicaciones debido al estado de oxidación variable de los elementos involucrados. Otras aplicaciones se deben a la morfología y a la granulometría a escala nanométrica bajo las cuales los óxidos de estos metales presentan alteraciones en sus propiedades magnéticas.

El Co_3O_4 es un excelente material para su empleo como catalizador [7-9], en particular, es útil para procesos operando a altas temperaturas ya que es estable por encima de los 800°C en aire. También se lo emplea para sensores de gas natural, para dispositivos emisores de campo [6], como componente para materiales magnéticos [10-11], para fabricar supercapacitores [12], como componente para materiales electroquímicos [13] y, en particular, para electrodos (ánodo) de baterías iónicas de litio [14]. Conforme a nuestro interés, ya se ha empleado óxido de cobalto como material para absorbedores solares selectivos [15, 16, 18, 81].

Como ya se mencionó, el Co_3O_4 ha sido muy utilizado para preparar nanoestructuras antiferromagnéticas con el fin de estudiar las propiedades magnéticas en función de la geometría. Ha surgido creciente interés en obtener nanopartículas antiferromagnéticas desde el descubrimiento del efecto cuántico de túnel y sus aplicaciones en sistemas de válvulas de spin [11]; debido a sus características capacitivas y a que es amigable con el medio ambiente, se

considera a este material como muy promisorio para su empleo en supercapacitores [12]. Además, el Co_3O_4 tiene actividad catalítica para la conversión del etanol en dióxido de carbono o nanotubos de carbono y muestra una naturaleza catalítica para la producción de H_2 a partir del agua [9].

En baterías iónicas recargables de litio es importante el uso de nanomateriales de metales de transición, debido a que los materiales porosos tienen una alta área electro-catalítica de contacto y un camino más corto para el transporte de los cationes Li^+ . Actualmente, se están investigando métodos más simples para obtener estructuras mesoporosas, con altas áreas específicas y grandes volúmenes de poro [14].

A continuación se describirán los principales métodos de síntesis para la obtención del Co_3O_4 , entre los cuales se encuentra la síntesis por gelificación-combustión usada en este trabajo de tesis.

4.1.2. Métodos de síntesis

Varios investigadores han preparado nanopartículas de Co_3O_4 por distintos métodos como: precipitación [10, 7, 16, 83-84], sol-gel [8,15], spray-pirólisis [18], síntesis hidrotermal [9, 11, 13-14, 17], y otros procesos novedosos como: por reflujo [85], mecanoquímicos [86], asistidos por ultrasonido [87], sobre bioplantillas [88] y hasta por deposición química de vapor (CVD) [89]; utilizando complejos orgánicos [82] y síntesis por combustión [6, 8, 76, 32, 90-91], donde se diferencian las síntesis por gelificación-combustión [32, 76]. Las síntesis enunciadas se discutirán someramente a continuación:

4.1.2.1. Precipitación

Una de las ventajas de este método, como ya se mencionó en el Capítulo 3, es que puede regularse la granulometría del precipitado desde una escala nanométrica hasta una escala micrométrica. Comenzando con la nanométrica, se han obtenido partículas de Co_3O_4 con un área específica de $77\text{m}^2/\text{g}$, un tamaño de cristalita entre 10 y 15nm y, con carácter paramagnético [10], luego siguiendo con la escala micrométrica, se obtuvieron pigmentos para pinturas selectivas a partir de los cloruros de cobalto y de cobre, en solución de carbonato de sodio, obteniéndose pigmentos particulados compuestos por espinelas negras de $\text{Cu}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ con un tamaño de partícula entre 0.025 y $1\mu\text{m}$ [16], donde las

propiedades ópticas de las pinturas obtenidas a partir de pigmentos de Co_3O_4 tuvieron una absorbancia solar en el rango de 94-88% y una emitancia térmica entre 46 y 66%. Además, por este método se pueden obtener diferentes formas como "nanocubos", nanopartículas, micro-esferas tipo "pompón" [84] y octaedros [92]. Es decir, mediante métodos de precipitación, es factible controlar tanto el tamaño como la forma de las partículas del material final.

4.1.2.2. *Sol-gel*

Las síntesis sol-gel son utilizadas para la obtención de partículas y de láminas delgadas. Por ejemplo, se obtuvieron partículas de Co_3O_4 de un tamaño entre 100 y 200nm, con forma irregular y porosidad nanométrica cerrada, a partir de nitrato de cobalto, etanol y acetato de etilo [8]; y por métodos de sumergimiento se han obtenido películas delgadas aplicadas como superficies selectivas solares [15]. En particular, se han preparado películas formadas por óxidos de cobalto (genéricamente denotados como CO) y óxidos de Sn (denotados TO) sobre sustratos de acero inoxidable (denotados SS) y algunos de ellos con una capa electrodepositada de Ni, también fueron preparadas estructuras tipo tándem formadas por ambos componentes, para el caso de los óxidos tipo CO aparecieron las composiciones Co_3O_4 y Co_2O_3 , mientras que para los tipo TO, las composiciones presentes fueron SnO y SnO_2 . Los resultados obtenidos en las diferentes estructuras tándem (formadas por ambos óxidos CO/TO) mostraron que no hay un cambio apreciable en la absorbancia solar y emitancia térmica, pero la inclusión de la capa de Ni, mejora mucho estos parámetros. Para superficies selectivas solares el espesor de la película es un parámetro importante a controlar.

4.1.2.3. *Spray-pirólisis*

Esta vía de síntesis de óxidos resulta atractiva por ser de una sola etapa. En ella, una solución precursora de los nitratos de los cationes de interés es transformada en un finísimo aerosol (spray) empleando un vaporizador piezoeléctrico ultrasónico. El aerosol formado es conducido por medio de una corriente de aire sintético de caudal constante a través de un horno tubular cuyo perfil de temperaturas permite que se transforme en las partículas del polvo deseado a través de un proceso pirolítico muy rápido. Las partículas obtenidas son colectadas fácilmente ya que se adhieren electrostáticamente sobre una

superficie cargada, dispuesta convenientemente a la salida del horno tubular. El establecimiento de este proceso de estado estacionario requiere de la cuidadosa elección de un conjunto óptimo de parámetros de síntesis (concentración de la solución precursora, flujo del gas transportador, frecuencia del ultrasonido empleado, perfil de temperaturas del horno, etc.). Esta ruta permite obtener polvos nanoestructurados con excelente homogeneidad en composición y partículas casi perfectamente esféricas de aglomerados de cristalitas [30].

Mediante spray-pirolisis se han depositado láminas de Co_3O_4 sobre sustratos de aceros al níquel y aceros comunes donde se han alcanzado valores de absorbancia solar de 0.86, de emitancia térmica de 0.43 y selectividad de 2 en el primer caso y en el segundo, la absorción fue de 0.77, la emitancia de 0.22 y la selectividad de 3.85. El efecto de mayor espesor y rugosidad de las películas obtenidas por spray-pirolisis mejora su absorbancia solar, pero incrementa la emitancia térmica. Así, la selectividad óptica no es tan buena como se esperaría, obteniéndose valores entre 1 y 4 [18].

4.1.2.4. Síntesis Hidrotermal

Las rutas hidrotermales están entre los métodos de obtención más utilizados para la preparación de partículas de Co_3O_4 [97-99], y consisten esencialmente en dos pasos [11]:

- Obtención del hidróxido de cobalto $\text{Co}(\text{OH})_2$.
- Oxidación del $\text{Co}(\text{OH})_2$ en las condiciones adecuadas para obtener el Co_3O_4 .

En la literatura se presentan alternativas como el método hidrotermal por oxidación, que fue una técnica eficiente para preparar polvos de tamaños pequeños a partir del metal por una reacción con agua a alta temperatura y presión, durante las décadas del '80 y '90. Óxidos como Fe_3O_4 , ZrO_2 y HfO_2 fueron preparados a temperaturas en el rango de 600-700°C [99]. Un método similar fue utilizado para la obtención de nanoalambres de Co_3O_4 , con estructura cúbica centrada en las caras, que consistió primero en la obtención de polvos de $\text{Co}(\text{OH})_2$ mediante la oxidación de polvos de Co con peróxido de hidrógeno en un autoclave a 200°C y segundo, su posterior calcinación en un horno a 500°C [11].

También a partir de sales de Co es posible obtener Co_3O_4 , en diferentes formas, por ejemplo: con sulfato de cobalto, hidróxido de amonio y peróxido de hidrógeno se obtuvo un gel de $\text{Co}(\text{OH})_2$ al que se agregó hidroperóxido y se colocó en un autoclave a 180°C , obteniéndose, así, partículas nanocristalinas monodispersas de Co_3O_4 [99]; también a partir de nitrato de cobalto, hidróxido de sodio, ácido succínico y etanol, un tratamiento térmico en un autoclave a 180°C y una calcinación a 280°C se obtuvieron esferas con poros parecidas a una flor con áreas superficiales de $72.5\text{m}^2/\text{g}$ [14] y, arreglos de una dimensión (1D) de Co_3O_4 fueron obtenidos a partir de una solución de acetato de cobalto y ácido oxálico, tratada en autoclave a 120°C y con posterior calcinado del producto a 420°C .

También, mediante síntesis hidrotermal, es posible producir en cantidad partículas de Co_3O_4 con diferentes morfologías, mediante el uso de hexametilenotetramina (HMT) como agente precipitante. Con el incremento inicial de concentraciones de HMT se pueden regular las morfologías de los polvos desde micro-esferas sólidas hasta micro-esferas huecas como erizos y finalmente estructuras porosas quebradizas [97].

4.1.2.5. Métodos novedosos

Al igual que para la alúmina, a los óxidos de cobalto se les ha encontrado numerosas aplicaciones, por lo que han surgido diferentes métodos que no se encuentran dentro de los descriptos previamente, y que se exponen brevemente a continuación:

Se han propuesto métodos que intentan reducir las temperaturas de trabajo, como el método por reflujo, éste método difiere del tradicional sol-gel en dos aspectos: primero, no se necesitan los costosos alcóxidos usuales y segundo, no se requieren mayores temperaturas para obtener el producto final. Un gel del hidróxido metálico de interés es formado por la adición de una base fuerte a una solución del cloruro pertinente. El gel del hidróxido metálico es estable y está formado por cadenas de polímeros formando una red entrecruzada en el cual el solvente está atrapado. En este método llamado "gel a cristalino" un flujo continuo de solvente rompe las redes del gel y crea pequeñas regiones del óxido cristalino. La cristalización es favorecida por la reducción de la energía libre en el proceso global, resultando en la formación de fases cristalinas a 100°C . Mediante

éste método se han obtenido: TiO_2 , SnO_2 , $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$, Mn_3O_4 , Fe_3O_4 y Co_3O_4 . Para el caso del cobalto, entre otras ventajas, se mencionan el uso de cloruro de cobalto como único precursor, la rentabilidad del proceso y las bajas temperaturas involucradas en estas síntesis. Mediante este método se obtuvieron partículas de 28nm de Co_3O_4 , formadas por nanoláminas con espesores entre 2 y 3nm [85].

También se presentan métodos en los que, a partir de cambios físicos, se inducen reacciones químicas. Por ejemplo, a partir de los métodos mecano-químicos es posible obtener nanopartículas con un tamaño promedio de cristalita de 13nm en base a una reacción entre nitrato de cobalto y carbonato ácido de amonio y una posterior calcinación a 300°C [86]; las síntesis sonoquímicas involucran ultrasonido, induciendo cambios químicos debido al fenómeno de cavitación con formación, crecimiento y colapso implosivo instantáneo de burbujas en un líquido, en el que se pueden generar puntos locales calientes con una temperatura aproximada de 5000°C, presiones de 500atm y tiempos de vida de unos pocos microsegundos. Estas condiciones extremas pueden conducir a procesos fisicoquímicos, como oxidación, reducción, disolución y descomposición de distintas especies, en base a los cuales ha sido posible obtener una variedad de nanopartículas de metales, óxidos, sulfuros y carburos. Mediante esta técnica se han obtenido exitosamente nanocristales de Co_3O_4 en forma de esfera con una estructura de espinela cúbica [87].

Existen otros métodos que conducen a materiales con diferentes morfologías 3D, empleando bio-plantillas. Por ejemplo, se forman esferas huecas de Co_3O_4 utilizando bio-plantillas basadas en levaduras. En ellos, los precursores son fijados sobre las superficies de las células (discretas, ya que las levaduras son cultivos unicelulares) debido a su interacción con los grupos funcionales integrantes de las superficies celulares externas. En una calcinación posterior, a 400°C durante 3h, las plantillas son quemadas dejando un poro central, vacío, con una cáscara remanente de Co_3O_4 . El mecanismo más probable para la formación de estas esferas huecas consiste en tres etapas y, más generalmente, es posible fabricar otras estructuras 3D con diferentes morfologías bien definidas, usando distintos monocultivos de otros microorganismos como bio-plantillas [88].

Finalmente, se describe un nuevo método propuesto para sintetizar nanopartículas de Co_3O_4 a partir de un complejo de benzoato de dihidrazina como precursor, seguido de una descomposición térmica, obteniéndose el óxido con un tamaño promedio de partícula de 20nm. El pequeño tamaño de partícula observado, la uniformidad en el tamaño de las partículas resultantes, la simplicidad de este método relativamente económico, son características que habilitan a esta nueva ruta para la síntesis de materiales aptos para nuevas áreas de aplicación [82].

Así, luego de describir métodos para la obtención de Co_3O_4 , ya sean tradicionales o novedosos, se expondrá a continuación las síntesis por gelificación-combustión utilizadas en esta tesis para la obtención de los pigmentos basados en Co_3O_4 los que fueron empleados para los ensayos en pinturas selectivas.

4.1.2.6. Síntesis por gelificación-combustión

Las síntesis por gelificación-combustión del Co_3O_4 [76-32, 91, 28,5] no han sido tan estudiadas como en el caso del Al_2O_3 . Para obtener óxidos de cobalto, se ha intensificado su estudio recién en los últimos cinco años, lo que resulta evidente de la recopilación de síntesis por combustión realizada por Patil y col. [28] donde, hacia el año 2002, había escasos ejemplos informados de la obtención de estos óxidos por medio de estas rutas.

En un principio, para los óxidos de cobalto, se pensó en emplear las síntesis por combustión para la obtención de pigmentos cerámicos derivados [5], y fueron obtenidos pigmentos rosados y azules basados en óxidos del estado de oxidación de Co(II) , con tamaño de partícula promedio entre 0.1 y $0.3\mu\text{m}$ y con áreas específicas con valores entre 8 y $58\text{m}^2/\text{g}$; debido a sus excelentes propiedades catalíticas, se han estudiado también las relaciones entre parámetros como: tamaño de partícula, forma, microestructura, capacidad de reducirse y propiedades superficiales de partículas de Co_3O_4 obtenidas mediante diferentes métodos, donde se ha encontrado una relación entre el tamaño de partícula y la capacidad de reducirse en H_2 . Partículas obtenidas mediante el método de combustión polimérica, además, resultaron con un tamaño entre 20 y 100nm [28].

Por otro lado, se han realizado estudios de magnetización en partículas de Co_3O_4 obtenidas mediante un método de combustión asistido por microondas, resultando un material con un tamaño promedio de partícula de 67nm [91]; finalmente, en relación al band-gap óptico se ha encontrado que la incorporación de cationes de Li(I) en la estructura, produce una variación en el band-gap óptico, desde 3.11 y 1.62 hasta 3.29-3.98eV [93], también se ha encontrado una variación del band-gap, dependiente de la relación combustible-oxidante [32].

En relación a la síntesis por combustión de Co_3O_4 aplicados a su empleo como pigmentos en pinturas absorbentes y/o selectivas solares no se ha encontrado información en la literatura, motivo que ha impulsado su estudio para esta tesis.

Se han planteado, también, síntesis por gelificación-combustión de Co_3O_4 , en las que se han estudiado aspectos como: la influencia de *la relación combustible-oxidante* en síntesis por combustión de Co_3O_4 basadas en urea con las propiedades de los polvos obtenidos, lográndose parametrizar el proceso para obtener el menor tamaño de partícula, que resultó de 8nm estimado a partir de medida del área específica (BET), y un tamaño promedio de cristalita de 6nm calculado mediante la ecuación de Scherrer [32]; y la influencia *del tipo de combustible* y *la relación combustible-oxidante* de partículas de Co_3O_4 obtenidas mediante síntesis por gelificación-combustión utilizando urea y glicina como combustibles. Donde el menor tamaño promedio de cristalita fue de 23nm y la mayor área específica fue de $36\text{m}^2/\text{g}$ utilizando glicina como combustible. Además, los modelos termodinámicos aplicados muestran que cuando se incrementa la relación combustible-oxidante la cantidad de gas producido y la temperatura adiabática de llama también aumentan. El mismo tipo de incremento fue obtenido entre la temperatura de llama real y el tamaño promedio de cristalita [76].

Entre los pigmentos sintetizados para esta tesis, se va a seleccionar el más adecuado para utilizarlo en pinturas absorbentes solares. Es fundamental que contenga la fase del Co_3O_4 , que presente una amplia distribución de tamaños de partícula y un pequeño tamaño promedio de cristalita. Las constantes ópticas del recubrimiento dependen de las condiciones de deposición y de las constantes ópticas propias de sus componentes [94].

Según algunos autores [93], el band-gap óptico de partículas obtenidas mediante síntesis por gelificación-combustión, cuyo tamaño de cristalita es nanométrico, se ve modificado respecto del valor másico porque entran en un régimen de confinamiento cuántico, planteando la posibilidad, en función de los resultados obtenidos, de que la *energía del band-gap* aumente cuando el tamaño promedio de cristalita disminuya. Se intuye que tal cambio del *band-gap* podría modificar el valor de absorción del Co_3O_4 . Desde el punto de vista de las propiedades ópticas, hay referencias que indican que el espectro de absorción se desplaza hacia energías más altas, o longitudes de onda más pequeñas, a medida que el tamaño de partícula aumenta [95].

A continuación, se exponen las consideraciones tomadas en cuenta para las síntesis por gelificación-combustión de los pigmentos de Co_3O_4 obtenidos durante esta tesis.

4.1.2.7. Consideraciones sobre las síntesis de combustión de Co_3O_4

4.1.2.7.1. En cuanto a la selección del combustible

La naturaleza del combustible es una de las variables que influye en las propiedades finales de los polvos obtenidos. Los combustibles utilizados para la obtención de óxidos de cobalto en síntesis por gelificación-combustión, hasta el momento, han sido la urea [76, 32 y 93] y la glicina [76], muy utilizados también en síntesis de óxidos de aluminio [28].

En el Capítulo 2, ítem 3.1.2.5.1 se justificó el uso del ácido aspártico como combustible en las síntesis de Al_2O_3 , cuya motivación de estudio fue comprobar la viabilidad de las síntesis para luego realizarlas con el Co_3O_4 . El uso del este combustible se justificó por dos motivos:

- El uso de glicina producía reacciones violentas perdiéndose la mayoría de las cenizas y el proceso se volvía inviable.
- Resultaba interesante el uso de un combustible que, hasta el momento, no había sido estudiado en síntesis de Co_3O_4 .

Debido al éxito logrado con óxido de aluminio, se prosiguió entonces con la obtención de Co_3O_4 mediante síntesis por gelificación-combustión utilizando ácido

aspártico como combustible. En general un buen combustible debería reaccionar en forma no muy violenta, no producir gases tóxicos y actuar como un buen agente quelante de los cationes metálicos de interés en la solución precursora. En otras síntesis por gelificación-combustión de Co_3O_4 se decidió, en base a dicho criterio, utilizar también: monoclóhidrato de lisina (Lis), ácido etilendiaminotetraacético (Edta) y tri-hidroximetil-aminometano (Tris), como combustibles.

En la Figura 4.1 se muestran las fórmulas químicas de los combustibles utilizados para la obtención del Co_3O_4 .

El Asp es uno de los aminoácidos con el que las células forman sus proteínas, con una cadena lateral terminada en un grupo carboxilo, ácida e hidrofílica. Es un aminoácido dicarboxílico.

La Lis es uno de los diez aminoácidos esenciales generados por los seres vivos, con una cadena lateral terminada en un grupo amino primario (básico) y medianamente hidrofílica. Es un aminoácido básico.

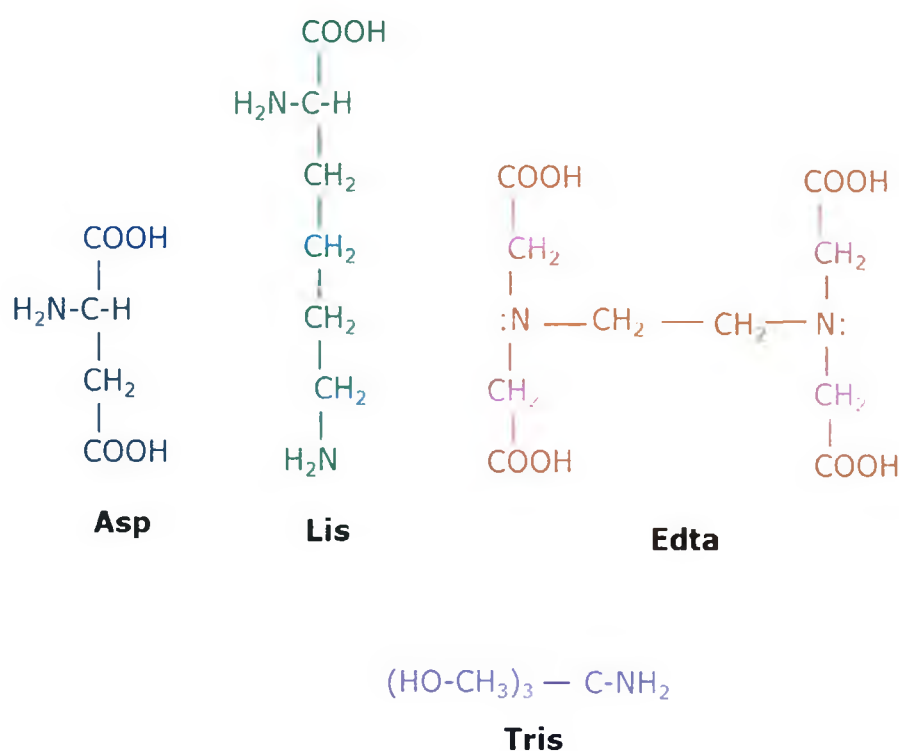


Figura 4.1. Fórmulas químicas de los combustibles utilizados en la síntesis de Co_3O_4 .

El Edta es una sustancia utilizada como agente quelante que puede crear complejos con un metal que tenga una estructura de coordinación octaédrica. Coordina con metales pesados en forma reversible a través de sus cuatro grupos carboxílicos y sus dos grupos amino terciarios, lo que lo convierte en un ligando hexadentado. Es el más importante de los ligandos tipo quelato.

El Tris es una amina primaria muy utilizada en química biológica para preparar soluciones reguladoras del pH. Emplear este relativamente pequeño compuesto nitrogenado y trialcohol primario, representa un paso adelante en el planteo de síntesis por combustión basado en combustibles no aminoacídicos, abriéndolas a una interesante diversidad todavía por ampliar mucho más en estudios futuros.

4.1.2.7.2. En cuanto a la relación combustible-oxidante

Cuando se llevan a cabo las reacciones por gelificación-combustión, además del combustible elegido, influye su cantidad relativa expresada como la relación molar entre el combustible y el oxidante (sal formada por el metal cuyo óxido se desea obtener). La relación combustible-oxidante y la naturaleza del combustible influyen en el tamaño promedio de cristalita y el área específica, como ya se mencionó en el Capítulo 3.

Desde la literatura específica, se confirma que otras síntesis por gelificación-combustión de óxidos de cobalto antecedentes, se han llevado a cabo tanto mediante el enfoque estequiométrico [76-32] como con el de exceso de combustible [93]. En particular Rao y col. [32] se basaron en la "química del propelente" que dice que el calor de combustión es máximo, cuando la relación combustible-oxidante (ψ) es igual a 1, y a esta relación la llamaron estequiométrica, un criterio similar tomaron Toniolo y col. [76]. A modo de comparación con ambos trabajos se utilizaron relaciones mayores y menores para estudiar su influencia en los polvos obtenidos.

Las síntesis por gelificación-combustión para la obtención del Co_3O_4 propuestas en este Capítulo son tres:

1. Ruta estequiométrica

2. Ruta con diferentes relaciones combustible-oxidante

3. Ruta con exceso de combustible

A continuación se describirán cómo fueron calculadas las relaciones combustible-oxidante para cada una de las síntesis mencionadas.

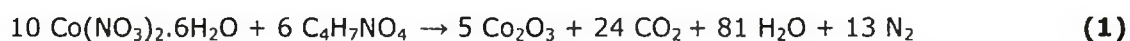
4.1.2.8. Síntesis de Co_3O_4 por gelificación-combustión

El objetivo buscado en este Capítulo es, entonces, la obtención de Co_3O_4 mediante síntesis por gelificación-combustión para ser utilizados como pigmentos en pinturas absorbentes solares. En primer lugar se evaluarán los resultados obtenidos para cada una de las síntesis planteadas y luego se seleccionarán alguno de ellos para fabricar las pinturas absorbentes.

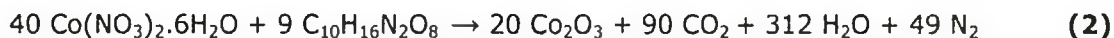
Para determinar las cantidades de combustible en las rutas con exceso de combustible se planteó un criterio similar al utilizado en el caso de la alúmina obtenida en el Capítulo 3. Donde se tomó como referencia una ruta de nitratos-glicina para obtener ZrO_2 -15% molar CeO_2 . Aquí se obtuvo, a través de un estudio monoparamétrico, la relación combustible/metal óptima buscando maximizar el área específica de los polvos obtenidos, parametrizando el contenido de glicina ($\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$) en la solución precursora. Nuevamente, como en el Capítulo 3, la proporción óptima a emplear como referencia es de 5 moles de glicina por mol de metal. Entonces, utilizando nuevamente el criterio de la valencia oxidativa se determinaron las relaciones moles de combustible/mol de Co para cada uno de los combustibles utilizados. Este tipo de proceso se realiza cuando se desea comparar las propiedades obtenidas de un mismo óxido a partir de diferentes combustibles, en procesos donde se mantiene constante el poder reductor de los distintos combustibles empleados. Los resultados obtenidos para cada caso se muestran en la Tabla 4.1.

Para las síntesis estequiométricas de Co_3O_4 se procedió de forma similar que para la alúmina, postulando una reacción de obtención y luego determinando las relaciones moles de combustible/mol de Co, para cada combustible. Las reacciones estequiométricas planteadas fueron las siguientes:

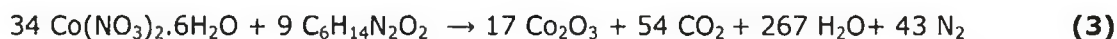
Para las síntesis empleando Asp:



Para las síntesis empleando Edta:



Para las síntesis empleando Lis:



Para las síntesis empleando Tris:



Las cuatro reacciones estequiométricas propuestas se igualaron empleando el método algebraico ya mencionado.

Luego de realizar las primeras síntesis estequiométricas y de considerar los primeros resultados de composición química de las cenizas obtenidas mediante DRX, se observó que ellas consistían en una mezcla de óxidos de cobalto: Co_3O_4 y CoO . Sin embargo, aunque estos productos difieren de lo planteado teóricamente, se observa regularmente que el CoO se oxida totalmente al ser calcinado al aire, generando un producto final monofásico: Co_3O_4 . Así, no es necesario replantear las reacciones de obtención de partida, ya que éstas dan cuenta de las condiciones iniciales del experimento y, simplemente, las consideraremos un marco teórico inicial, independiente del material resultante de la experiencia práctica, el que también depende de las condiciones de calcinación elegidas y no sólo del proceso de ignición en sí. Otros autores presentan en la reacción estequiométrica como producto al Co_3O_4 [76, 32, 91], o una mezcla de Co_3O_4 y CoO , para las reacciones ricas en combustible [76], pero el enfoque elegido para esta tesis resultó más simple y sistemático (y suficientemente útil para racionalizar estos primeros resultados).

Finalmente, se decidió que las cantidades a utilizar para las síntesis con Asp con diferentes relaciones moles de Asp/mol de Co fueran: 0.5, 0.6, 1.5, 2.5.

En este Capítulo, entonces, se informan los resultados de las síntesis por combustión de Co_3O_4 por dos tipos de ruta: estequiométrica y con exceso de combustible, utilizando cuatro compuestos orgánicos como combustibles: Asp, Lis, Edta y Tris, y se plantea, además, una tercer ruta sólo para el caso del Asp, ensayando varias relaciones diferentes a la estequiométrica. Todos los polvos obtenidos en estas síntesis han sido calcinados a 500°C durante 2h. Se

analizaron las fases y los tamaños promedio de cristalita presentes mediante DRX, se midieron las áreas específicas mediante la técnica S_{BET} , se observó la morfología general de los aglomerados de cristalitas, componentes del polvo estabilizado mediante SEM y la composición química fue confirmada mediante EDS. Se constató el tamaño de las nanopartículas y su organización, en forma más resuelta, mediante TEM y sus mayores aumentos asociados. Además, se estudiaron las características químicas de sus enlaces mediante FT-IR y se evaluaron las propiedades ópticas de alguna de las muestras mediante espectrofotometría. Finalmente, luego de concluir que los resultados obtenidos en el estudio de óxidos mixtos de Co-Si (detallados en el Capítulo 5) sólo podían considerarse preliminares, se eligieron como pigmentos dos de los polvos de Co_3O_4 obtenidos entre todas las rutas planteadas, para producir las pinturas absorbentes solares cuyos procesos de fabricación y caracterización serán descriptos en el Capítulo 6.

4.2. Parte experimental

4.2.1. Ruta con exceso de combustible

Todos los reactivos utilizados fueron de grado pro-análisis.

Para la obtención de Co_3O_4 se utilizaron, como reactivos, nitrato de cobalto hexahidratado $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y el combustible de elección para cada caso. Se preparó una primera solución a partir de 5g de nitrato de cobalto, 10mL de ácido nítrico concentrado (HNO_3), y cantidad suficiente de agua destilada para alcanzar 100mL. Esta solución se concentró por evaporación sobre una platina calefactora para reducir la cantidad de nitratos hasta un pequeño volumen, luego se volvió a completar hasta los 100mL con agua destilada y se preparó una segunda solución formada por el combustible disuelto en agua destilada. La cantidad de combustible utilizada fue calculada a partir de la relación moles de combustible/mol de Co, correspondiente al compuesto usado (Tabla 4.1).

Tabla 4.1. Relación mol de combustible/mol de Co

Combustible	Relación mol de combustible/mol de Co	
	Rutas con exceso de combustible	Rutas estequiométrica
Asp	3	0.6
Lis	1.32	0.22
Edta	1.12	0.26
Tris	2.14	0.43

Para el progreso de la síntesis en curso, se mezcló la primera y segunda solución obteniéndose otra solución cuyo pH dependió de la cantidad de combustible programada. Los valores de pH de cada experiencia (denotados como pH inicial) se informan en la Tabla 4.2.

Tabla 4.2. Datos del proceso de síntesis con ácido nítrico para cada combustible.

Combustible	Cantidad de combustible utilizada [g]	pH inicial	pH final	Denominación de los pigmentos
Asp	6.86	1	7	Co ₃ O ₄ -EC-Asp
Lis	4.15	2	8	Co ₃ O ₄ -EC-Lis
Edta	5.65	1	8	Co ₃ O ₄ -EC-Edta
Tris	4.46	1	8	Co ₃ O ₄ -EDTA-Tris

Finalmente, se agregó, gota a gota y agitando, una solución de hidróxido de amonio (NH₄OH) diluido (1+1) (ya que esta especie no introduce cationes fijos al sistema), para elevar el pH hasta el valor más alto posible sin que se observe ningún precipitado (este valor depende del combustible y está indicado en la Tabla 4.2 como pH final). Consolidado el pH final, se concentró por calefacción aprox. a 250°C. En todos los casos, los cationes se mantuvieron

solubilizados como complejos de coordinación, evidentemente termoeestables, ya que al concentrar calentando, el medio se mantuvo homogéneo hasta gelificar. Posteriormente, se obtuvo en cada caso un gel fundido que, progresivamente, formó una espuma y luego entró en ignición. Al apagarse espontáneamente la combustión, que para todos los combustibles utilizados ocurrió con chispas y llama, se obtuvieron cenizas remanentes como producto a procesar térmicamente, por calcinación. Una vez obtenidas las cenizas se colocaron durante 1h en una estufa a 200°C aprox. para que se complete la reacción y, finalmente, en un horno al aire a 500°C durante 2h, para su posterior calcinación, cuyo objetivo es eliminar los residuos carbonosos y obtener la fase cristalina deseada, del Co_3O_4 .

4.2.2. *Rutas estequiométricas*

Todos los reactivos utilizados fueron de grado pro-análisis.

Los pigmentos de Co_3O_4 se obtuvieron a partir de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y el combustible electo en cada caso. La solución precursora se preparó a partir de 5g de la sal, la cantidad estequiométrica de combustible y agua destilada. La misma solución con un valor de pH que depende del combustible utilizado, se colocó a concentrar sobre una placa calefactora aprox. a 250°C. La cantidad de combustible utilizado, el pH de la solución precursora y el final de la combustión para cada combustible se indican en la Tabla 4.3. Una vez obtenidas las cenizas se colocaron por una hora en una estufa a 200°C aprox. para que se complete la reacción y, finalmente, en un horno al aire a 500°C durante 2h para su posterior calcinación, cuyo objetivo es eliminar los residuos carbonosos y obtener la fase cristalina deseada, Co_3O_4 .

Es interesante notar que los valores de pH de las síntesis estequiométrica empleando ácido aspártico de Al_2O_3 y de Co_3O_4 coinciden (pH=3). Eso resulta promisorio para explorar la obtención por síntesis estequiométrica de óxidos mixtos de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Co}_3\text{O}_4$ en un proceso estequiométrico y de un solo paso, experimento propuesto para realizarse en un futuro cercano

Tabla 4.3. Detalles de las reacciones estequiométricas.

Combustible	Cantidad de combustible utilizada [g]	pH de la solución precursora	Combustión	Denominación de los pigmentos
Asp	1.37	3	Con chispa y llama	Co ₃ O ₄ -ES-Asp
Edta	1.13	2	Sin chispa y llama	Co ₃ O ₄ -ES-Lis
Lis	0.83	3	Con chispa y sin llama	Co ₃ O ₄ -ES-Edta
Tris	0.89	7	Sin chispa y con llama	Co ₃ O ₄ -ES-Tris

4.2.3. Ruta con diferentes relaciones combustible-oxidante

Además, y solamente para analizar las propiedades obtenidas de los pigmentos con la cantidad de combustible, se llevaron a cabo síntesis con diferentes cantidades de combustible, para el caso del Asp, operando en forma similar a las síntesis estequiométricas. En la Tabla 4.4 se indican los diferentes valores de moles de Asp/mol de Co utilizados y la proporción de la cantidad estequiométrica representada.

Tabla 4.4. Información de las síntesis realizadas con diferentes valores de: moles de Asp/mol de Co.

Relación mol de Asp/mol de Co	Proporción de la cantidad estequiométrica	Cantidad de combustible utilizada [g]	Denominación en el texto
0.5	0.83	1.13	Co ₃ O ₄ -Asp-0.5
0.6	1	1.37	Co ₃ O ₄ -Asp-0.6
1.5	2.5	2.48	Co ₃ O ₄ -Asp-1.5
2.5	4.17	4.59	Co ₃ O ₄ -Asp-2.5

4.2.4. Caracterización de los materiales obtenidos

4.2.4.1. Difracción de Rayos X

Para las muestras obtenidas después de las calcinaciones correspondientes a las rutas estequiométricas, con exceso de combustible y con diferentes relaciones combustible-oxidante se realizó DRX con el objetivo de determinar:

- Su estructura cristalina y comparar los resultados con los registrados en una base de datos de estructuras cristalinas inorgánicas (ICSD).
- El tamaño promedio de cristalita indirectamente evaluado a partir del ancho de los picos de Bragg, utilizando la ecuación de Scherrer.

Los difractogramas realizados para identificar la estructura de las muestras se llevaron a cabo en un rango de 2θ entre 5 y 90° , mientras que el tamaño promedio de cristalita se determinó a partir de los difractogramas obtenidos, mediante barridos realizados entre 30 y 47° . El tamaño promedio de cristalita fue calculado como el promedio de todos los picos que aparecen en dicho rango, para cada muestra.

Además, como ejemplo, se obtuvo un difractograma de las cenizas de la muestra Co_3O_4 -EC-Asp luego de la combustión. Para esto se utilizó una lámpara de cromo en vez de la usual de cobre, para evitar fenómenos de fluorescencia. Se realizó este difractograma con el objetivo de determinar las fases que aparecen inmediatamente después de la combustión.

4.2.4.2. Microscopía Electrónica

Las técnicas de Microscopía Electrónica utilizadas para caracterizar los polvos de óxido de cobalto fueron: Microscopía de Barrido y de Transmisión.

Mediante SEM se obtuvo la morfología superficial de todas las muestras obtenidas después de la calcinación, correspondientes a las rutas estequiométrica, con exceso de combustible y con diferentes relaciones combustible-oxidante.

Luego mediante TEM se observó la forma y se estimó el tamaño promedio de partícula para todas las muestras calcinadas. Para el preparado de las

muestras se colocó sobre el portamuestras de rejilla una película de acetato/butirato de celulosa disuelto en acetato de etilo, para formar agujeros se adicionaron gotas de glicerina y, finalmente, se colocó una película de carbón para aumentar la resistencia del espécimen.

Mediante el análisis EDS realizado con un dispositivo acoplado al TEM se constató la composición química de todas las muestras calcinadas y, finalmente, se determinó la distribución del tamaño de partícula, como ejemplo, para la muestra Co_3O_4 -EC-Tris.

4.2.4.3. Espectroscopía de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FT-IR)

Las muestras calcinadas correspondientes a la muestra Co_3O_4 -EC-Lis fueron analizadas mediante esta técnica, en un intervalo de número de ondas entre 400 y 4000cm^{-1} . Para realizar este estudio, se llevaron a cabo varias repeticiones de la misma síntesis, con el objetivo de asegurar, en cierta medida, que se obtuvieran resultados similares, con la certeza estadística debida.

4.2.4.4. Análisis Termogravimétrico y Calorimetría Diferencial de Barrido (TGA-DSC)

A modo de ejemplo, sólo las cenizas obtenidas de la muestra Co_3O_4 -EC-Asp luego de la combustión fueron analizadas mediante esta técnica, con las condiciones descriptas en el Capítulo 2.

4.2.4.5. Medición de propiedades texturales

Las muestras obtenidas después de la calcinación, correspondientes a las rutas estequiométrica, con exceso de combustible y con diferentes relaciones combustible-oxidante fueron estudiadas mediante esta técnica con las condiciones descriptas en el Capítulo 2. Se estudiaron los siguientes parámetros: el área específica BET, el volumen de poros y microporos y los diámetros de poro mediante el método BET y BJH.

4.3. Resultados y discusión

Los nanomateriales presentan áreas específicas mayores en comparación con los materiales másicos, esto es debido tanto al pequeño tamaño de partícula como a las características de los poros. En la Tabla 4.5 se informan los valores

de las propiedades texturales para los pigmentos obtenidos mediante rutas estequiométrica y con exceso de combustible. Cabe mencionar que los resultados obtenidos a partir de esta técnica son los primeros y únicos que se realizaron para estos óxidos por lo que deben considerarse como preliminares, detectando la necesidad de modificar algunos parámetros experimentales para mediciones futuras.

El mayor valor de área específica fue observado en la muestra Co_3O_4 -EC-Edta y fue de $29\text{m}^2/\text{g}$, mientras que el menor fue de $4\text{m}^2/\text{g}$ para la muestra Co_3O_4 -EC-Asp.

En síntesis por gelificación-combustión de Co_3O_4 utilizando glicina como combustible se obtuvieron valores similares, en un rango de 5 a $36\text{m}^2/\text{g}$, mientras que, por métodos hidrotermales, se alcanzaron áreas de $73\text{m}^2/\text{g}$ [14] y por precipitación de $78\text{m}^2/\text{g}$ [10], es evidente que mediante síntesis por combustión las áreas específicas alcanzadas son menores en comparación con las resultantes de otros métodos ya informados en literatura.

Tabla 4.5. Resultados de las propiedades texturales de las muestras obtenidas mediante rutas estequiométricas y con exceso de combustible.

Pigmento	Área Específica BET	Volumen de Poro	Volumen de microporos	Diámetro de Poro BET	Diámetro de Poro BJH
	[m^2/g]	[cm^3/g]	[cm^3/g]	[nm]	[nm]
Co_3O_4 -ES-Asp	20	0.03	-	6	16
Co_3O_4 -EC-Asp	4	-	-	3	61
Co_3O_4 -ES-Lis	13	0.02	-	6	25
Co_3O_4 -EC-Lis	8	0.02	-	8	8
Co_3O_4 -ES-Edta	23	0.05	-	8	16
Co_3O_4 -EC-Edta	29	0.13	-	18	25
Co_3O_4 -ES-Tris	14	0.02	-	7	24
Co_3O_4 -EC-Tris	9	-	-	4	17

Se observa, para un combustible dado, que las muestras obtenidas mediante rutas estequiométricas tienen una mayor área específica que aquellas obtenidas mediante un exceso de combustible.

Esto sucede para las muestras obtenidas con Asp, Lis y Tris. Comparando con los resultados obtenidos para los polvos de alúmina calcinada a 600 y 900°C, estudiadas en el Capítulo 3, se observa un comportamiento similar. Considerando las muestras obtenidas con Edta, se observa la mayor área para la obtenida mediante la ruta con exceso de combustible que para la estequiométrica y lo mismo sucede para la alúmina calcinada a 1200°.

Los valores del diámetro de poro calculados por ambas técnicas evidencian que la mayoría de las muestras corresponden a materiales mesoporosos ($2\text{nm} < \text{diámetro de poro} < 50\text{nm}$), la misma situación es observada para todas las muestras de alúmina del Capítulo 3. Sólo la muestra de $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-EC-Asp}$ se ubica en el rango de materiales con presencia de macroporos, de acuerdo con la técnica BJH.

Si analizamos ahora los resultados de las muestras obtenidas con diferentes relaciones moles de Asp/mol de Co (Tabla 4.6), observamos cierta tendencia en el valor del área específica a aumentar cuando disminuye la relación mol de Asp/mol de Co, entre valores de 0.5 a 1.5, mientras que para 2.5 se observa lo contrario.

Tabla 4.6. Resultados de las propiedades texturales de las muestras obtenidas mediante rutas con diferentes relaciones de moles de Asp/mol de Co.

Pigmento	Área Específica BET	Volumen de Poro	Volumen de microporos	Diámetro de Poro BET	Diámetro de Poro BJH
	[m²/g]	[cm³/g]	[cm³/g]	[nm]	[nm]
Co ₃ O ₄ -Asp-0.5	25	0.04	-	6	28
Co ₃ O ₄ -Asp-0.6	20	0.03	-	6	16
Co ₃ O ₄ -Asp-1.5	9	0.01	-	6	17
Co ₃ O ₄ -Asp-2.5	12	0.02	-	7	23

Es necesario realizar un mayor número de experiencias para asegurar esta tendencia, ya que en este punto de la investigación se vislumbra que exista una posible relación parabólica, como es observado en las síntesis por gelificación-combustión de Co_3O_4 utilizando urea como combustible [76].

De la observación de las formas de las isotermas de adsorción (Figuras 4.2 a la 4.6), se concluye que todas las muestras obtenidas por combustión siguen la tendencia de una isoterma tipo IV con ciclo de histéresis tipo H3, según la IUPAC, características de los materiales mesoporosos y coherente con los valores de diámetro de poros obtenidos en las Tablas 4.5 y 4.6.

En la Figura 4.2 se observa la isoterma de adsorción de la muestra Co_3O_4 -ES-Asp, donde el ciclo de histéresis termina a un valor de presión relativa P/P_0 de 0.9 aprox., lo mismo se observa en la Figura 4.3 correspondiente a la muestra Co_3O_4 -ES-Lis, en la Figura 4.4 a Co_3O_4 -ES-Edta, en la Figura 4.5 a Co_3O_4 -ES-Tris y en la Figura 4.6 a Co_3O_4 -Asp-1.5. También fueron observadas Isotermas tipo IV en todos los polvos de alúmina estudiados en el Capítulo 3.

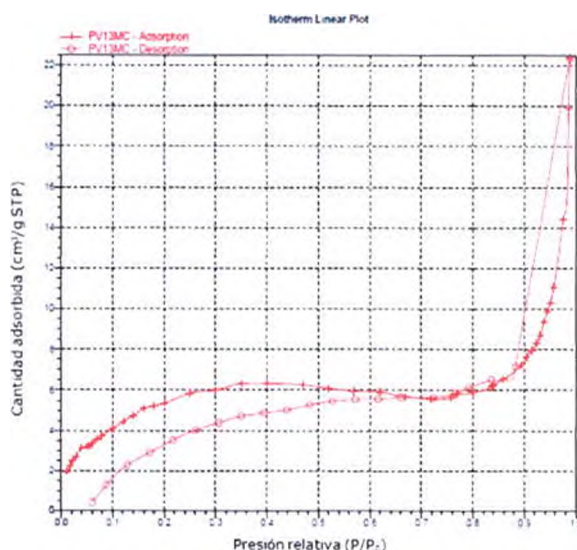


Figura 4.2. Isoterma de sorción de la muestra Co_3O_4 -ES-Asp.

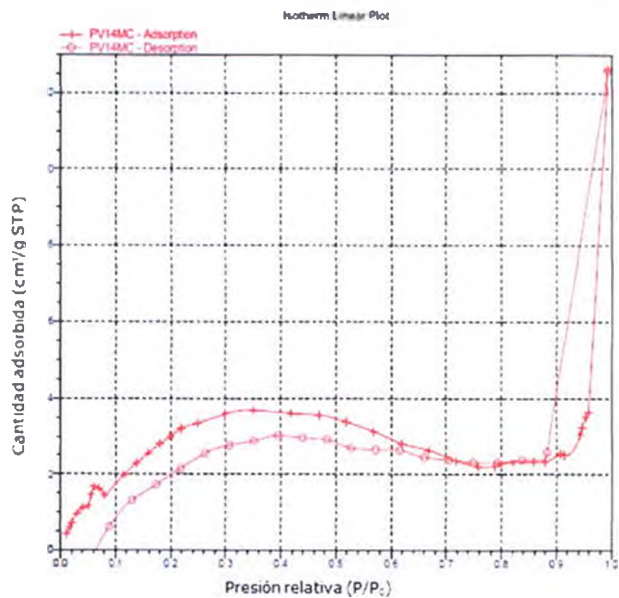


Figura 4.3. Isotherma de sorción de la muestra $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-ES-Lis}$.

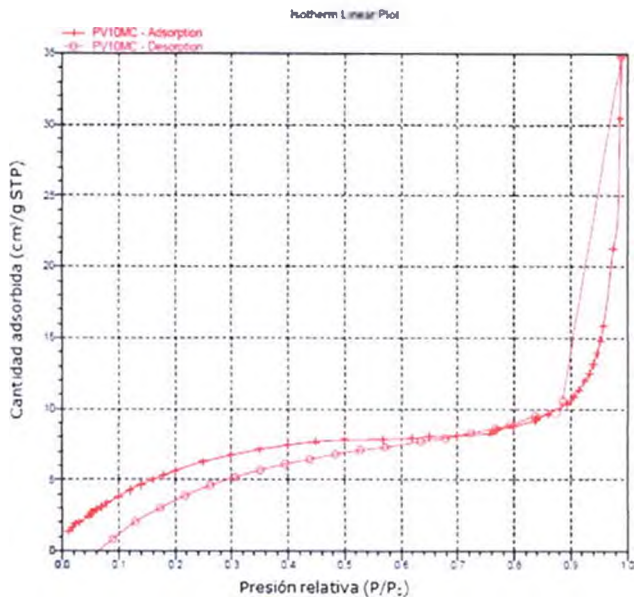


Figura 4.4. Isotherma de sorción de la muestra $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-ES-Edta}$.

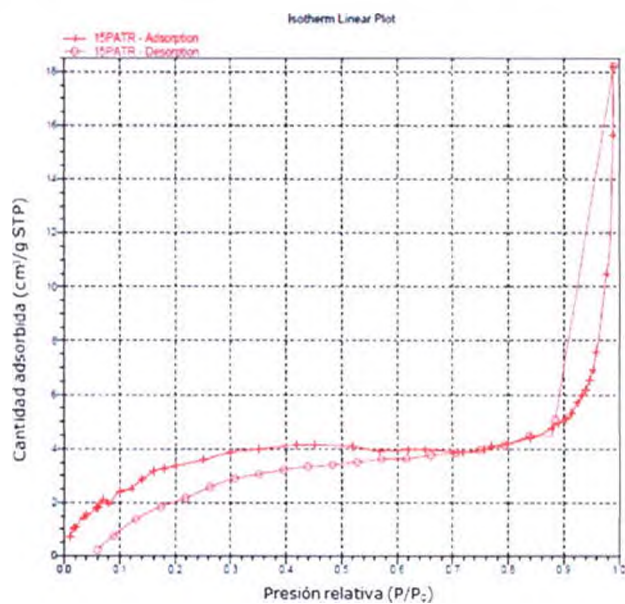


Figura 4.5. Isotherma de sorción de la muestra $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-ES-Lis}$.

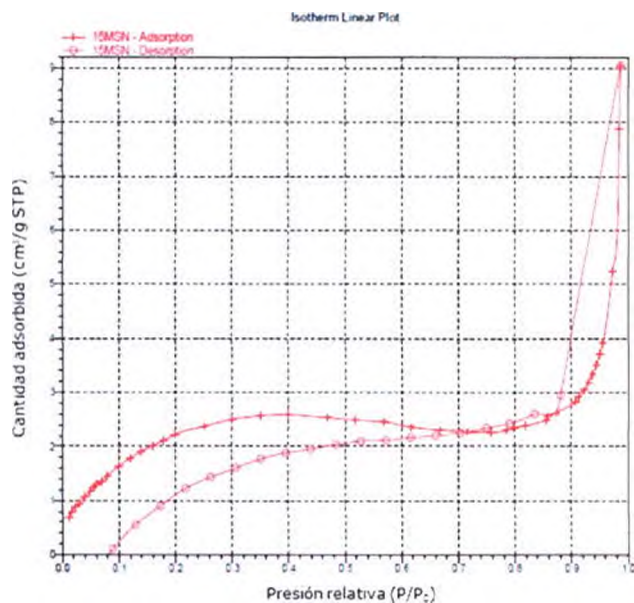


Figura 4.6. Isotherma de sorción de la muestra $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-Asp-1.5}$.

Desde el punto de vista de la aplicación como pigmentos en pinturas absorbentes las propiedades texturales no representan una influencia en sus propiedades ópticas, a diferencia de, por ejemplo, de su efecto determinante en la aplicación en electrodos para baterías iónicas de litio [14]. Las propiedades

texturales de los pigmentos de Co_3O_4 obtenidos revelan que se trata de materiales mesoporosos y con áreas específicas entre 4 y $30\text{m}^2/\text{g}$. Los pigmentos obtenidos mediante rutas estequiométricas tienden a tener áreas específicas mayores que aquellos con exceso de combustible.

Otra tendencia observada es que a mayores relaciones de moles de Asp/mol de Co los pigmentos resultan con área específica menor. Teniendo en cuenta los resultados similares para la alúmina estudiada en el Capítulo 3, se puede afirmar que se presenta una tendencia en síntesis por combustión que consiste en que en las reacciones estequiométricas las áreas específicas resultantes son mayores que cuando se utiliza una mayor cantidad de combustible, hecho observado también por Rao y col. [32] para óxidos de cobalto, este hecho experimental habría que verificarlo, también, en otros sistemas.

Otra forma de conocer los aspectos superficiales de los polvos es mediante el conocimiento de la topografía de las partículas, realizadas mediante técnicas de microscopía como SEM. Las micrografías SEM de las muestras obtenidas mediante las rutas estequiométricas y con exceso de combustible, se pueden observar desde las Figuras 4.7 a la 4.15.

Con respecto a la morfología superficial, para todas las muestras obtenidas se puede ver en las micrografías SEM una aglomeración de partículas en todos los casos y, en particular para las rutas estequiométricas se observa una estructura menos compacta que para las rutas con exceso de combustible

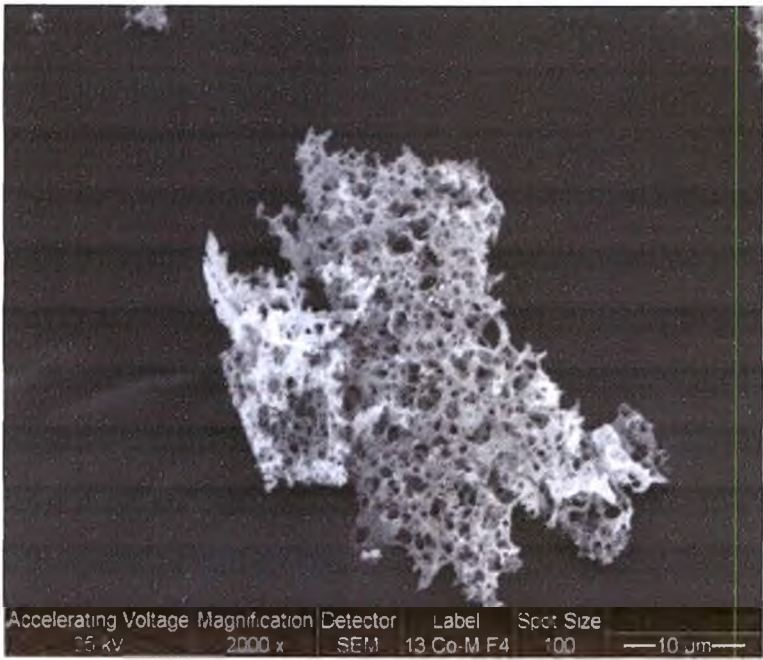


Figura 4.7. Micrografía SEM de la muestra $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-ES-Asp}$.



Figura 4.8. Micrografía SEM de la muestra $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-EC-Asp}$.

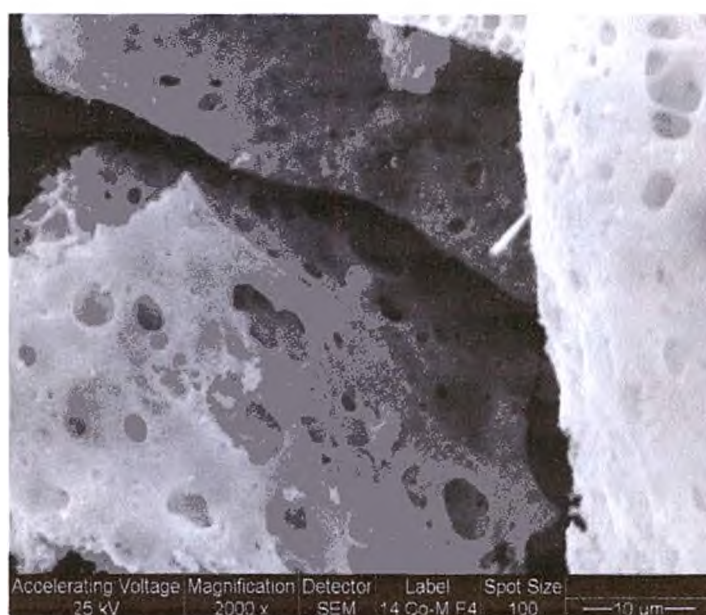


Figura 4.9. Micrografía SEM de la muestra Co_3O_4 -ES-Lis.

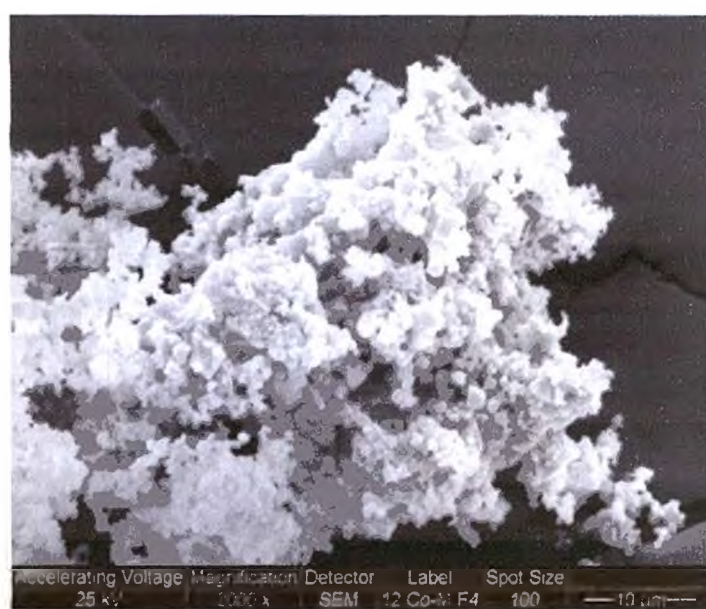


Figura 4.10. Micrografía SEM de la muestra Co_3O_4 -EC-Lis.

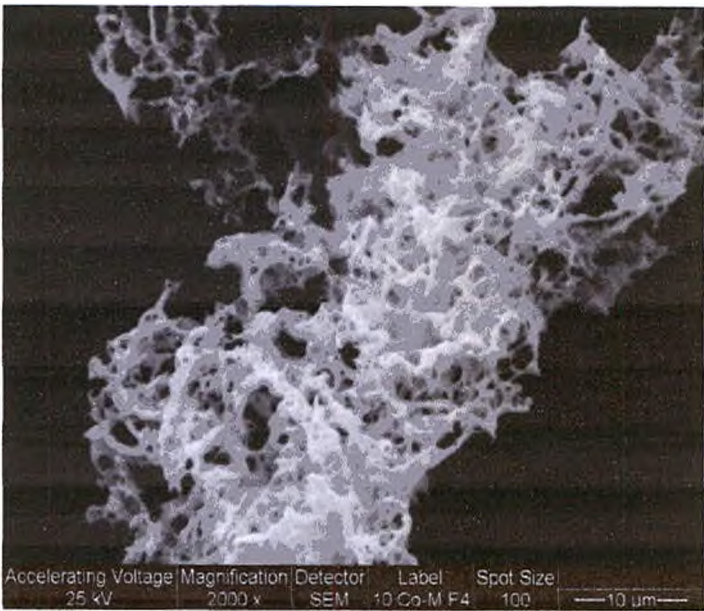


Figura 4.11. Micrografía SEM de Co_3O_4 -ES-Edta.



Figura 4.12. Micrografía SEM de la muestra Co_3O_4 -EC-Edta.

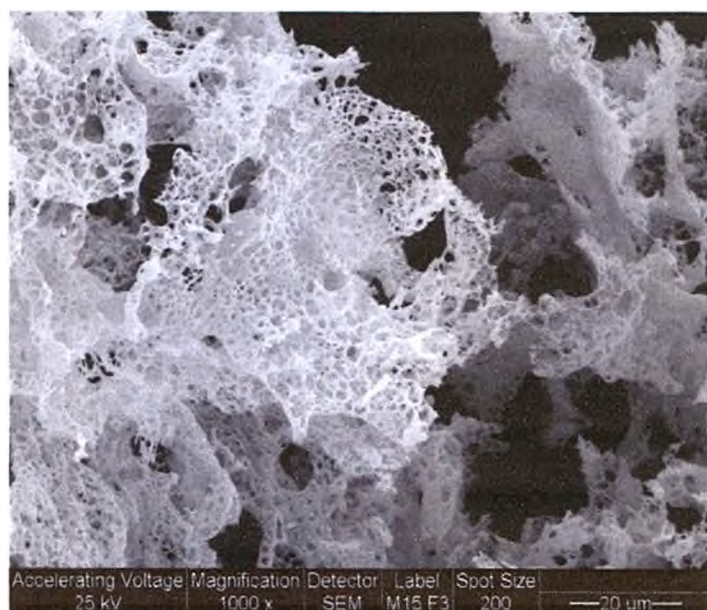
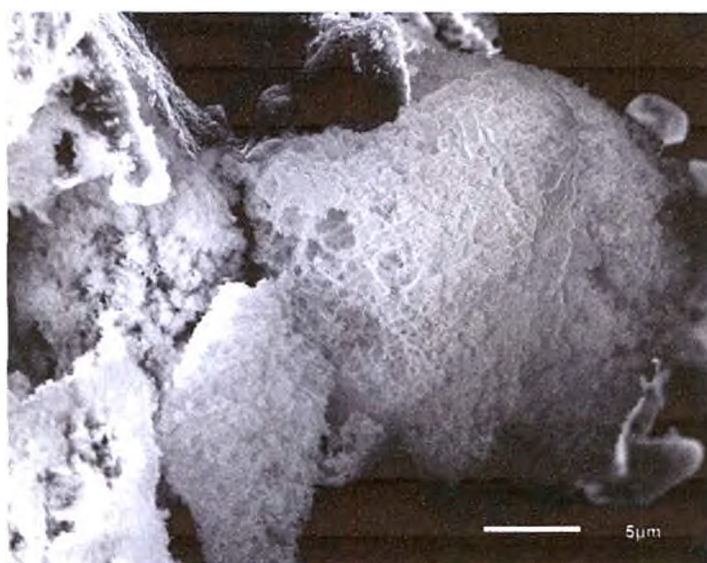
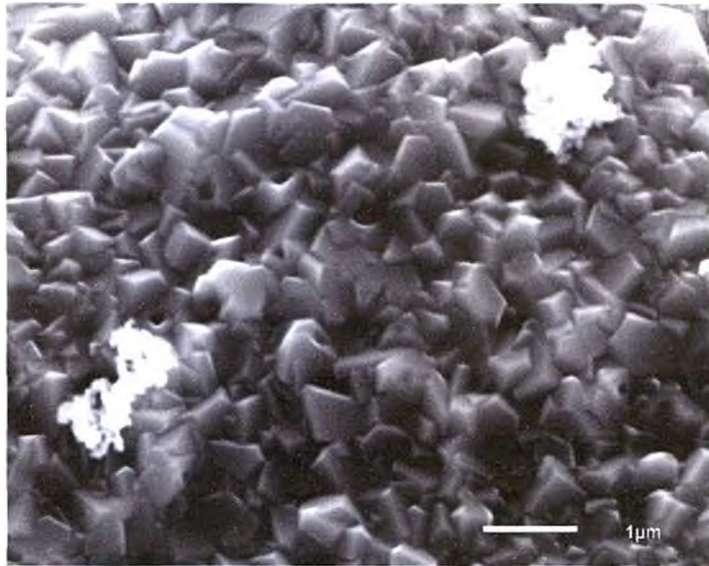


Figura 4.13. Micrografía SEM de la muestra Co_3O_4 -ES-Tris.



Figuras 4.14. Micrografía SEM de la muestra Co_3O_4 -EC-Tris.



Figuras 4.15. Micrografía SEM de la muestra Co_3O_4 -EC-Tris.

Las micrografías SEM de las muestras obtenidas mediante las rutas con diferentes relaciones moles de Asp/mol de Co se observan en las Figuras 4.16-4.18, donde, además de observar partículas aglomeradas, se evidencia que para menores cantidades de combustible la estructura es más abierta y para mayores cantidades se va haciendo más compacta.

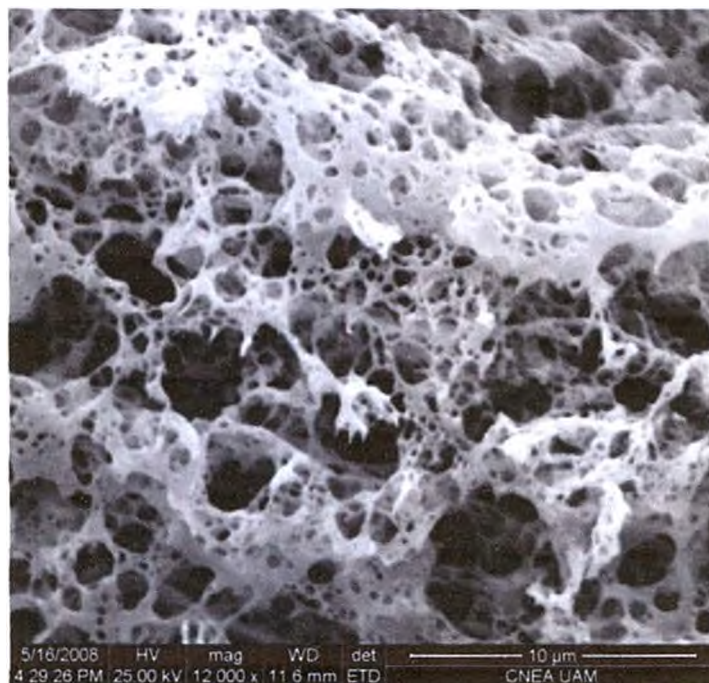


Figura 4.16. Micrografía SEM de la muestra Co_3O_4 -Asp-0.5.

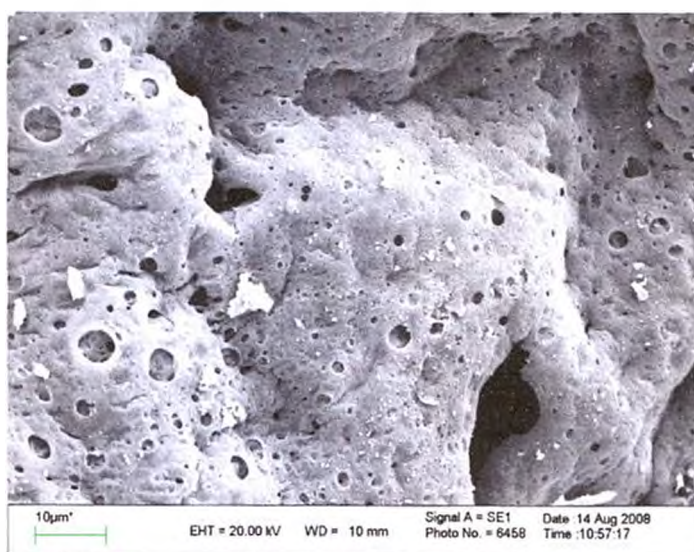


Figura 4.17. Micrografía SEM de la muestra Co₃O₄-Asp-1.5.



Figura 4.18. Micrografía SEM de la muestra Co₃O₄-Asp-2.5.

La aglomeración de las partículas es un hecho corriente en materiales ultrafinos, nanoestructurados. Para síntesis por combustión de Co₃O₄ utilizando urea y glicina como combustibles, también es observada la misma aglomeración [76, 32] y, de la misma manera, se presenta en la alúmina estudiada en el Capítulo 3.

Terminando con el estudio superficial de los pigmentos se estudiarán propiedades más relacionadas con el material másico, como el tipo de enlace presente en los pigmentos, mediante FT-IR. Con este motivo se repitió varias veces la síntesis para obtener la muestra $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-EC-Lis}$, de las cuales se obtuvo el espectro FT-IR de cada una. Como resultado, se obtuvo para todas las repeticiones el mismo espectro, que se muestra en la Figura 4.19.

En él se observan dos bandas diferentes a (ν_1) 622 y (ν_2) 727cm^{-1} que estarían originadas por las vibraciones causadas por la extensión de las uniones metal-oxígeno, lo que es coherente y confirma la obtención de un Co_3O_4 con estructura de tipo espinela [85]. La banda ν_1 es característica de la vibración del Co^{+3} en el sitio octaédrico y la ν_2 se atribuye a la vibración del Co(II) en sitios tetraédricos en la red de la espinela. Las bandas más anchas a 3600 , 2405 y 1590cm^{-1} son debidas a la vibración relacionada con la extensión del enlace O-H a través de las uniones H correspondientes al agua. Las bandas correspondientes al óxido de cobalto ν_1 y ν_2 , son observadas a 586 y 671cm^{-1} , en Co_3O_4 sintetizado mediante microondas [6].

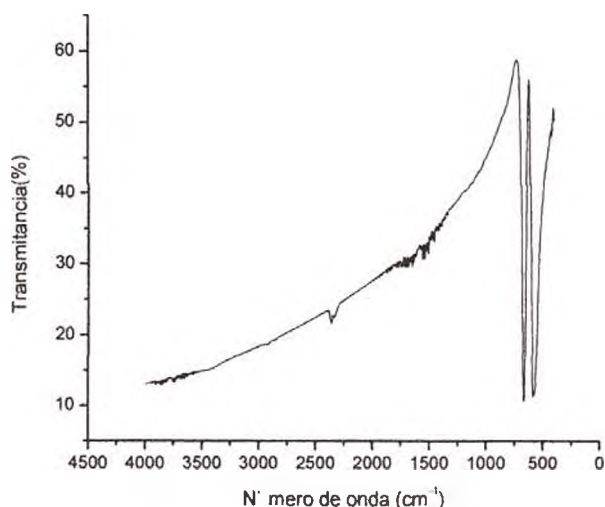


Figura 4.19. Espectro FT-IR de la muestra de $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-EC-Lis}$.

Las uniones químicas de los óxidos pueden modificarse (o no) con los cambios de temperatura, por ejemplo, pueden aparecer otras fases como es el caso de la alúmina estudiada en el Capítulo 3, que se transforma desde su

estado amorfo a γ -alúmina y de γ -alúmina a α -alúmina cuando la temperatura aumenta. Para analizar este aspecto se realizaron también análisis térmicos, como TGA y DSC sobre los óxidos de cobalto. Como ejemplo, se realizaron sobre las cenizas de la muestra Co_3O_4 -EC-Asp, cuyos resultados se muestran en la Figura 4.20.

Aquí, se observa a partir de los 500°C un aumento de 20mg en una muestra total de aprox. 1g considerado un aumento considerablemente pequeño y, a la misma temperatura, se observa una transformación exotérmica que liberó unos 9mW de calor. Es posible que ambos cambios estén asociados a un cambio de fase desde la fase CoO a la fase Co_3O_4 , de acuerdo con las fases encontradas por Toniolo y col. [76] en las cenizas, luego de una síntesis por combustión de óxidos de cobalto. Tales fases que podrían ser Co , CoO o Co_3O_4 o una combinación de acuerdo con el tipo de combustible y con las relaciones combustible-oxidante empleadas. El aumento de temperatura suele tener asociado un aumento en el tamaño de partícula.

En forma aproximada, se determinó el tamaño promedio de partícula mediante simple observación por TEM, además de su forma. En las Figuras 4.21-4.31 se muestran las micrografías TEM obtenidas de los pigmentos de Co_3O_4 .

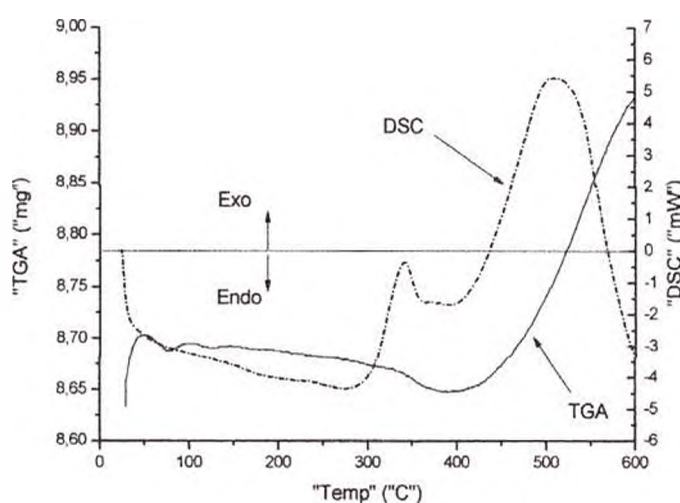


Figura 4.20. Análisis térmico de la muestra Co_3O_4 -EC-Asp.

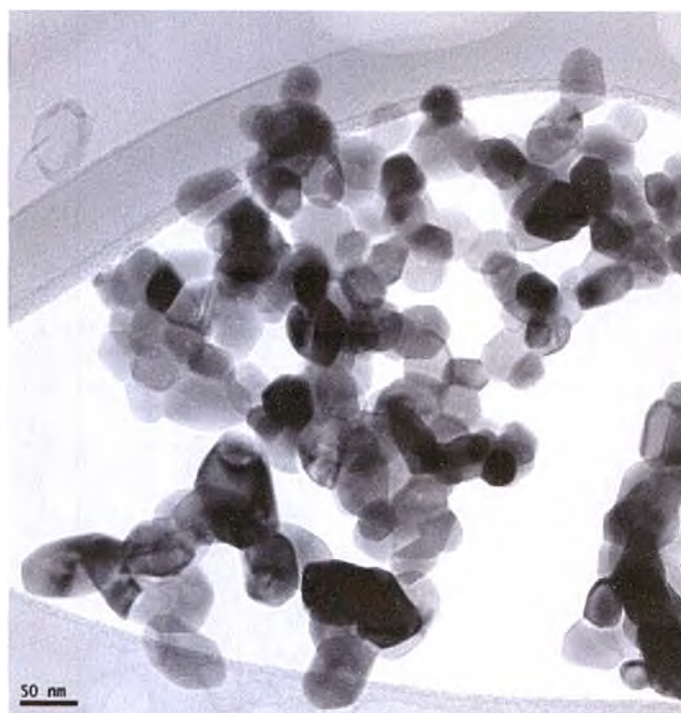


Figura 4.21. Micrografía TEM de la muestra Co_3O_4 -ES-Asp.

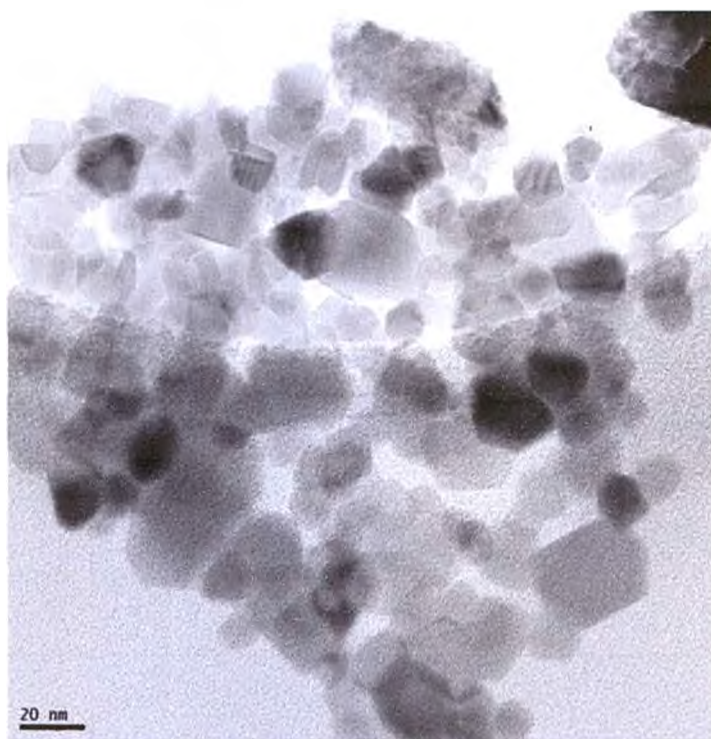


Figura 4.22. Micrografía TEM de la muestra Co_3O_4 -EC-Asp.

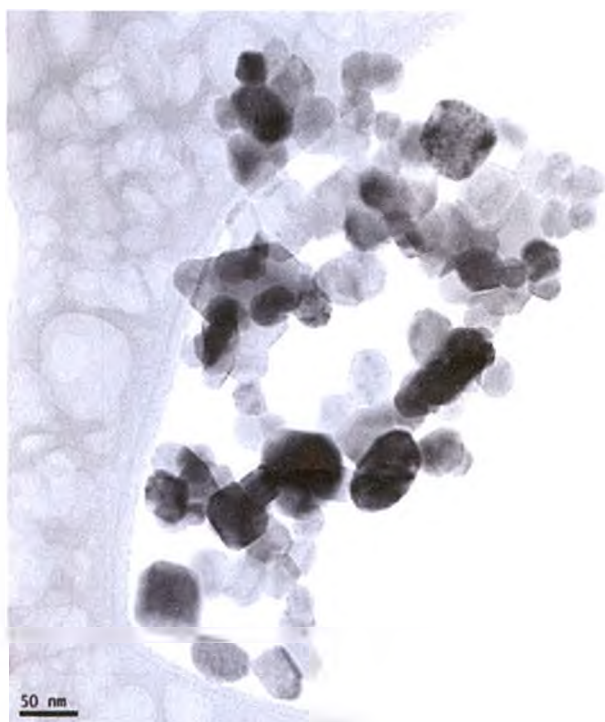


Figura 4.23. Micrografía TEM de la muestra Co_3O_4 -ES-Lis.



Figura 4.24. Micrografías TEM de la muestra: Co_3O_4 -EC-Lis.



Figura 4.25. Micrografía TEM de la muestra Co_3O_4 -ES-Edta.

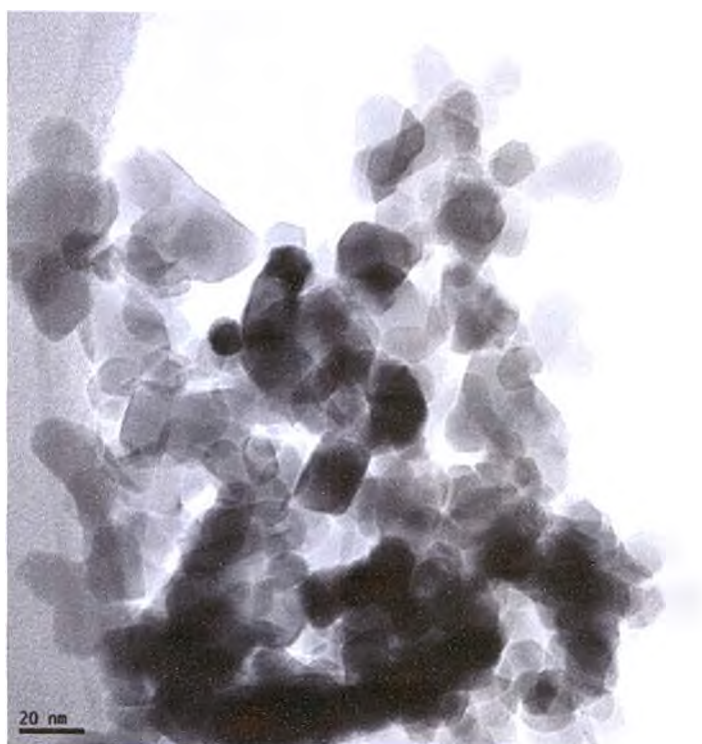


Figura 4.26. Micrografía TEM de la muestra Co_3O_4 -EC-Edta.

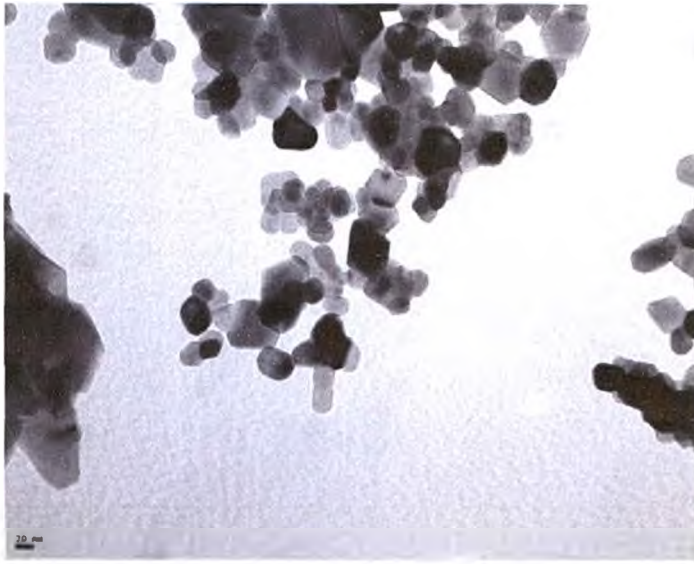


Figura 4.27 Micrografía TEM de la muestra Co_3O_4 -ES-Tris.

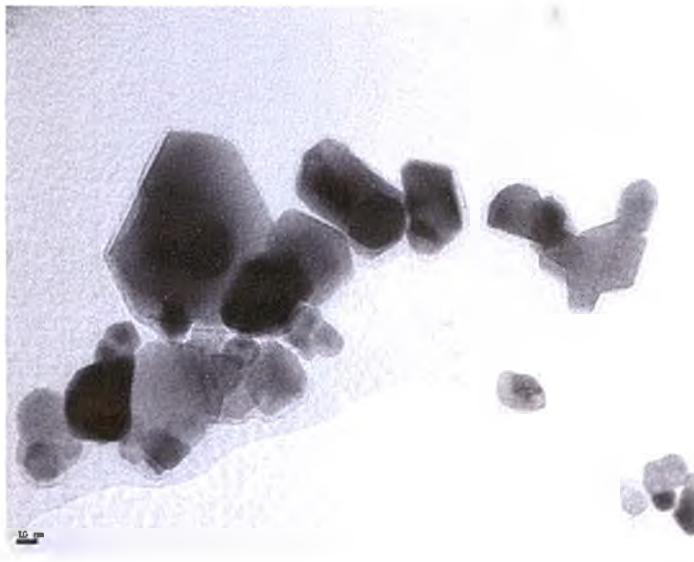


Figura 4.28. Micrografía TEM de la muestra Co_3O_4 -EC-Tris.

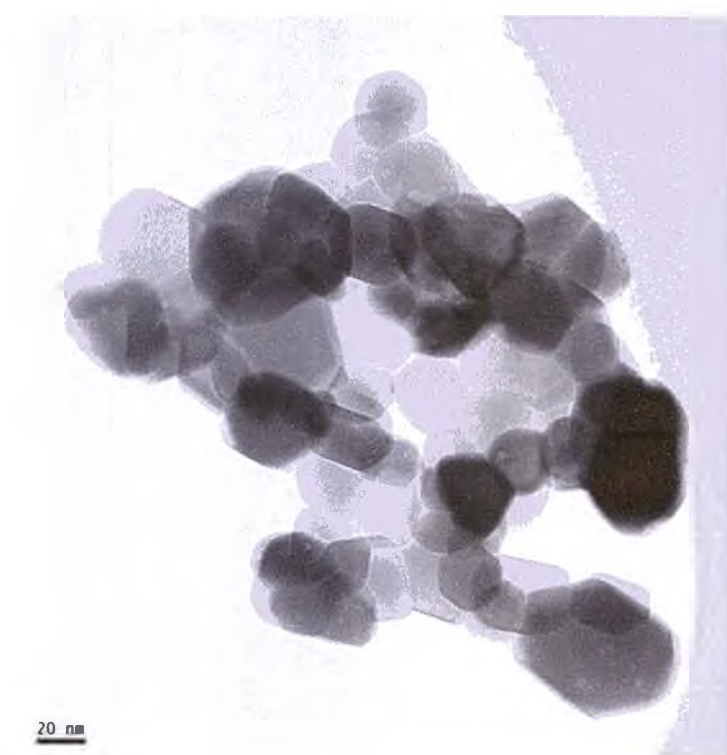


Figura 4.29. Micrografía TEM de la muestra $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-Asp-0.5}$.

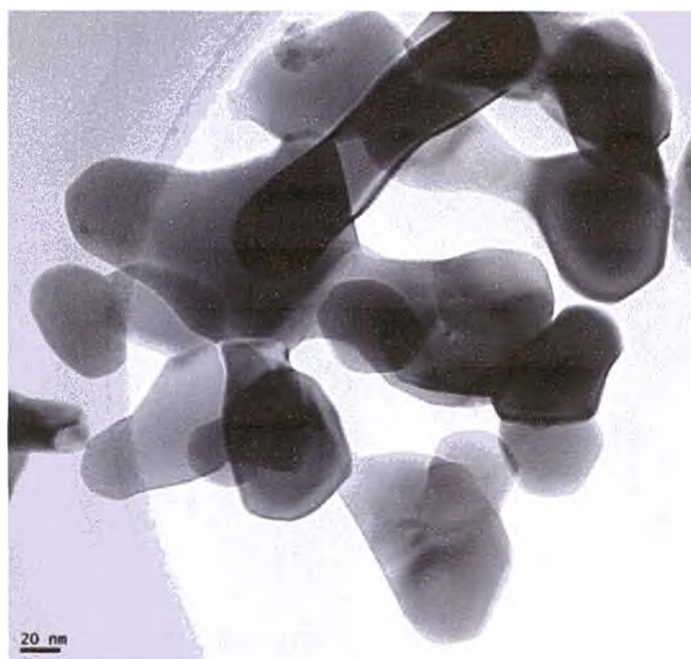


Figura 4.30. TEM de la muestra $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-Asp-1.5}$.

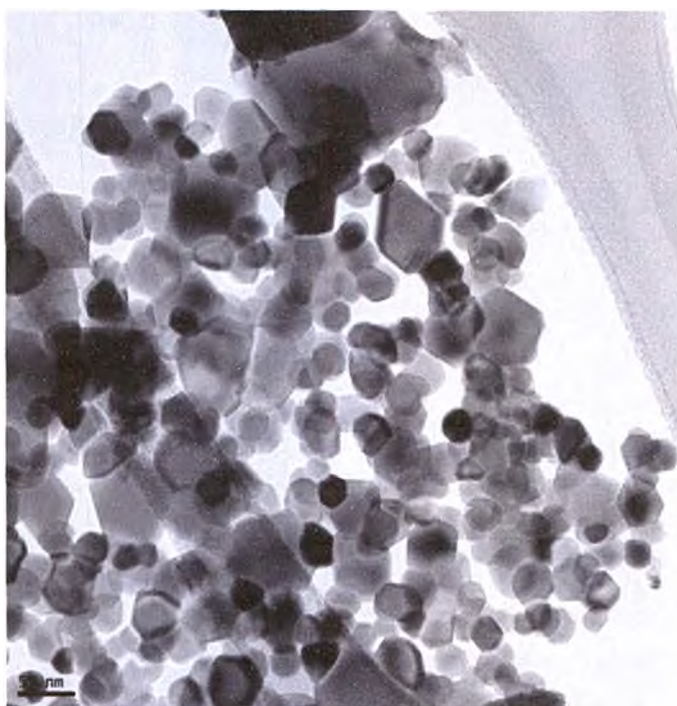


Figura 4.31. Micrografía TEM de la muestra Co₃O₄-Asp-2.5.

En las micrografías TEM se observa un tamaño promedio de partícula entre 50 y 100nm y una forma poliédrica, en particular se observan algunas de forma octaédrica, esta observación fue realizada también en partículas obtenidas mediante métodos de precipitación [92].

Para el caso de los pigmentos es necesario conocer con más precisión el tamaño promedio de las partículas, por esto se realizó un estudio de la distribución de tamaño de partícula mediante TEM. La distribución de tamaños obtenida se muestra en la Figura 4.32.

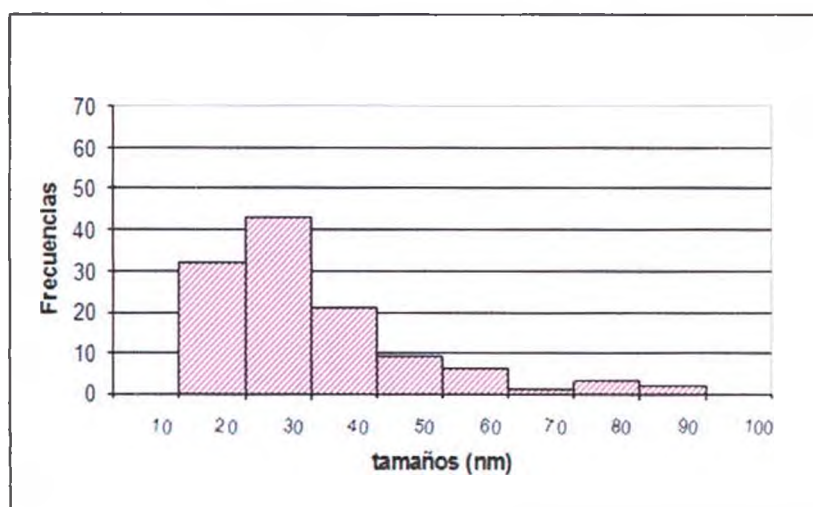


Figura 4.32. Distribución de tamaño de la muestra Co_3O_4 -EC-Tris.

En ella se observa una gran dispersión de tamaño, y se estima un tamaño promedio de partícula de $30 \pm 3 \text{ nm}$. Desde el punto de vista de las propiedades ópticas hay referencias que indican que el espectro de absorción se desplaza hacia energías más altas o longitudes de onda más pequeña a medida de que el tamaño de partícula aumenta [95], así, si existen partículas de diferentes tamaños, los espectros de absorción podrían abarcar un mayor espacio del espectro electromagnético.

Además, mediante un dispositivo adosado al TEM se realizó un análisis EDS de los pigmentos de Co_3O_4 . En todos los casos se verificó la presencia de Co y O (siendo los picos del elemento Cu registrados, debido al portamuestras). En la Figura 4.33 se muestra uno de los espectros EDS obtenido para la muestra Co_3O_4 -Asp-0.5. En este caso el resultado nos dice que, en función de las intensidades de los picos, se encuentran presentes un 59% de O y un 41% de Co.

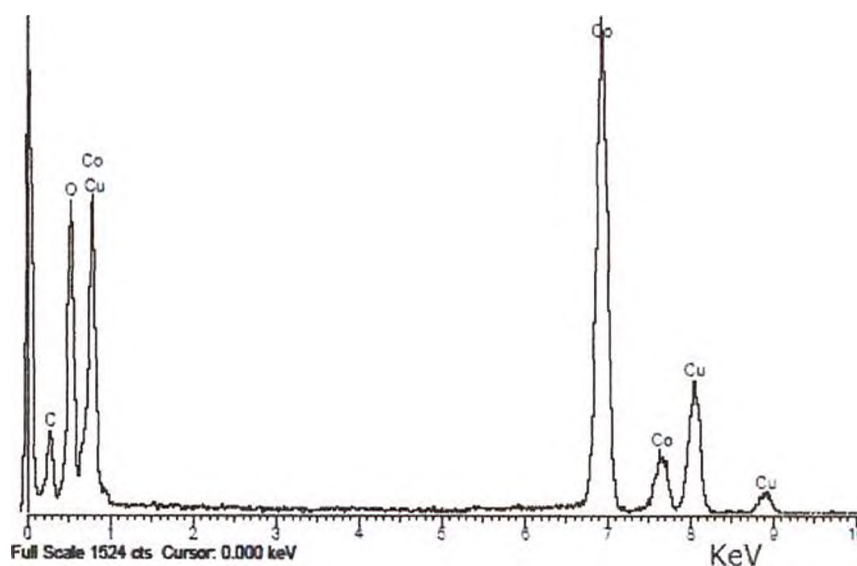


Figura 4.33. EDS de la muestra: $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-Asp-0.5}$.

Además de determinar los átomos que se encuentran presentes en los pigmentos, es necesario conocer cómo se disponen en la estructura cristalina. Tal información es surge de los análisis por DRX.

En todos los pigmentos obtenidos luego de la calcinación se obtuvo la estructura cristalina de espinela, cúbica centrada en las caras, correspondiente al Co_3O_4 según la base de datos ICSD N° 36256. En las Figuras 4.34 y 4.35 se muestran los difractogramas correspondientes a las muestras obtenidas mediante las rutas con exceso de combustible y, estequiométricas respectivamente.

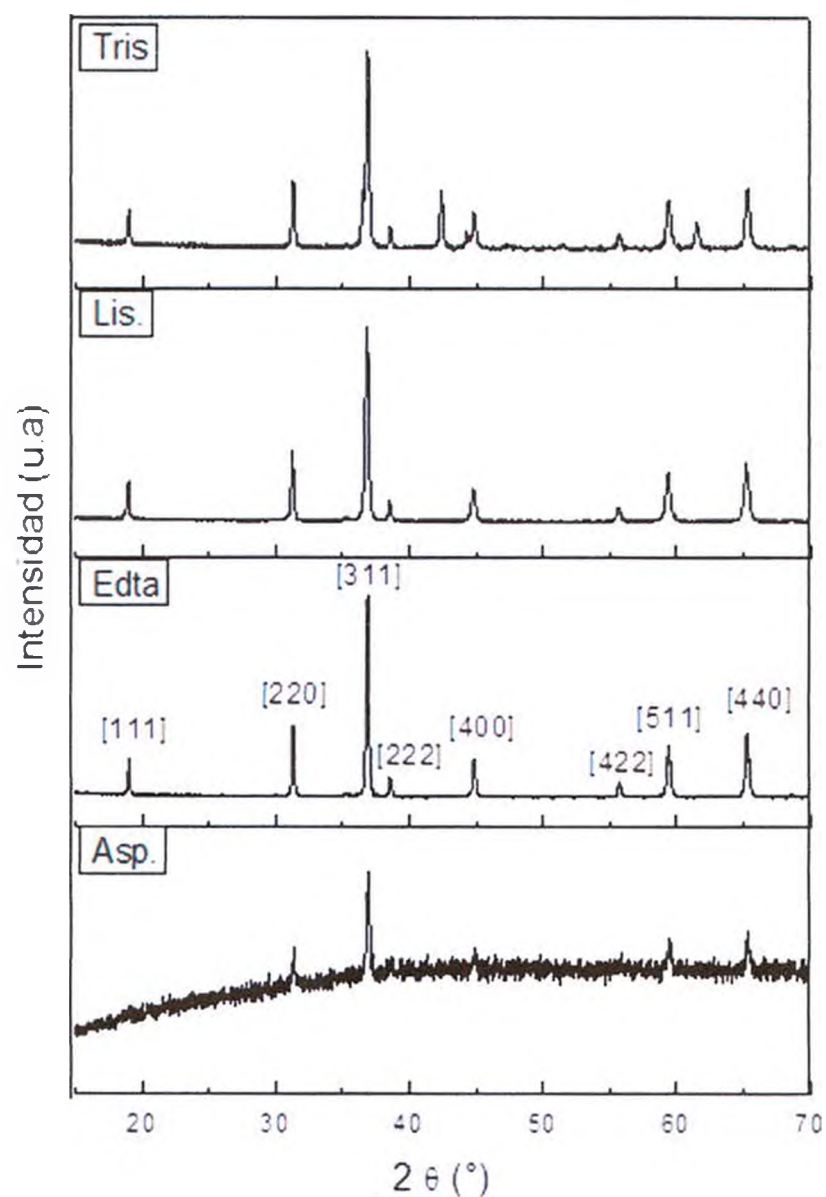


Figura 4.34. Difractogramas de los pigmentos de Co_3O_4 obtenidos mediante las rutas con exceso de combustible.

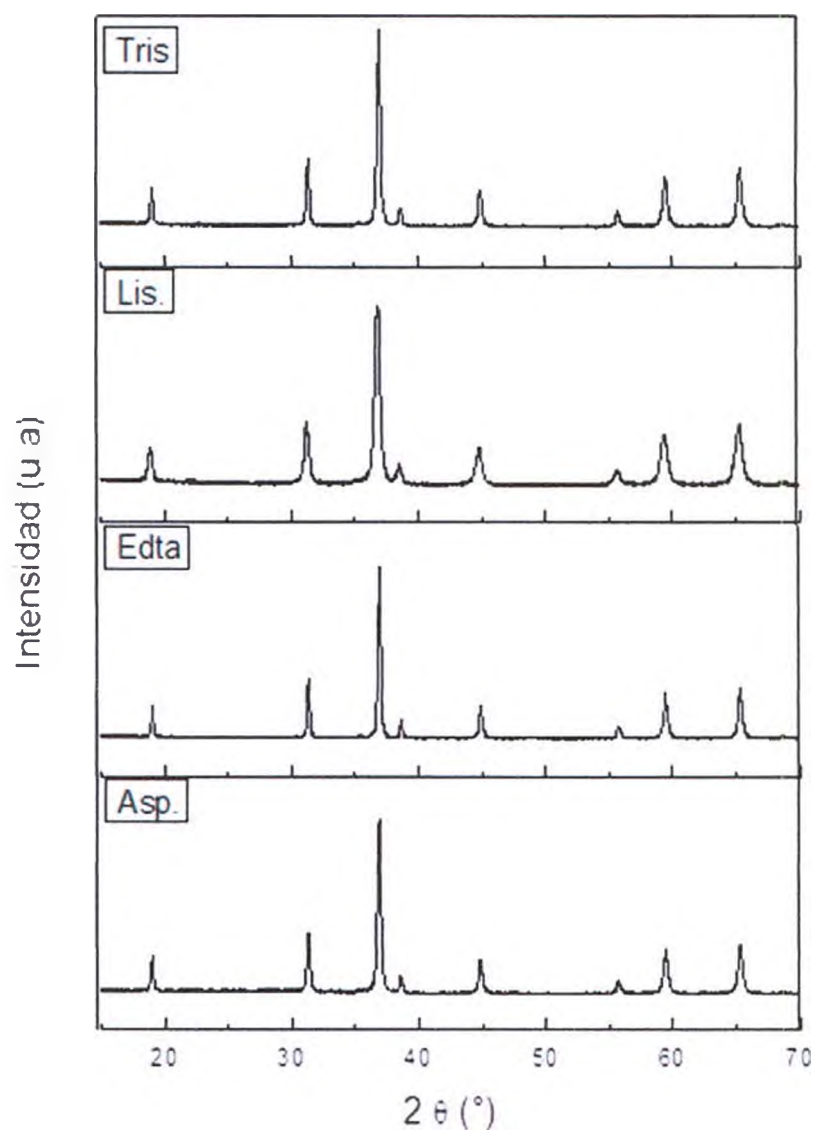


Figura 4.35. Difractogramas de los pigmentos de Co₃O₄ obtenidos mediante las rutas estequiométricas.

Mediante DRX, también, se determinaron los tamaños de cristalita promedio de cada una de las muestras, teniendo en cuenta los siguientes picos del Co_3O_4 : a los 31° , 37° , 38° y 45° . Los patrones de difracción ampliados, utilizados para esta determinación, se muestran en la Figura 4.36 y los tamaños promedios obtenidos mediante la ecuación de Scherrer en la Tabla 4.7.

Los tamaños de cristalita de las muestras obtenidas con diferentes relaciones: moles de Asp/mol de Co se encuentran en la Tabla 4.8 y, a modo de ejemplo, se observa el patrón de difracción obtenido para la muestra Co_3O_4 -Asp-2.5. en la Figura 4.37.

El menor valor promedio de cristalita de 19nm corresponde a los pigmentos Co_3O_4 -ES-Lis y el valor más alto de 76nm para el pigmento Co_3O_4 -Asp-1.5. Con los resultados de la Tabla 4.7 se evidencia que los tamaños de cristalita correspondientes a los pigmentos de las rutas estequiométrica son menores a los obtenidos con exceso de combustible para un mismo combustible. Por otro lado, si se analizan los valores del tamaño promedio de cristalita para la síntesis por combustión utilizando diferentes cantidades de combustible respecto de la estequiométrica se observa en la Tabla 4.8 un incremento en el tamaño de cristalita cuando aumenta la cantidad de combustible, excepto para la relación de combustible de 2.

Esta tendencia también es observada cuando se comparan polvos de Co_3O_4 obtenidos mediante síntesis por combustión utilizando glicina y urea como combustible [76]. En polvos de Co_3O_4 obtenidos mediante síntesis por combustión utilizando urea como combustible se determinó que, para una cantidad de combustible estequiométrica, se obtenía el menor tamaño promedio de cristalita, de 7nm [32]. Entonces, el tamaño promedio de cristalita varía tanto con el tipo de combustible como con su cantidad, y el área específica aumenta cuando el tamaño de cristalita disminuye. Es necesario realizar un estudio paramétrico para encontrar la relación de combustible que corresponde al menor tamaño promedio de cristalita, de acuerdo con la referencia [32].

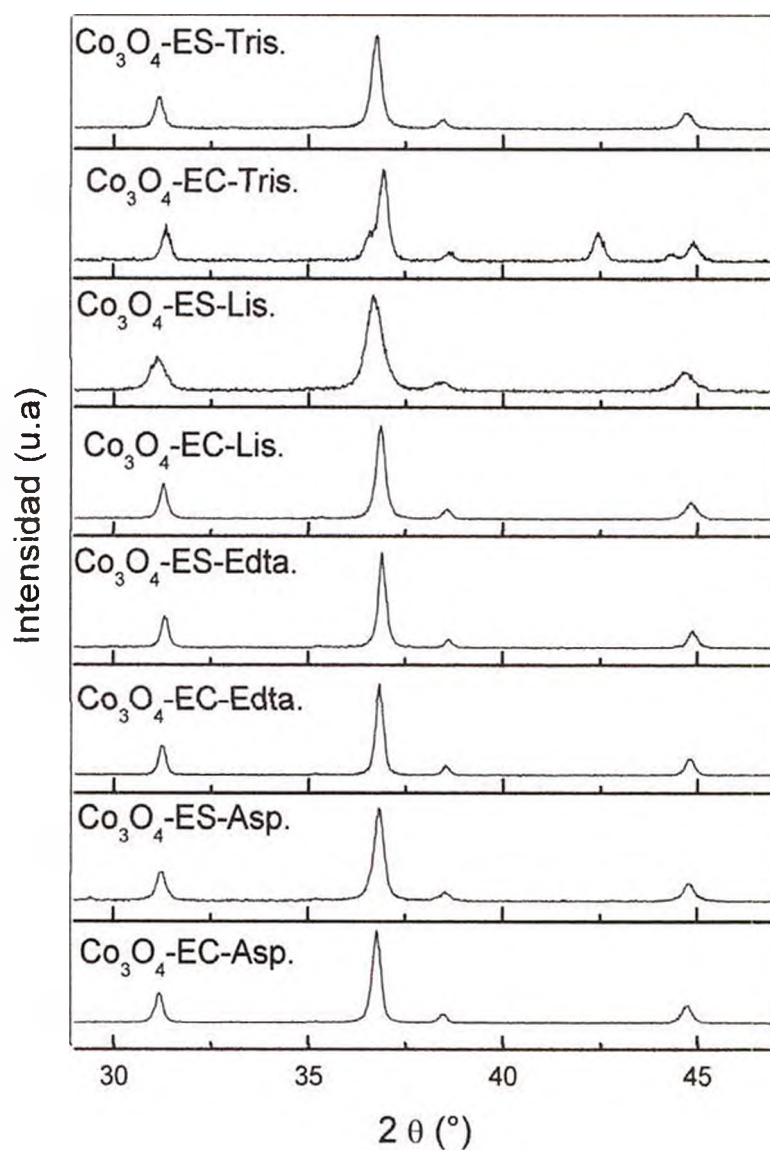


Figura 4.36. Difractogramas de los pigmentos de Co_3O_4 utilizados para determinar el tamaño promedio de cristalita.

Tabla 4.7. Tamaño promedio de cristalita de las rutas estequiométricas y con exceso de combustible.

Pigmento	Área Específica BET [m²/g]	Tamaño de cristalita [nm]
Co ₃ O ₄ -ES-Asp	20	29
Co ₃ O ₄ -EC-Asp	4	41
Co ₃ O ₄ -ES-Lis	13	19
Co ₃ O ₄ -EC-Lis	8	38
Co ₃ O ₄ -ES-Edta	23	43
Co ₃ O ₄ -EC-Edta	29	47
Co ₃ O ₄ -ES-Tris	14	33
Co ₃ O ₄ -EC-Tris	9	34

Tabla 4.8. Tamaño promedio de cristalita para los pigmentos obtenidos mediante diferentes relaciones moles de Asp/mol de Co.

Pigmento	Área Específica BET [m²/g]	Tamaño de cristalita [nm]
Co ₃ O ₄ -Asp-0.5	25	21
Co ₃ O ₄ -Asp-0.6	20	29
Co ₃ O ₄ -Asp-1.5	9	76
Co ₃ O ₄ -Asp-2.5	12	66

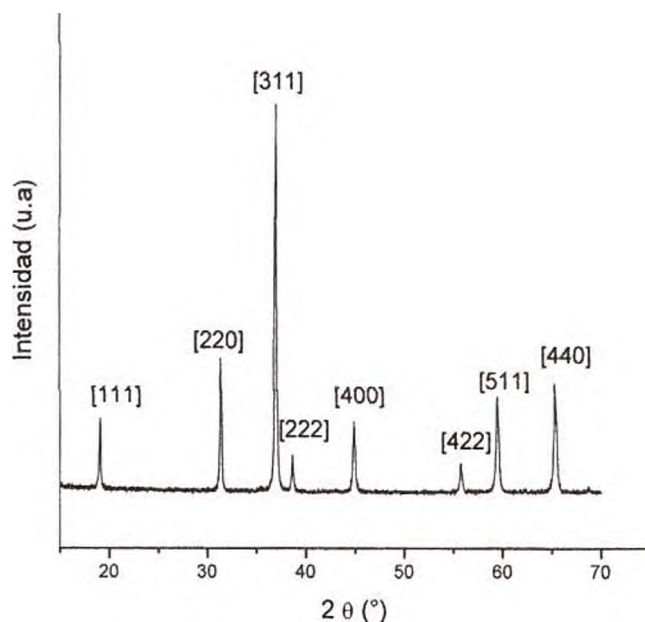


Figura 4.37. Difractograma de la muestra Co₃O₄-Asp-2.5.

Para las síntesis por combustión de la alúmina, estudiadas en el Capítulo 3, se obtuvieron tamaños de cristalita también nanométricos entre 5 y 120nm, donde se observó, asimismo, la tendencia de que por rutas estequiométrica el tamaño de cristalita resultaba menor que para las rutas con exceso de combustible.

Se realizaron difractogramas de las cenizas obtenidas de las síntesis empleando Asp, tanto con exceso de combustible como con el enfoque estequiométrico. En los difractogramas se identifican picos atribuibles a dos fases: Co₃O₄ y CoO, según registros N° 42-1467 y N° 43-1004 de la base de datos JCPDS, respectivamente. Estos difractogramas son ilustrados en la Figura 4.38. Se observa que en el difractograma de las cenizas del proceso con exceso de combustible hay un pequeño pico de alto ángulo (67.46°) atribuible, probablemente, a la segregación de Co elemental, lo que es coherente con lo informado en la base de datos JCPDS bajo el registro N°150806 para el Co (con un pico a los 68.024°) [76]. Sin embargo, una impureza espuria no podría descartarse para explicar ese pico de baja intensidad.

Entonces, puede observarse que al modificar la cantidad de combustible las fases que aparecen son diferentes, esto es observado también para polvos de Co_3O_4 obtenidos mediante síntesis por combustión utilizando glicina como combustible, donde se observan para cantidades relativamente mayores a las estequiométricas las tres fases Co_3O_4 , CoO y Co [76].

Lo que resulta seguro es que durante la calcinación se produce el cambio de estructura desde CoO al Co_3O_4 , lo que es coherente con los cambios observados en la Figura 4.20.

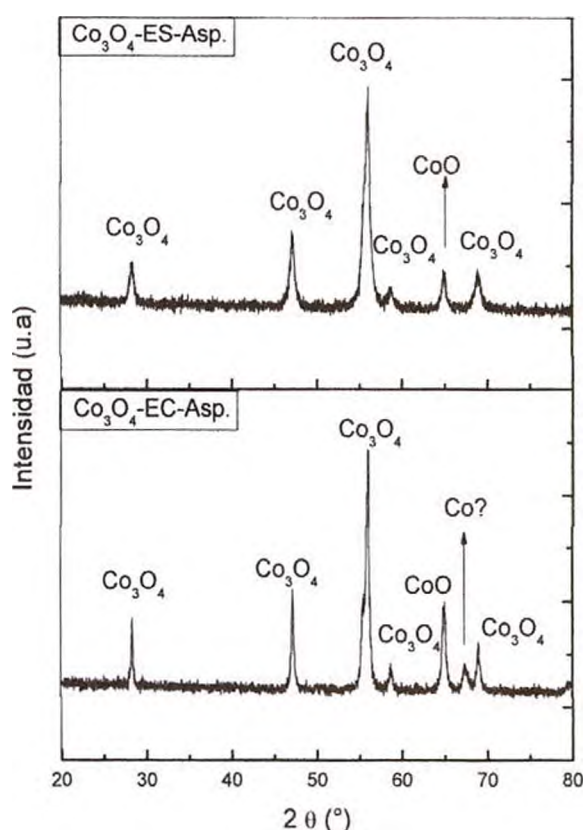


Figura 4.38. Difractogramas de las cenizas de la muestra:
(arriba) Co_3O_4 -ES-Asp
(abajo) de la muestra Co_3O_4 -EC-Asp.

4.4. Conclusiones

En estos últimos cuatro años, el estudio de las síntesis por combustión de Co_3O_4 se ha intensificado [76,32, 93]. De literatura, se desprende que se han utilizado, típicamente, compuestos orgánicos nitrogenados de bajo peso molecular, como la glicina y la urea como combustibles preferenciales, tanto en síntesis por combustión ya bastante características, como en síntesis hidrotermales. Esos estudios fueron casi sincrónicos con el período en el cual se elaboró esta tesis, comenzándose a investigar el empleo de combustibles nitrogenados de mayor peso molecular y más alto poder quelante, como continuación de estudios teórico-prácticos, previos, en esa línea [30].

Un aporte de esta tesis a la investigación de las síntesis por combustión es el empleo de combustibles que no habían sido utilizados previamente para obtener Co_3O_4 , a lo innovativo desde ese punto de vista teórico, se le agrega el importante factor tecnológico de discernir si los polvos nanoestructurados obtenidos, empleados como pigmentos, son aptos para preparar pinturas selectivas aplicables en colectores solares. Para cumplir con este objetivo primario, es necesario que la fase del Co_3O_4 posea una distribución amplia de tamaños de partícula, pero en un rango de tamaños pequeños, siendo ideal el caso de los materiales nanoestructurados.

En este Capítulo, en particular, se presentaron y analizaron los resultados obtenidos de una variedad de síntesis por combustión de Co_3O_4 utilizando diferentes combustibles como Asp, Tris, Edta y Lis, donde se estudiaron dos tipos de rutas: estequiométrica o fuera de la estequiometría, en los casos de exceso de combustible o con diferentes relaciones combustible-oxidante.

Las síntesis comprenden dos pasos: la concentración, gelificación e ignición de la solución precursora hasta obtener las cenizas y luego la calcinación de las cenizas para eliminar los residuos carbonosos y obtener la fase deseada.

En todos los pigmentos obtenidos luego de la calcinación se obtuvo la estructura cristalina de la espinela cúbica centrada en las caras, correspondiente al Co_3O_4 . El menor tamaño promedio de cristalita observado fue para la ruta estequiométrica utilizando lisina como combustible (19nm), mientras que el mayor fue de 76nm y corresponde a lo estudiado en la serie de síntesis con

diferentes relaciones moles de Asp/mol de Co, para el caso de la relación con valor 1.5.

Para un mismo compuesto orgánico, se observa que con las rutas con exceso de combustible el tamaño de cristalita es mayor que el obtenido mediante el enfoque estequiométrico. Como resultado más general, pudo observarse que para las síntesis por combustión, utilizando diferentes cantidades de combustible respecto de la estequiométrica, a medida que la cantidad de combustible aumenta, el tamaño promedio de cristalita también lo hace.

Se puede concluir, entonces, que el tamaño promedio de cristalita y el área específica de los pigmentos varían ambos tanto con el tipo, como con la cantidad de combustible usado. Dado que alguno de los valores obtenidos no se ajustó a esta tendencia, es razonable pensar que esta conclusión general deberá irse confirmando en el futuro, a medida que se cuente con nuevos resultados a partir del estudio de nuevas síntesis por combustión y la realización de estudios paramétricos más amplios.

En las cenizas obtenidas luego de la combustión de la solución precursora se observaron dos fases cristalinas, la correspondiente al CoO y al Co_3O_4 , sin embargo, en el material sometido por calcinación se observa sólo Co_3O_4 . Resulta evidente que durante la calcinación de las cenizas se produce la transformación completa del CoO al Co_3O_4 .

Con respecto a la morfología superficial, para todas las muestras se observa una aglomeración de partículas en todos los casos y un tamaño promedio de partícula entre 50 y 100nm y una forma poliédrica, en particular, se observan algunas de forma octaédrica. Para la muestra de Tris se observó una gran dispersión de tamaño y un tamaño promedio de partícula de $30 \pm 3\text{nm}$, esta gran dispersión es favorable porque, probablemente, aumente el ancho del espectro de absorción de los pigmentos que tienen esa característica.

CAPÍTULO 5
OBTENCIÓN DE ÓXIDOS MIXTOS

5.1. Antecedentes

5.1.1. Síntesis sol-gel

Un error común y actual es dar por sentado que los aerogeles son productos recientes de la tecnología moderna. Sin embargo, los primeros aerogeles fueron preparados en 1931 por Steven S. Kistler del College of the Pacific de Stockton, California. Este autor consiguió demostrar que un aerogel contenía en sí una red sólida y continua del mismo tamaño y forma que un gel húmedo. La forma más lógica de demostrar esta hipótesis consistía en extraer el líquido del gel húmedo sin dañar el componente sólido.

En un principio, los geles húmedos se preparaban por condensación acuosa del silicato de sodio o de un precursor similar. A pesar del buen funcionamiento de este proceso, la reacción formaba sales dentro del gel, las que sólo se podían extraer por lavados repetidos mediante un procedimiento largo y laborioso. Gracias al rápido desarrollo de la química sol-gel, durante las últimas décadas, la mayor parte de los aerogeles de sílice que se preparan en la actualidad utilizan como precursores, diversos alcóxidos como:

- Tetrametil ortosilicato (TMOS, $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$).
- Tetraetil ortosilicato (TEOS, $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$).

Sin embargo, se pueden utilizar muchos otros precursores que contengan diversos grupos funcionales orgánicos, generando diversas variantes moleculares, lo que derivará, según cada síntesis, en que el gel resultante presente diferentes propiedades y, consecuentemente, diversas prestaciones tecnológicamente importantes.

La química sol-gel basada en alcóxidos evita la formación de productos indeseados, además de posibilitar un control mucho mayor sobre el producto final. Los geles normales preparados a partir de TEOS con catalizadores ácidos o básicos suelen encuadrarse dentro de los geles denominados "de un paso" (para la reacción sólo se necesita un recipiente). Las reacciones de hidrólisis y de condensación del reactivo alcóxido a menudo se consideran completas cuando el medio de reacción bajo la forma coloidal de sol evoluciona y alcanza el punto de

gel, aunque no suele ser este el caso. El punto de gel no es más que el momento en que las especies de sílice que se encuentran bajo el proceso de polimerización abarcan el volumen del contenedor donde está el sol. En ese momento, la red de sílice del gel contiene una importante cantidad de grupos alcoxilo sin reaccionar. De hecho, aún pueden producirse hidrólisis y condensación hasta que se complete la gelificación. Uno de los problemas más comunes en la preparación de geles de sílice, que puede afectar la calidad del material obtenido, surge al no tener en cuenta ese aspecto. La solución es fácil, hay que, pacientemente, permitir que los procesos sigan su cinética, la que a menudo es bastante lenta, ya que la red de sílice será más fuerte si se le da el tiempo suficiente para su buena formación. Este proceso puede tener un mejor resultado controlando el pH y el contenido de agua de la solución que cubre el gel. Una vez que éste haya madurado y antes de proceder al secado, se debe extraer todo el líquido que queda dentro de los poros. Para ello, se debe remojar el gel varias veces en alcohol puro. Una vez más, el tiempo que se necesita para este proceso depende del grosor del gel [100].

La tecnología sol-gel ha sido muy utilizada en las síntesis de materiales nanoporosos, esto es ilustrado en la Figura 5.1. De acuerdo con la IUPAC, los materiales porosos pueden ser clasificados en tres categorías: Materiales microporosos cuando los diámetros de los poros son menores a 2nm, Mesoporosos, cuando se encuentran entre 2 y 50nm, y Macroporosos cuando son mayores a 50nm. Pero esta definición entra en conflicto con la definición más general de materiales nanoporosos. El término "nanoporo" es comúnmente referido a los materiales que tienen poros entre 1 y 100nm. Se observa, entonces, que los materiales nanoporosos realmente abarcan algunos materiales micro y macro-porosos y todos los materiales mesoporosos [19].

En general los procesos sol-gel involucran la transición de un sistema desde un líquido sol (principalmente coloidal) a una fase más consistente, un gel. Los precursores utilizados en la preparación de un sol son usualmente sales inorgánicas metálicas o compuestos organometálicos como los alcóxidos metálicos. El primer alcóxido fue preparado a partir de SiCl_4 y alcohol por Ebelman en 1844, quien encontró que los compuestos gelificaban cuando se exponían al medio ambiente.

En un proceso típico sol-gel, el precursor es sujeto a una serie de reacciones de hidrólisis y polimerización para formar una suspensión coloidal o sol. Cuando el sol es colocado en un molde, se formará un gel húmedo. Con posteriores secados y tratamientos térmicos, el gel es convertido en un cerámico denso o un conglomerado de partículas vítreas [19].

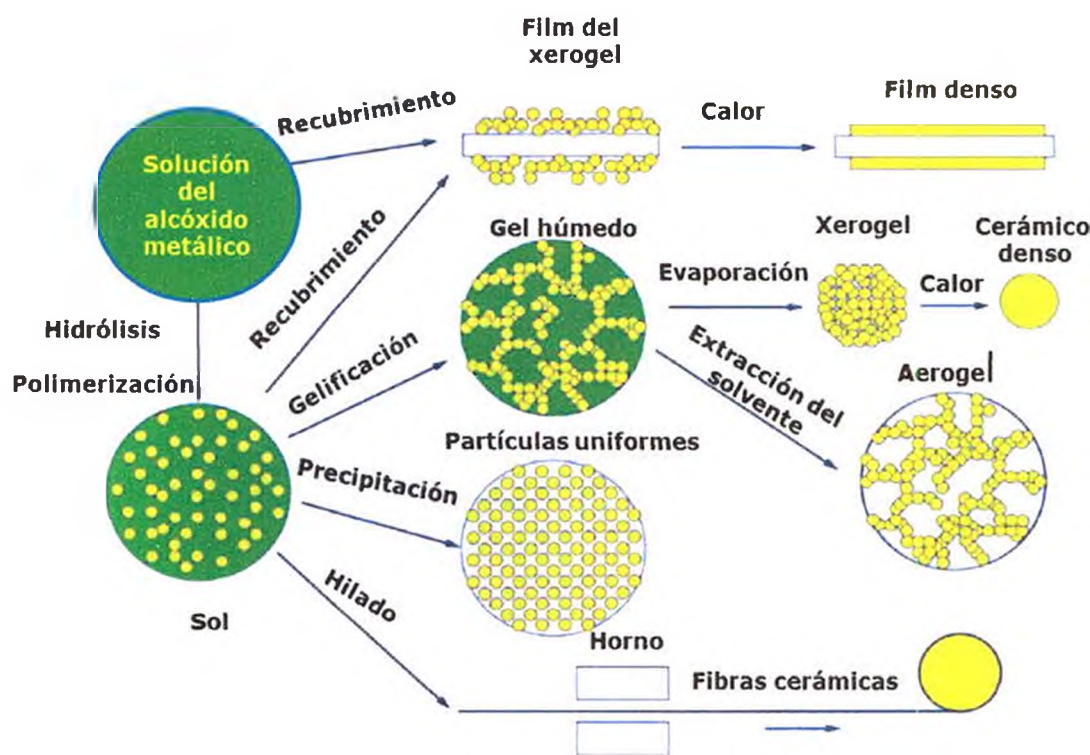
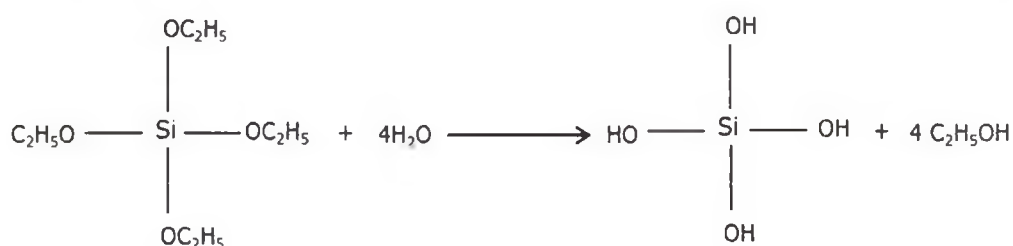


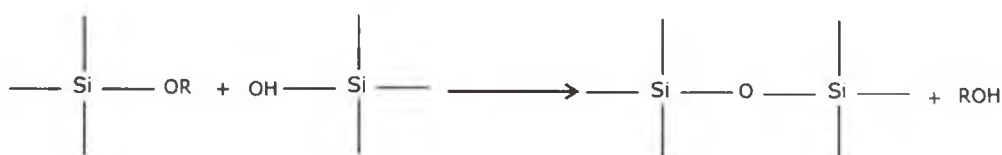
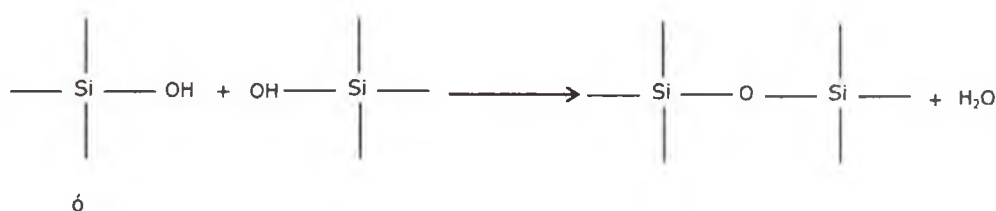
Figura 5.1. Procesos sol-gel y sus productos.

Comparadas con las sales inorgánicas, los alcóxidos reaccionan con una cinética fácilmente controlable, generando bioproductos como alcohol etílico y agua, que pueden ser fácilmente removidos durante el proceso de secado.

El Tetraetilortosilicato (TEOS) es el alcóxido más utilizado y nos permite ejemplificar sobre el proceso sol-gel. En un primer paso, el TEOS es hidrolizado cuando se lo mezcla con agua. Para catalizar esta reacción pueden ser útiles tanto un medio ácido como uno básico:



En un segundo paso, los silanoles (el producto de la hidrólisis del TEOS) sufren una creciente reacción de condensación, formandose uniones siloxano:



Las uniones entre los tetraedros de $\text{Si}(\text{OH})_4$ ocurren progresivamente como una reacción de policondensación y, eventualmente, resultan en una red tridimensional de SiO_2 . El agua y el alcohol generados como biomoléculas a partir de este proceso permanecen en los poros de la red tridimensional de la sílice recién formada, pero pueden ser removidos durante el curso de la reacción.

Las reacciones de hidrólisis y policondensación ocurren en numerosos sitios dentro del sistema TEOS-agua. Cuando suficientes uniones de Si-O-Si son formadas en una región, las zonas responden, corporativamente, como partículas coloidales, formando un sol. El tamaño de las partículas del sol y el grado de entrecruzamiento en las mismas dependen del pH y la relación $[\text{H}_2\text{O}]/\text{Si}(\text{OR})_4$ en la solución precursora.

Debido a que el sol es un líquido de baja viscosidad, se le puede dar cualquier forma de acuerdo con su aplicación futura. Con el tiempo, las partículas

coloidales, en tanto dominios silíceos, se unen entre sí para convertirse en una red tridimensional consolidada, generando una consistencia de gel. Las características físicas de la red de un gel dependen mucho del tamaño de partículas y del exceso de entrecruzamiento previo a la gelificación. En el paso de gelificación, la viscosidad se incrementa bruscamente y el sistema pierde su fluidez para formar un objeto parecido a un sólido que resulta en general con la forma del molde.

La ultraestructura y textura de un gel es establecida en el momento de la gelificación. Procesos subsecuentes, como el envejecimiento y secado pueden contribuir, también, a darle forma a la ultraestructura del gel.

5.1.2. Óxidos mixtos

Para la obtención de óxidos mixtos los métodos más utilizados son por combustión y sol-gel. Los métodos por combustión se han utilizado para obtener óxidos mixtos con la estructura de la perovskita [21,101-104, 38] y de la espinela [22-25, 105-107]. También se obtuvieron óxidos con Ti [56, 108-110], de Mn [37] y de Zn [36]. Mediante sol-gel se han obtenido, en general, materiales en forma de lámina [4, 27, 54 y 111] y óxidos mixtos dopados con Si y Co que presentan aplicaciones como membranas desalinizadoras [20] y separadoras de gases [112], como catalizador precursor para varias reacciones, como la síntesis Fischer-Tropsch en la conversión de biomasa en biocombustibles líquidos [113] y como superficies selectivas para colectores solares [27].

Las membranas derivadas del SiO_2 sintetizadas por el método sol-gel han sido desarrolladas principalmente para la separación de gases con poros en la región de 3 a $5\text{\AA}$. La dificultad de utilizar estas membranas para desalinización está relacionada con la inestabilidad de la matriz de sílice cuando es expuesta al agua. Esto es atribuido a la fisisorción del agua cerca de los grupos silanoles hidrofílicos (Si-OH) seguido de una hidrólisis parcial de una proporción de uniones siloxano (Si-O-Si), formandose una fase móvil de sílice.

Recientemente, se ha reportado el desarrollo de membranas de sílice dopadas con metales u óxidos metálicos con una extraordinaria selectividad para los gases, esto demuestra que los poros son de la medida adecuada. Los óxidos metálicos elegidos son los de níquel, cobalto y hierro. Se considera que las

partículas del metal o de los óxidos metálicos restringen la movilidad molecular térmicamente inducida de la red de la membrana de sílice durante la exposición hidrotermal. Se obtuvieron, entonces, xerogeles mediante el método sol-gel a diferentes valores de pH y fueron expuestos a condiciones hidrotermales por más de 12 días. La matriz resultó con una estructura de CoO_xSi y un tamaño de poro adecuado para la permeabilidad del agua [20].

Films delgados de óxidos de Co-Si preparados mediante el método de sol-gel por sumergimiento resultaron amorfos en su mayoría, y presentaron, además, un alto coeficiente de absorción en la región del visible y del infrarrojo. Cuando se incrementó el espesor del film se observó un cambio del índice de refracción desde 2.15 a 1.79 (para una longitud de onda de 1200nm) y, del band-gap desde 3.73 a 3.68eV. Así, podrían utilizarse en colectores solares y sólo habría que tratar de mejorar la absorción solar, la que resultó del 82% [27].

En las preparaciones estudiadas en este Capítulo, el Co_3O_4 es añadido durante la síntesis de SiO_2 con la intención de mejorar su absorción en el espectro solar y obtener materiales híbridos como óxidos mixtos de Co y Si para ser utilizados como superficies selectivas solares, donde el Si le aporta resistencia a altas temperaturas.

Los mecanismos de las síntesis sol-gel utilizando plantillas sin tensioactivos (donde el SiO_2 es la plantilla) no han sido muy estudiados. Se sabe que se obtienen materiales con alto valor de área específica (por ej. $1000\text{m}^2/\text{g}$) y con altos volúmenes de poro (por ej. entre 0.5 a $1\text{cm}^3/\text{g}$), en los que el tamaño promedio de poro se encuentra entre 2 y 12nm. Sin embargo, estos materiales carecen de un orden de larga distancia en la estructura nanoporosa. Tampoco muestran un empaquetamiento discernible, ni orientación de los nanoporos/canales. De hecho, su estructura porosa está formada por canales de diámetro regular e interconectados: poseen una estructura con huecos en forma de gusano, que puede ser observada por microscopía TEM. La ausencia de orden a largo alcance de la estructura resulta interesante, ya que puede ser una característica ventajosa para muchas aplicaciones areas como catálisis y sensores de gases, dado que la nanoporosidad es accesible desde todas las direcciones [46].

5.1.3. Consideraciones para nuestras síntesis sol-gel

Las síntesis de óxidos mixtos de Co-Si pueden plantearse de formas diferentes a partir de sales orgánicas de Co, inorgánicas de Co, o de dispersiones de óxido de cobalto.

Con el propósito de obtener los films delgados de óxidos de Co-Si para superficies selectivas de colectores solares mediante sol-gel por sumergimiento se decidió preparar dos soluciones: la primera a partir de ácido acético glacial (HOAc), etanol anhidro (EtOH) y acetato de cobalto(II) tetrahidratado ($\text{Co}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$). La segunda consistió en un sol compuesto por TEOS disuelto en EtOH y acidificado con ácido clorhídrico concentrado (HCl).

El sol fue añadido en forma de gotas a la solución con Co. Se agitó durante un día a temperatura ambiente, y luego se depositó sobre sustratos de vidrio o de acero inoxidable AISI 304. Luego, las muestras fueron tratadas térmicamente a 400°C para transformar el gel en óxido [27].

Por otro lado, se informó el empleo de diversas sales inorgánicas para la obtención de membranas aplicadas a la separación de gases [112] y desalinización [20], en este último caso, el óxido de Co-Si fue sintetizado mediante sol-gel a partir de nitrato de cobalto(II) hexahidratado ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), el que fue disuelto en peróxido de hidrógeno (H_2O_2) a través de un fuerte mezclado. A continuación se agregó EtOH y se mezcló por 1h más. Luego, toda la muestra fue enfriada por debajo de los 0°C en un baño frío, mientras se agregaba el TEOS en forma de gotas. Esta mezcla final fue homogeneizada por agitación durante 3h hasta llegar a la consistencia de sol, luego de ajustarse el pH a 4 con una solución de hidróxido de amonio (NH_4OH). El sol resultante fue secado y convertido a polvo de xerogel, a una temperatura controlada de 60°C. Los xerogeles así obtenidos fueron caracterizado sin más cambios, y otras muestras fueron calcinadas por 2.5h a 630°C y caracterizadas luego.

Se prepararon óxidos basados en Si y Co por el método sol-gel, utilizando TEOS como precursor de la sílice y dispersiones coloidales de óxido de cobalto (Co_3O_4) como precursor del cobalto. Inicialmente, fueron añadidos el TEOS y EtOH en un sistema de reflujo y se mezclaron por agitación magnética a una

temperatura de 50°C mientras se le agregaban gotas de NH_4OH durante 3h. Luego el sol fue dejado a una temperatura de 70°C por 3h para evaporar el etanol, se ajustó el pH a 8 y se agregó la dispersión de óxido de cobalto, mezclando por unos minutos y ajustando nuevamente el pH a 9. El sol así obtenido fue colocado a 70°C por 48h para que se seque y gelifique, de esta forma se obtuvieron xerogeles que finalmente se calcinaron durante 2h a 700°C [113].

Los óxidos mixtos Co-Si estudiados en este capítulo fueron obtenidos, también, a partir del método sol-gel que se caracteriza por ser fácil de realizar y rápido. Esta clase de métodos son comúnmente llamados "one shot", se identifican por solo realizarse en un solo paso y se utiliza un único recipiente. Para la obtención de los óxidos mixtos se llevó a cabo la síntesis de SiO_2 utilizando TEOS (Figura 5.2) como precursor, OHAc como catalizador y EtOH como solvente, donde se agregó el Co_3O_4 nanoestructurado.

Los polvos nanoestructurados de Co_3O_4 utilizados como precursores particulados son los estudiados en el Capítulo 4 y corresponden a los obtenidos mediante rutas estequiométrica y con exceso de combustible utilizando Asp, Lis, Edta y Tris como combustibles. Se trabajó con dos relaciones de Co-Si.

Así, para este Capítulo se realizaron estudios preliminares de obtención de óxidos mixtos de Co-Si mediante síntesis sol-gel, utilizando TEOS como precursor molecular para la parte silíceo y como precursores particulados para la parte de cobalto, los polvos nanoestructurados de Co_3O_4 antes estudiados. Con la idea de utilizarlos para superficies selectivas de colectores solares, ya que el Si mejora su resistencia material a altas temperaturas [27].

Una vez obtenidos, los óxidos mixtos se caracterizaron mediante DRX y SEM. Se exponen también algunos ejemplos de los materiales obtenidos en imágenes fotográficas digitales.

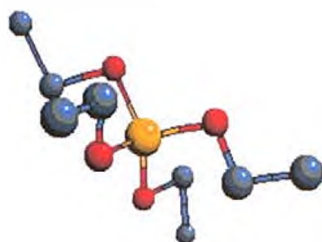


Figura 5.2. Configuración espacial del tetraetoxisilano (TEOS).

5.2. Parte experimental

5.2.1. Síntesis de los materiales

Todos los reactivos utilizados fueron de grado pro-análisis.

Se llevaron a cabo dos síntesis, en ambas se partió de polvos de Co_3O_4 y de los reactivos para la obtención de SiO_2 mediante la técnica sol-gel: ácido acético glacial, etanol absoluto (99%) y TEOS.

Para la primera síntesis se utilizaron 0.5g de Co_3O_4 y suficientes reactivos como para la obtención de 0.5g de SiO_2 , a esta síntesis se la llamó: síntesis 1:1. Para la segunda, se utilizaron 0.5g de Co_3O_4 y suficientes reactivos como para la obtención de 0.25g de SiO_2 , a esta síntesis se la nombró: síntesis 2:1.

Así, el material resultante de la síntesis 2:1 tiene, en proporción, el doble de Co_3O_4 que el de la síntesis 1:1. En la Tabla 1, se detallan las cantidades de los reactivos utilizados para cada síntesis.

Para la obtención de los óxidos mixtos de Co-Si se trabajó en una cámara con atmósfera controlada de N_2 , lo que es necesario debido a que los alcóxidos se hidrolizan fácilmente con la sola presencia de trazas de agua en una atmósfera convencional. Se colocaron, en sendos vasos de precipitados, las cantidades correspondientes para cada una de la síntesis indicadas en la Tabla 1 en el siguiente orden: EtOH, AcOH, TEOS y Co_3O_4 . Luego se dejó reposar la

mezcla hasta que se homogeneizó (proceso que tomó sólo unos minutos en cada caso).

Tabla 5.1. Cantidades de reactivos utilizados en las síntesis.

Reactivos	Síntesis 1:1	Síntesis 2:1
Co₃O₄	0.5g	0.5g
EtOH	2.2mL	1.1mL
OHAc	0.5mL	0.25mL
TEOS	1.7mL	0.85mL

Posteriormente, se colocó la solución resultante bajo campana a temperatura ambiente, observándose la formación de dos fases luego de un tiempo variable de reacción no mayor a veinte minutos. Las fases fueron: un vidrio de color rosado y zonas aglomeradas de Co₃O₄. A continuación se realizó una serie de lavados con etanol absoluto, para eliminar el exceso de catalizador. Una vez terminados los lavados, se secó por evaporación bajo campana y se desagregó suavemente cada muestra en un mortero de vidrio para homogeneizarlas por desaglomeración, lograndose partículas de un tamaño micrométrico.

Los óxidos mixtos obtenidos fueron en total 16, ya que los pigmentos obtenidos mediante rutas estequiométrica y con exceso de combustible fueron 8, y cada uno de ellos se utilizó para los dos tipos de síntesis (1:1 y 2:1) cada una con las dos diferentes proporciones Co₃O₄:SiO₂ elegidas. En la Tabla 5.2 se encuentran los nombres de cada uno de los óxidos mixtos obtenidos.

Tabla 5.2.Nombre de los óxidos mixtos obtenidos

Pigmento	Síntesis	Nombre	Pigmento	Síntesis	Nombre
Co ₃ O ₄ -ES-Asp	1:1	CoSiO-ES-Asp-1	Co ₃ O ₄ -ES-Edta	1:1	CoSiO-ES-Edta-1
Co ₃ O ₄ -ES-Asp	2:1	CoSiO-ES-Asp-2	Co ₃ O ₄ -ES-Edta	2:1	CoSiO-ES-Edta-2
Co ₃ O ₄ -EC-Asp	1:1	CoSiO-EC-Asp-1	Co ₃ O ₄ -EC-Edta	1:1	CoSiO-EC-Edta-1
Co ₃ O ₄ -EC-Asp	2:1	CoSiO-EC-Asp-2	Co ₃ O ₄ -EC-Edta	2:1	CoSiO-EC-Edta-2
Co ₃ O ₄ -ES-Lis	1:1	CoSiO-ES-Lis-1	Co ₃ O ₄ -ES-Tris	1:1	CoSiO-ES-Tris-1
Co ₃ O ₄ -ES-Lis	2:1	CoSiO-ES-Lis-2	Co ₃ O ₄ -ES-Tris	2:1	CoSiO-ES-Tris-2
Co ₃ O ₄ -EC-Lis	1:1	CoSiO-EC-Lis-1	Co ₃ O ₄ -EC-Tris	1:1	CoSiO-EC-Tris-1
Co ₃ O ₄ -EC-Lis	2:1	CoSiO-EC-Lis-2	Co ₃ O ₄ -EC-Tris	2:1	CoSiO-EC-Tris-2

5.2.2. Caracterización de los materiales

5.2.2.1. Difracción de Rayos X

Los óxidos mixtos obtenidos fueron estudiados mediante DRX. Para ello se utilizó un equipo Philips modelo PW-1714 con registrador gráfico de barrido incorporado, radiación Cu-K α ($\lambda=1,5417\text{\AA}$), filtro de níquel, 30mA y 40kV en la fuente de alta tensión.

5.2.2.2. Fotografía digital

Se tomaron fotografías digitales con una cámara digital Panasonic Lumix modelo DMC-LS85.

5.2.2.3. Microscopía Electrónica de Barrido

A los óxidos mixtos se les realizó Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) con un Microscopio Philips 505.

5.3. Resultados y discusión

En las Figuras 5.3a y 5.3b se muestran, como ejemplos, algunas fotos digitales de las muestras de Co-Si obtenidas. En general, la morfología macroscópica de todas las muestras resultó similar, y como se discutirá luego, algunas características observadas han permitido obtener conclusiones preliminares, generales, que deben confirmarse en trabajos futuros.

Las fotos 5.3a y 5.3b presentan zonas grises y negras aglomeradas correspondientes, posiblemente, a polvos aglomerados de Co_3O_4 unidos por una interfase de SiO_2 . Además, se ven puntos blancos brillantes que podrían pertenecer a la fase amorfa de SiO_2 relativamente pura, mientras que las fotos 3c y 3d, además de esas zonas, presentan regiones, probablemente cerámico-vítreas de color violeta. Lo mismo sucede con la imagen 3e, sólo que en vez de violeta se observan partículas de tipo cerámico-vítreas rosadas con el centro negro. La imagen 3f muestra una de estas partículas con más detalle.

La variedad de colores del cobalto(II) depende específicamente de la red que lo contiene y de la geometría de su coordinación. Mientras los compuestos de cobalto octaédrico son rosados o violetas, los tetraédricos son azules [5]. Entonces, es posible que los compuestos de cobalto inmersos en la estructura de la sílice sean predominantemente octaédricos. Se plantea la hipótesis de que durante la síntesis sol-gel, en la mezcla del TEOS y el etanol, se genera un medio propicio para una reacción entre la fase silíceas en formación y las nanopartículas del óxido de cobalto, con reducción parcial de iones Co(III) a Co(II) , cuya acción se evidenciaría en el color rosado (o violeta), proporcionado por los cationes cobalto dispersos en la matriz silícica. Es posible, entonces, que las partículas más superficiales del Co_3O_4 añadido reaccionen y se formen silicatos de cobalto no estequiométricos en las regiones coloreadas y señaladas como cerámico-vítreas.

En estos ejemplos, las muestras donde se presentan las zonas cerámico-vítreas de color rosado (o violeta), corresponden a las síntesis con la relación mayor de $\text{Co}_3\text{O}_4:\text{SiO}_2$ igual a 2:1. Seguramente, con un mayor aumento al observar la superficie de las muestras, se podría revelar algunas diferencias morfológicas de las zonas observadas.

A continuación se presentan las imágenes SEM de los óxidos mixtos obtenidos. En las Figuras 5.4 a 5.7 se observan micrografías SEM las muestras CoSiO-EC-Tris-1 , CoSiO-EC-Tris-2 , CoSiO-ES-Edta-1 y CoSiO-EC-Tris-1 , respectivamente.

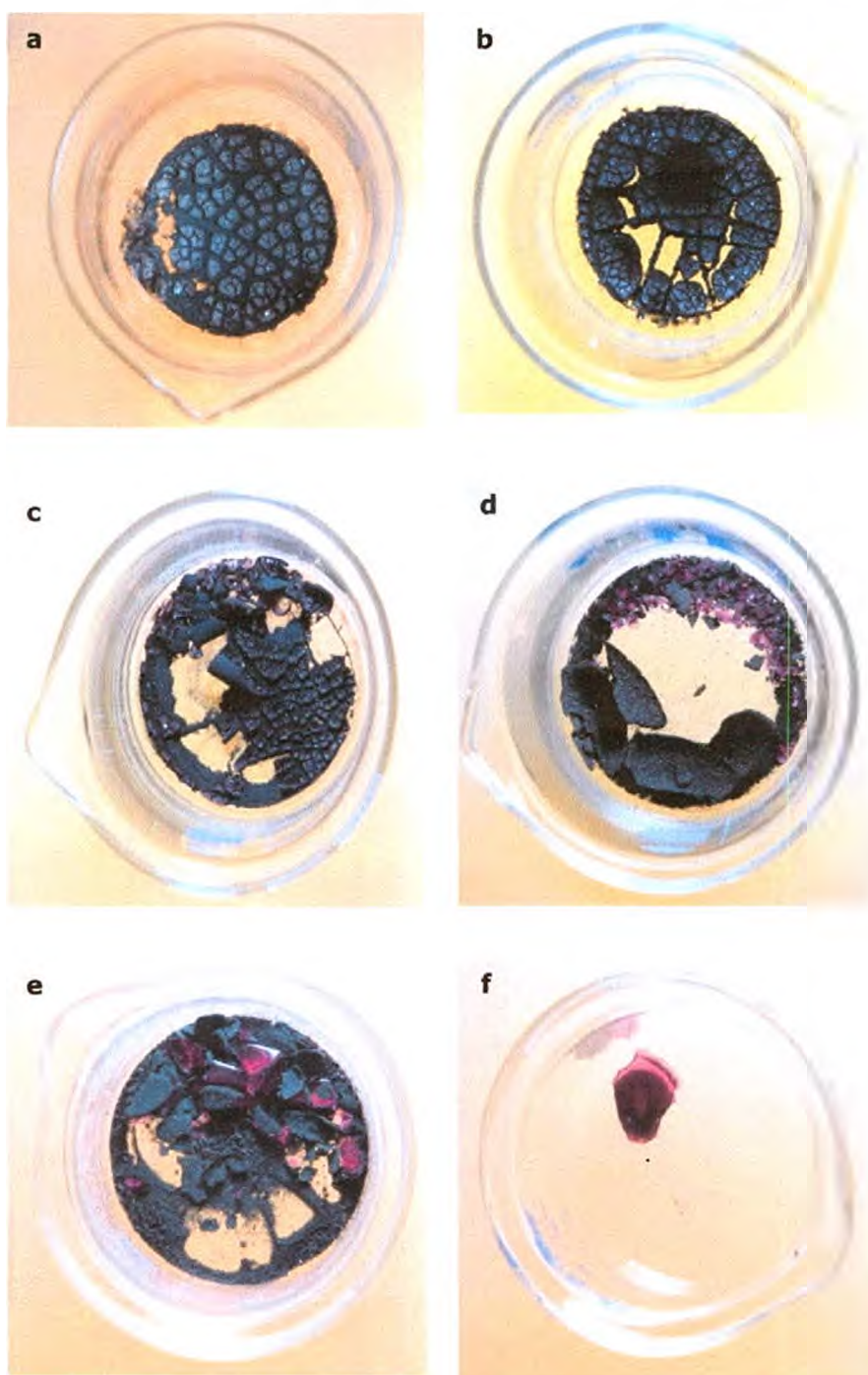


Figura 5.3. Fotografías de las muestras obtenidas.

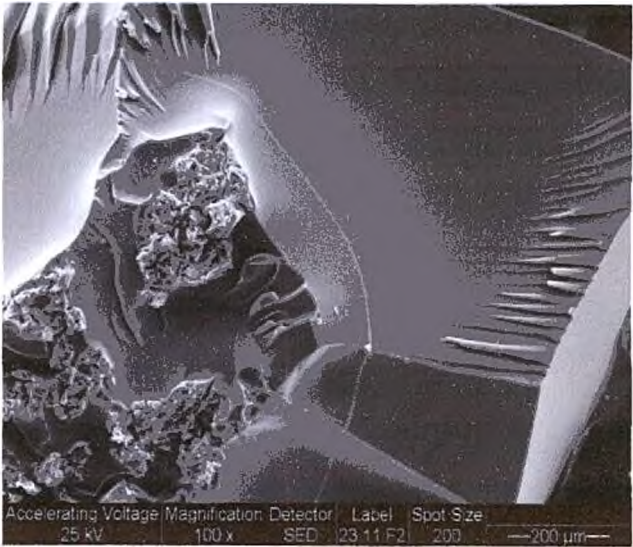


Figura 5.4. Imagen SEM de la muestra CoSiO-EC-Tris-1.

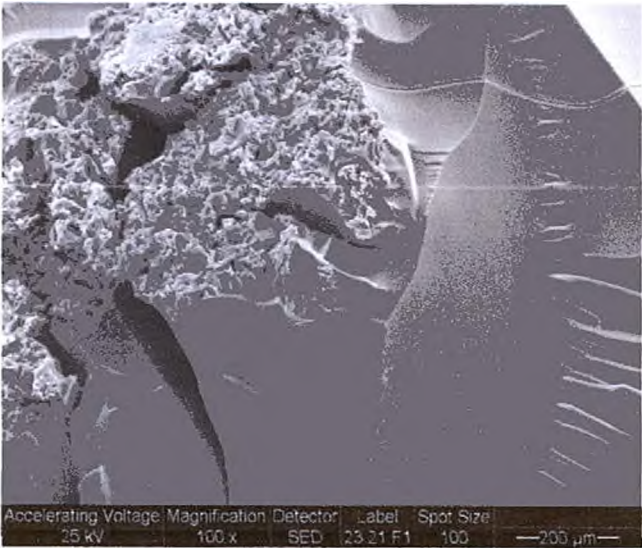


Figura 5.5. Imagen SEM de la muestra CoSiO-EC-Tris-2.

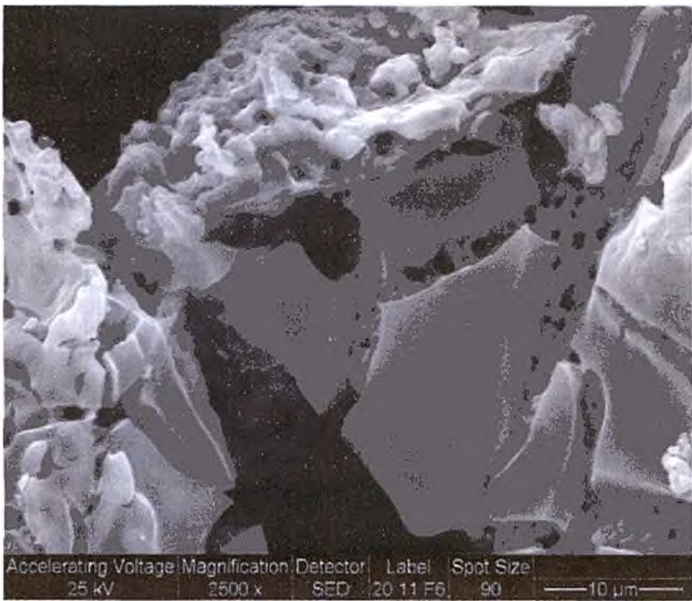


Figura 5.6. Imagen SEM de la muestra CoSiO-ES-Edta-1.

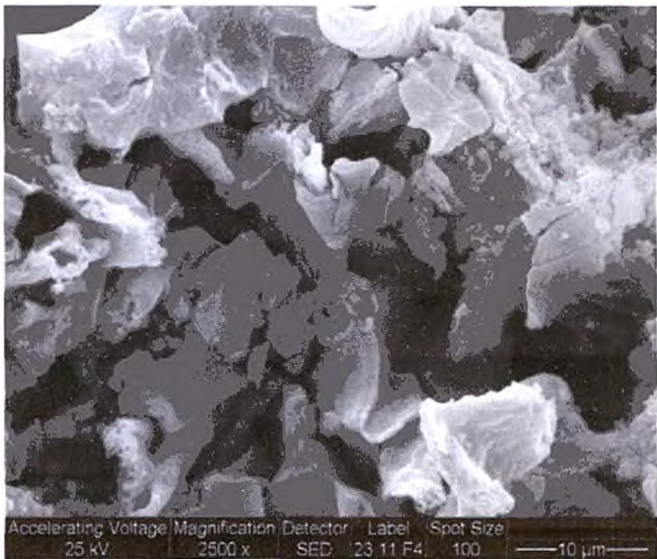


Figura 5.7. Imagen SEM de la muestra CoSiO-EC-Tris-1.

En todas las micrografías SEM se distingue una zona lisa y otra angulosa, que se pueden atribuir al SiO_2 amorfo unido a una aglomeración de partículas de Co_3O_4 , esto se puede deducir por comparación con las imágenes SEM de las partículas de Co_3O_4 estudiadas en el Capítulo 4.

En la Figura 5.6 se observa una zona formada por una red de partículas aglomeradas similar a las estructuras abiertas observadas en el pigmento con el cual se sintetizó este óxido, la que es característica de las morfologías obtenidas en el Co_3O_4 a partir de las síntesis estequiométricas.

Además de la morfología superficial, mediante el estudio de la composición química, se pueden conocer las estructuras cristalinas asociadas a cada una de las muestras obtenidas.

Los patrones de DRX de las muestras obtenidas se observan en la Figura 5.8 y 5.9. Mediante esta técnica se obtuvo, para todas las muestras preparadas, la fase cristalina cúbica centradas en las caras del Co_3O_4 correspondiente a la base de datos ICSD N° 36256, ya que mayoritariamente se encuentran los óxidos de Co en la estructura del sólido. Pero además se observa una especie de "colina" en el rango de 2θ de $15-30^\circ$ que corresponde a la presencia de SiO_2 amorfa en los patrones correspondientes a las muestras CoSiO-EC-Edta-1, CoSiO-EC-Edta-2 de la Figura 5.8 y CoSiO-ES-Lis-2, CoSiO-EC-Lis-2 de la Figura 5.9, patrones similares a estas últimas cuatro muestras, son observados en los xerogeles de Co-Si obtenidos a partir de óxidos de Co_3O_4 , donde la diferencia en el ancho y la intensidad de los picos puede sugerir diferentes cantidades de óxido de cobalto o diferentes tamaños de cristalita en las zonas particuladas de la muestra [113].

Los pigmentos de Co_3O_4 ya estudiados en el Capítulo 4 y utilizados para obtener los óxidos mixtos de Co-Si, presentaron diferentes tamaños de cristalita, lo que se refleja en los diferentes anchos e intensidades de los picos observados en los patrones de DRX de las muestras de xerogeles obtenidas.

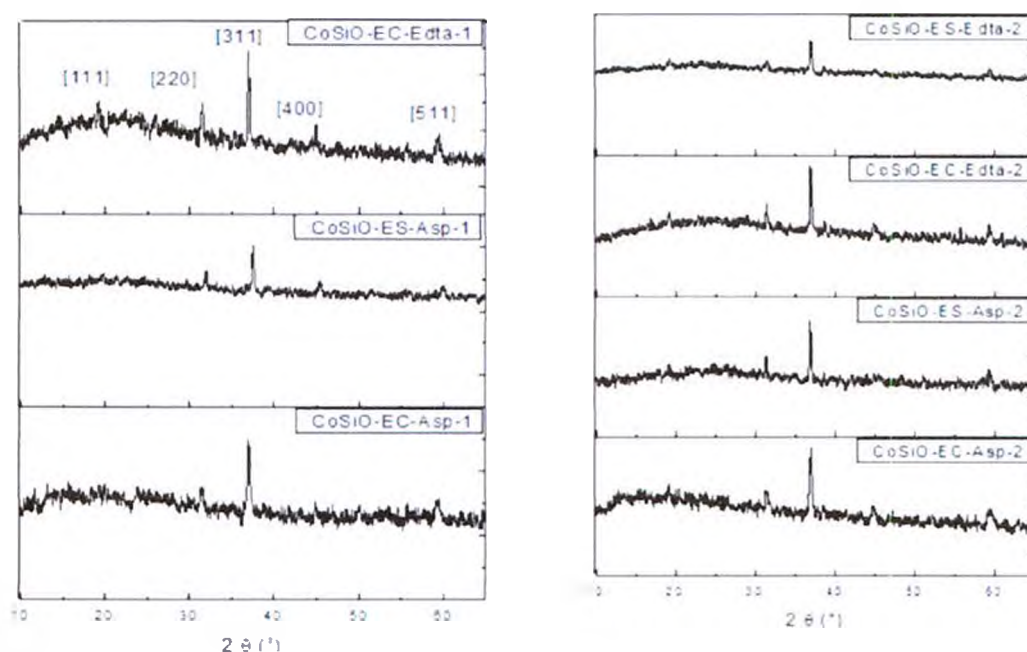


Figura 5.8. Difractogramas de las muestras obtenidas.

El hecho de que la “colina” de la SiO_2 amorfa no esté presente en todos los patrones de difracción puede deberse a que esas muestras resultaron demasiado heterogéneas y en su mayoría estaban formadas por las partículas de óxido de cobalto preferentemente detectadas.

En los “soles” de Co y Si obtenidos a partir de sales orgánicas de cobalto se puede observar mediante FT-IR energías asociadas a la unión Co-O-Si, pero en los obtenidos a partir de sales inorgánicas no se detectaron [20, 112]. Quizás resultaría útil, a futuro, realizar estudios de FT-IR para determinar la presencia de estas uniones en estas muestras.

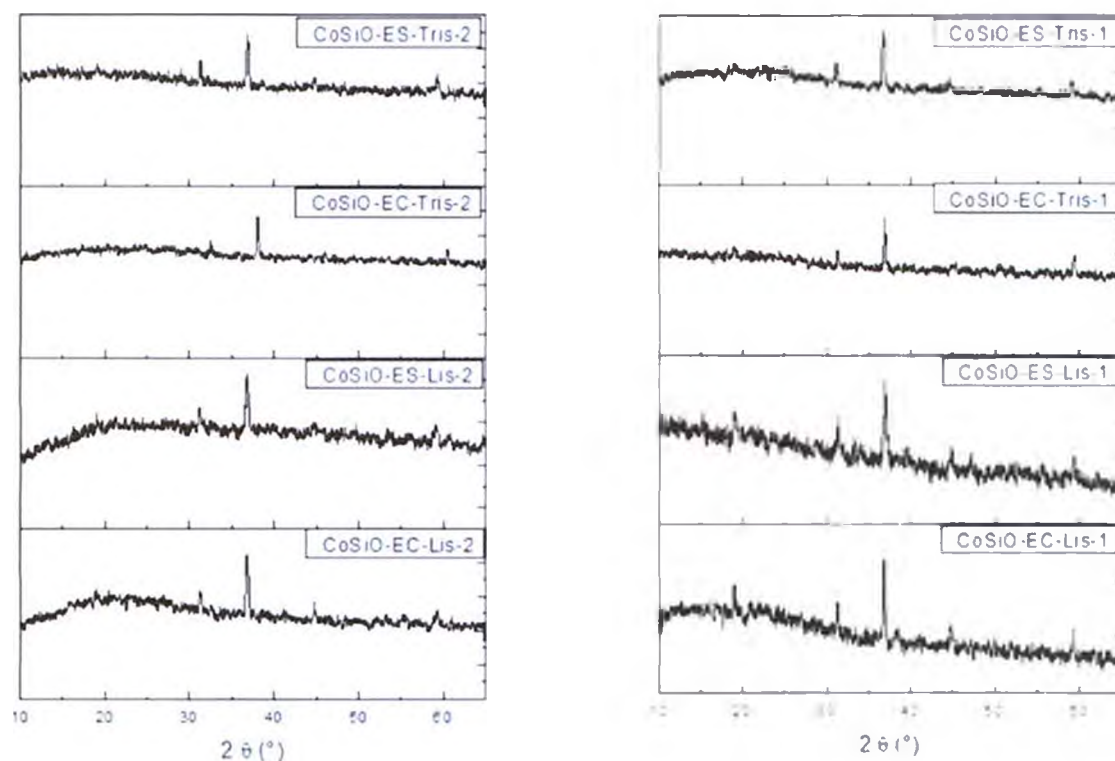


Figura 5.9. Difractogramas de las muestras obtenidas.

5.4. Conclusiones

En este Capítulo se estudió preliminarmente la obtención de óxidos mixtos de Co-Si mediante síntesis sol-gel, utilizando como precursor TEOS para la sílice y los polvos nanoestructurados de Co_3O_4 estudiados en el Capítulo 4 para el óxido de cobalto. Se los preparó con la intención de utilizarlos en superficies selectivas de colectores solares, donde el Si mejora la resistencia a altas temperaturas.

Una vez obtenidos se caracterizaron, primariamente, mediante DRX y SEM.

En un tipo de muestras, se presentaron zonas oscuras correspondientes, posiblemente, a polvos aglomerados de Co_3O_4 en su mayoría y escasas zonas que podrían corresponder SiO_2 amorfo, como se esperaba. Sin embargo, en otras

muestras, además, se evidenciaron regiones cerámico-vítreas de color violeta o rosado. En algunos casos, las partículas de color rosado mostraban un centro de color negro.

Se planteó la hipótesis de que, durante la síntesis sol-gel, en la mezcla del TEOS y el etanol se genera un medio propicio para que, en superficie, las nanopartículas de Co_3O_4 reaccionaran con la sílice en formación, en una reacción cuya acción se evidencia en el color rosado o violeta proporcionado por cationes Co(II) en la matriz silícica. Es posible, entonces, que las partículas más superficiales del Co_3O_4 añadido reaccionen y se formen silicatos de cobalto no estequiométricos, cuya presencia deberá confirmarse en estudios futuros.

Las micrografías SEM muestran, claramente, zonas de partículas aglomeradas y zonas lisas que se asignan a las partículas de Co_3O_4 y al SiO_2 amorfo, respectivamente. Esto último también es coherente con lo observado mediante DRX donde se distingue en algunas muestras la estructura cristalina del Co_3O_4 y una evidencia de la presencia de SiO_2 amorfa.

Quizás con estudios FT-IR más detallados, se detectará alguna posible unión entre el Co y el Si en las regiones cerámico-vítreas.

Dado que la cantidad de material obtenido en cada caso no fue suficiente como para que se intente formular una pintura con ellas (esto sumado a las particularidades en cuanto a faltas de homogeneidad en estas mezclas de óxidos), se decidió realizar las formulaciones de pinturas absorbentes, empleando directamente algunos de los polvos de óxido de cobalto del Capítulo 4.

De esta manera se concluye que nuestra exploración inicial de los óxidos mixtos obtenidos sólo puede declararse en un estado preliminar, esperandose realizar un estudio más profundo en el futuro. Por ello, podemos concluir que la complejidad estructural que presentan los materiales mixtos basados en $\text{SiO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$ preparados no nos habilita todavía a emplearlos como pigmentos.

No pierde vigencia la propuesta de obtener óxidos mixtos de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Co}_3\text{O}_4$ ya sea por mezcla íntima de los óxidos nanoestructurados puros obtenidos individualmente o mediante síntesis conjunta, por combustión estequiométrica y

de un solo paso, empleando Asp como combustible. Explorada a futuro esta línea propuesta y caracterizados los óxidos mixtos resultantes, se estaría en condiciones de proponer su empleo alternativo como materiales para su empleo en superficies selectivas obtenidas mediante pinturas absorbentes de la radiación solar.

Se dedica el próximo Capítulo al estudio de pinturas absorbentes solares manufacturadas a partir de los pigmentos de Co_3O_4 estudiados en el Capítulo 4.

CAPÍTULO 6
OBTENCIÓN DE SUPERFICIES SELECTIVAS

6.1. Antecedentes

6.1.1. Tipos de superficies selectivas

Las superficies selectivas para colectores solares presentan una alta absorción en el espectro solar ($\lambda < 3\mu\text{m}$) y una baja emitancia en el infrarrojo ($\lambda > 3\mu\text{m}$), como ya se describió en el Capítulo 1.

En principio, existen varias formas de obtener superficies selectivas solares. Los recubrimientos utilizados como superficies selectivas absorbentes se pueden clasificar en seis tipos: intrínsecos, semiconductores, compuestos, absorbedores multicapa, superficies texturadas y superficies pintadas. Cada uno de estos tipos será descrito a continuación:

- **Intrínsecos:** en este caso la selectividad es una propiedad intrínseca de estos materiales, son estructuralmente más estables pero ópticamente menos efectivos que los apilamientos multicapa. En la Figura 6.1 se muestra un esquema de una superficie selectiva intrínseca genérica.



Figura 6.1. Superficie selectiva intrínseca.

Como ejemplo, se menciona algunas superficies intrínsecas basadas en: W, MoO_3 con Mo metálico disperso (un cermet), Si dopado con B, CaF_2 , HfC, ZrB_2 , SnO_2 , In_2O_3 , Eu_2O_3 , ReO_3 , V_2O_5 y LaB_6 . No existen materiales que exhiban propiedades selectivas solares en forma natural, pero algunos se aproximan. Propiedades solares selectivas e intrínsecas se observan en metales de transición y semiconductores, pero en ambos casos se necesita modificarlos mucho para ser lograr un absorbedor intrínseco. El HfC puede ser muy útil como superficie selectiva absorbente a elevadas temperaturas debido a que su punto de fusión es alto. Sin embargo, requiere cambios en su estructura y/o en

la composición en su red o de la formación de una capa antirreflectora compuesta por un material dieléctrico para generar las propiedades necesarias, como ejemplos de materiales cubiertos con recubrimientos antirreflectores tenemos: SiO_2 , SiO_2 , Si_3N_4 , TiO_2 , Ta_2O_5 , Al_2O_3 , ZrO_2 , Nd_2O_3 , MgO , MgF_2 y SrF_2 [114].

- **Semiconductores:** estos recubrimientos pueden ser obtenidos por el depósito sobre un sustrato metálico altamente reflector, de un material semiconductor que tenga un bajo band-gap, entonces, este absorbe la radiación solar (Figura 6.2). Cuando el recubrimiento semiconductor absorbe fotones que tienen energías que superan la del band-gap, aumenta la cantidad de electrones que pasan desde la banda de valencia a la banda de conducción del material. Los fotones que tienen menores energías que la energía de band-gap son transmitidos a través del recubrimiento no afectado. Para obtener una alta absorbancia solar, el índice de refracción del material debe ser lo más bajo posible. Desafortunadamente, los semiconductores tienen altos índices de refracción, lo que provoca una alta reflectancia en la interfase aire-recubrimiento. La reflectancia puede ser reducida a través de un apropiado control del espesor para obtener un efecto de interferencia destructiva, o por aplicación de un recubrimiento antirreflector.

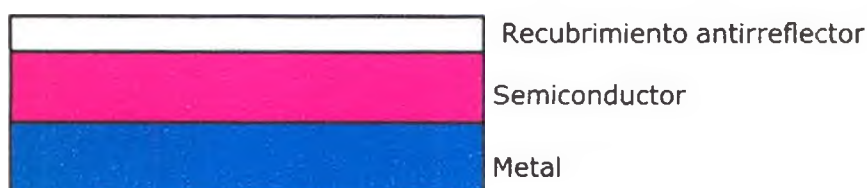


Figura 6.2. Superficie selectiva semiconductor.

La deposición química de vapor de óxido de silicio en un apilamiento de $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Ag}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ sobre acero inoxidable, fue desarrollada para colectores solares de alta temperatura con un recubrimiento antirreflector que recubre la multicapa. Para este recubrimiento la absorbancia solar fue de 0.85 y la emitancia térmica de 0.07 a 500°C . Ge, PbS y Si producidos por evaporación al vacío y deposición química de vapor (CVD) o por spray-pirólisis son ejemplos

de materiales semiconductores que han sido aplicados como materiales absorbedores solares [46].

- Absorbedores multicapa: pueden ser diseñados para convertirse en absorbedores selectivos eficientes, en la Figura 6.3 se observa un esquema de una superficie selectiva multicapa.



Figura 6.3. Superficie selectiva multicapa.

El efecto selectivo es por múltiple reflectancia, lo que sucede a través de la capa dieléctrica (E) y es independiente de la selectividad del dieléctrico. Una delgada capa semitransparente (D), típicamente un metal, separa los dos dieléctricos cuarto de onda (C y E). La capa del fondo-reflectora (D) tiene una alta reflectancia en la región del infrarrojo (IR) y es un poco menos reflectiva en la región del visible. La capa dieléctrica (C) reduce la reflectancia del visible. El espesor de este dieléctrico determina la forma y posición de la curva de reflectancia. Además, una capa adicional semitransparente (es decir, suficientemente delgada) y metálica (B), reduce la reflectancia en la región visible y una capa adicional dieléctrica (A) aumenta la absorción en la región del visible y ensancha la región de alta absorción. La física básica de los absorbedores multicapa es bien entendida y, mediante modelado computacional, pueden obtenerse diseños óptimos. Los absorbedores multicapa tienen una alta absorción solar y baja emitancia térmica y son estables a altas temperaturas ($\geq 400^{\circ}\text{C}$) dependiendo de los materiales utilizados. Los metales empleados en los absorbedores multicapa son, por ej., Mo, Ag, Cu y Ni y los materiales dieléctricos son, por ej., Al_2O_3 , SiO_2 , CeO_2 y ZnS [114].

- Superficies texturadas: el texturado de superficies es una técnica común para obtener selectividad espectral mediante trampas ópticas de energía solar. Las superficies texturadas selectivas presentan rugosidad y absorben la energía solar ya que se comportan como espejos y aparecen altamente reflectoras para la energía térmica. Un esquema de una superficie selectiva texturada es ilustrado en la Figura 6.4. La emitancia puede ser ajustada (menor o mayor), modificando la microestructura a través de las microcristalitas de los recubrimientos, mediante tratamientos con radiación iónica. Superficies de materiales simples pueden exhibir propiedades selectivas si ellos tienen la rugosidad apropiada, debido a que las propiedades selectivas dependen de la relación entre las desviaciones del valor medio y la distancia de autocorrelación a longitud de onda. Orientaciones apropiadas de la longitud de onda, pueden mejorar la absorción y emisividad del material espectralmente selectivo.



Figura 6.4. Superficie selectiva texturada.

Las superficies texturadas pueden ser obtenidas a partir de los siguientes métodos: 1) Solidificación direccional de aleaciones eutécticas en sistemas de Al-Ni, Ca-Mg; 2) Litografía con Rayos X, donde una máscara con una estructura deseada es copiada utilizando una resistencia sensible a los Rayos X; 3) Reacciones de intercambio de iones entre metales, donde ocurre un transporte isotérmico entre dos metales con una diferencia en la función trabajo (ΔE_w) es $> 0.2\text{eV}$ (por ej. en aleaciones Cu-Ni); 4) Mecanismos de vapor-líquido-sólido, donde se produce el crecimiento controlado de whiskers sobre sustratos desde la interface de la zona de aleación líquida (por ej. whiskers de Si y Ge); 5) Deposición de vapor, a partir de la condensación de un metal o

compuesto desde el gas sobre un sustrato por deposición química de vapor (CVD) o deposición física de vapor (PVD) (por ej., Ni-Al₂O₃, Ni) y, 6) Oxidación de metales a altas temperaturas, a partir del crecimiento de whiskers sobre metales mediante procesos de oxidación en aire u O₂ a altas temperaturas (de 400 a 850°C), por ejemplo Fe₂O₃-Fe [114].

- Superficies compuestas: los recubrimientos compuestos son superficies que consisten en pequeñas partículas metálicas embebidas en una matriz dieléctrica, también llamadas cermet, y el material es depositado sobre un sustrato metálico altamente reflector en el infrarrojo. Las partículas son usualmente metales de transición embebidos en una matriz de óxido o material dieléctrico. En la Figura 6.5 se muestra un esquema de superficies compuestas.

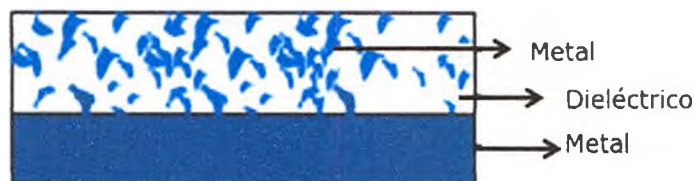


Figura 6.5. Superficie selectiva compuesta.

Las partículas pueden estar uniformemente distribuidas en la matriz o con algún gradiente de composición que reduce su contenido hacia la superficies frontal del recubrimiento. Este tipo de recubrimientos tienen propiedades ópticas apropiadas como absorbedores solares selectivos. Los recubrimientos absorben fuertemente la radiación solar y son casi transparentes en la región del infrarrojo y el metal base brinda las propiedades deseadas en el infrarrojo. Dependiendo de la fracción en volumen, la forma y las propiedades ópticas de las partículas constituyentes, la longitud de onda de la transición transmitancia-absorción puede ser controlada por el espesor del recubrimiento compuesto. Esto ofrece un alto grado de flexibilidad para la selectividad solar. Los recubrimientos compuestos tienen valores típicos del orden de 0.5 a 1 μ m en espesor y de 0.3 a 0.4 de fracción en volumen de metal. Dichos recubrimientos tienen una absorbancia solar entre 0.94 y 0.97 y una emitancia térmica de aproximadamente 0.1 a 0.2. Es

también posible lograr films de mayor espesor con menor contenido de partículas pero, en ellos, la emitancia térmica resultará alta. Recientemente, ha sido informado que, para recubrimientos con inclusiones metálicas en una matriz de alúmina, la selectividad no es posible si el diámetro de las partículas excede los $2\mu\text{m}$ [46].

- Superficies pintadas: Superficies selectivas reflector-absorbedor tipo tándem son obtenidas combinando dos superficies: una que es altamente absorbente en la región solar y otra altamente reflectora en el infrarrojo. Una forma de hacer esto es cubrir un metal base de una alta reflectancia (baja emitancia) en el infrarrojo con un recubrimiento que presente un alto valor de absorbancia solar. Esta configuración es llamada "de espejo oscuro". La mayoría de las superficies selectivas que se encuentran en el mercado son de este tipo. Otra alternativa es cubrir una delgada superficie absorbente con un recubrimiento solar reflector transparente al infrarrojo, lo que es llamado "de espejo caliente". Potencialmente, las pinturas absorbentes selectivas solares son la alternativa más económica, en comparación con los demás recubrimientos absorbedores solares selectivos ya descritos. Un esquema de una superficie pintada es observado en la Figura 6.6.



Figura 6.6. Superficie pintada.

Estas superficies pueden ser clasificadas como absorbedor tipo tándem con partículas uniformemente distribuidas en una matriz sobre un sustrato metálico. Su performance óptica depende de las constantes ópticas intrínsecas, donde la absorción y el scattering son dependientes del tamaño de partícula. El efecto combinado brinda coeficientes adecuados de scattering y de absorción para las partículas de los pigmentos.

Polímeros como la silicona, la resina siloxano o las resinas tipo fenoxi son utilizados como ligantes. Desafortunadamente, los ligantes, en tanto compuestos orgánicos, en general absorben radiación infrarroja y, entonces, su emitancia térmica es alta. Las partículas, usualmente aglomeradas, y sus tamaños se vuelven comparables o más grandes que la longitud de onda de la luz incidente. Con el objetivo de reducir la aglomeración, puede añadirse sílice muy finamente dividida durante la preparación de las pinturas [46].

En superficies selectivas formadas por láminas finas de aluminio recubiertas con pinturas formadas con pigmentos de Co_3O_4 se lograron una $\alpha=0.94$ y una $\epsilon=0.55$ [16]. Además, el uso de espinelas en los pigmentos ha sido muy investigado [24-25], se han fabricado pinturas con pigmentos de CoCuMnO_x obtenidos mediante métodos de sol-gel/combustión, con $\alpha=0.93$ y $\epsilon=0.20$ [24].

Las superficies selectivas estudiadas en este Capítulo son superficies pintadas y se describirán con más profundidad más adelante. A continuación, se describirán los métodos de obtención usualmente encontrados en literatura, utilizados para su fabricación.

6.1.2. Métodos de obtención de superficies selectivas

Existen diversos métodos de obtención de superficies selectivas para colectores solares. Entre ellos, podemos encontrar las síntesis por electrodeposición [115], las síntesis sol-gel [4, 15, 26, 54], los basados en sputtering [11-12] y los basados en la aplicación directa de pinturas [16, 24, 25, 59, 118-126]. A continuación vamos a describir brevemente cada uno de ellos.

6.1.2.1. Síntesis electroquímica

La electrodeposición es un proceso electroquímico de chapado donde los cationes metálicos contenidos en una solución acuosa se depositan en una capa sobre un objeto conductor. El proceso utiliza una corriente eléctrica para reducir sobre la superficie del cátodo los cationes contenidos en una solución acuosa. Al ser reducidos los cationes precipitan sobre la superficie creando un recubrimiento.

Uno de los compuestos más utilizados para la elaboración de superficies selectivas es el $\text{Cr-Cr}_2\text{O}_3$, comúnmente denominado "cromo negro", mezcla de cromo metálico y óxido de cromo. Las técnicas de deposición de este compuesto comenzaron a desarrollarse hacia 1930 a través de la galvanoplastia. En el presente, después de décadas de desarrollo de estas técnicas, se logran recubrimientos de buena calidad con aceptables costos de elaboración [127]. Además, el níquel negro y el cobalto negro han demostrado ser eficientes como superficies colectoras en la producción de energía térmica a partir del sol. Como sustratos son muy utilizados el Al y sus aleaciones por ser muy atractivos debido a su brillo y alta resistencia específica, en conjunto con su excelente conductividad térmica y eléctrica, buena reflectividad y bajo costo [128].

Varios procedimientos se han propuesto para depositar capas negras sobre sustratos de Al. Se observó que las morfologías superficiales influyen en la absorción de la luz. Por ejemplo, se observó que recubrimientos porosos que presentan planos orientados resultan con valores de absorción solar mayores a 0.92 y emitancias razonables [24]. Además, mediante electrodeposición, se obtuvieron aleaciones de Cu-Ni que resultaron en recubrimientos negros para aplicaciones selectivas solares con una $\alpha=0.94$ y una $\varepsilon=0.08$ [115].

6.1.2.2. Métodos sol-gel

Recientemente, se ha comenzado a desarrollar recubrimientos de óxidos metálicos preparados por métodos sol-gel para ser utilizados como recubrimientos absorbedores en colectores solares para la obtención de agua caliente. La principal ventaja de la deposición de films delgados mediante sol-gel, es su fácil fabricación, ya que los films pueden ser depositados lentamente introduciendo el sustrato sobre una solución coloidal tipo sol, evitando el uso de técnicas de deposición más caras [26].

La preparación de los recubrimientos mediante procesos sol-gel ha permitido fabricar films delgados con una composición química uniforme debido a que se lo obtiene a partir de una solución homogénea. En vez de obtener films de óxido de cobalto (denotados genéricamente como CO) y de estaño (denotados como TO) por separado mediante sol-gel, se estudió la performance selectiva de films de TO depositados mediante sol-gel por sumergimiento sobre films de CO también obtenidos mediante sol-gel y el uso de sustratos metálicos

electrodepositados de níquel. Los resultados obtenidos permiten llegar a la conclusión que la inclusión de uno o dos pares de TO/CO no cambian apreciablemente la absorbancia y la emitancia de los recubrimientos. Sin embargo, la inclusión de una capa de Ni debajo del par TO/CO mejora mucho esos parámetros, lográndose una $\alpha=0.72$ y una $\epsilon=0.037$ en recubrimientos con estructura de tipo TO/CO/Ni/SS (siendo SS un sustrato de acero inoxidable, Stainless Steel) [15].

Otros investigadores intentaron obtener, en forma directa, recubrimientos de óxidos mixtos de color negro con la composición del CuCoMnOx mediante la síntesis sol-gel. El recubrimiento fue depositado mediante la técnica de sol-gel por sumergimiento desde una solución alcohólica (o sol), basada en precursores acetato de Mn y Co y cloruros de Cu. Una vez obtenidos los xerogeles fueron calcinados a 500°C durante a lo sumo 1h, obteniéndose las superficies selectivas. La absorbancia solar y emitancia térmica de los recubrimientos depositados sobre sustratos de Al fueron de 0.9 y 0.05, respectivamente. Estos resultados permiten considerar a las espinelas de CuCoMnOx como candidatas para recubrimientos absorbedores espectralmente selectivos, aplicables en colectores solares [26].

6.1.2.3. Métodos por sputtering

Los métodos de sputtering son utilizados para la obtención de superficies selectivas multicapa con una estequiometría específica, tipo cermets, utilizadas en colectores solares de alta temperatura. Se parte del material que se desea depositar, el sustrato metálico a recubrir, se emplea un gas carrier como Ar y/u O₂ y un generador de corriente. Además, se trabaja en una cámara en condiciones de vacío adecuadas. El material a depositar se procesa de manera que se integre como precursor a un plasma que lo transporta y lo adhiere bajo su forma definitiva sobre el sustrato. Si se necesita depositar un metal se utilizará un esquema de sputtering no reactivo y un gas carrier inerte como el Ar. En cambio, si se desea depositar un óxido se utiliza una variante de sputtering reactivo con agregado de una proporción de O₂ al gas carrier. Previo al proceso de sputtering el sustrato debe ser cuidadosamente limpiado [116]. En particular, el empleo de un Magnetron Sputtering con corriente continua es un

proceso de bajo impacto sobre el medio ambiente comparado con otros métodos electroquímicos usuales [117].

Mediante sputtering se han obtenido recubrimientos tipo tándem de TiAlN/TiAlON/Si₃N₄ sobre sustratos de Cu con un espesor total aproximado de 130nm, una $\alpha=0.96$ y una $\varepsilon=0.07$. Con esas propiedades en vista se concluyó que el material resulta un buen candidato para aplicaciones a altas temperaturas [116]. También fueron depositados, por el mismo método, recubrimientos multicapa de HfO_x/Mo/HfO₂ sobre sustratos de Cu, los que exhibieron valores altos de absorbancia solar entre 0.9 y 0.92 y bajas emitancias térmicas entre 0.07 y 0.09 [117].

6.1.2.4. *Fabricación y aplicación de pinturas*

Recordemos que la pintura está compuesta por el (o los) pigmento(s), el ligante y los disolventes y diluyentes. Al conjunto ligante-disolvente/diluyente se lo denomina *vehículo* [25].

El pigmento es un sólido finamente dividido y proporciona a la película el color, el poder cubritivo, la resistencia a la intemperie y, eventualmente, sus propiedades específicas. Además, debe tener buena estabilidad a la luz, aún cuando el producto se destine a interiores [58].

Las propiedades físicas-ópticas más importantes de los pigmentos son las propiedades de absorción e interacción elástica de la luz, que dependen de la longitud de onda, del tamaño y forma de la partícula y del índice de refracción. Entonces, el tamaño óptimo de las partículas de los pigmentos coloreados debería estar entre 1 y 10 μ m y debería tener un alto índice de refracción de manera que ofrezca una buena capacidad para colorear. Los óxidos como la alúmina, los aluminatos, los silicatos, los boratos y las circonias dopadas con iones de metales de transición o tierras raras poseen estos requerimientos de cerámicos/colorantes. Por eso los pigmentos de cobalto presentan una gran importancia debido a su espectacular variedad de colores, alta capacidad para colorear y una notable estabilidad térmica, aún en condiciones reductoras [5].

Los pigmentos utilizados en superficies selectivas pintadas son, en general, de color negro y poseen una alta absorción en el espectro solar. Entre

los pigmentos más utilizados se encuentran las espinelas. Por ejemplo, se utilizaron partículas de un tamaño menor a $2\mu\text{m}$ de Co_3O_4 y CoCr_2O_4 obtenidas mediante métodos de precipitación en superficies selectivas aplicadas sobre films de aluminio [16]. Además podemos mencionar al CuCrO_4 [120], partículas de FeMnCuO_x [124, 129], de un tamaño de 400nm [118]. También algunos pigmentos fueron obtenidos mediante métodos de sol-gel combustión como el CoCuMnO_x (de un tamaño de cristalita de 7nm) [24], y el $\text{CuCr}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ (con el que se obtuvieron películas entre 1 y $5\mu\text{m}$ de espesor) [25]. Estos pigmentos, además de tener estructura de espinela, están compuestos por metales de transición, y la alta absorción en todo el espectro solar observada en ellos se debe, en parte, a que en estos metales existen numerosas transiciones electrónicas de spin permitidas dados sus orbitales d parcialmente ocupados [4].

El ligante es la sustancia formadora de la película y es responsable de la transformación de líquido a sólido que tiene lugar cuando la pintura es extendida en forma de capa fina, además deberá proporcionar una película con adecuada flexibilidad y adhesión para asegurar larga vida útil y un elevado poder protector [58]. En el caso de las superficies selectivas pintadas se utilizan resinas poliméricas que son, en general, termoestables y necesitan de un tiempo y de temperaturas específicas de curado [118], como por ejemplo, la resina fenoxi [129], el poliuretano [24], la silicona [120], los polímeros fluorados [121] o, también, una mezcla de resina fenoxi y aril polisiloxano [118]. Y, finalmente, los solventes dependen del tipo de resina a utilizar. Estos pueden ser: xileno, isobutanol (para el aril-polisiloxano) y acetato de etilenglicol (para la resina fenoxi) entre otros [118]. Por otro lado se han obtenido nuevas resinas poliméricas con Ti(IV) mediante técnicas sol-gel que fueron utilizadas para superficies selectivas independientes del espesor denominadas como TISS [54].

Las características de las pinturas deben ser tales que permitan su fácil aplicación con pincel o rodillo, pudiendo ser diluidas para el pintado a pistola. La película deberá secar dentro de los lapsos establecidos en las respectivas especificaciones. Deberá ser estable en condiciones normales de almacenamiento, manteniendo sus características durante períodos inferiores a un año [58].

Las superficies selectivas pintadas son de las más fabricadas e investigadas a nivel mundial debido, principalmente, a su bajo costo. Para su obtención, la pintura a emplear y el sustrato son los componentes fundamentales [130-131]. Como ya se mencionó, el sustrato debe presentar una baja emitancia térmica en el infrarrojo ($\lambda > 3\mu\text{m}$) y la pintura una alta absorción en el espectro solar ($0.3 < \lambda < 3\mu\text{m}$) [46]. La performance óptica de los recubrimientos utilizados como superficies selectivas para colectores solares depende de las propiedades del sustrato, del espesor de la capa de pinturas, del índice de refracción de la matriz (resina) y de las propiedades de dispersión óptica (o scattering) de las partículas (pigmentos y/o aditivos). En particular para el caso de los pigmentos, depende, además, de su índice de refracción complejo, su tamaño promedio de partícula, su fracción volumétrica, su grado de dispersión y su distribución a lo ancho del espesor de la capa de pintura [118].

El tipo de sustrato sobre el cual se depositan las pinturas selectivas es usualmente metálico, porque los metales poseen los más bajos valores de emitancia térmica. Por ejemplo, el Al y el Cu poseen altas conductividades térmicas y alta resistencia a la corrosión. Para que la baja emitancia térmica del sustrato metálico sea vista a través del recubrimiento absorbedor, éste debe ser transparente a la radiación térmica. Pero, debido a que las resinas poliméricas tienen en general una alta emitancia en el infrarrojo, el aumento de espesor provocará un aumento en la emitancia de la superficie selectiva. Entonces, es necesario ajustar el espesor del recubrimiento y/o elegir materiales que tengan la menor absorción posible en el rango del infrarrojo térmico. Se alcanzaron valores óptimos de absorción solar y baja emitancia térmica en recubrimientos con espesores entre 1 y $2\mu\text{m}$ [10]. Las superficies selectivas donde la selectividad óptica depende del espesor se denominan "TSSS" (Superficies selectivas espectralmente dependientes del espesor) [126]. Cuando, por el agregado de hojuelas de aluminio o de cobre en la pintura además de los pigmentos, disminuye la emitancia térmica, entonces se habla de superficies tipo "TISS" (Superficies selectivas espectralmente independientes del espesor) [120].

El método de preparación de una superficie selectiva consiste en la limpieza del sustrato, preparación de la pintura y su aplicación. La preparación de las pinturas depende del tipo de resina que se utilice. Para preparar pinturas en base a silicona, por ejemplo, se emplea un "dispersador" rotante de alta

velocidad, en el que se vierte una solución formada por el aril-polisiloxano con una mezcla de solventes (xileno/isobutanol) y se le adicionan los pigmentos. Una vez agregada una cantidad de sílice muy fina como desaglomerante (llamada sílice esfumada, Aerosil 380-Degussa), el agente acoplante silano y el agente dispersivo, se coloca la pintura en un molino a bolas por 90min. Por otro lado, para preparar pinturas a base de resina fenoxi, se mezclan los pigmentos con la resina fenoxi disuelta en acetato de etilenglicol a una velocidad constante y luego se le agrega la sílice esfumada. Finalmente se aplican las pinturas sobre sustratos de Al y se dejan curar a 300°C por 30 seg [118].

La técnica de aplicación de las pinturas determina la performance final de las superficies selectivas. Pinturas con la misma composición fueron preparadas para diferentes grados de dispersión del pigmento y aplicadas sobre láminas de Al ya sea con rodillo o por spray. El tamaño del grueso de las partículas de los pigmentos influye en la selectividad espectral y determina la performance final de las superficies selectivas [122].

Recubrimientos pintados, espectralmente selectivos, fueron preparados a partir de una resina modificada de siloxano y un pigmento inorgánico ($\text{FeMnCuO}_x\text{-P320}$). Para optimizar las propiedades de baja emitancia se aplicaron recubrimientos con diferentes espesores sobre films de Al de alta reflectividad. La concentración reducida de pigmento en volumen (PVC) fue del 20% para espesores de $1.7\text{-}2\text{g/m}^2$, con valores de absorbancia solar de las muestra entre 0.9 y 0.92 y emitancias térmicas de 0.20 a 0.25 [59]. Además, pinturas basadas en $\text{CuCr}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ y una resina de poliuretano modificada con resina epoxi fueron aplicadas sobre láminas de aluminio y resultaron con una $\alpha=0.92$ y un $\varepsilon=0.22$ [25].

Pinturas negras mejoradas se evaluaron directamente sobre calefones solares. En ellos se comparó el comportamiento de pinturas negras comunes con el de pinturas conteniendo partículas de aleaciones de Al-Ni, aplicadas ambas sobre distintos colectores en calefones solares del mismo tipo (de termosifón). En el calefón pintado con la pintura con Al-Ni se midió una temperatura 5°C mayor en comparación con el pintado con pintura negra solamente [119].

A continuación mencionarán aspectos de la fabricación de pinturas a considerar para las superficies selectivas obtenidas en esta tesis.

6.1.3. Consideraciones para la obtención de superficies selectivas

Espinelas de Co como el Co_3O_4 y CoCr_2O_4 se han obtenido mediante métodos de precipitación para ser utilizadas como pigmento de pinturas absorbentes solares [16]. Además, fueron llevadas a cabo síntesis por combustión para la obtención de pigmentos de Co idiocromáticos, compuestos por óxidos mixtos de Co como: CoAl_2O_4 de color azul y $\text{Co}_2\text{B}_2\text{O}_5$ de color púrpura, mediante síntesis por solución-combustión utilizando urea como combustible [5] y, recientemente, fueron obtenidos pigmentos de CoCuMnO_x [24] y de $\text{CuCr}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ [25] mediante síntesis de sol-gel combustión, también para pinturas solares. Sin embargo, acerca de la obtención de Co_3O_4 mediante síntesis por combustión para aplicarse como pigmentos de pinturas absorbentes solares, aún no se ha encontrado bibliografía.

En el presente Capítulo se estudian los resultados obtenidos a partir de la caracterización de las superficies selectivas fabricadas con diferentes ligantes: resinas polivinílicas (termoplásticas) y alquídicas (termorrígidas). El pigmento utilizado para cada una de ellas corresponde a las nanopartículas de Co_3O_4 obtenidas por métodos de gelificación-combustión, estudiados en el Capítulo 4.

Las pinturas polivinílicas fueron fabricadas con el pigmento correspondiente a la síntesis con Lis y exceso de combustible, a los que llamamos Co_3O_4 -EC-Lis porque se disponía de una mayor cantidad de este material. El objetivo de la prueba fue medir las propiedades ópticas de una pintura absorbente fabricada con estas partículas de Co_3O_4 para realizar una primera evaluación de la performance óptica del Co_3O_4 obtenido.

Un tiempo después, se fabricaron las pinturas alquídicas con nanopartículas correspondientes a la síntesis con Asp estequiométrica, Co_3O_4 -ES-Asp, porque de estas síntesis se obtenía mayor cantidad de pigmentos en comparación con el resto de las síntesis estudiadas y el Asp es relativamente económico. Ambos aspectos influyen debido a que la cantidad de pigmento a fabricar para la pintura era alta en comparación a la cantidad obtenida en cada síntesis. La fabricación de las pinturas fue realizada con el asesoramiento de

especialistas. Previo a la fabricación de estas pinturas se llevó a cabo una caracterización óptica de los pigmentos y, a modo de comparación, se caracterizaron también los pigmentos obtenidos mediante la síntesis con Lis, estequiométrica: Co_3O_4 -ES-Lis. El objetivo de esta prueba fue evaluar la performance óptica de una pintura para aplicarse directamente sobre colectores solares.

Los equipos a partir de los cuales se realizó la caracterización óptica de las pinturas polivinílicas y alquídicas pertenecen a diferentes instituciones y son además diferentes, por lo tanto, la comparación entre los resultados obtenidos sólo puede realizarse de forma cualitativa.

El objetivo del presente Capítulo es evaluar las superficies selectivas fabricadas a partir de pinturas absorbentes cuyos pigmentos son nanopartículas de Co_3O_4 obtenidas mediante gelificación-combustión, con diferentes ligantes: resinas polivinílicas y alquídicas, y obtener conclusiones acerca de la potencial aplicación del Co_3O_4 obtenido como pigmento de pinturas absorbentes solares.

Los pigmentos de Co_3O_4 utilizados para fabricar las pinturas absorbentes solares polivinílicas y alquídicas fueron: Co_3O_4 -EC-Lis y Co_3O_4 -ES-Asp, respectivamente, cuya obtención ya fue descrita en el Capítulo 4, donde también se estudió su estructura cristalina, morfología superficial, tamaño y forma de partícula y sus enlaces atómicos. En este Capítulo se propone realizar mediciones de absorción en el espectro solar sobre los polvos de Co_3O_4 con el objetivo de tener una referencia de esta propiedad antes de fabricar las pinturas alquídicas definitivas. Se trata de determinar, además, si el combustible utilizado en la síntesis tiene algún tipo de influencia en los valores de absorción obtenidos. Entonces, se caracterizaron los pigmentos Co_3O_4 -ES-Asp y los Co_3O_4 -ES-Lis a modo de comparación.

6.2. Parte experimental

6.2.1. Obtención y caracterización de los pigmentos

Las mediciones de las características ópticas de transmisión y reflexión de los pigmentos de Co_3O_4 (correspondientes a las muestras obtenidas: Co_3O_4 -EC-Lis y Co_3O_4 -ES-Asp) 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. Las mediciones se realizaron colocando los pigmentos dentro de una cubeta de cuarzo y no en forma directa porque los polvos no pudieron compactarse lo suficiente para evitar que se desprendieran y contaminasen la esfera integradora. A partir de los valores de las características espectrales, se calcularon las características integrales de transmitancia, de reflectancia y de absorbancia con las ecuaciones ya explicadas en el Capítulo 2. En la Figura 6.7 se muestra una fotografía de los pigmentos en sus respectivas cubetas de cuarzo tal como fueron dispuestas en el espectrofotómetro para su medición.

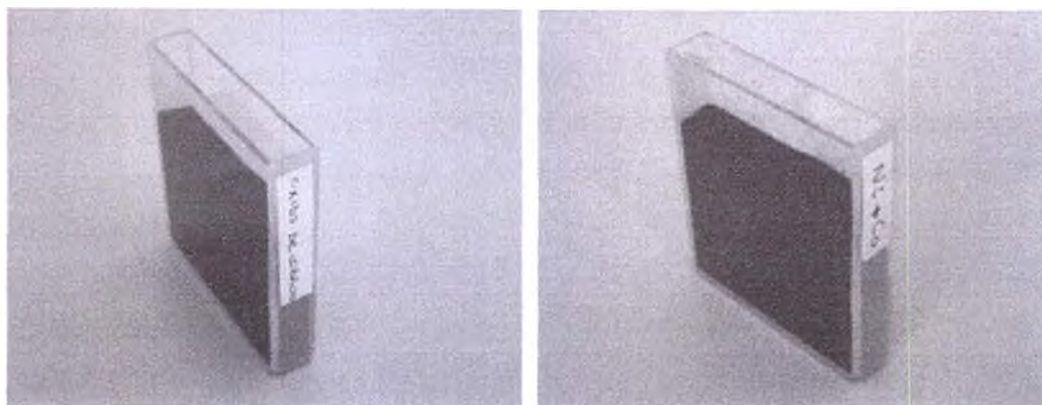


Figura 6.7. Muestras preparadas para medir propiedades ópticas, dentro de una cubeta de cuarzo. A la izquierda Co_3O_4 -ES-LIS y a la derecha con Co_3O_4 -ES-ASP.

6.2.2. Obtención y caracterización de las superficies selectivas

6.2.2.1. Con resina polivinílica

En primer lugar, se preparó una solución con 3.2g de alcohol polivinílico y 50mL de H_2O (dest.). Luego, en una caja de Petri, se mezclaron: 0.5g de pigmento sintetizado de Co_3O_4 (Co_3O_4 -EC-Lis) unos pocos mL de aguarrás y la solución polivinílica preparada, obteniéndose la pintura absorbente. Con un pincel muy fino se pintaron dos sustratos:

- a) Aluminio comercial
- b) Porta-objetos de vidrio liso

Ambas muestras se colocaron durante 12h, 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 aplicadas sobre el sustrato de aluminio comercial se la denominará SS-PV-Al y la aplicada sobre el vidrio liso se la denominó SS-PV-Vi.

Además, y a modo de 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, previamente, fue lavado con agua y detergente y enjuagado con agua destilada. A ésta superficie se la llamó SS-Ref-Al.

La absorbancia espectral de las superficies obtenidas fue determinada mediante un Espectroradiómetro Li-Cor 1800 con rango de medida entre 500 a 1100nm, 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.

6.2.2.2. Con resina alquídica

La pintura se fabricó a partir de la formulación de un recubrimiento en base a resina alquídica a la que se agregaron los pigmentos Co_3O_4 -ES-Asp. Se aplicó la pintura sobre el sustrato metálico con un pincel y se dejó curar la preparación 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 (llamados SS-RA-AL₁ y llamados SS-RA-AL₂) y uno de cobre (llamados SS-RA-Cu). Así, se obtuvieron entonces tres probetas de superficies selectivas. Una vez curadas las pinturas se midieron los espesores, la emitancia térmica y la absorción solar.

Las mediciones de emitancia se realizaron a temperatura ambiente, con un emisómetro portátil marca Devices and Services modelo AE. Y las mediciones de las características ópticas de transmisión y reflexión de las superficies selectivas

se llevaron a cabo en el rango espectral de la radiación solar ($0.3\mu\text{m} < \lambda < 3\mu\text{m}$), utilizando geometría normal/hemisférica con componente especular incluida, con el mismo espectrofotómetro con el que se estudiaron los pigmentos. A partir de los valores de las características espectrales, se calcularon las características integrales de transmitancia, de reflectancia y de absorbancia.

6.3. Resultados y discusiones

6.3.1. Pigmentos de Co_3O_4

Las curvas de reflectancia espectral de ambas muestras se encuentran entre valores de reflectancia de 0.1 y 0.3 aprox., como se observa en la Figura 6.8, correspondiendo al Co_3O_4 -ES-ASP valores mayores a los de la muestra Co_3O_4 -ES-Lis. En la Figura 6.9, se observan las curvas obtenidas para la absorbancia espectral para ambas muestras; éstas se ubican entre valores de 0.7 a 0.9 aproximadamente; para el caso de la muestra Co_3O_4 -ES-Lis se observan valores mayores que para el Co_3O_4 -ES-Asp.

En la Tabla 6.1, se observan los valores correspondientes a la reflectancia y absorbancia solar de ambas muestras: $\rho=0.137$ y $\alpha=0.863$ para la muestra sintetizada con Co_3O_4 -ES-Asp, $\rho=0.117$ y $\alpha=0.883$ para la de Co_3O_4 -ES-Lis. Estos valores se obtuvieron como promedio de diez mediciones distintas sobre cada probeta, con una desviación estándar entre mediciones de 0.001. La transmitancia de ambas probetas es igual a cero en todo el rango espectral porque son muestras opacas.

Los resultados obtenidos muestran que hay una leve variación de los valores de absorción de acuerdo con el combustible utilizado y demuestran su aptitud para ser utilizados en pinturas absorbentes solares porque se encuentran cercanos al siguiente rango de valores de absorción solar: 0.88-0.94 medido para las superficies selectivas, sintetizadas a partir de pinturas compuestas por pigmentos Co_3O_4 , aplicadas sobre láminas de aluminio [16].

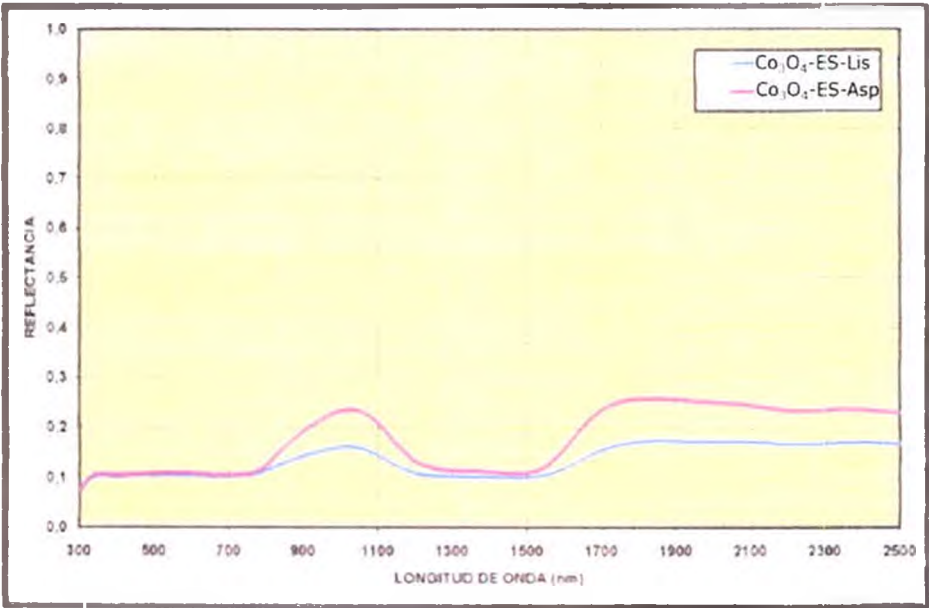


Figura 6.8. Valores de reflectancia espectral en el rango solar, para las dos muestras Co₃O₄-ES-ASP y Co₃O₄-ES-LIS.

Tabla 6.1. Valores de propiedades ópticas de las dos muestras.

Muestras	ρ	α
Co ₃ O ₄ -ES-LIS	0.12	0.88
Co ₃ O ₄ -ES-ASP	0.14	0.86

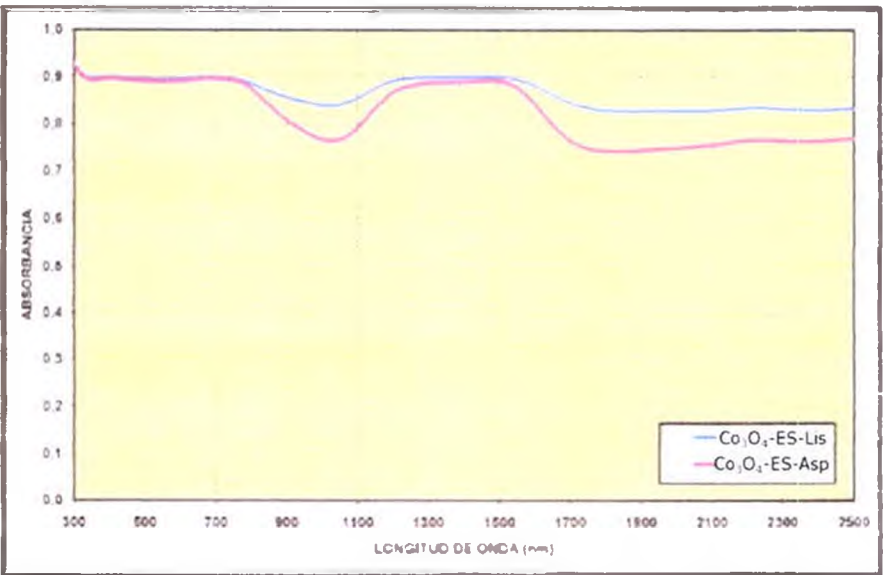


Figura 6.9. Valores de absorbancia espectral en el rango solar, para las dos muestras Co₃O₄-ES-Lis y Co₃O₄-ES-Asp.

6.3.2. Superficies selectivas

6.3.2.1. Con resinas polivinílicas

La SS-Ref-Al, sintetizada a partir del aerosol sobre aluminio (ambos comerciales), presentó una terminación uniforme mientras que las preparadas a partir de los pigmentos presentaron cierta rugosidad y baja adherencia, no superando, además, la prueba del scotch. Ambas propiedades resultaron evidentes por simple observación. En la Figura 6.10 se muestran fotografías de las superficies SS-Ref-Al, SS-PV-Al y SS-PV-Vi.

En la Figura 6.11 se muestra un gráfico con los valores de la absorbancia en función de la longitud de onda para las tres superficies obtenidas. En la superficie SS-Ref-Al se observa que la curva de absorbancia se encuentra sobre las otras dos curvas obtenidas (SS-PV-Al y SS-PV-Vi, respectivamente). Los valores de absorbancia de la SS-Ref-Al se encuentran en un rango de 0.95 a 0.97, mientras que los correspondientes a las otras dos superficies (SS-PV-Al y SS-PV-Vi) son similares y se encuentran en un rango de 0.84 a 0.96. En las superficies SS-PV-Al y SS-PV-Vi se observa que la absorbancia presenta valores máximos entre 500 y 750nm y después cae. Esta caída podría estar relacionada con el rango de absorción del Co_3O_4 , lo que es coherente con las curvas de absorbancia de los pigmentos de la Figura 6.9 y con los resultados obtenidos en partículas de Co_3O_4 obtenidas mediante vías térmicas [13].

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 [4, 24-25, 118]. Los valores de absorción de las superficies SS-PV-Al y SS-PV-Vi 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.

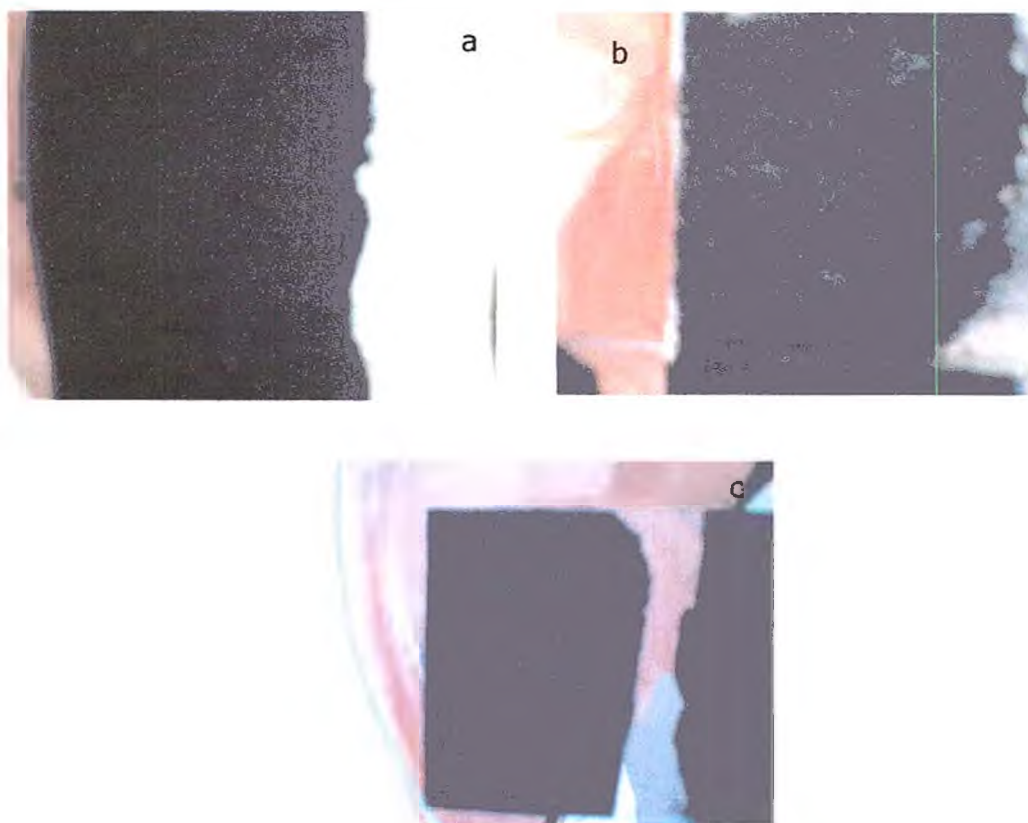


Figura 6.10. Fotografías de las superficies:
(a) SS-Ref-Al
(b) SS-PV-Al
(c) SS-PV-Vi.

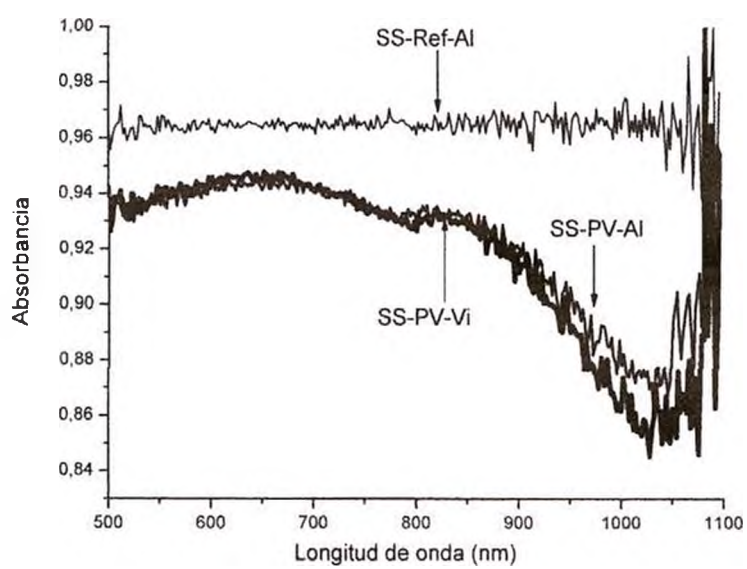


Figura 6.11. Absorbancia espectral de las películas obtenidas.

6.3.2.2. Con resinas alquídicas

Las superficies selectivas logradas mediante la aplicación de pinturas alquídicas sobre los sustratos de cobre y aluminio, presentaron grumos y un acabado poco uniforme. En la Figura 6.12 se muestran fotografías de las superficies: SS-RA-Al₁ y SS-RA-Cu.

Los valores medidos de espesor, absorbancia solar y emitancia térmica, de las tres superficies selectivas obtenidas, se encuentran en la Tabla 6.2.

Los valores de absorbancia solar son altos y se encuentran dentro de los obtenidos en superficies selectivas similares [16], 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 fueron los mismos para las tres probetas. Se vislumbra que, en estas medidas, la baja emitancia característica de los sustratos metálicos no influye, por lo que es probable que un menor espesor de pintura disminuya la emitancia. Esto se lograría aplicando la pintura mediante otras técnicas como la de spray [122]. Además, si se adicionan partículas metálicas en una proporción determinada, como Cu o Al [120] o aleaciones metálicas de Al-Ni [119], todas con una baja emitancia térmica (alta reflectancia), puede disminuirse, también, la emitancia térmica.

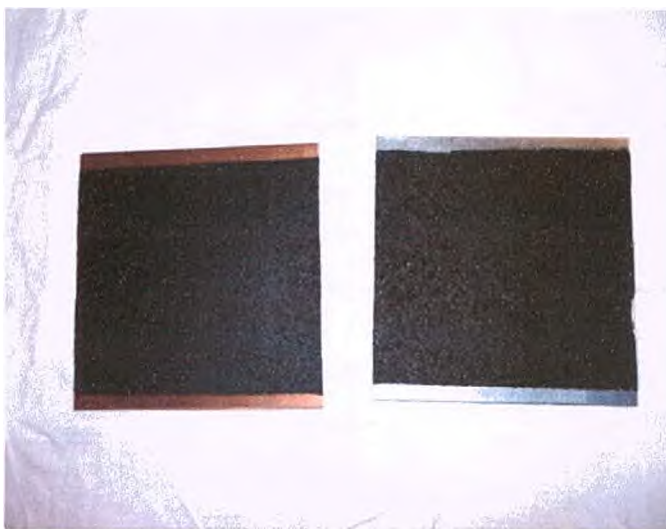


Figura 6.12. Fotografías de las superficies:
(izquierda) SS-RA-Cu
(derecha) SS-RA-Al₁.

Tabla 6.2. Propiedades medidas de las superficies selectivas: espesor, absorbandia solar y emitancia térmica.

Características de la superficies	Espesor de la pintura y error	Absorbandia solar	Emitancia a Temp. Ambiente
	[μm]	[%]	[%]
SS-RA-Al ₁	51 ± 9	93	90
SS-RA-Al ₂	68 ± 8		
SS-RA-Cu	98 ± 6		

6.4. Conclusiones

En el presente Capítulo se informan evidencias sobre la aplicación potencial de los pigmentos de Co₃O₄ obtenidos mediante síntesis por combustión en superficies selectivas de colectores solares planos.

Para demostrar sus propiedades intrínsecas, pigmentos de Co₃O₄ obtenidos mediante síntesis por combustión estequiométrica utilizando Asp (Co₃O₄-ES-Asp) y Lis (Co₃O₄-ES-Lis) convenientemente dispuestos en una cubeta de cuarzo, fueron caracterizados desde el punto de vista óptico. Se obtuvo un valor de absorbandia solar de 0.88 para el pigmento Co₃O₄-ES-Lis mientras que, para el caso de Co₃O₄-ES-Asp la absorbandia solar resultó levemente menor (0.86).

Los resultados obtenidos muestran que hay una leve variación de los valores de absorción dependiendo del combustible utilizado y demuestran la aptitud de los óxidos obtenidos para ser utilizados en pinturas absorbentes solares porque se encuentran muy cercanos al rango de valores de absorción solar 0.88-0.94, medido para superficies selectivas solares sintetizadas a partir de pinturas compuestas por pigmentos máxicos de Co₃O₄, aplicadas sobre láminas de aluminio.

Se obtuvieron nuestras primeras superficies selectivas: Las pinturas se fabricaron a partir de los pigmentos obtenidos mediante síntesis por combustión utilizando Lis ($\text{Co}_3\text{O}_4\text{-EC-Lis}$) y una resina polivinílica. Las pinturas se aplicaron tanto sobre vidrio (SS-PV-Vi) como aluminio (SS-PV-Al). Las películas obtenidas tuvieron 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 SS-PV-Al y SS-PV-Vi resultaron con valores muy similares de absorbancia de 0.84 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 SS-PV-Al y SS-PV-Vi se observa que la absorbancia presenta valores máximos entre 500 y 750nm y después decae, al parecer esta disminución está relacionada con el rango de absorción del Co_3O_4 . Los valores de absorción de las superficies SS-PV-Al y SS-PV-Vi están muy cercanos a los valores de la pintura comercial. Entonces, se espera que, partiendo de pigmentos compuestos por óxidos mixtos y una técnica más específica para la preparación de las pinturas, se puedan alcanzar valores similares a los de la pintura comercial de referencia.

Finalmente, se obtuvieron superficies selectivas a partir de pinturas de base alquídica y los pigmentos $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-ES-Asp}$, las que fueron aplicadas sobre diferentes sustratos de cobre y aluminio, lográndose espesores entre 51 y 98 μm . Los valores de absorbancia solar y emitancia térmica fueron, tanto para sustratos de aluminio como de cobre, iguales y con valores de 93% 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 con los altos espesores obtenidos. Con espesores mucho menores o con el agregado de partículas metálicas podrían obtenerse valores de emitancia mucho más bajos.

Actualmente, se está participando en un proyecto conjunto, interinstitucional, que presenta las siguientes etapas: obtención del pigmento de Co_3O_4 mediante las síntesis por combustión propuestas, preparación de las pinturas absorbentes y su utilización en calefones solares, donde se incluye también la fabricación del mismo. El calefón será donado a una escuela rural. En todas las etapas del proyecto participan alumnos de diferentes colegios secundarios.

Como trabajos a futuro, se va a intentar la obtención de óxidos mixtos tipo espinela para mejorar la absorción solar, la obtención de capas de pintura más finas mediante diferentes técnicas de aplicación y/o el agregado de partículas metálicas para disminuir la emitancia térmica y encontrar el método apropiado para obtener pinturas absorbentes solares en una escala mayor a la de laboratorio y más cercana a la industrial. Estos trabajos se realizarán en colaboración con centros de investigación especializados en pinturas y materiales. Una vez obtenidos los resultados esperados se proyecta utilizar los materiales en un calefón solar real y funcional.

CAPÍTULO 7

CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS FUTURAS

En la actualidad existen métodos avanzados y diversos para la obtención de materiales nanoestructurados que implican un alto costo, ya sea por el tipo de equipamiento o los reactivos específicos involucrados. Las síntesis por combustión y sol-gel son métodos de obtención de materiales nanoestructurados fáciles de llevar a cabo y de un relativo bajo costo.

Con la intención de mejorar la eficiencia de colectores planos de baja temperatura utilizados en calefones solares a partir del uso de materiales nanoestructurados, se propuso la obtención de óxidos de Co_3O_4 mediante síntesis por combustión y de óxidos mixtos de Co-Si mediante sol-gel. Una vez estudiado, el Co_3O_4 obtenido se probaría como pigmento de una pintura absorbente solar aplicada a diferentes sustratos, de esta manera se obtendrían superficies selectivas para luego ser caracterizadas.

A modo de prueba antecedente y entrenamiento previo para los aspectos prácticos de las síntesis por combustión de Co_3O_4 se propusieron, previamente, síntesis novedosas por gelificación-combustión de Al_2O_3 utilizando Asp como combustible y dos tipos de rutas: estequiométrica y con exceso de combustible, a partir de las cuales se observó que es posible obtener Al_2O_3 amorfa y, a partir de ella, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ o $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ nanoestructuradas. Las transformaciones de una fase a otra se producen por aumento de temperatura durante la calcinación y, subsecuente, por el crecimiento de las cristalitas. Es así que la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ aparece entre 800 y 900°C y la $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ entre 1000-1200°C. Las muestras con fase γ -alúmina presentan los valores más altos de área específica y los menores tamaños de cristalita, tanto para la ruta estequiométrica como para la ruta con exceso de combustible. El estudio del óxido de aluminio realizado, se fundamenta, además, porque las distintas fases obtenidas y estudiadas tienen una aplicación potencial para reemplazar a la sílice en óxidos mixtos que entonces serían basados en Al-Co, con una utilidad similar a los de Si-Co para pinturas absorbentes selectivas.

Sobre la base previa de la experiencia adquirida a partir de síntesis de alúmina, se practicaron novedosas síntesis por gelificación-combustión de Co_3O_4 utilizando diferentes combustibles como Asp, Tris, Edta y Lis, donde se estudiaron dos tipos de rutas: estequiométrica y con exceso de combustible. Las partículas de Co_3O_4 se presentaron siempre aglomeradas y resultaron de forma octaédrica y tamaño nanométrico. El menor tamaño de cristalita fue el correspondiente a la ruta estequiométrica utilizando Lis como combustible. En general, las partículas de Co_3O_4 para un mismo combustible, resultaron tener un menor tamaño de cristalita en comparación al de las partículas del mismo óxido obtenidas mediante las rutas con exceso de combustible. Se observó una gran dispersión de tamaño y un tamaño promedio de partícula de $30 \pm 3 \text{ nm}$, esta gran dispersión es favorable porque, probablemente, aumente el ancho del espectro de absorción de los óxidos al emplearlos como pigmentos. Debido a la cantidad de Co_3O_4 obtenido mediante la síntesis estequiométrica donde se utilizó Asp, como combustible, fueron seleccionados para fabricar las pinturas absorbentes solares.

Se estudió preliminarmente la obtención de óxidos mixtos de Co-Si mediante síntesis sol-gel, utilizando como precursor TEOS para la sílice y los polvos nanoestructurados de Co_3O_4 obtenidos mediante las síntesis propuestas de gelificación-combustión. En los materiales obtenidos se evidenció la presencia del SiO_2 amorfo y de la espinela cúbica Co_3O_4 , pero, por otro lado, se observaron a simple vista zonas cerámico-vítreas de color violeta o rosado. Se dedujo que durante la síntesis sol-gel se genera un medio propicio para una reacción cuya acción se evidencia en el color rosado o violeta proporcionado por cationes cobalto, eventualmente reducidos a Co(II) , en la matriz silícica.

Finalmente, los polvos de Co_3O_4 luego de haber sido caracterizados desde el punto de vista óptico, resultaron tener una alta absorbancia solar y fueron utilizados para la fabricación de pinturas absorbentes, con resinas polivinílicas y alquídicas, en ambos casos se lograron valores altos de absorción solar. Sin embargo, las pinturas alquídicas resultaron tener una mayor adhesión y una terminación más uniforme que las polivinílicas. Dados los espesores de las capas de pinturas alquídicas, se obtuvieron valores altos de emitancia térmica. Con espesores de pinturas menores y/o con el agregado de partículas metálicas podrían obtenerse valores de emitancia mucho más bajos.

Actualmente, se está participando en un proyecto conjunto, interinstitucional (que involucra a la UNLP, el CINDECA y el CIDEPINT), que presenta las siguientes etapas: obtención del pigmento de Co_3O_4 mediante las síntesis por combustión propuestas, preparación de las pinturas absorbentes y su utilización en calefones solares, donde se incluye también la fabricación del dispositivo. El calefón, una vez en funcionamiento, será donado a una escuela rural. En todas las etapas participan alumnos de colegios secundarios.

Como trabajos a futuro se continuará explorando la obtención de óxidos mixtos tipo espinela para mejorar la absorción solar, la obtención de capas de pintura más finas mediante diferentes técnicas de aplicación y/o el agregado de partículas metálicas para disminuir la emitancia térmica. Además se propone encontrar el método apropiado para obtener pinturas absorbentes solares en una escala mayor a la de laboratorio y más cercana a la escala industrial, para ello resultaría promisorio que las pinturas propuestas, basadas en $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Co}_3\text{O}_4$ resultaran una alternativa viable, cuya posibilidad estudiaremos a corto plazo.

Estos trabajos se realizarán en colaboración con alumnos universitarios y especialistas de centros de investigación especializados en pinturas y materiales. Una vez obtenidos los resultados esperados se planea utilizar estos materiales en un calefón solar real y funcional.

REFERENCIAS GENERALES

1. http://catarina.udlap.mx/u_dl_a/tales/documentos/mbt/palacios_h_td/capitulo3.pdf
2. A. Cotton and G. Wilkinson. *Advanced inorganic chemistry*. John Wiley & Sons., Inc. New York (1980), 766-783.
3. J. Gálvez Flores. *Contribución al estudio de los complejos de cobalto(II)*. revistas.um.es/analesumciencias/article/download/102491/97511.
4. J. Vince, A. Šurca Vuk, U. Opara Krašovec, B. Orel, M. Köhl and M. Heck. *Solar absorber coatings based on CoCuMnO_x spinels prepared via the sol-gel process: structural and optical properties*. *Solar Energy Materials & Solar Cells* (2003), 79, 313-330.
5. T. Mimani and S. Ghosh. *Combustion synthesis of cobalt pigments: blue and pink*. *Current Science* (2000), 78, 892-896.
6. R. Al-Tuwirqi, A. A. Al-Ghamdi, N. A. Aal, A. Umar and W. E. Mahmoud. *Facile synthesis and optical properties of Co₃O₄ nanostructures by the microwave route*. *Superlattices and Microstructures* (2011), 49, 416-421.
7. G. Furlanetto. *Precipitation of spherical Co₃O₄ particles*. *Journal of Colloid and Interface Science* (1995), 170, 169-175.
8. I. Luisetto, F. Pepe and E. Bemporad. *Preparation and characterization of nano cobalt oxide*. *Journal of Nanoparticle Research* (2008), 10, 59-67.
9. Z. Gui, J. Zhu and Y. Hu. *A simple preparative method for porous hollow-ware stacked cobalt oxides and their catalytic properties*. *Materials Chemistry and Physics* (2012), 124, 243-247.
10. J. Pal and P. Chauhan. *Study of physical properties of cobalt oxide (Co₃O₄) nanocrystals*. *Materials Characterization* (2010), 61, 575-579.
11. W. E. Mahmoud and F. A. Al-Agel. *A novel strategy to synthesize cobalt hydroxide and Co₃O₄ nanowires*. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* (2011), 72, 904-907.

12. X. Qing, S. Liu, K. Huang, K. Lv, Y. Yang, Z. Lu, D. Fang and X. Liang. *Facile synthesis of Co_3O_4 nanoflowers grown on Ni foam with superior electrochemical performance*. *Electrochimica Acta* (2011), 56, 4985–4991.
13. X. Wang, X. Chen, L. Gao, H. Zheng, Z. Zhang and Y. Qian. *One-Dimensional arrays of Co_3O_4 nanoparticles: synthesis, characterization and optical and electrochemical properties*. *Journal of Physical Chemistry B* (2004), 108, 16401–16404.
14. J. Zheng, J. Liu, D. Lv, Q. Kuang, Z. Jiang, Z. Xie, R. Huang and L. Zheng. *A Facile synthesis of flower-like Co_3O_4 porous spheres for the lithium-ion battery electrode*. *Journal of Solid State Chemistry* (2012), 183, 600–605.
15. E. Barrera, L. Huerta, S. Muhl and A. Avila. *Synthesis of black cobalt and tin oxide films by the sol-gel process: surface and optical properties*. *Solar Energy Materials & Solar Cells* (2005), 88, 179–186.
16. V. Buskirk. *Solar selective surfaces* (1982) US 4310596, Jan 12.
17. L. Hu, Q. Peng and Y. Li. *Selective synthesis of Co_3O_4 nanocrystal with different shape and crystal plane effect on catalytic property for methane combustion*. *Journal of the American Chemical Society* (2008), 130, 16136–16137.
18. A. Avila G., E. Barrera C., L. Huerta A. and S. Muhl. *Cobalt oxide films for solar selective surfaces, obtained by spray pyrolysis*. *Solar Energy Materials & Solar Cells* (2004), 82, 269–278.
19. Z. Sun. *Novel Sol-Gel Nanoporous Materials, Nanocomposites and Their Applications in Bioscience*. Ph.D. Thesis, Drexel University, publication nr. 3182867 (2005).
20. C. X. C. Lin, L. P. Ding, S. Smart and J. C. Diniz da Costa. *Cobalt oxide silica membranes for desalination*. *Journal of Colloid and Interface Science* (2012), 368, 70–76.

21. F. Deganello, G. Marci and G. Deganello. *Citrate-nitrate auto-combustion synthesis of perovskite-type nanopowders: A systematic approach*. Journal of the European Ceramic Society (2009), 29, 439–450.
22. A. Subramania, N. Angayarkanni, N. Niruba and T. Vasudevan. *A novel polyaspartate precursor method for the synthesis of $\text{LiCa}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ nanoparticles for Li-ion batteries*. Nanotechnology (2007), 18. stacks.iop.org/Nano/18/065603.
23. K. Prabhakaran, D. S. Patil, R. Dayal, N. M. Gokhale and S. C. Sharma. *Synthesis of nanocrystalline magnesium aluminate (MgAl_2O_4) spinel powder by the urea-formaldehyde polymer gel combustion route*. Materials Research Bulletin (2009), 44, 613–618.
24. Q. Geng, X. Zhao, X. Gao and G. Liu. *Sol-Gel Combustion-Derived CoCuMnO_x Spinel as Pigment for Spectrally Selective Paints*. Journal of the American Ceramic Society (2011), 94 (3), 827–832.
25. Q. Geng, X. Zhao, X. Gao, H. Yu b, S. Yang and G. Liu. *Optimization design of $\text{CuCr}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ -based paint coatings used for solar selective applications*. Solar Energy Materials & Solar Cells (2012), 105, 293–301.
26. L. Kaluža, B. Orel, G. Dražič and M. Kohlč. *Sol-gel derived CuCoMnO_x spinel coatings for solar absorbers: Structural and optical properties*. Solar Energy Materials & Solar Cells (2001), 70, 187–201.
27. E. Barrera, A. Avila, J. Mena, V. H. Lara, M. Ruiz and J. Méndez-Vivar. *Synthesis of cobalt-silicon oxide thin films*. Solar Energy Materials & Solar Cells (2003), 76, 387–398.
28. K. C. Patil, S. T. Aruna and T. Mimani. *Combustion synthesis: an update*. Current Opinion in Solid State and Materials Science (2002), 6, 507–512.
29. T. Mimani. *Fire synthesis preparation of alumina products*. Resonance (2000), 5 (2), 50–57.
30. G. E. Lascalea. *Obtención y propiedades de polvos nanocristalinos y materiales cerámicos de grano submicrométrico basados en circonia*. Tesis para

optar al título de Doctor en Ciencia y Tecnología, Mención Materiales (2004). Instituto Sabato/Universidad Nacional de San Martín, Buenos Aires, Argentina.

31. J. C. Toniolo, M. D. Lima, A. S. Takimi and C. P. Bergmann. *Synthesis of alumina powders by the glycine-nitrate combustion process*. Materials Research Bulletin (2005), 40, 561-571.

32. K. Venkateswara Rao and C. Sunandana. *Co₃O₄ nanoparticles by chemical combustion: Effect of fuel to oxidizer ratio on structure, microstructure and EPR*. Solid State Communications (2008), 148, 32-37.

33. Z. Ramli and R. Saleh. *The effect of synthesis routes on the development of ordered mesoporous alumina by precipitation method*. American Institute of Physics (2009), 1136, 26.

34. R. Norouzbeigi and M. Edrissi. *Modification and optimization of nanocrystalline Al₂O₃ combustion synthesis using Taguchi L₁₆ array*. Materials Research Bulletin (2011), 46, 1615-1624.

35. D. Parviz, M. Kazemeini, A. M. Rashidi and K. Jafari Jozani. *Synthesis and characterization of MoO₃ nanostructures by solution combustion method employing morphology and size control*. Journal of Nanoparticle Research (2009), DOI 10.1007/s11051-009-9727-6.

36. X. Guo, D. Mao, S. Wang, G. Wua and G. Lu. *Combustion synthesis of CuO-ZnO-ZrO₂ catalysts for the hydrogenation of carbon dioxide to methanol*. Catalysis Communications (2009), 10, 1661-1664.

37. Y. Li, S. Yao, L. Xue and Y. Yan. *Sol-gel combustion synthesis of nanocrystalline LaMnO₃ powders and photocatalytic properties*. Journal of Materials Science (2009), 4, 4455-4459.

38. A. Dutta, J. Mukhopadhyay and R. N. Basu. *Combustion synthesis and characterization of LSCF-based materials as cathode of intermediate temperature solid oxide fuel cells*. Journal of the European Ceramic Society (2009), 29, 2003-2011.

39. S. Cava, S. M. Tebcherani, S. A. Pianaro, C. A. Paskocimas, E. Longo and J. Varela. *Structural and spectroscopic analysis of γ - Al_2O_3 to α - Al_2O_3 - CoAl_2O_4 phase transition*. Materials Chemistry and Physics (2006), 97, 102-108.
40. J. Guang Li and X. Sun. *Synthesis and sintering behavior of a nanocrystalline α -alumina powder*. Acta Materialia (2000), 48, 3103-3112.
41. E. N. Correa, A. Herrerías, A. Albornoz, G. Villarroel y A. P. Arena *Comparación económico-ambiental del uso de energía solar respecto al gas natural para agua caliente sanitaria en la ciudad de Mendoza*. Avances en Energías Renovables y Medio Ambiente, ASADES (2004), 8 (1), 105-110.
42. <http://www.energe.com.ar/>
43. http://www.thermalcond.eu/detalle_articulo.php?ar_id=530/
44. H. Grossi Gallegos, R. Righini y C. Raichijk. *Apuntes del V Curso de aprovechamiento energético de la radiación Solar*. Luján, Buenos Aires (2006).
45. J. Busso, E. Forastier, E. Palaszcuk, J. C. Scaramellini y A. F. Aeberhard. *Determinación del rendimiento y del coeficiente global de pérdida de un ramal colector plástico mediante un método calorimétrico simple*. Avances en Energías Renovables y Medio Ambiente (2000). <http://www.asades.org.ar/modulos/averma/trabajos/2000/2000-t003-a001.pdf>.
46. T. Tesfamichael. *Characterization of selective solar absorbers experimental and theoretical modeling*. ISSN 1104-232X, ISBN 91-554-4772-4. Sweden by University Printers, Uppsala (2000). <http://uu.diva-portal.org/smash/get/diva2:160605/FULLTEXT01>
47. J. A. Duffie and W. A. Beckman. *Solar Engineering of Thermal Processes* (1991), Wiley Interscience, New York, 2ª edición, 199-204.
48. Z. Ruihong, G. Fen, H. Yongqi and Z. Huanqi. *Self-assembly synthesis of organized mesoporous alumina by precipitation method in aqueous solution*. Microporous and Mesoporous Materials (2006), 93, 212-216.
49. W. El-Nadjar, M. Bonne, E. Trela, L. Rouleau, A. Mino, S. Hocine, E. Payen, C. Lancelot, C. Lamonier, P. Blanchard, X. Courtois, F. Can, D. Duprez

and S. Royer. *Infrared investigation on surface properties of alumina obtained using recent templating routes*. Microporous and Mesoporous Materials (2012), 158, 88–98.

50. N. V. Gaponenko, V. S. Kortov, N. P. Smirnova, T. I. Orekhovskaya, I. A. Nikolaenko, V. A. Pustovarov, S. V. Zvonarev, A. I. Slesarev, O. P. Linnik, M. A. Zhukovskii and V. E. Borisenko. *Sol-gel derived structures for optical design and photocatalytic application*. Microelectronic Engineering (2012), 90, 131–137.

51. M. Raileanu, M. Popa, J. M. Calderón Moreno, L. Stanciu, L. Bordeianu and M. Zaharescu. *Preparation and characterization of alumina supported silicalite membranes by sol-gel hydrothermal method*. Journal of Membrane Science (2002), 210, 197–207.

52. A. Babakhani, E. Zahabi and H. Yavari Mehrabani. *Fabrication of Fe/Al₂O₃ composite foam via combination of combustion synthesis and spark plasma sintering techniques*. Journal of Alloys and Compounds (2012), 514, 20–24.

53. S. Bhaduri, E. Zhou and S. B. Bhaduri. *Auto ignition processing of nanocrystalline α -Al₂O₃*. Nanostructured Materials (1996), 7 (5), 487–496.

54. B. Japelj, A. Šurca Vuk, B. Orel, L. Slemenik Perše, I. Jerman and J. Kovač. *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 (2008), 92, 1149–1161.

55. E. Ienei, L. Isac, C. Cazan and A. Duta. *Characterization of Al/Al₂O₃/NiO_x solar absorber obtained by spray pyrolysis*. Solid State Sciences (2010), 12, 1894–1897.

56. A. R. Iordan, M. Airimioaiei, M. N. Palamaru, C. Galassi, A. V. Sandu, C. E. Ciomaga, F. Prihor, L. Mitoseriu and A. Ianculescu. *In situ preparation of CoFe₂O₄ Pb(ZrTi)O₃ multiferroic composites by gel-combustion technique*. Journal of the European Ceramic Society (2009), 29, 2807–2813.

57. C. F. Brinker and G. W. Scherrer. Sol-Gel Science. Academic, Press, Inc. San Diego, 1990.

58. J. J. Caprari. Pinturas. Laboratorio de Adhesión y Adhesivos, Universidad de Alicante. Red CYTED VIII.D. (2003), Alicante, España.
59. Z. C. Orel. *Characterisation of high-temperature-resistant spectrally selective paints for solar absorbers*. Solar Energy Materials & Solar Cells (1999), 57, 291-301.
60. B. Orel, H. Spreizer, A. Šurca Vuk, M. Fir, D. Merlini, M. Vodlan and M. Köhl. *Selective paint coatings for coloured solar absorbers: Polyurethane thickness insensitive spectrally selective (TISS) paints (Part II)*. Solar Energy Materials & Solar Cells (2007), 91, 108-119.
61. H. Klug and L. Alexander. *X-ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials*. Second ed., John Wiley and Sons, New York, 1974.
62. MLA style: *Ernst Ruska-Autobiography*. Nobelprize.org.13Aug2012 http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1986/ruska-autobio.html
63. D. B. Williams and C. B. Carter. *Transmission Electron Microscopy*. The University of Alabama in Huntsville, Huntsville AL, USA. Springer Science Business Media, LLC 1996, 2009.
64. S. Brunauer, P. H. Emmett and E. Teller. *Adsorption of Gases in Multimolecular Layers*. Journal of the American Chemical Society. (1938), 60 (2), 309-319.
65. J. Li, Y. Pan, C. Xiang, Q. Ge and J. Guo. *Low temperature synthesis of ultrafine α -Al₂O₃ powder by a simple aqueous sol-gel process*. Ceramics International (2006), 32, 587-591.
66. G. Paglia, C. E. Buckley, A. L. Rohl, R. D. Hart, K. Winter, A. J. Studer, B. A. Hunter and J. V. Hanna. *Boehmite Derived γ -Alumina System. 1. Structural Evolution with Temperature, with the Identification and Structural Determination of a New Transition Phase, γ' -Alumina*. Chemistry of Materials (2004), 16, 220-236.

67. Z. Zhang and T. J. Pinnavaia, *Mesostructured γ -Al₂O₃ with a lathlike framework morphology*. Journal of the American Chemical Society (2002), 124, 12294-12301.
68. I. Levin and D. Brandon. *Metastable alumina polymorphs: crystal structures and transition sequences*. Journal of the American Ceramic Society (1998), 81 (8), 1995-2012.
69. D. C. L. Vasconcelos, E. H. M. Nunes, W. L. Vasconcelos. *AES and FTIR characterization of sol-gel alumina films*. Journal of Non-Crystalline Solids (2012), 358, 1374-1379.
70. F. Mirjalili, H. Mohamad and L. Chuah. *Preparation of nanoscale α -Al₂O₃ powder by the sol-gel method*. Ceramics – Silikáty (2011), 55 (4), 378-383.
71. M. C. Gardey Merino, G. E. Lascalea, L. M. Sánchez, P. G. Vázquez, E. D. Cabanillas and D. G. Lamas. *Nanostructured aluminium oxide powders obtained by aspartic acid-nitrate gel-combustion*. Journal of Alloys and Compounds (2010), 495, 578-582.
72. L. A. Chick, L. R. Pederson, G. D. Maupin, J. L. Bates, L. E. Thomas and G. J. Exarhos. *Glycine-nitrate combustion synthesis of oxide ceramic powders*, Material Letters (1990), 10 (1-2), 6-12.
73. J. J. Kingsley and K. C. Patil. *A novel combustion process for the synthesis of fine particle α -alumina and related oxide materials*. Materials Letters 1998, 6 (11-12), 427-432.
74. S. R. Jain, K. C. Adiga and V. R. Pai Verneker. *A new approach to thermochemical calculations of condensed fuel-oxidizer mixtures*. Combustion and flame (1981), 40, 71-79.
75. M. Crişan, M. Zaharescu, V. D. Kumari, M. Subrahmanyam, D. Crişan, N. Drăgan, M. Răileanu, M. Jitianu, A. Rusu, G. Sadanandam and J. K. Reddy. *Sol-gel based alumina powders with catalytic applications*. Applied Surface Science (2011), 258, 448-455.

76. J. Toniolo, A. Takimi and C. Bergmann. *Nanostructured cobalt oxides (Co_3O_4 and CoO) and metallic Co powders synthesized by the solution combustion method*. Materials Research Bulletin (2010), 45, 672–676.

77. R. Ianoş, I. Lazău and C. Păcurariu. *The influence of combustion synthesis conditions on the $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ powder preparation*. Journal of Materials Science (2009), 44 (4), 1016–1023.

78. R. E. Juárez, D. G. Lamas, G. E. Lascalea and N. E. Walsöe de Reca. *Synthesis and structural properties of zirconia-based nanocrystalline powders and fine-grained ceramics*. Defect and Diffusion Forum (1999), 177-178, 1-26.

79. K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol and T. Siemieniewska. *Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984)*. Pure and Applied Chemistry (1985), 57 (4), 603-619.

80. A. Khaleel and S. Al-Mansouri. *Meso-macroporous γ -alumina by template-free sol-gel synthesis: The effect of the solvent and acid catalyst on the microstructure and textural properties*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects (2010), 369 (1-3), 272–280.

81. E. Barrera, T. Viveros, A. Avila, P. Quintana, M. Morales, N. Batina. *Cobalt oxide films grown by a dipping sol-gel process*. Thin Solid Films (1999), 346, 138-144.

82. K. Thangavelu, K. Parameswari, K. Kuppusamy and Y. Haldorai. *A simple and facile method to synthesize Co_3O_4 nanoparticles from metal benzoate dihydrazinate complex as a precursor*. Materials Letters (2011), 65, 1482–1484.

83. H. T. Zhu, J. Luo, J. K. Liang, G. H. Rao, J. B. Li, J. Y. Zhang and Z. M. Du. *Synthesis and magnetic properties of antiferromagnetic Co_3O_4 nanoparticles*. Physica B (2008), 403, 3141–3145.

84. B. Guo, C. Li, and Z.Y. Yuan. *Nanostructured Co_3O_4 materials: synthesis, characterization, and electrochemical behaviors as anode reactants in rechargeable lithium ion batteries*. Journal of Physical Chemistry C (2010), 114, 12805–12817.

85. T. Ozkaya, A. Baykal, M. S. Toprak, Y. Koseoğlu and Z. Durmuş. *Reflux synthesis of Co_3O_4 nanoparticles and its magnetic characterization*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials (2009), 321, 2145–2149.
86. H. Yang, H. Yuehua, Z. Xiangchao, Q. Guanzhou. *Mechanochemical synthesis of cobalt oxide nanoparticles*. Materials Letters (2004), 58, 387–389.
87. A. Askarinejad and A. Morsali. *Direct ultrasonic-assisted synthesis of sphere-like nanocrystals of spinel Co_3O_4 and Mn_3O_4* . Ultrasonics Sonochemistry (2009), 16, 124–131.
88. L. Yang, W. Guan, B. Bai, Q. Xu and Y. Xiang. *Synthesis of yeast-assisted Co_3O_4 hollow microspheres — A novel biotemplating technique*. Journal of Alloys and Compounds (2010), 504, L10–L13.
89. D. Barreca, D. Bekermann, E. Comini, A. Devi, R. A. Fischer, A. Gasparotto, M. Gavagnin, C. Maccato, C. Sada, G. Sberveglieri, E. Tondello. *Plasma enhanced-CVD of undoped and fluorine-doped Co_3O_4 nanosystems for novel gas sensors*. Sensors and Actuators B (2011), 160, 79–86.
90. C. Wu. *Preparation of ultrafine Co_3O_4 powders by continuous and controllable combustion synthesis*. Transactions of Nonferrous Metals Society of China (2011), 21, 679–684.
91. A. Lun-Hong and J. Jiang. *Rapid synthesis of nanocrystalline Co_3O_4 by a microwave-assisted combustion method*. Powder Technology (2009), 195, 11–14.
92. X. Tang, J. Li and J. Hao. *Synthesis and characterization of spinel Co_3O_4 octahedra enclosed by the $\{1\ 1\ 1\}$ facets*. Materials Research Bulletin (2008), 43, 2912–2918.
93. U. Feng, L. Chunzhong, H. Yanjie and Z. Ling. *Synthesis and optical characterization of Co_3O_4 nanocrystals*. Journal of Crystal Growth (2007), 304, 369–373.

94. M. Farooq and M. G. Hutchins. *Optical properties of higher and lower refractive index composites in solar selective coatings*. Solar Energy Materials and Solar Cells (2002), 71, 73-83.
95. Bohren C. F. and C. S. Wilman. *Absorption and scattering of light by small particles*. Ed. Wiley, New York (1983), 282-314.
96. P. Nunes, E. Fortunato, A. Lopes and R. Martins. *Influence of the deposition conditions on the gas sensitivity of zinc oxide thin films deposited by spray pyrolysis*. International Journal of Inorganic Materials (2001), 3 (8), 1129-1131.
97. Y. Liu, X. Zhang and Y. Wua. *Hydrothermal synthesis of Co_3O_4 with different morphologies and the improvement of lithium storage properties*. Materials Chemistry and Physics (2011), 128, 475-482.
98. K. D. Bhatte, D. N. Sawant, K. M. Deshmukh, B. M. Bhanage. *Nanosize Co_3O_4 as a novel, robust, efficient and recyclable catalyst for A_3 -coupling reaction of propargylamines*. Catalysis Communications (2011), 16, 114-119.
99. Y. Jiang, Y. Wu, B. Xie, Y. Xie and Y. Qian. *Moderate temperature synthesis of nanocrystalline Co_3O_4 via gel hydrothermal oxidation*. Materials Chemistry and Physics (2002), 74, 234-237.
100. <http://www.ifir.conicet.gov.ar/SAMCONAMET2011/documentos/topico14/252-186-1-SP.pdf>.
101. F. Hsieh, N. Okinaka and T. Akiyama. *Combustion synthesis of doped LaGaO_3 perovskite oxide with Fe*. Journal of Alloys and Compounds (2009), 484, 747-752.
102. L. Ge, Z. Zhu, Z. Sha, S. Wang and S. Liu. *Effects of preparation methods on the oxygen nonstoichiometry, B-site cation valences and catalytic efficiency of perovskite $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$* . Ceramics International (2009), 35, 3201-3206.

103. J. Chandradass and K. H. Kim. *Synthesis and characterization of LaAlO_3 nanopowders by emulsion combustion method*. Journal of Alloys and Compounds (2009), 481, L31–L34.
104. W. Sun, L. Bi, L. Yan, R. Peng and W. Liu. *Synthesis of $\text{SmBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ powder by the combustion process using Co_3O_4 as precursor*. Journal of Alloys and Compounds (2009), 481, L40–L42.
105. D. Gingasua, I. Mindrúa, G. Marinescua, L. Patrona and C. Ghica. *Ultrafine particles of ZnGa_2O_4 obtained by solution combustion and complexation methods*. Journal of Alloys and Compounds (2009) 481, 890–895.
106. R. A. Candeia, M. I. B. Bernardi, E. Longo, I. M. G. Santos, A. G. Souza. *Synthesis and characterization of spinel pigment CaFe_2O_4 obtained by the polymeric precursor method*. Materials Letters (2004), 58, 569–572.
107. U. Zavyalova, B. Nigrovski, K. Pollok, F. Langenhorst, B. Müller, P. Scholz and B. Ondruschka. *Gel-combustion synthesis of nanocrystalline spinel catalysts for VOCs elimination*. Applied Catalysis B: Environmental (2008), 83, 221–228.
108. B. M. Reddy, G. K. Reddy, K. N. Rao, I. Ganesh and J. M. F. Ferreira. *Characterization and photocatalytic activity of $\text{TiO}_2\text{--}M_x\text{O}_y$ ($M_x\text{O}_y = \text{SiO}_2$, Al_2O_3 , and ZrO_2) mixed oxides synthesized by microwave-induced solution combustion technique*. Journal of Materials Science (2009), 44, 4874–4882.
109. Z. Xu, R. Chu, J. Hao, G. Li and Q. Yin. *Citrate-oxide method to prepare $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ powders and ceramics*. Journal of Alloys and Compounds (2009), 479, 500–504.
110. Z. Seeley, Y. J. Choi and S. Bose. *Citrate-nitrate synthesis of nano-structured titanium dioxide ceramics for gas sensors*. Sensors and Actuators B: Chemical (2009), 140, 98–103.
111. H. Oh, J. Krantz, I. Litzov, T. Stubhan, L. Pinna and C. J. Brabec. *Comparison of various sol-gel derived metal oxide layers for inverted organic solar cells*. Solar Energy Materials & Solar Cells (2011), 95, 2194–2199.

112. D. Uhlmann, S. Smart and J. C. Diniz da Costa. *High temperature steam investigation of cobalt oxide silica membranes for gas separation*. Separation and Purification Technology (2010), 76, 171–178.
113. G. A. Santos, C. M. B. Santos, S. W. da Silva, E. A. Urquieta-Gonzalez and P. P. Confessori Sartoratto. *Sol-gel synthesis of silica-cobalt composites by employing Co_3O_4 colloidal dispersions*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical & Engineering Aspects (2012), 395, 217– 224.
114. C. E. Kennedy. Review of Mid- to High-Temperature Solar Selective Absorber Materials. National Renewable Energy Laboratory (2002). <http://large.stanford.edu/publications/coal/references/troughnet/solarfield/docs/31267.pdf>.
115. C. N. Tharamani and S. M. Mayanna. *Low-cost black Cu-Ni alloy coatings for solar selective applications*. Solar Energy Materials & Solar Cells (2007), 91, 664–669.
116. H. C. Barshilia, N. Selvakumar, K. S. Rajam, D. V. Sridhara Rao and K. Muraleedharan. *Deposition and characterization of $\text{TiAlN}/\text{TiAlON}/\text{Si}_3\text{N}_4$ tandem absorbers prepared using reactive direct current magnetron sputtering*. Thin Solid Films (2008), 516, 6071-6078.
117. N. Selvakumar, H. C. Barshilia, K. S. Rajam and A. Biswas. *Structure, optical properties and thermal stability of pulsed sputter deposited high temperature $\text{HfO}_x/\text{Mo}/\text{HfO}_2$ solar selective absorbers*. Solar Energy Materials & Solar Cells (2010), 94, 1412–1420.
118. Z. Cmjak Orel and M. Klanjšek Gunde. *Spectrally selective paint coatings: preparation and characterization*. Solar Energy Materials & Solar Cells (2001), 68, 337-353.
119. E. Al-Shamaileh. *Testing of a new solar coating for solar water heating applications*. Solar Energy (2010), 84, 1637–1643.
120. B. Orel, H. Spreizera, L. Slemenik Perše, M. Fir, A. S. Vuk, D. Merlini, M. Vodlan and M. Köhlc. *Silicone-based thickness insensitive spectrally selective*

(TISS) paints as selective paint coatings for coloured solar absorbers (Part I). Solar Energy Materials & Solar Cells (2007), 91, 93–107.

121. I. Jerman, M. Koželj and B. Orel. *The effect of polyhedral oligomeric silsesquioxane dispersant and low surface energy additives on spectrally selective paint coatings with self-cleaning properties.* Solar Energy Materials & Solar Cells (2010), 94, 232–245.

122. M. Klanšek Gunde, Z. Crnjak Orel and M. G. Hutchins. *The influence of paint dispersion parameters on the spectral selectivity of black-pigmented coatings.* Solar Energy Materials & Solar Cells (2003), 80, 239–245.

123. Z. Crnjak Orel, M. Klanšek Gunde, A. Lenček and N. Benz. *The preparation and testing of spectrally selective paints on different substrates for solar absorbers.* Solar Energy (2000), 69, 131–135.

124. Z. Crnjak Orel and B. Orel. *Thermal stability and cross-linking studies of diisocyanate cured solar absorptance low-emittance paint coatings prepared via coil-coating process.* Solar Energy Materials and Solar Cells (1994), 36, 11–27.

125. R. Kunič, M. Koželj, B. Orel, A. Šurca Vuk, A. Vilčnik, L. Slemenik Perše, D. Merlini and S. Brunold. *Adhesion and thermal stability of thickness insensitive spectrally selective (TISS) polyurethane-based paint coatings on copper substrates.* Solar Energy Materials & Solar Cells (2009), 93, 630–640.

126. M. Lundh, T. Blom and E. Wäckelgård. *Antireflection treatment of Thickness Sensitive Spectrally Selective (TSSS) paints for thermal solar absorbers.* Solar Energy (2010), 84, 124–129.

127. N. Di Lalla y E. Frigerio. *Ensayos de degradación térmica de superficies de cromo negro.* Avances en Energías Renovables y Medio Ambiente (2005), 9, 8.67–8.71

128. L. Anicai, A. Pertache and T. Visan. *Thin black layers on aluminum substrate electrochemical synthesis and characterization.* Surface. Interface Analysis (2008), 40, 818–821.

129. M. Klanšek Gunde, J. Kožar Logar, Z. Cmjak Orel and B. Orel. *Optimum thickness determination to maximise the spectral selectivity of black pigmented coatings for solar collectors*. Thin Solid Films (1996), 277, 185-191.

130. <http://www.dampney.com/Upload/Products/Products28.pdf>

131. <http://www.alanod-solar.us/absorption-products.php>

Apéndice 1

Fundamentos sobre las técnicas de caracterización de materiales, generales, empleadas en esta tesis.

1. Difracción de Rayos X [1]

La difracción de rayos X es una de las técnicas fundamentales para el estudio de materiales sólidos, desarrollada a lo largo del siglo XX. En las diversas interacciones entre los rayos X y un material en estudio se observan fenómenos como conversión de calor, efecto fotoeléctrico, fluorescencia, producción de electrones Auger, dispersión de Compton, etc.

Un mecanismo responsable de la atenuación de la radiación X al incidir ésta sobre la materia es el de la dispersión coherente, que consiste en que el fotón incidente es desviado de su dirección original de propagación con igual (dispersión elástica) o menor (dispersión inelástica) energía que la incidente, debido a una colisión con un electrón de los átomos del material. En la dispersión elástica se basa el fenómeno de la difracción de los rayos X por los cristales. El fotón cambia de dirección después de chocar con el electrón transfiriendo una parte de su energía al electrón. El resultado es que el fotón dispersado sale con una nueva dirección pero con la misma fase y energía que el fotón incidente. Se puede obtener importante información estructural a partir de la medición de la intensidad de la radiación dispersada y su ángulo.

Una red cristalina es una distribución tridimensional regular de átomos en el espacio. Estos se ordenan generando planos paralelos separados uno de otros por la distancia d , la que varía de acuerdo con la naturaleza del material. Para cualquier cristal, los planos existen en un número de diferentes orientaciones, cada una con su espaciado d específico y estos planos son caracterizados mediante los llamados índices de Miller h , k y l [1]. Cuando un haz de rayos X monocromático con una longitud de onda λ incide sobre los planos de una red en un cristal con un ángulo θ , la difracción ocurre sólo cuando la distancia atravesada por los rayos reflejados desde los sucesivos planos difiere en un número entero n de longitudes de onda. Variando el ángulo θ , las condiciones de

la ley de Bragg (que se discutirá en breve) se cumplen para diferentes espaciados d_{hkl} en materiales policristalinos.

El fenómeno de difracción se produce cada vez que la luz pasa a través de una estructura periódica que posee características, que se repiten regularmente o cuando la luz es reflejada por una estructura de esta clase. Para que la difracción sea observable, la distancia que se repite en la estructura periódica debe ser aproximadamente igual a la longitud de onda de la luz utilizada. Una red cristalina es una estructura periódica tridimensional, en donde la distancia que se repite es aproximadamente 10^{-8} cm (distancia que hay entre los átomos). Por ejemplo: cuando rayos X de longitud de onda λ inciden sobre dos planos de átomos paralelos con índices de Miller h , k y l , como se muestra en la Figura 1, y son difractados en un ángulo θ , las ondas difractadas producirán una intensidad máxima sobre el detector si ambas llegan en fase (con una cresta o con un valle), es decir si la diferencia entre las trayectorias de los rayos es un número entero de veces la longitud de onda de los rayos X empleados, $n\lambda$, donde n es un número entero. La Figura 1 ilustra cómo puede derivarse la condición necesaria para obtener una intensidad difractada máxima. En dicha figura se ve que la diferencia del recorrido de las dos ondas es $2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin\theta$, donde d_{hkl} es la distancia entre los dos planos de la familia con índices de Miller h , k y l . Para la condición que debe cumplirse a fin de obtener un máximo de intensidad difractada, se tiene:

$$n\lambda = \sin \theta \times 2d_{hkl} \quad (1)$$

Luego si se representa la intensidad de radiación que llega al detector, frente al ángulo θ , aparecerá un pico cuando se cumpla la condición de Bragg. A dicha representación se la denomina diagrama de difracción o difractograma. La dirección en la que sale el haz difractado forma también un ángulo θ con la superficie de la familia de planos que difractan, es decir, un ángulo 2θ con la dirección de incidencia del haz de rayos X. Además, la dirección del haz incidente y la dirección del haz difractado están contenidas en un plano que es perpendicular a la familia de planos que difractan. Como en un cristal hay distintas familias de planos, con distintos espaciados, existirán también distintas direcciones de difracción. Al ser el conjunto de espaciados de un cristal característico para cada especie cristalina, se puede afirmar que no existen dos

sustancias cristalinas que tengan un diagrama de difracción idéntico, lo cual tiene un evidente valor diagnóstico: el diagrama de difracción es como una huella dactilar de las sustancias cristalinas.

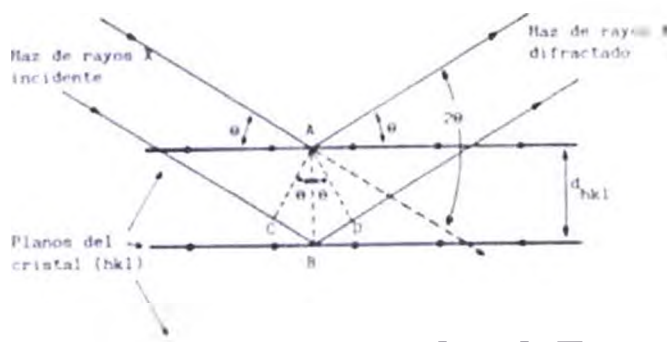


Figura 1. Difracción de los rayos X por los planos de un cristal

En la obtención de la información que nos proporciona la difracción de rayos X pueden distinguirse dos aspectos claramente diferenciados y complementarios: por una parte, la geometría de las direcciones de difracción, que está condicionada únicamente por el tamaño y la forma de la celda unidad del cristal. Conociendo estas direcciones será posible averiguar el sistema cristalino y las dimensiones de la celda unitaria. El otro aspecto viene dado por las intensidades de los rayos difractados, que están íntimamente relacionadas con la naturaleza de los átomos y con las posiciones que éstos ocupan en la red cristalina, de forma que su medida constituye un procedimiento para obtener información tridimensional acerca de la estructura interna del cristal.

Así, una de las principales aplicaciones de esta técnica es la identificación de fases presentes en una muestra sólida en polvo, tradicionalmente basada en la comparación de los datos observados (difractogramas-diagramas de difracción de rayos X) con espaciados interplanares d e intensidades relativas I compiladas para los diferentes materiales cristalinos. Existe por ejemplo una base de datos internacionalmente reconocida, Powder Diffraction File, editada por el Centro Internacional de Datos de Difracción (USA).

Entretanto, la determinación del tamaño promedio de cristalita puede ser realizada en forma indirecta desde la difracción de rayos X, calculándolo a partir del ancho de los picos de Bragg y utilizando la ecuación de Scherrer:

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2)$$

Donde:

- D es el tamaño promedio de cristalita calculado.
- λ es la longitud de onda de la radiación incidente (1.5418 Å para la radiación Cu-K α).
- β es el ancho de pico a la mitad de altura de la intensidad máxima.
- θ es la posición del pico.

A partir de la forma del pico, que fue Lorentziana para todas las muestras, el valor de β se corrige usando la fórmula $\beta = \beta_m - \beta_i$, donde β_m es la medida del ancho del pico y β_i es el ancho instrumental, que fue determinado utilizando un polvo de α -Al₂O₃ con un diámetro de partícula de 25 μ m.

2. Microscopías electrónicas [2, 3]

2.1 Microscopía electrónica de barrido:

La microscopía electrónica de barrido (SEM, por *Scanning Electron Microscopy*) se utiliza para la investigación de la topografía superficial de especímenes sólidos, permitiendo una detallada observación de morfologías, tamaños de partículas (en la escala micro y submicrométrica) y hasta la localización diferencial de distintas fases o componentes del espécimen en estudio.

Una ventaja decisiva de las microscopías electrónicas (tanto de barrido como de transmisión) es que es posible acoplar a los microscopios diferentes espectrómetros detectores de rayos X producidos por el espécimen bajo observación a partir de procesos definidos, derivados de la interacción haz de electrones-muestra. Dada la especificidad de los rayos X producidos, estos

detectores pueden cuantificar la composición elemental en superficie de zonas establecidas de la superficie del espécimen, ya sea cuantificando en base a sus longitudes de onda (microsonda WDS), u obteniendo información semicuantitativa en base a las energías de sus fotones (Espectrometría EDS).

La Figura 2 muestra el esquema de un instrumento combinado que es, a la vez, un microscopio electrónico de barrido (SEM) y un espectrómetro dispersivo en energías de rayos X (EDS). Obsérvese que se utiliza una fuente y un sistema de focalización de electrones común pero que el microscopio utiliza un detector de electrones, mientras que el espectrómetro emplea un detector de rayos X como el que se describirá más adelante.

Fuentes de electrones: los electrones se generan mediante un cañón de electrones; un esquema del tipo más común se muestra en la Figura 3 y consiste en un filamento caliente de tungsteno, que tiene normalmente un diámetro de 0.1mm y está doblado en forma de horquilla con un extremo en forma de V. El filamento catódico se mantiene a un potencial de 1 a 50kV respecto al ánodo colocado en el cañón. Rodeando el filamento hay una cápsula, o cilindro de Wehnelt, que está cargada negativamente respecto al filamento. El efecto del campo eléctrico en el cañón es el de provocar que los electrones emitidos converjan sobre un punto minúsculo llamado la zona de paso que tiene un diámetro d_0 .

Óptica del haz de electrones: los sistemas de lentes magnéticas, condensadoras y de enfoque, que se muestra en la Figura 2, sirven para reducir la imagen en la zona de paso ($d_0 = 10\text{--}50\text{mm}$) a un tamaño final sobre la muestra de 5 a 200nm. El sistema de lentes condensador, que puede constar de una o más lentes, es el responsable de que el haz de electrones llegue a las lentes de enfoque y éstas son las responsables del tamaño del haz de electrones que incide en la superficie de la muestra. Con un SEM el barrido se lleva a cabo mediante los dos pares de bobinas localizadas entre las lentes del objetivo, uno de los pares desvía el haz en la dirección X hacia la muestra y el otro lo desvía en la dirección Y. El barrido se controla mediante aplicación de una señal eléctrica a uno de los pares de las bobinas de barrido, de manera que el haz de electrones alcanza la muestra al lado del eje central del sistema de lentes. Variando en función del tiempo la señal eléctrica de este par de bobinas (esto es,

las bobinas X), el haz de electrones se mueve en una línea recta a lo largo de la muestra y entonces vuelve a su posición inicial. Después de realizar este barrido lineal, se utiliza el otro par de bobinas (bobinas Y en este caso) para desviar el haz ligeramente y de nuevo se repite el movimiento del haz utilizando las bobinas X. El patrón de barrido logrado se denomina comúnmente "raster".

Así, mediante un movimiento programado y rápido del haz de electrones, la superficie entera de la muestra puede ser irradiada y las señales consecuentes emitidas por la muestra detectadas y cuantificadas o procesadas como micrografías de formato digital. Las señales que comandan las bobinas de barrido pueden ser analógicas o digitales; los barridos digitales tienen la ventaja de que ofrecen un movimiento y una colocación muy reproducible del haz de electrones; además la señal S de la muestra puede ser codificada y almacenada en la forma $S(X,Y)$. Las señales que se utilizan para mover el haz de electrones en las direcciones X e Y se utilizan también para llevar a cabo los barridos horizontal y vertical de un tubo de rayos catódicos (CRT). La imagen de la muestra se obtiene utilizando la salida de un detector que permite controlar la intensidad en un punto determinado con el CRT. De este modo, este método de barrido produce un mapa de la muestra en el que hay una relación única entre la señal producida en una posición particular en la superficie de la muestra y el punto correspondiente de la pantalla de CRT.

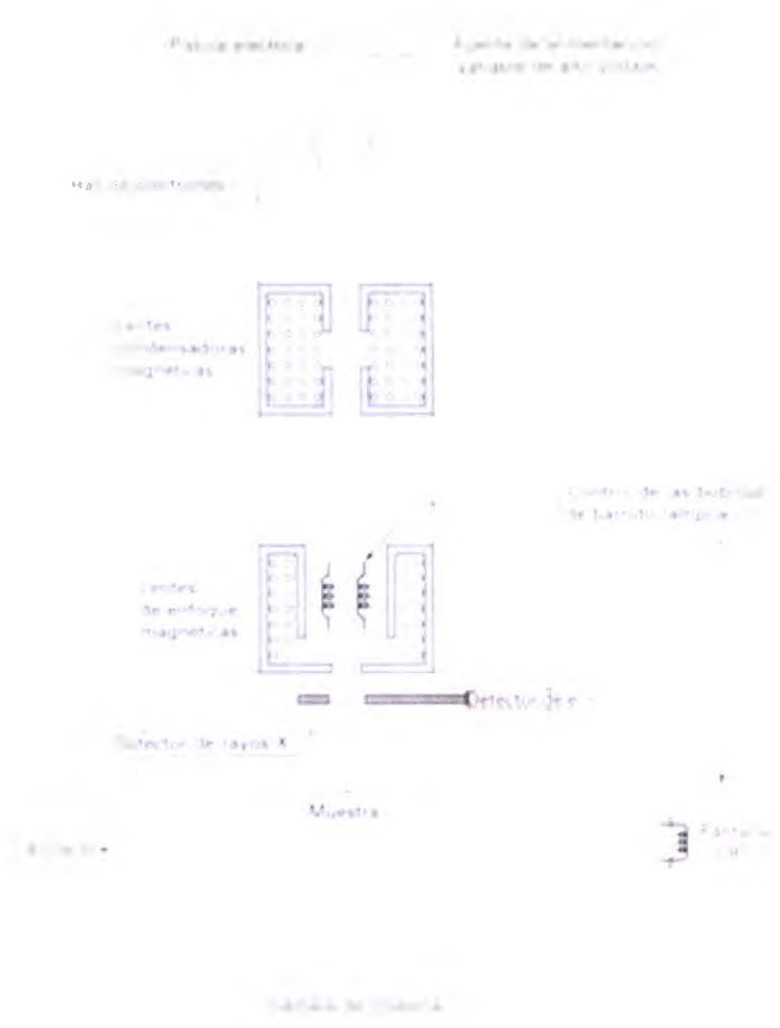


Figura 2. Esquema de un SEM.

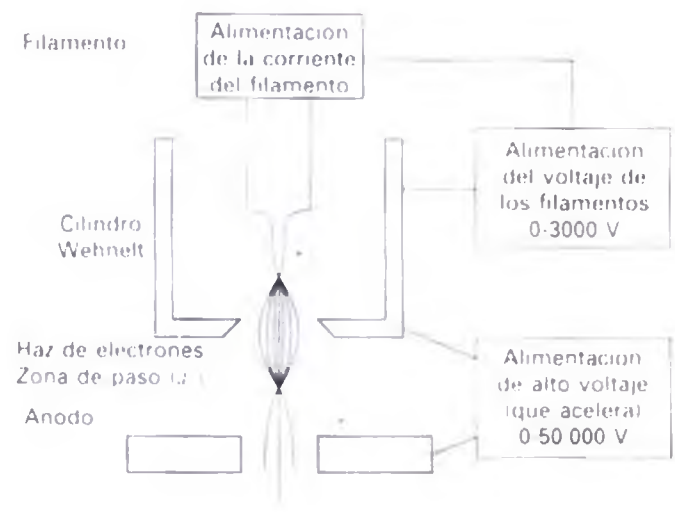


Figura 3. Diagrama de bloque de una fuente de filamento de tungsteno.

En contraste con otras formas de microscopía, en la de barrido de electrones no existe una imagen verdadera de la muestra. Toda la información sobre la muestra se obtiene directamente del mapa de superficie de la muestra. El aumento (M) alcanzado en la imagen de SEM viene dado por $M = W/w$, donde W es el ancho de la pantalla CRT y w es el ancho de una única línea de barrido de la muestra. Ya que W es constante, el aumento crece si disminuye w.

2.2 Espectrometría por Dispersión en Energías (EDS)

Por otro lado, el análisis de los rayos X característicos emitidos por la muestra implica medir de manera precisa sus longitudes de onda o energías y las correspondientes intensidades. El microanálisis mediante espectrometría por dispersión de energías de rayos X (EDS) consiste en analizar dichos rayos X, cuyos valores de longitud de onda e intensidad permiten realizar un análisis químico semicuantitativo en áreas muy pequeñas. Si se usa un sistema dispersivo en energías, el detector de rayos X se coloca antes de dicho sistema dispersante a fin de coleccionar la mayor cantidad de radiación posible. La señal de rayos X proveniente del detector es analizada por un sistema de análisis de altura de pulsos, donde esta altura está relacionada con la energía del fotón incidente. El análisis cualitativo consiste en identificar los elementos presentes a partir de la longitud de onda correspondiente.

Para un análisis semicuantitativo la intensidad de una línea característica (por ejemplo la línea K) producida por la muestra es comparada con la intensidad de dicha línea producida por un patrón de composición conocida. Siendo necesario que la muestra sea de composición homogénea y tenga una superficie plana, dentro del diámetro de la nube de difusión de electrones. Para este análisis se realizan una serie de aproximaciones:

- Se considera que la fracción de electrones retrodispersados en la superficie de la muestra es igual a la de la superficie del elemento puro.
- Se supone que el poder de frenado de los electrones en la muestra es el mismo que en el elemento puro.

- Se considera que los fotones característicos se atenúan en la muestra de la misma manera que en el elemento puro.
- Se supone que no hay ningún elemento en la muestra que emita radiación X capaz de excitar la línea característica del elemento en cuestión.

El método ZAF, con el cual se obtiene mayor precisión, propone multiplicar al cociente de intensidades por factores que incluyen la corrección por diferencia de número atómico (Z), diferencia de absorción (A) y un término de corrección por reforzamiento fluorescente (F). Estos factores son funciones complejas que dependen de la concentración de los elementos en la muestra. La corrección ZAF suele realizarse rutinariamente, en forma computada por el sistema de adquisición de espectros EDS, antes de reportar finalmente la lista de elementos y sus proporciones porcentuales molares o másicas.

2.3 Microscopía electrónica de transmisión:

Con buena iluminación y a 30cm de distancia, el ojo humano puede distinguir dos puntos separados por 0.1mm. Si los dos puntos estuviesen más cerca, nuestro ojo vería solo uno y en forma borrosa. Esta distancia es llamada poder de resolución del ojo humano. La menor distancia que se puede resolver está dada por el criterio de Rayleigh:

$$\Delta r = \frac{0.6 \times \lambda}{\mu \times \sin \beta} \quad (3)$$

Donde:

- λ es la longitud de onda de la luz
- β es el ángulo de apertura de la lente
- μ es el índice refractivo

En forma más general, se señala que este límite, impuesto por la naturaleza, nos dice que en ningún instrumento se pueden resolver detalles más pequeños que la longitud de onda de la radiación con la que se está observando.

Instrumentos como el microscopio óptico permiten al ojo distinguir puntos separados por una distancia aproximada de $0.1\mu\text{m}$ y pueden magnificar hasta 1000 veces el tamaño de un objeto. Si ahora aplicamos el criterio de Rayleigh al microscopio óptico donde se toma la longitud de onda verde de $0.55\mu\text{m}$, obtenemos como resultado una resolución aproximada de $0.2\mu\text{m}$. Esta distancia equivale a unos 1000 átomos y no alcanzaría para estudiar materiales en el dominio de tamaños de la nanoestructura.

Para sobrepasar este límite y alcanzar una mayor resolución, se opta por utilizar un haz de electrones que, acelerados a un alto potencial, de por ejemplo 100KV, tienen asociada una λ de 0.037nm .

Fue así que alrededor de 1920 se descubrió que electrones acelerados que viajaban en el vacío se comportaban como la luz, seguían trayectorias predecibles y tenían una longitud de onda 100.000 veces más pequeña que la luz. Más aún, se encontró que el comportamiento de los electrones frente a campos eléctricos y magnéticos era comparable al comportamiento de la luz visible en espejos y lentes.

En la construcción de microscopios electrónicos se han usado con resultados satisfactorios ambos tipos de lentes: electrostáticas y magnéticas. Con todo, la mayor parte de los microscopios electrónicos hoy día en uso son magnéticos. Un esquema clásico de estos aparatos está representado en la Figura 4.

Algunos instrumentos no poseen lente condensadora, otros en cambio tienen dos, mientras que otro grupo de aparatos posee solamente una lente proyectora. Aunque los detalles de construcción varíen de un tipo a otro, se puede obtener una visión cualitativa de conjunto de sistema óptico. La fuente de electrones está constituida por un hilo de wolframio en forma de horquilla, rodeado por una pantalla cilíndrica polarizada negativamente respecto al filamento. Después de atravesar el ánodo conectado a tierra, la mayor parte de los electrones del haz se pierden en las paredes y aberturas excepto un estrecho cono que atraviesa el diafragma del condensador. La lente condensadora se usa tanto para controlar la intensidad luminosa, como para variar la abertura de iluminación relativa en el objeto. Los diámetros de los diafragmas del

condensador varían según el tipo de instrumento, pero suelen estar comprendidos entre 0.1 y 0.5mm.

Después de atravesar el objeto, donde muchos electrones se esparcen, el haz penetra en el campo de la lente objetivo que produce una imagen aumentada del objeto. En el objetivo se suele colocar un diafragma de 10 a 100 μ m de diámetro para interceptar los electrones esparcidos, pero generalmente esta precaución se omite en el estudio de muestras muy delgadas en las que el esparcimiento no es excesivo.

Puesto que para las distancias usuales entre lente e imagen, el aumento obtenido con la lente objetivo es del orden de X100 a X300, será necesario el uso de una o más lentes protectoras que vuelvan a aumentar la imagen primaria. Las dimensiones más usuales para un microscopio de transmisión pueden ser: del filamento a la lente condensadora, 15cm y otro tanto de esta última al objeto, mientras que del objetivo a la pantalla que recoge la imagen final pueden haber unos 100cm, el sistema completo deberá ser rígido y capaz de alcanzar un vacío de 0.0001mm de Hg con ayudas de bombas de difusión rápidas en serie con bombas rotatorias.

Otras partes importantes del aparato son la fuente de alimentación para crear un potencial del haz, fuentes de alimentación para las lentes magnéticas, medidores de vacío, tornillos de alineación, válvulas de vacío, controles de aumento y enfoque, etc.

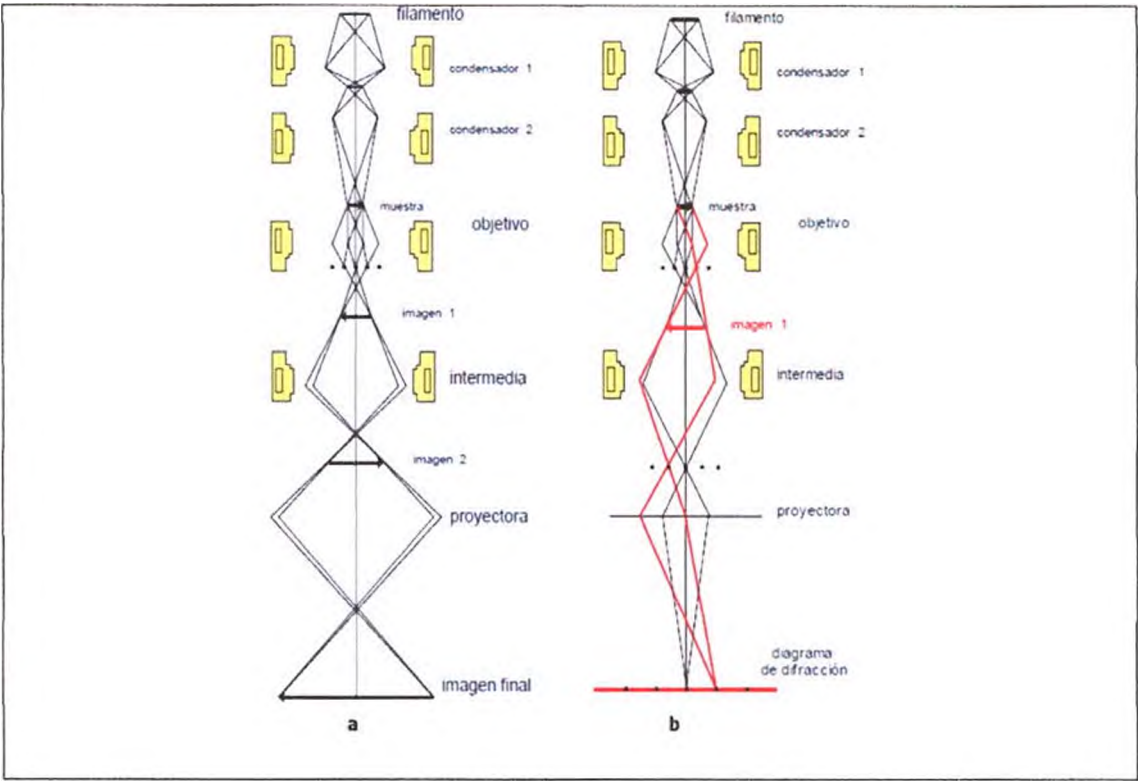
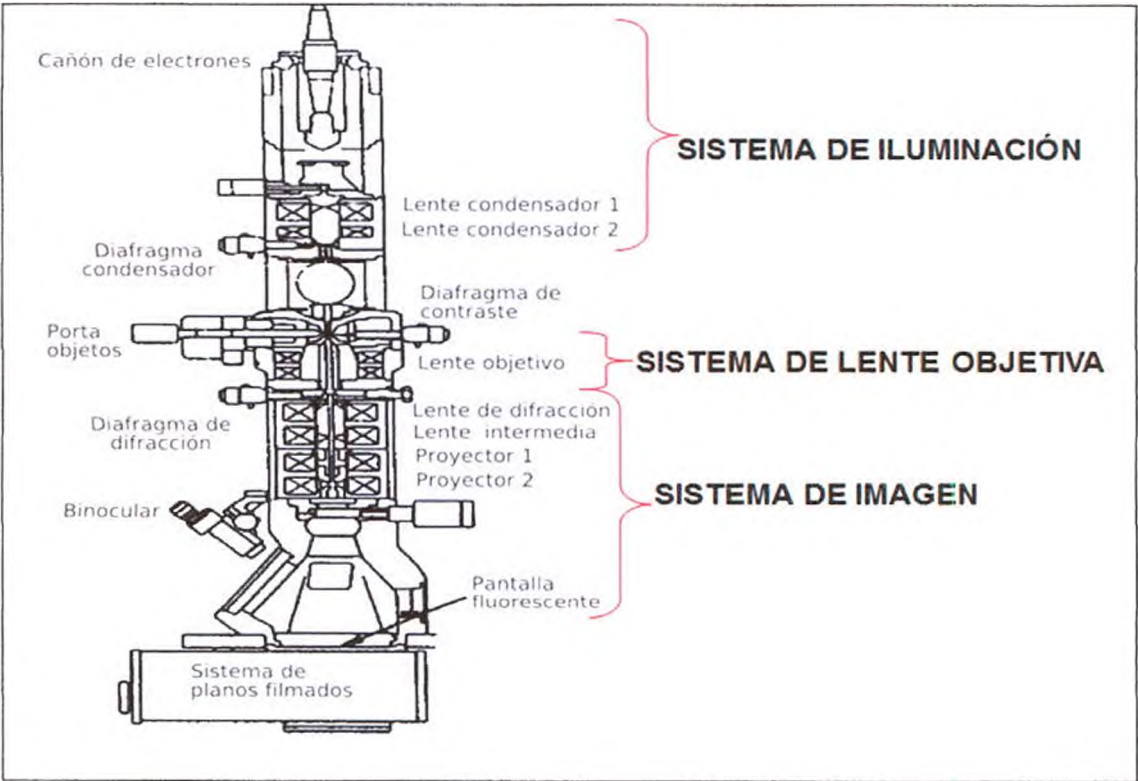


Figura 4. Arriba: Componentes de un TEM. Abajo: Diagramas de Rayos para un TEM. (a) Esquema de formación de la imagen, (b) Esquema de formación de un diagrama de difracción.

3. Espectroscopía FT-IR [4]

La región más usada del espectro electromagnético para IR, donde ocurren las resonancias para las frecuencias de vibración molecular, está comprendida entre 4000 y 400cm^{-1} . Mientras que los modos vibracionales involucran de hecho el movimiento de todos los átomos en la molécula, el movimiento vibracional asociado a una frecuencia dada está dominado, usualmente, por el movimiento de unos pocos átomos o un grupo de átomos. Esto ocurre cuando hay una gran diferencia en masa o en constante de fuerza para un dado átomo, o átomos, y el resto de la molécula, resultando la denominada *frecuencia de grupo*. Estas frecuencias son características de un grupo de átomos, más o menos independientes, de la estructura del resto de la molécula. En la Figura 5 se muestra como referencia el espectro electromagnético y en la Figura 6 un esquema del espectrofotómetro de doble haz utilizado en esta técnica.

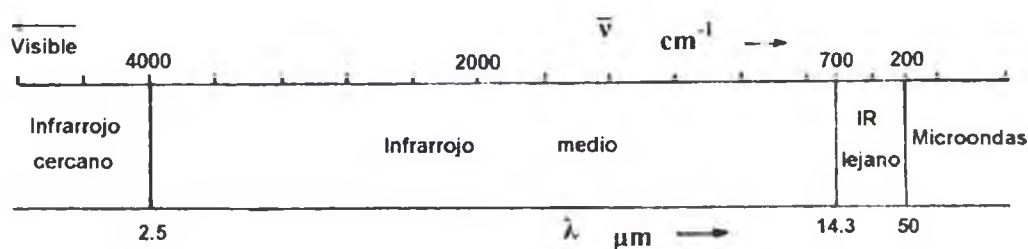


Figura 5. Región infrarroja del espectro electromagnético.

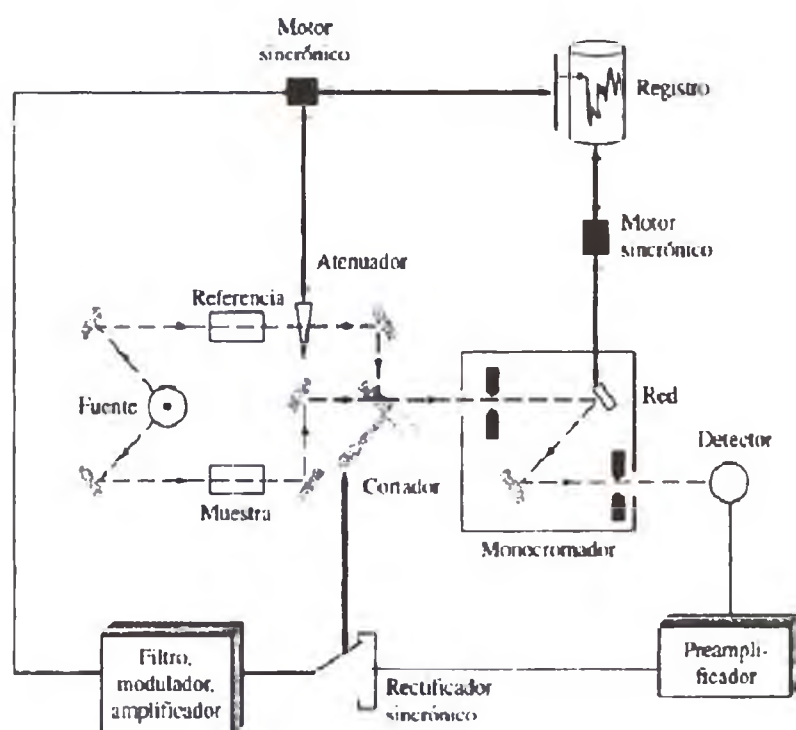


Figura 6. Esquema de un espectrofotómetro de doble haz.

4. Bibliografía

1. H. Klug and L. Alexander. *X-ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials*. Second ed., John Wiley and Sons, New York, 1974.
2. MLA style: "Ernst Ruska - Autobiography". nobelprize.org.13Aug2012
http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1986/ruska-autobio.html.
3. D. B. Williams and C. B. Carter. *Transmission Electron Microscopy*. The University of Alabama in Huntsville, Huntsville AL, USA. Springer Science Business Media, LLC 1996, 2009.
4. <http://www.wcaslab.com/tech/tbftir.htm>.

CONGRESOS

1. Autor: M. C. Gardey Merino.

Título del trabajo: Nueva ruta por gelificación-combustión aplicada a la síntesis de alúmina y de óxido de cobalto.

Nombre de Reunión Científica: 2do Encuentro de Jóvenes Investigadores en Ciencia y Tecnología de Materiales.

Tipo reunión científica: Exposición de investigaciones y desarrollos.

Lugar de reunión: Posadas – Misiones, Argentina.

Año de reunión: 2008.

Tipo de participación: Presentación tipo póster.

2. Autores: María Celeste Gardey Merino Laura M. Sánchez, Diego G. Lamas, Gustavo E. Lascalea, Patricia G. Vázquez.

Título del trabajo: Síntesis de óxidos de cobalto para superficies selectivas solares mediante síntesis por gelificación-combustión (SGCS).

Nombre de Reunión Científica: Tercer Encuentro de Investigadores y Docentes de Ingeniería (EnIDI).

Tipo reunión científica: Exposición de investigaciones y desarrollos.

Lugar de reunión: Centro de Congreso y Exposiciones, Mendoza, Arg.

Año de reunión: 2008.

Tipo de participación: Expositora.

3. Autores: María Celeste Gardey Merino, Gustavo E. Lascalea, Laura M. Sánchez, Patricia G. Vázquez Edgardo D. Cabanillas, Diego G. Lamas.

Título del trabajo: Nanostructured aluminium oxide powders obtained by aspartic acid-nitrate gel-combustion.

Nombre de Reunión Científica: 15° International Symposium on Metaestable, Amorphous Nanostructured Materials.

Tipo reunión científica: Exposición de investigaciones y desarrollos.

Lugar de reunión: Buenos Aires, Argentina.

Año de reunión: 2008.

Tipo de participación: Presentación tipo póster.

4. Autores: R. Belda, M. C. Gardey Merino, G. E. Lascalea y P. G. Vázquez.

Título del trabajo: Novedosas síntesis de gelificación-combustión en la obtención de óxido de cobalto para absorbedores de colectores solares de baja temperatura.

Nombre de Reunión Científica: Tercer Congreso Nacional, Segundo Congreso Iberoamericano de HIDRÓGENO Y FUENTES SUSTENTABLES DE ENERGÍA, (HYFUSEN).

Tipo reunión científica: Exposición de investigaciones y desarrollos.

Lugar de reunión: San Juan, Argentina.

Año de reunión: 2009.

Tipo de participación: Presentación tipo póster.

5. Autores: M. C. Gardey Merino, R. Belda, G. E. Lascalea, J. M. Martín Martínez y P. G. Vázquez.

Título del trabajo: Gel-Combustion synthesis to obtain Co_3O_4 nanopowders for solar selective surfaces.

Nombre de Reunión Científica: 11th International Conference on Advanced Materials,(ICAM).

Tipo reunión científica: Exposición de investigaciones y desarrollos.

Lugar de reunión: Rio de Janeiro, Brasil.

Año de reunión: 2009.

Tipo de participación: Presentación tipo póster.

6. **Autores:** M. C. Gardey Merino, R. Belda, P. G. Vázquez y G. E. Lascalea.

Título del trabajo: Síntesis por combustión de polvos ultrafinos de Co_3O_4 para superficies selectivas de colectores solares.

Nombre de Reunión Científica: Congreso SAM/CONAMET 2009.

Tipo reunión científica: Exposición de investigaciones y desarrollos.

Lugar de reunión: Buenos Aires, Argentina.

Año de reunión: 2009.

Tipo de participación: Presentación oral y artículo completo.

7. **Autores:** M. C. Gardey Merino, R. Belda, G. E. Lascalea, P. G. Vázquez.

Título del trabajo: Obtención de pigmentos nanoestructurados de Co_3O_4 mediante rutas de combustión para pinturas selectivas de colectores solares.

Nombre de Reunión Científica: Encuentro de Investigadores y Docentes de Ingeniería 2009.

Tipo reunión científica: Exposición de investigaciones y desarrollos.

Lugar de reunión: Los Reynuos, San Rafael, Mendoza.

Año de reunión: 2009.

Tipo de participación: Presentación oral de un artículo.

8. **Autores:** M. C. Gardey Merino, R. Belda, G. E. Lascalea, P. G. Vázquez.

Título del trabajo: Síntesis y caracterización de pinturas selectivas de Co_3O_4 para superficies selectivas en colectores solares de baja temperatura.

Nombre de Reunión Científica: XXXI Reunión de Trabajo de la Asociación Argentina de Energías Renovables y Ambiente (ASADES), XVIII Reunión de la Sección Argentina de la Asociación Internacional para la Educación en Energía Solar (IASEE).

Tipo reunión científica: Exposición de investigaciones y desarrollos.

Lugar de reunión: Rio Cuarto Córdoba.

Año de reunión: 2009.

Tipo de participación: Presentación oral.

9. **Autores:** M. C. Gardey Merino, R. Belda, G. E. Lascalea, P. G. Vázquez.

Título del trabajo: Obtención de Co_3O_4 como pigmentos en superficies selectivas de colectores solares mediante síntesis por combustión con diferentes relaciones molares combustible/cobalto.

Nombre de Reunión Científica: 1º Reunión Materiales Tecnológicos en Argentina –Mattear.

Tipo reunión científica: Exposición de investigaciones y desarrollos.

Lugar de reunión: San Nicolás, Buenos Aires.

Año de reunión: 2010.

Tipo de participación: Presentación tipo poster.

10. Autores: M. C. Gardey Merino, R. Belda, G. E. Lascalea, P. G. Vázquez.

Título del trabajo: Síntesis de películas delgadas en base a óxidos mixtos de Co-si para su empleo como superficies selectivas en colectores solares.

Nombre de Reunión Científica 1º Taller de Doctorandos en Ingeniería de Materiales.

Tipo reunión científica: Exposición de investigaciones y desarrollos.

Lugar de reunión: San Nicolás, Buenos Aires.

Año de reunión: 2010.

Tipo de participación: Presentación oral.

11. Autores: M. C. Gardey Merino, R. Belda, G. E. Lascalea, J. M. Martín Martínez & P. G. Vázquez.

Título del trabajo: Combustion synthesis of Co_3O_4 nanopowders intended for use as pigments in selective paintings for solar flat collectors.

Nombre de Reunión Científica IX Encontro da SBPMAT, IX Brazilian MRS Meeting.

Tipo reunión científica: Exposición de investigaciones y desarrollos.

Lugar de reunión: Ouro Preto, Mina Gerais, Brasil.

Año de reunión: 2010.

Tipo de participación: Presentación tipo póster.

12. Autores: M. C. Gardey Merino, R. Belda, G. E. Lascalea, J. M. Martín Martínez, P. G. Vázquez.

Título del trabajo: Caracterización del Co_3O_4 obtenido mediante síntesis por combustión para pigmentos de pinturas selectivas de colectores solares.

Nombre de Reunión Científica IBEROMET XI, X CONAMET/SAM.

Tipo reunión científica: Exposición de investigaciones y desarrollos.

Lugar de reunión: Viña del Mar, Chile.

Año de reunión: 2010.

Tipo de participación: Presentación tipo póster.

13. Autores: M.C.Gardey Merino, R. Belda, G. Lascalea, Elisa M. Etchechoury & P. Vázquez.

Título del trabajo: Síntesis y caracterización de nanopartículas de Co_3O_4 para su uso como pigmentos en pinturas absorbedoras solares.

Nombre de Reunión Científica: XXXII Reunión de Trabajo de la Asociación Argentina de Energías Renovables y Ambiente (ASADES), XIX Reunión de la Sección Argentina de la Asociación Internacional para la Educación en Energía Solar (IASEE).

Tipo reunión científica: Exposición de investigaciones y desarrollos.

Lugar de reunión: Cafayate, Salta.

Año de reunión: 2010.

Tipo de participación: Presentación oral.

14. Autores M. Palermo, R. Belda, M. C. Gardey Merino, G. E. Lascalea, Laura M. Sánchez, Diego G. Lamas, P. G. Vázquez.

Título del trabajo: Caracterización mediante DRX en polvos de Co_3O_4 obtenidos mediante síntesis por combustión.

Nombre de Reunión Científica: VI Reunión de la Asociación Argentina de Cristalografía y II Escuela de la Asociación Argentina de Cristalografía.

Tipo reunión científica: Exposición de investigaciones y desarrollos.

Lugar de reunión: Posadas, Misiones.

Año de reunión: 2010.

Tipo de participación: Presentación tipo póster.

15. Autores: M. C. Gardey Merino

Título del trabajo: Síntesis de películas delgadas en base a óxidos mixtos de Co-Si para su empleo como superficies selectivas en colectores solares.

Nombre de Reunión Científica: Primeras jornadas de intercambio y difusión de los resultados de investigaciones de los doctorandos en ingeniería.

Tipo reunión científica: Exposición de investigaciones y desarrollos.

Lugar de reunión: Buenos Aires, Argentina.

Año de reunión: 2010.

Tipo de participación: Presentación oral y tipo póster.

16. Autores: Rodrigo Belda, Maximiliano Palermo, María Celeste Gardey Merino, Gustavo Lascalea y Patricia Vázquez.

Título del trabajo: Propiedades ópticas de superficies selectivas de Co_3O_4 sobre sustratos de Cu y Al.

Nombre de Reunión Científica: Encuentro de Investigadores y Docentes de Ingeniería 2011.

Tipo reunión científica: Exposición de investigaciones y desarrollos.

Lugar de reunión: Los Reyunos, San Rafael, Mendoza.

Año de reunión: 2011.

Tipo de participación: Presentación oral.

17. Autores Rodrigo Belda, Maximiliano Palermo, María Celeste Gardey Merino, Gustavo E. Lascalea y Patricia Vázquez.

Título del trabajo: Síntesis por combustión de nanopartículas de Co_3O_4 : efecto de la relación del combustible sobre las propiedades físicas de los polvos obtenidos.

Nombre de Reunión Científica: 11 °Congreso Binacional de Metalurgia y Materiales.

Tipo reunión científica: Exposición de investigaciones y desarrollos.

Lugar de reunión: Rosario, Argentina.

Año de reunión: 2011.

Tipo de participación: Presentación tipo poster.

18. Autores: M. C. Gardey Merino, R. Belda, M. Palermo, M. Rodriguez, A. Rivarola, Gustavo Lascalea, Patricia Vázquez y P. Arena.

Título del trabajo: Estudio óptico y ambiental de superficies selectivas para colectores solares.

Nombre de Reunión Científica: Segundo Taller Argentino de Ciencias Ambientales.

Tipo reunión científica: Exposición de investigaciones y desarrollos.

Lugar de reunión: Rosario, Argentina.

Año de reunión: 2012.

Tipo de participación: Presentación oral.

19. Autores: Gardey M. C., Palermo M., Lascalea G. E., Fernandez de Rapp M. E. & Vázquez P.

Título del trabajo: Obtención de nanopartículas de Co_3O_4 mediante síntesis por combustión: análisis de la variación de la influencia de la relación de combustible.

Nombre de Reunión Científica: MATTEAR 2012.

Tipo reunión científica: Exposición de investigaciones y desarrollos.

Lugar de reunión: Mendoza, Argentina.

Año de reunión: 2012.

Tipo de participación: Presentación tipo poster.

20. **Autores:** M.C Gardey Merino, M. Palermo, L. Osiglio, G. Lascalea y P. Vázquez.

Título del trabajo: Co-Si composites synthesis by sol-gel process.

Nombre de Reunión Científica: 4th International IUPAC Conference on Green Chemistry.

Tipo reunión científica: Exposición de investigaciones y desarrollos.

Lugar de reunión: Foz do Iguaçu/PR, Brazil.

Año de reunión: 2012.

Tipo de participación: Presentación tipo poster.

PUBLICACIONES

Publicación con referato en revistas internacionales

1. María Celeste Gardey Merino, Gustavo E. Lascalea, Laura M. Sánchez, Patricia G. Vázquez, Edgardo D. Cabanillas, Diego G. Lamas. *Nanostructured aluminium oxide powders obtained by aspartic acid-nitrate gel-combustion*. Journal of Alloys and Compounds 495 (2010) 578-582. Factor de impacto 1,510. ISSN 0925-8388.
2. M. C. Gardey Merino, M. Palermo, R. Belda, M. E. Fernández de Rapp, G. E. Lascalea & P. G. Vázquez. *Combustion synthesis of Co_3O_4 nanoparticles: fuel ratio effect on the physical properties of the resulting powders*. Procedia Materials. 1 (2012) 588-594.

Publicación con referato en revistas nacionales

1. María Celeste Gardey Merino, Laura M. Sánchez & Diego G. Lamas Gustavo E. Lascalea. Patricia G. Vázquez. *Síntesis de óxidos de cobalto para superficies selectivas solares mediante síntesis por gelificación-combustión (SGCS)*. Encuentro de Investigadores y Docentes de Ingeniería 2008, EnIDI 2008, Mendoza, Argentina. ISBN 978-950-42-0104-5.
2. M. C. Gardey Merino, R. Belda, P. G. Vázquez y G. E. Lascalea. *Síntesis por combustión de polvos ultrafinos de Co_3O_4 para superficies selectivas de colectores solares*, 9º Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales SAM-CONAMET 2009: Primeras Jornadas Internacionales de Materiales Nucleares, compilado por José Ovejero García, 1a ed., Buenos Aires, Comisión Nacional de Energía Atómica-CNEA, 2009. CD-ROM. En edición ISBN 978-987-1323-13-5
3. M. C. Gardey Merino, R. Belda, G.E. Lascalea y P. Vázquez. *Síntesis y caracterización de pinturas selectivas de Co_3O_4 para superficies selectivas en colectores solares de baja temperatura*. Avances en Energías Renovables y Medio Ambiente, Vol. 13, p.9.21-9.26, 2009. Impreso en la Argentina. ISSN 0329-.51-84.
4. M. C. Gardey Merino, R. Belda, P. Vázquez y G. E. Lascalea. *Obtención de pigmentos nanoestructurados de Co_3O_4 mediante rutas de combustión para pinturas selectivas de colectores solares*. Desarrollos e Investigaciones Científico Tecnológicas en Ingeniería- V EnIDI 2009. Nuevas tecnologías, Pag 37-46.
5. M.C.Gardey Merino, R. Belda, G. Lascalea, Elisa M. Etchechoury, P. Vázquez. *Síntesis y caracterización de nanopartículas de Co_3O_4 para su uso como pigmentos en pinturas absorbedoras solares*. Avances en Energías Renovables y Medio Ambiente, Vol. 14, p.9.07-9.12, 2010. Impreso en la Argentina. ISSN 0329-.51-84.

6. M. C. Gardey Merino, R. Belda, G. E. Lascalea, J. M. Martín Martínez, P. G. Vázquez. *Caracterización del Co_3O_4 obtenido mediante síntesis por combustión para pigmentos de pinturas selectivas de colectores solares*. IBEROMET XI X CONAMET/SAM 2 al 5 de Noviembre de 2010, Viña del Mar, CHILE.
7. Rodrigo Belda, Maximiliano Palermo, María Celeste Gardey Merino, Gustavo Lascalea y Patricia Vázquez. *Propiedades ópticas de superficies selectivas de Co_3O_4 sobre sustratos de Cu y Al*. Encuentro de Investigadores y Docentes de Ingeniería 2011. Los Reyunos, San Rafael, Mendoza.
8. R. Belda, M. Palermo, M. C. Gardey Merino, G. E. Lascalea y P. Vázquez. *Síntesis por combustión de nanopartículas de Co_3O_4 : efecto de la relación del combustible sobre las propiedades físicas de los polvos obtenidos*. 11 °Congreso Binacional de Metalurgia y Materiales, realizado en octubre del 2011, Rosario, Argentina.