

## **SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE $\text{Co}_3\text{O}_4$ PARA SU USO COMO PIGMENTOS EN PINTURAS ABSORBEDORAS SOLARES.**

**M.C.Gardey Merino<sup>1</sup>, R. Belda<sup>1</sup>, G. Lascalea<sup>2</sup>, Elisa M. Etchechoury<sup>3</sup>, P. Vázquez<sup>4</sup>**

Grupo CLIOPE

Universidad Tecnológica Nacional Facultad Regional Mendoza – Rodríguez 273 de Ciudad CP (M5502AJE) -Mendoza  
Tel. 0261-5243000 – Fax. 0261-5244531 e-mail: mcgardey@frm.utn.edu.ar

### **RESUMEN:**

El objetivo de este trabajo es presentar una caracterización físico-química de los polvos de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  obtenidos mediante una vía de combustión estequiométrica utilizando dos combustibles, Lisina y ácido aspártico, y demostrar su aptitud para utilizarlo en pinturas absorbedoras solares. Los polvos obtenidos fueron caracterizados por Difracción de Rayos X, Microscopía Electrónica de Transmisión y Espectrofotometría UV-VIS-IR cercano. En ambos casos se obtuvieron partículas de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  con un tamaño promedio de 50nm y forma poliédrica. La absorbancia solar para los polvos de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  más cubeta de cuarzo dio un valor de 0,883 en el caso de los polvos sintetizados con Lisina, mientras que para el aspártico fue de 0,863. Ambos valores de absorción se encuentran cercanos al rango de valores de absorción solar medidos para superficies selectivas formadas por películas de aluminio cubiertas con pinturas fabricadas con pigmentos de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ; entonces podrían utilizarse como pigmentos en pinturas absorbedoras.

**Palabras clave:** nanopartículas,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , síntesis por combustión, pinturas absorbedoras solares, absorción solar

### **INTRODUCCIÓN**

Las superficies selectivas utilizadas en colectores solares planos de baja temperatura para calentamiento doméstico de agua, pueden estar formadas por un sustrato metálico (acero inoxidable, cobre, aluminio) de alta reflectividad en el infrarrojo ( $\lambda > 3\mu\text{m}$ ) y una pintura que lo recubre con una alta absorción en el espectro solar, es decir ( $0,3\mu\text{m} < \lambda < 3\mu\text{m}$ ), ambas características le brindan al colector un alto rendimiento energético.

Se ha estudiado, por ejemplo, para pinturas absorbedoras solares con diferentes pigmentos, cómo influyen la concentración a volumen del pigmento (PVC) y su espesor en las propiedades de transmisión y reflexión, donde se ha encontrado que no siempre un alto PVC produce una mayor absorbancia solar (Orel y Klanjšek, 2001). Además películas de  $1,55\mu\text{m}$  de espesor han sido depositadas sobre películas de aluminio compuestas por pigmentos de  $\text{Cu}_{0,08}\text{Co}_{2,92}\text{O}_4$  cuyo tamaño promedio de partícula es menor a  $1\mu\text{m}$  con una absorbancia solar del 93% (Buskirk et al., 1982). También las superficies selectivas pueden estar formadas por recubrimientos obtenidos mediante métodos como sol-gel (Barrera et al. 2005) y spray pirólisis (Avila et al., 2004) donde se han depositado diferentes óxidos de cobalto sobre sustratos de aceros inoxidables y se han obtenido valores de absorción del 86% y emitancia del 20%.

Partículas de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  han sido obtenidas mediante métodos hidrotermales (Jiang et al., 2002) de precipitación (Furlaneto, 1994) y de combustión (Venkateswara y Sunandana, 2008; Gu et al., 2007; Toniolo et al., 2010) donde se han utilizado urea y glicina como combustible. Mediante métodos de combustión es posible obtener materiales nanoestructurados y homogéneos en composición, de una forma económica y sencilla. En este trabajo se propone, entonces, el uso de nuevos combustibles como lisina (LIS) y ácido aspártico (ASP) para la obtención de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , mediante síntesis por combustión (SCS) estequiométrica, para ser utilizado como pigmentos en pinturas absorbedoras solares.

Una vez obtenidos, los pigmentos fueron caracterizados por las siguientes técnicas: Difracción de Rayos X (DRX) para conocer su estructura cristalina y tamaño de cristalita, Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) para determinar el tamaño promedio y forma de la partícula, y Espectrofotometría UV-VIS-IR cercano para determinar su transmitancia y reflectancia en el espectro solar. La relación entre los moles de combustible sobre los moles de Cobalto presentes en la solución precursora influyen en la porosidad de las partículas y la banda de absorción del  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (Venkateswara y Sunandana, 2008). Por otro lado, la absorción de radiación de las partículas se ve afectada por el tamaño de partícula (Bohren and Wilman, 1983) y el tamaño de cristalita (Gu et al., 2007).

Este trabajo pretende presentar los resultados de la caracterización química y física de los polvos de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  obtenidos mediante dos vías de combustión, y a partir de estos resultados, demostrar su aplicación como pigmentos en pinturas absorbedoras solares.

---

<sup>1</sup> Becario UTN

<sup>2</sup> Profesional apoyo CONICET

<sup>3</sup> Profesional INTI

<sup>4</sup> Investigador CONICET

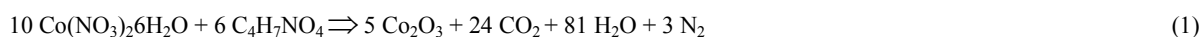
La obtención de los valores de las propiedades ópticas de los polvos, en particular de la absorción solar se realizó con el objetivo de determinar su aptitud de absorción para la fabricación posterior de las pinturas selectivas y para relacionar los resultados obtenidos con el tipo de combustible utilizado para la síntesis.

## PARTE EXPERIMENTAL

### *Síntesis de los materiales*

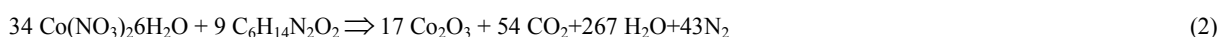
#### *Síntesis de $\text{Co}_3\text{O}_4$ utilizando ASP como combustible*

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



#### *Síntesis de $\text{Co}_3\text{O}_4$ utilizando LIS como combustible*

En un vaso de precipitados de 1l de capacidad, se colocaron 5g de  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Aldrich) y 0,83 g de LIS ( $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , Aldrich). Se agregó  $\text{H}_2\text{O}$  (dest.) hasta completar un volumen de 200ml, obteniéndose una solución con un valor de pH entre 4 y 5 donde todos los reactivos resultaron disueltos. Se colocó a concentrar sobre una placa calefactora (HP), a una temperatura de 250°C. Cuando quedaba poco líquido se quemó todo repentinamente; la combustión fue sin chispa y sin llama. Las cenizas negras obtenidas, se calcinaron durante 2 h a 500°C, en un horno, al aire, obteniéndose el óxido denotado como  $\text{Co}_3\text{O}_4$ -LIS. La cantidad de los reactivos fue calculada a partir de la siguiente reacción química:



### *Técnicas de caracterización de los materiales*

Los polvos obtenidos, fueron estudiados mediante DRX. Para esto se utilizó un equipo Philips modelo PW-1714 con registrador gráfico de barrido incorporado, radiación  $\text{Cu K}\alpha$  ( $\lambda=1,5417 \text{ \AA}$ ), filtro de níquel, 30 mA y 40 kV en la fuente de alta tensión, con un paso de  $0,02^\circ$ , comprendido entre  $30^\circ$  y  $70^\circ$ . Para el caso de las muestras obtenidas con LIS se trabajó a una velocidad de barrido de  $2^\circ/\text{min}$ , mientras que para las obtenidas con ASP, a una velocidad de  $0,25^\circ/\text{min}$ . Además, se determinó el tamaño de cristalita a partir de los patrones de difracción obtenidos con un equipo Rigaku modelo D-MAX IIC, radiación  $\text{Cu K}\alpha$  ( $\lambda=1,5417 \text{ \AA}$ ), filtro de níquel, 30 mA y 35 kV en la fuente de alta tensión con un paso de  $0,02^\circ$ , comprendido entre  $35^\circ$  y  $40^\circ$ , a una velocidad de barrido de  $0,1^\circ/\text{min}$ , donde se analizó el pico [311] ubicado a un valor de  $2\theta=36,9^\circ$  aprox., y se calculó utilizando la fórmula de Scherer (Klug y Alexander, 1974).

Los polvos fueron caracterizados, asimismo, mediante TEM con un Microscopio Electrónico JEOL, modelo JEM-2010. Sobre el portamuestra de rejilla, se colocó una película de acetato/butirato de celulosa disuelto en acetato de etilo, y para formar agujeros, se colocaron gotas de glicerina. Finalmente, se colocó una película de carbón para aumentar la resistencia.

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 geometría normal/hemisférica con componente especular incluida. Las mediciones se realizaron colocando los pigmentos dentro de una cubeta de cuarzo. Las muestras se midieron contenidas en la cubeta de cuarzo y no en forma directa porque los polvos no pudieron compactarse lo suficiente para evitar que se desprendieran y contaminen 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, además para detectar si el combustible utilizado en la síntesis tiene algún tipo de influencia en los valores de absorción obtenidos. A partir de los valores de las características espectrales, se calcularon las siguientes características integrales:

### *Transmitancia solar ( $\tau_s$ )*

$$\tau_s = \frac{\sum_{\lambda=300nm}^{2500nm} \tau_\lambda \cdot S_\lambda \cdot \Delta\lambda}{\sum_{\lambda=300nm}^{2500nm} S_\lambda \cdot \Delta\lambda} \quad (3)$$

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

Reflektancia solar ( $\rho_s$ ):

$$\rho_s = \frac{\sum_{\lambda=300nm}^{2500nm} \rho_s \cdot S_\lambda \cdot \Delta\lambda}{\sum_{\lambda=300nm}^{2500nm} S_\lambda \cdot \Delta\lambda} \quad (4)$$

Dónde  $\rho_\lambda$  es la reflectancia espectral de la probeta entre 300 nm y 2500 nm.

La absorbancia solar ( $\alpha_s$ ) resulta de la siguiente fórmula:

$$\alpha_s = 1 - \rho_s - \tau_s \quad (5)$$

## RESULTADOS

Para las dos muestras obtenidas se observó la fase cúbica centrada en las caras del  $\text{Co}_3\text{O}_4$  correspondiente al JCPDS N°421467. En la figura 1, se observan los patrones de difracción de ambas muestras, donde se identifican los picos de acuerdo a los índices de Miller del plano correspondiente. El tamaño de cristalita para cada una de las muestras fue de 71,64 nm para la muestra sintetizada con LIS, mientras que para la sintetizada con ASP fue menor e igual a 51,14 nm. A un menor tamaño de cristalita, se produce un aumento en la banda de absorción óptica del óxido (Gu et al., 2007).

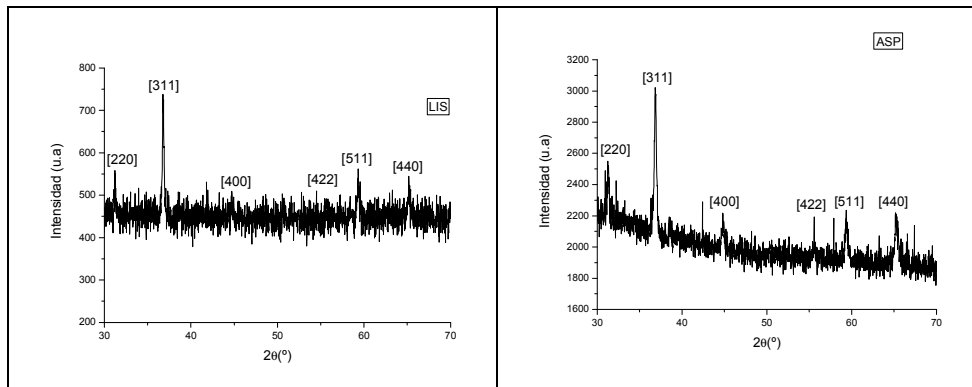


Figura 1: Patrones de difracción de las muestras. Izquierda:  $\text{Co}_3\text{O}_4$ -LIS, derecha:  $\text{Co}_3\text{O}_4$ -ASP.

Las micrografías TEM de ambas muestras se observan en la Figura 2. A la izquierda, se observa la sintetizada con LIS y a la derecha, la sintetizada con ASP. En ambas se observa un tamaño de partícula promedio de 50nm aproximadamente y partículas con forma poliédrica. A medida que aumenta el tamaño de partícula, el espectro de absorción del óxido se desplaza hacia longitudes de onda más grandes (Bohren and Wilman, 1983).

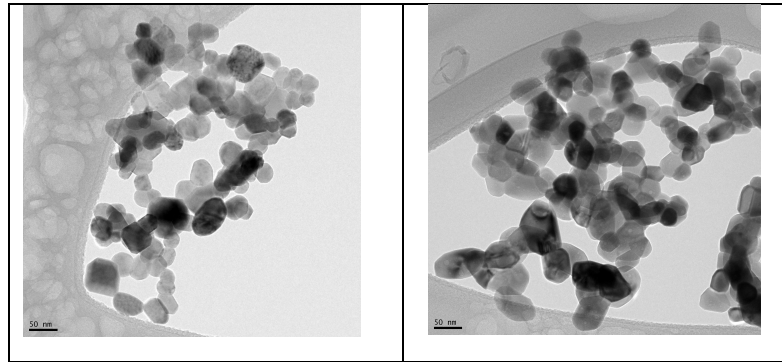


Figura 2: Micrografías TEM de las muestras. Izquierda:  $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-LIS}$ , derecha:  $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-ASP}$ .

En la figura 3, se observan las muestras contenidas en las cubetas de cuarzo, tal como fueron medidas en el espectrofotómetro. La transmitancia de ambas probetas es igual a cero en todo el rango espectral. Las curvas de reflectancia espectral de ambas muestras se encuentran entre valores de reflectancia de 0,1 y 0,3 aproximadamente, como se observa en la figura 4, correspondiendo al  $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-ASP}$  valores mayores a los de la muestra  $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-LIS}$ . En la figura 5, 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  $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-LIS}$  se observan valores mayores que para el  $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-ASP}$ . En la tabla 1, se observan los valores correspondientes a la reflectancia y absorbancia solar de ambas muestras:  $\rho_s=0,137$  y  $\alpha=0,863$  para la muestra sintetizada con  $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-ASP}$ ,  $\rho_s=0,117$  y  $\alpha_s=0,883$  para la de  $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-LIS}$ . Estos valores se obtuvieron como promedio de diez mediciones distintas sobre cada probeta, con una desviación estándar entre mediciones de 0,0011. Los resultados obtenidos muestran que hay una leve variación de los valores de absorción de acuerdo al combustible utilizado y demuestran su aptitud para ser utilizados en pinturas absorbedoras 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  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , aplicadas sobre láminas de aluminio, en la patente US 4310596 (Buskirk et al., 1982).

Cabe mencionar que los valores que determinan la selectividad óptica de las superficies selectivas es además de la absorción solar la emitancia en el infrarrojo. Con los pigmentos obtenidos se fabricarán pinturas que se aplicarán sobre diferentes sustratos donde se medirá la absorción solar y se obtendrán también medidas cualitativas de la emitancia en el infrarrojo.

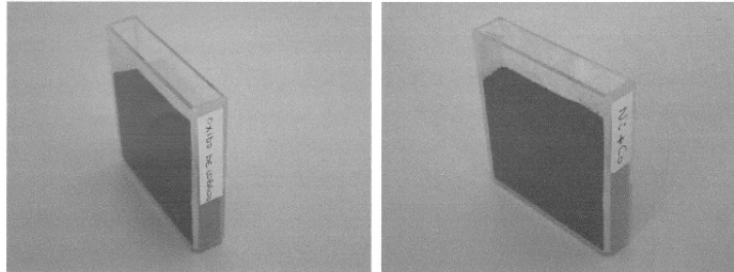


Figura 3: Muestras preparadas para medir propiedades ópticas, dentro de una caja de cuarzo. A la izquierda  $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-LIS}$  y a la derecha con  $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-ASP}$ .

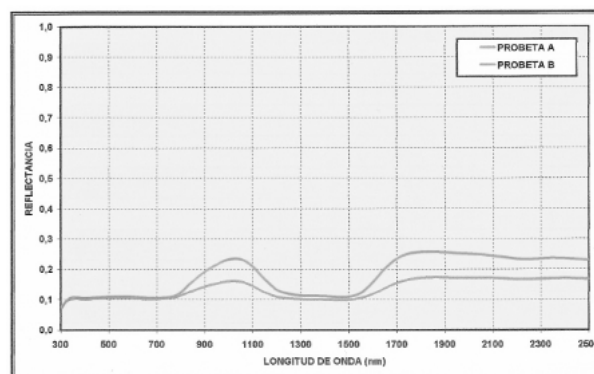


Figura 4: Valores de reflectancia espectral en el rango solar, para las dos muestras arriba  $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-ASP}$ , abajo  $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-LIS}$ .

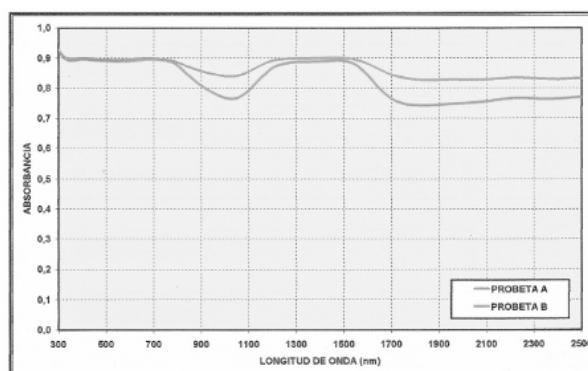


Figura 5. Valores de absorción espectral en el rango solar, para las dos muestras arriba  $\text{Co}_3\text{O}_4$ -LIS, abajo  $\text{Co}_3\text{O}_4$ -ASP.

Muestras	$\rho_s$	$\alpha_s$
$\text{Co}_3\text{O}_4$ -LIS	0,117	0,883
$\text{Co}_3\text{O}_4$ -ASP	0,137	0,863

Tabla 1. Valores de propiedades ópticas de las dos muestras.

## CONCLUSIÓN

Se obtuvieron polvos de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  mediante síntesis por combustión estequiométrica utilizando LIS y ASP como combustible con un tamaño de partícula promedio de 50 nm de forma poliédrica. El tamaño de cristalita obtenido para el caso de la muestra  $\text{Co}_3\text{O}_4$ -LIS fue de 71,65 nm mientras que para la  $\text{Co}_3\text{O}_4$ -ASP fue menor e igual a 51,14 nm. Se determinaron las propiedades ópticas de los polvos de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  en cubeta de cuarzo para ambas muestras, que resultaron con un valor de absorción solar de 0,883 para el caso de la muestra  $\text{Co}_3\text{O}_4$ -LIS, mientras que para el caso de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ -ASP resultó levemente menor (0,863). Los resultados obtenidos muestran que hay una leve variación de los valores de absorción de acuerdo al combustible utilizado y demuestran su aptitud para ser utilizados en pinturas absorbedoras 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  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , aplicadas sobre láminas de aluminio.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Dr. J. M. Martín Martínez del Laboratorio de Adhesiones y Adhesivos de la Universidad de Alicante, España, por las excelentes micrografías TEM.

## REFERENCIAS

- Avila G. A., Barrera C. E., Huerta A. L., Muhl S. (2004). Cobalt oxide films for solar selective surfaces, obtained by spray pyrolysis. *Solar Energy Materials & Solar Cells* 82, 269–278
- Barrera E., Huerta L., Muhl S. and Avila A. (2005). Synthesis of black cobalt and tin oxide films by the sol-gel process: surface and optical properties. *Solar Energy Materials & Solar Cells* 88, 179–186.
- Bohren C.F. and Wilman C.S. (1983). Absorption and scattering of light by small particles, pp. 282-314. Wiley, New York
- Buskirk V. (1982). Solar selective surfaces, US Patent 4310596
- F. Gu, C. Li, Y. Hu, Zhang L. (2007). *Journal of Crystal Growth* 304, 369-373.
- Furlanetto G. (1995). Precipitation of spherical  $\text{Co}_3\text{O}_4$  particles. *Journal of colour and interface science*. 170, 169-175.
- Gu F., Li Chu., Y., Zhang L. (2007). *Journal of Crystal Growth* 304 369–373.
- Jiang Y., Wu Y., Xie B., Xie Y., Qian Y. (2002). Moderate temperature synthesis of nanocrystalline  $\text{Co}_3\text{O}_4$  via gel hydrothermal oxidation. *Materials Chemistry and Physics* 74, 234–237
- Klug, H., Alexander, L. (1974). *X-ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials*, 2<sup>o</sup> edition, John Wiley and Sons, New York.
- Orel Z.C. y Klanjšek Gunde M. (2001). Spectrally selective paint coatings: Preparation and characterization. *Solar Energy Materials & Solar Cells* 68, 337-353.
- Toniolo J.C., Takimi A.S. and C.P. Bergmann. (2010). Nanostructured cobalt oxides ( $\text{Co}_3\text{O}_4$  and CoO) and metallic Co powders synthesized by the solution combustion method *Materials Research Bulletin* 45, 672
- Venkateswara R. K. and Sunandana CS. (2008).  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanoparticles by chemical combustion: Effect of fuel to oxidizer ratio on structure, microstructure and EPR *Solid State Communications* 148, 32–37

## ABSTRACT

The objective of this work is to introduce a physicochemical characterization of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  powders obtained by stoichiometric combustion synthesis using two fuels, lysine and aspartic acid and to show evidence of their ability to use them in solar absorber paints. Obtained powders were characterized by X-Ray Diffraction, Transmission Electronic Microscopy and UV-VIS-NIR Spectrophotometry. In both cases, nanoparticles like polyhedron of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  with an average size of 50nm were

obtained. Solar absorption for  $\text{Co}_3\text{O}_4$  powders plus quartz container resulted in a value of 0,883 in the case of powders synthesized with lysine while it was 0,863 in the case of aspartic acid. Powders obtained with lysine are in the range of values for selective surfaces formed by aluminum foils coated with paints produced with  $\text{Co}_3\text{O}_4$  pigments; so, they could be used as pigments for solar absorber paints.

**Key words:** nanoparticles,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , combustion synthesis, solar absorber paints, solar absorption.