

PELÍCULAS SELECTIVAS DE Cr_2O_3 NEGRO PARA ABSORBEDORES FOTOTÉRMICOS

N. Di Lalla,*R. Tarulla, R. Echazú**
CONICET Dep de Materiales CAC-CNEA
*CITEFA
**INENCO - UNSA

Av. Gral. Paz 1499 cp 1650-San Martín (Bs.As.) - dilalla@cnea.gov.ar

RESUMEN

Se muestran los avances realizados en la elaboración y caracterización de películas selectivas de óxido de cromo negro. Las superficies selectivas logradas fueron caracterizadas fundamentalmente mediante la obtención de los espectros de reflectancia en el visible y en el infrarrojo; se comparó con el comportamiento espectral de una pintura negro mate comercial. Además se estudió la influencia del pulido del sustrato en la reflectividad. Se estudió la reflectividad de doble capa de $\text{SnO}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3$ ya que este conjunto presenta menor emitancia térmica en comparación con la película de Cr_2O_3 sola. Se propone un método térmico de fácil implementación y de bajo costo para la formación de superficies selectivas negras que poseen alta resistencia térmica, para su posible aplicación en absorbedores fototérmicos a altas temperaturas.

Palabras clave: fototérmico, absorbente, selectivo.

INTRODUCCIÓN

Unos de los compuestos más estudiados para su empleo como film selectivo para la utilización en conversión fototérmica de la luz solar es el Cr_2O_3 negro. Estas películas selectivas tienen la propiedad de ser altamente absorbentes de la luz solar y poseer una relativamente baja emitancia térmica, o sea poseen una elevada absorptividad α y una baja emisividad ϵ . Dichas cualidades son las exigidas para desempeñar correctamente la función de absorbedor en un sistema fototérmico; relaciones de α/ϵ del orden de 5 son generalmente requeridas.

Las pérdidas de energía en un absorbedor serán térmicas: conducción, convección y radiación, u ópticas: reflexión. Logrando bajar la emitancia térmica del absorbedor se logra reducir las pérdidas radiativas del IR (infrarrojo), y aumentando la absorbancia de éste reducir las pérdidas por reflexión del visible.

Existen diversas técnicas de formación de estos óxidos: por electrodeposición, hoy dominante en la industria solar existiendo varios procesos patentados (Driver et al., 1982), químicos, térmicos, etc. cada una de ellas presenta bondades y falencias. Para aplicaciones de altas temperaturas ($T > 150^\circ\text{C}$) resulta fundamental que el compuesto no sufra degradación y así mantener sus buenas características selectivas. Los procesos térmicos (crecimiento a altas temperaturas), son los que ofrecen películas con menor degradación con su uso a elevadas temperaturas. Otro factor de importancia a la hora de seleccionar el film que se utilizará como película selectiva es el costo asociado a la técnica de elaboración, siendo las fácilmente escalables y económicas las mejores candidatas.

Una excelente combinación (J.de Jong, 1978) es utilizar al SnO_2 (dióxido de estaño) conductor para formar la estructura SnO_2 conductor/ Cr_2O_3 , que debido al hecho de que el compuesto SnO_2 es altamente reflectante del IR, logra bajar la emitancia térmica del absorbedor, pudiéndose obtener valores de $\alpha = 0.92$ y $\epsilon = 0.15$, además de buena estabilidad térmica a altas temperaturas (Simonis et al., 1979). Un material selectivo ideal presentará las características tales que para valores menores que un cierto valor de longitud de onda λ_i (denominada longitud de onda de corte) se comporta como un cuerpo negro, y para valores por encima de éste se comporta como un cuerpo blanco. Dicho valor de λ_i depende de la temperatura del absorbedor y del grado de concentración solar (Spits, 1977).

PARTE EXPERIMENTAL

PREPARACIÓN DE LAS PELÍCULAS

El método propuesto se basa en hornear a una cierta temperatura al sustrato metálico que actuará como absorbedor, previa inmersión del mismo en una solución que básicamente está compuesta de $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

Como resultado de dicho horneado en condiciones atmosféricas se produce la oxidación del Cr_2 del compuesto, formándose Cr_2O_3 lo que le da una apariencia negra opaca de alta resistencia a la temperatura. Con el fin de estudiar el crecimiento de las películas se procedió a realizar horneados a diferentes temperaturas y tiempos de duración, el sustrato utilizado fue acero inoxidable.

Se estableció que los mejores películas en cuanto a uniformidad se consiguen en el rango de temperaturas entre 430°C y 440°C con 10 minutos de duración, por lo que todas las películas de Cr₂O₃ fueron crecidas en esas condiciones.

Se procedió a observar mediante microscopía electrónica la estructura superficial de las muestras, ya que como se sabe la topología superficial rige el proceso de reflexión y por ende el de absorción del visible, por lo tanto la estructura granular resulta importante.

Las figuras 1 y 2 muestran las imágenes de microscopio electrónico de dos muestras con Cr₂O₃ horneadas originalmente durante 10 minutos a una temperatura de 430°C, la número 2 fue sometida a un tratamiento térmico posterior de una hora en aire a la misma temperatura. Se evidencia un cambio de la estructura y un apreciable aumento del tamaño de grano.

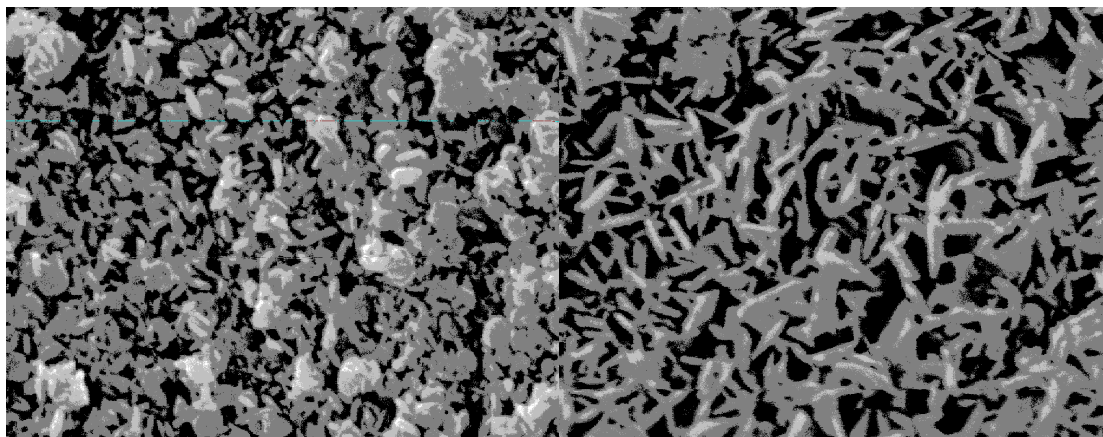


Fig. 1: imagen SEM del Cr₂O₃ sin tratamiento térmico (magnificación 9000 X)

Fig. 2: imagen SEM del Cr₂O₃ con tratamiento térmico (magnificación 9000 X)

CARACTERIZACION ÓPTICA

La caracterización óptica de las muestras fue realizada mediante el estudio espectral de la reflectancia tanto infrarroja como visible, las mediciones fueron realizadas respectivamente en CITEFA mediante un espectrómetro FTIR y en el INENCO utilizando un espectrorradiómetro LI-COR 1800 con esfera integradora.

Primeramente se estudió la influencia del grado de pulido del sustrato en las propiedades reflectivas. Se estableció que las muestras, que previo a la deposición de Cr₂O₃, fueron más pulidas presentan una mayor reflectancia IR en comparación con las de menor grado de pulido. Lo anterior muestra la importancia de la terminación superficial del sustrato, la figura 3 resume los resultados obtenidos.

El grado de adherencia y la uniformidad de las películas depositadas resultaron buenos en ambos casos.

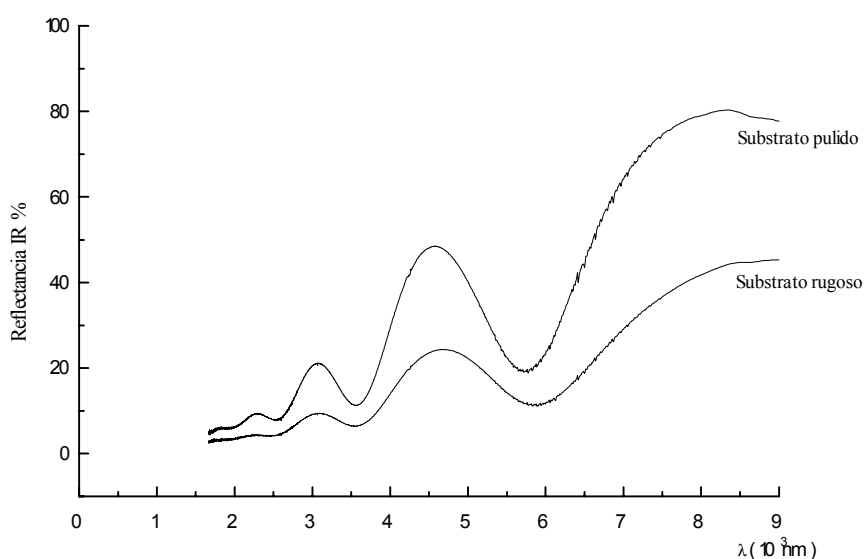


Fig. 3 Reflectancia IR de dos películas de Cr₂O₃ con distintos grado de pulido de los sustratos.

ESTUDIO DE LA REFLECTANCIA IR DE LA MULTICAPA $\text{SnO}_2\text{:F}/\text{Cr}_2\text{O}_3$

Con el fin de disminuir la emitancia IR de las muestras de Cr_2O_3 se depositó sobre éstas un film de $\text{SnO}_2\text{:F}$, las características de la solución utilizada y las condiciones físicas del proceso fueron reportadas anteriormente (Di Lalla et al., 1998). Con estudios anteriores (Di Lalla et al., 2000) se estableció que con un espesor de 200 nm de $\text{SnO}_2\text{:F}$ se refleja aproximadamente el 90 % del IR (para $\lambda = 8000$ nm), ver figura 4.

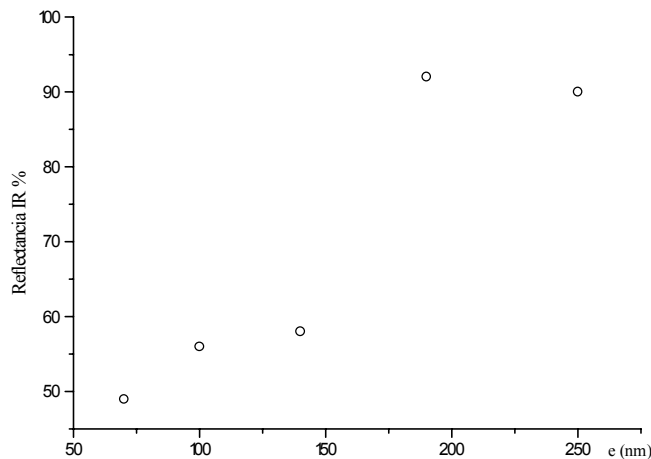


Fig.4 Dependencia de la reflectancia IR en función del espesor de la película de $\text{SnO}_2\text{:F}$ sobre vidrio.
($\lambda = 8000$ nm)

Por lo tanto por razones de economía y para no perder transparencia en el visible los espesores de $\text{SnO}_2\text{:F}$ a depositar no conviene que sobrepasen los 250 nm.

Como se sabe , la propiedad reflectante del IR de este compuesto se debe a la presencia de electrones libres y la movilidad electrónica de éstos, por lo que una máxima conductividad del film es requerida.

La figura 5 muestra el comportamiento reflectante del $\text{SnO}_2\text{:F}$ en función de su resistividad superficial R_s . Estos resultados son concordantes con los publicados en el extranjero (Crnjak Orel et al., 1992).

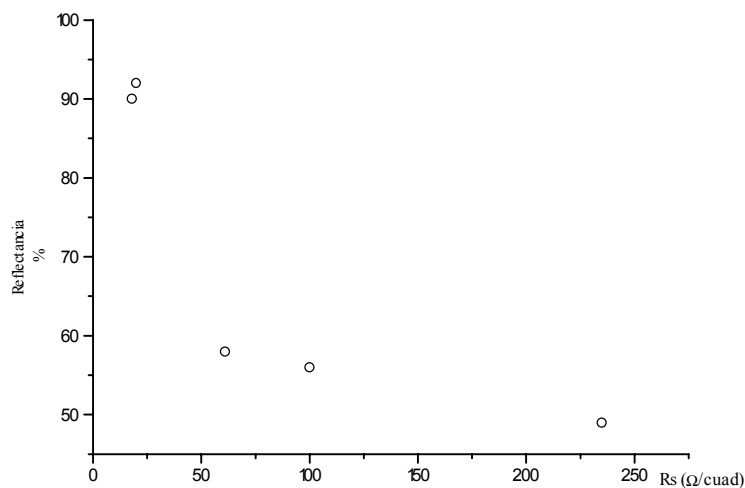


Fig.5 Dependencia de la reflectancia IR con la resistividad de capa de las películas de $\text{SnO}_2\text{:F}$ sobre vidrio
($\lambda = 8000$ nm)

Como se dijo, con el fin de verificar la mejora introducida por la incorporación del dióxido de estaño en el comportamiento reflectante en el IR, se procedió a depositar 200 nm de $\text{SnO}_2\text{:F}$ (aproximadamente 20 Ω /cuad) sobre una capa previa de Cr_2O_3 , dicha mejora se puede apreciar en la figura 6.

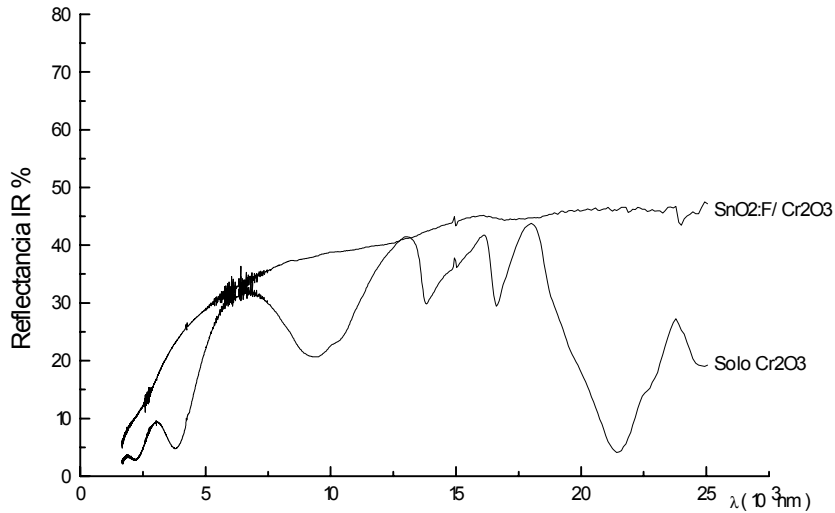


Fig.6 Reflectancia IR de dos muestras con y sin SnO₂:F

El comportamiento comparativo de la reflectancia IR de muestras de depósitos de SnO₂:F, de diferentes resistividades superficiales, sobre Cr₂O₃ pueden verse en la figura 7, además se muestra la comparación con el espectro de reflectancia de una pintura negra comercial.

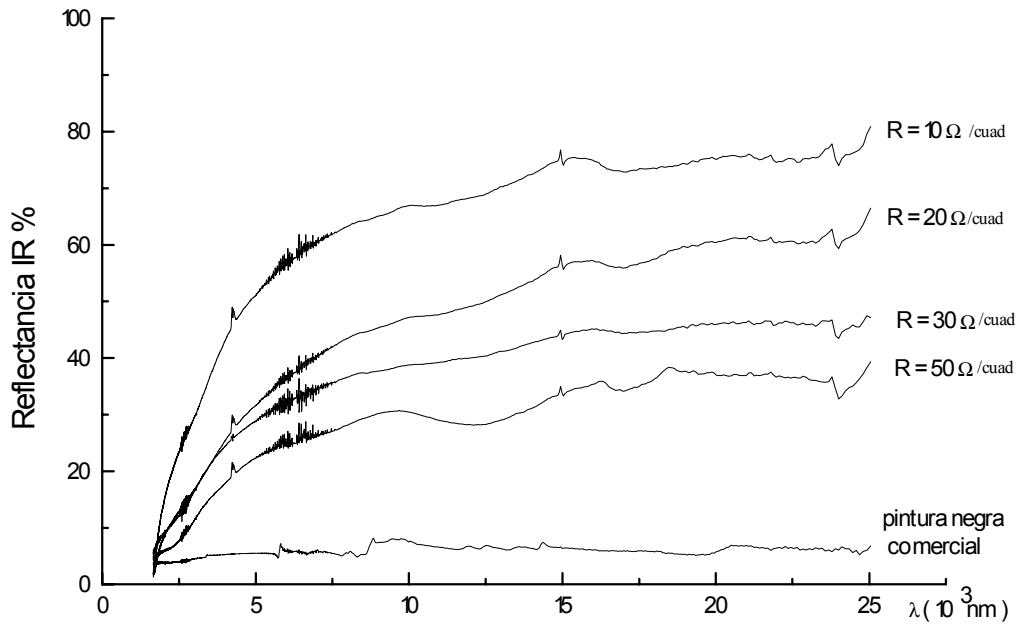
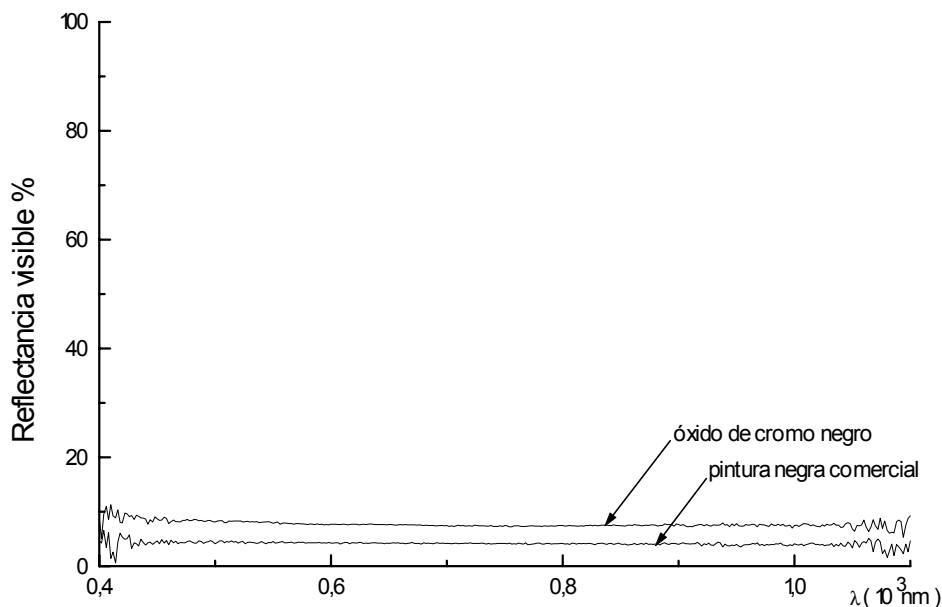


Fig.7 Variación de la reflectancia IR de la doble capa SnO₂:F/Cr₂O₃ en función de la resistividad superficial del SnO₂:F y comparación con una pintura comercial.

Aclaremos que si bien se dijo anteriormente que con un espesor de 250 nm de SnO₂:F sobre vidrio se alcanzan valores de reflectancias IR del orden del 90 % (λ = 8000 nm), no ocurre cuando el depósito de SnO₂:F es sobre Cr₂O₃, obteniéndose en este caso un valor menor de reflectancia IR; este hecho es seguramente debido a la reacción del compuesto precursor del SnO₂:F (el SnCl₄.5H₂O) con el sustrato de Cr₂O₃ durante el depósito, ya que se realiza a temperaturas cercanas a los 330°C.

ABSORBANCIA EN EL VISIBLE

Para determinar el grado de absorbancia en el visible de las películas de Cr_2O_3 negro se obtuvo el espectro de reflectancia en ese rango. La figura 8 muestra las características reflectantes en el visible de un depósito de Cr_2O_3 negro comparado con el de una pintura negro mate comercial.



CONCLUSIONES

Con el proceso térmico propuesto en este trabajo se obtienen, por lo menos a escala de laboratorio, películas de Cr_2O_3 negro de buenas cualidades selectivas, resultando económico, rápido y relativamente simple de implementar.

Con una temperatura de crecimiento entre 430°C y 440°C en 10 minutos se obtienen superficies negras y opacas adherentes y uniformes, aumentando el tamaño de grano del Cr_2O_3 con un tratamiento térmico posterior.

El grado de pulido del sustrato, que será cubierto luego por una película negra de Cr_2O_3 , tiene influencia en la reflectividad IR del conjunto, siendo más reflectante cuando más pulido es el sustrato.

Se observa que si bien la pintura negro mate y los depósitos de Cr_2O_3 negro son altamente absorbentes de la luz visible (95% y 90% de absorbancia respectivamente) la pintura negro mate posee una emisividad térmica muy alta, lo cual no ocurre con el depósito que se propone. Agreguemos además la gran resistencia a las altas temperaturas del film de Cr_2O_3 en comparación con la de la pintura.

Un recubrimiento adicional de aproximadamente 250 nm de $\text{SnO}_2\text{:F}$ (aproximadamente $10 \Omega/\text{cuad}$) mejora notablemente las características reflectantes en el IR de las películas de Cr_2O_3 .

En síntesis pueden ser obtenidas superficies negras selectivas de relativamente alta reflectancia en el espectro infrarrojo (baja emisividad térmica) del orden del 65% para $\lambda = 8000$ nm, y alta absorbancia de la luz solar (baja reflectancia en el visible) del orden del 90% en todo ese rango.

Para completar el estudio, restaría ver cual es la posible influencia sobre las propiedades fisicoquímicas de estos recubrimientos de factores como ser altas temperaturas y radiación ultravioleta, tanto en condiciones atmosféricas como en vacío.

REFERENCIAS

- P.M. Driver and P. G. McCormick (1982) *Black Chrome Selective Surfaces*. Solar Energy Materials 6 159-173
- J. de Jong(1978) (TDP-TNO-TH).USA - *patent reg.n° 4 105 822*
- F. Simonis (1979) *Physics of Doped Tin Dioxide Films For Spectral- Selective Surfaces*. Solar Energy Materials 1 221-231.
- Z. Crnjak Orel, B. Orel and M. Klanjsck Gunde (1992) *Spectrally Selective SnO₂:F Films on Glass and Black Enamelled Steel Sustrates: Spray Pyrolytical Deposition and Optical Properties..* Solar Energy Materials 26 105-116.
- J. Spits (1977) *Selective Surfaces for High Temperature Solar Photothermal Conversion..* Thin Solid Films 45 31-41.
- N. Di Lalla y otros (1998) *Elaboración de Películas de Oxidos Conductores Transparentes para Uso Solar..* AVERMA Vol. 2 N. 2
- N. Di Lalla y otros (2000), *Propiedades del SnO₂:F como Película Reflectante de Radiación Infrarroja..* AVERMA Vol. 4 N. 2

ABSTRACT

Spectrally selective black chrome films have been elaborated; they were characterized using visible and infrared reflectance, and compared with the commercial black paint. The influence of superficial rugosity of substrate was studied. The SnO₂:F/ Cr₂O₃ structure was studied, it shows a lower thermal emittance compared with the Cr₂O₃ film alone. We propose an easy and low cost thermal method to form black chrome selective surfaces, to obtain high temperature photothermal absorbers.