

## CARACTERIZACIÓN DEL $\text{Co}_3\text{O}_4$ OBTENIDO MEDIANTE SÍNTESIS POR COMBUSTIÓN PARA PIGMENTOS DE PINTURAS SELECTIVAS DE COLECTORES SOLARES

M. C. Gardey Merino<sup>(1)</sup>, R. Belda<sup>(1)</sup>, G. E. Lascalea<sup>(2)</sup>, J. M. Martín Martínez<sup>(3)</sup>, P. G. Vázquez<sup>(4)</sup>

(1) Grupo CLIOPE – Universidad Tecnológica Nacional Facultad Regional Mendoza, ARGENTINA

(2) Laboratorio de Investigaciones y Servicios Ambientales Mendoza (LYSAMEN) - CCT CONICET - Mendoza, ARGENTINA

(3) Laboratorio de Adhesión y Adhesivos, Universidad de Alicante, Alicante, ESPAÑA

(4) Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas “Dr. Jorge Ronco”, ARGENTINA

E-mail (autor de contacto): mcgardey@frm.utn.edu.ar

### RESUMEN

Actualmente se está trabajando en el aumento del rendimiento energético de los calefones solares mediante el uso de superficies selectivas formadas por un sustrato metálico con una baja emitancia en el infrarrojo y una pintura que lo recubre con una alta absorción en el espectro solar. El  $\text{Co}_3\text{O}_4$  pigmento utilizado en pinturas absorbedoras puede ser sintetizado por técnicas de combustión. Dichas síntesis no han sido muy utilizadas para la obtención de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , y tampoco, en particular, para su uso como pigmento en pinturas selectivas. El objetivo de este trabajo es presentar una caracterización completa de los polvos de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  obtenidos mediante síntesis por combustión (SC) utilizando dos combustibles diferentes: Lisina(Lys) y Ácido Aspártico(Asp) empleando una ruta estequiométrica. En ella se evaluará la estructura cristalina y el tamaño promedio de cristalita mediante Difracción de Rayos X, la forma y el tamaño de partícula empleando Microscopía Electrónica de Transmisión, las propiedades texturales por BET y su comportamiento térmico por medio de Análisis Termogravimétrico y Calorimetría Diferencial de Barrido. Además se presentarán mediciones de sus propiedades ópticas, en particular la reflectancia espectral, que evidenciarán su aplicación como pigmentos en superficies selectivas para colectores solares. Se identificaron en los polvos nanocristalinos obtenidos en ambas síntesis la estructura cúbica centrada en las caras del  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Se determinó que las cenizas resultantes de la síntesis con Asp tienen dos fases presentes:  $\text{Co}_3\text{O}_4$  y CoO. Así, durante la calcinación al aire, la fase CoO se transforma por oxidación en  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . El tamaño de cristalita para la síntesis con Asp fue de 46nm mientras que el sintetizado con Lys fue de 72nm. Además, mediante TEM, se observaron partículas de un tamaño aproximado de 50nm, para ambos casos. Considerando la absorción solar para la muestra sintetizada con Lys se obtuvo una absorbancia solar de 88,3%, valor que se encuentra en el rango de entre 88-94 medidos en otro trabajo para las superficies selectivas sintetizadas a partir de pinturas compuestas por pigmentos de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  aplicadas sobre láminas de aluminio.

### Tópico 4: Materiales Cerámicos

**Palabras clave:**  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , síntesis por combustión, pigmentos de pinturas selectivas, absorbancia solar.

### 1. INTRODUCCIÓN

El uso de calefones solares disminuye la emisión de gases de efecto invernadero en comparación con el empleo de calefones convencionales [1]. Actualmente se está trabajando en el aumento del rendimiento energético de los mismos mediante el uso de superficies selectivas formadas por la pintura y el sustrato donde se aplica la pintura. La pintura presenta una alta absorbancia en el espectro solar (de 0,25 a  $3\mu\text{m}$  de longitud de onda), mientras que el sustrato sobre el cual se aplica, una baja emitancia en el infrarrojo (mayor a  $3\mu\text{m}$ ). El  $\text{Co}_3\text{O}_4$  es un pigmento utilizado en pinturas absorbedoras, que puede ser sintetizado por varios métodos por ejemplo por precipitación [2] por métodos hidrotermales [3] y por combustión [4-5], mediante los cuales se pueden obtener óxidos

nanoestructurados de una forma simple y económica. Dichas síntesis no han sido muy utilizadas para la obtención de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , y tampoco, en particular, para su uso como pigmento en pinturas selectivas. En relación a las propiedades ópticas de los pigmentos, se ha encontrado que cuando disminuye el tamaño de cristalita para polvos de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  la banda óptica de absorción aumenta [6], también se ha encontrado que para un menor tamaño promedio de partícula, el espectro de absorción se desplaza a longitudes de onda más altas [7].

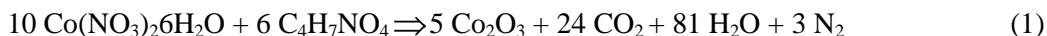
El objetivo de este trabajo es presentar una caracterización completa de los polvos de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  obtenidos mediante síntesis por combustión (SC) utilizando dos combustibles diferentes: Lisina (Lys) y Ácido Aspártico (Asp) empleando una ruta estequiométrica. En ella se evaluará la estructura cristalina y el tamaño promedio de cristalita mediante Difracción de Rayos X (DRX), la forma y el tamaño de partícula empleando Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM), las propiedades texturales por BET y su comportamiento térmico por medio de Análisis Termogravimétrico (TGA) y Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC). Además se presentarán mediciones de sus propiedades ópticas, en particular la absorbancia espectral, que evidenciarán su aplicación como pigmentos en superficies selectivas para colectores solares. Las dos síntesis utilizadas para la obtención de los pigmentos fueron las siguientes: 1) SC de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , vía nitratos-Lys, estequiométrica (0,257 moles de Lys/mol de Co) y 2) SC de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , vía nitratos-Asp, estequiométrica (0,6 moles de Asp/mol de Co).

## 2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

### 2.1 Síntesis de los materiales

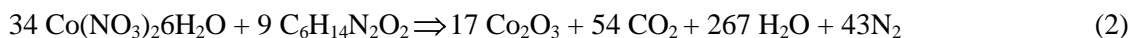
#### 2.1.1 Síntesis de $\text{Co}_3\text{O}_4$ utilizando Asp como combustible

Se colocó en un vaso de precipitados de 1L de capacidad, 5g de  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Aldrich) y 1,37g de Asp ( $\text{C}_4\text{H}_7\text{NO}_4$ , Aldrich), se agregó  $\text{H}_2\text{O}$  (dest.) hasta completar un volumen de 200mL, obteniéndose una solución con un valor de  $\text{pH}=3$  donde todos los reactivos resultaron disueltos. Se colocó a concentrar sobre una placa calefactora (HP) a una temperatura de  $250^\circ\text{C}$  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  $500^\circ\text{C}$ , en un horno al aire, obteniéndose el óxido denotado como  $\text{Co}_3\text{O}_4$ -Asp. Las cantidades de los reactivos fueron calculadas a partir de la siguiente reacción química:



#### 2.1.2 Síntesis de $\text{Co}_3\text{O}_4$ utilizando Lys como combustible

Se colocó en un vaso de precipitados de 1L de capacidad, 5g de  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Aldrich) y 0,83g de Lys ( $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , Aldrich) se agregó  $\text{H}_2\text{O}$  (dest.) hasta completar un volumen de 200mL, obteniéndose una solución con un valor de  $\text{pH}$  entre 4 y 5 donde todos los reactivos resultaron disueltos. Se colocó a concentrar sobre una placa calefactora (HP) a una temperatura de  $250^\circ\text{C}$ . Cuando quedaba poco líquido se produjo una rápida combustión que consumió abruptamente toda la masa en reacción, proceso sin chispas y sin llama. Las cenizas negras obtenidas se calcinaron durante 2 h a  $500^\circ\text{C}$ , en un horno al aire, obteniéndose el óxido denotado como  $\text{Co}_3\text{O}_4$ -Lys. Las cantidades de los reactivos fueron calculadas a partir de la siguiente reacción química:



### 2.2 Técnicas de caracterización de los materiales

Los polvos obtenidos fueron estudiados mediante DRX. Para ello 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 40kV en la fuente de alta tensión, con un paso de  $0,02^\circ$ . Se registró estos espectros barriendo entre  $30^\circ$  y  $70^\circ$ . Para el caso de la muestras obtenida con Lys se trabajó con una velocidad de barrido de  $2^\circ/\text{min}$  mientras que para las obtenida con Asp la velocidad de barrido fue de  $0,25^\circ/\text{min}$ . Se realizó un análisis de las cenizas sin calcinar con un equipo Rigaku modelo D-MAX IIIC, con lámpara de cromo, 30mA y 35kV en la fuente de alta tensión con un paso de  $0,02^\circ$ . Registrándose espectros con barridos comprendidos entre  $20^\circ$  y  $80^\circ$ , a una velocidad de barrido de  $2^\circ/\text{min}$ .

Además, con el mismo equipo se determinó el tamaño promedio de cristalita a partir de los patrones de difracción obtenidos utilizando radiación de Cu K $\alpha$  ( $\lambda=1,5417\text{\AA}$ ), un paso de  $0,02^\circ$ , y barridos comprendidos entre  $35^\circ$  y  $40^\circ$  a una velocidad de barrido de  $0,1^\circ/\text{min}$ , analizándose el pico [311] ubicado a un valor de  $2\theta=36,9^\circ$  aprox. y utilizando la fórmula de Scherrer.

$$D=0,9\lambda/\beta_{1/2}\cos\theta \quad (3)$$

Donde D es el tamaño de cristalita en nm,  $\beta_{1/2}$  es el ancho a mitad del pico considerado,  $\lambda$  es la longitud de onda incidente e igual a  $1,5417\text{\AA}$ , y  $\theta$  es la posición angular del pico considerado. En este caso se consideró un pico Lorentziano, dónde el valor de ancho a mitad de pico se corrigió de la siguiente manera:

$$(\beta_f)^2=(\beta_h)^2-(\beta_g)^2 \quad (4)$$

Donde  $\beta_f$  es el ancho correspondiente a la muestra,  $\beta_h$  el ancho correspondiente a los efectos de la muestra y el instrumento y  $\beta_g$  el ancho instrumental.

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.

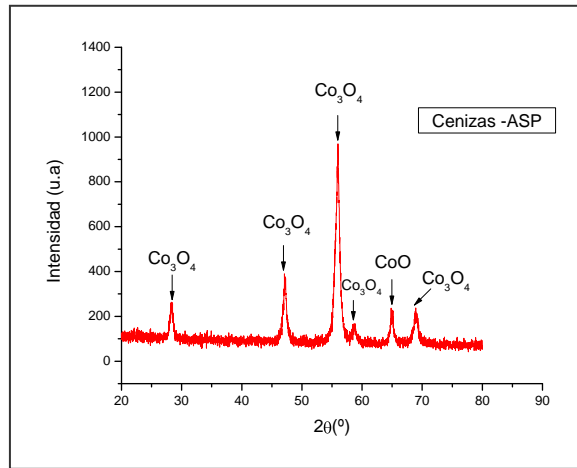
Se determinaron, además, las propiedades texturales de los sólidos mediante la técnica BET con un equipo Micromeritics Accusorb 2100.

El análisis DSC se llevó a cabo con un detector SHIMADZU tipo DSC-50 a una velocidad de barrido de  $20^\circ\text{C}/\text{min}$ , registrando entre temperatura ambiente y  $600^\circ\text{C}$  en una celda de aluminio, en aire. Mientras que el análisis TGA se realizó con un detector SHIMADZU tipo TGA-51 a una velocidad de  $20^\circ\text{C}/\text{min}$  entre temperatura ambiente y  $600^\circ\text{C}$  en una celda de platino, en aire.

Las mediciones de las características ópticas de transmisión y reflexión de las probetas en el rango espectral de la radiación solar ( $0,25\mu\text{m} < \lambda < 3\mu\text{m}$ ), se realizaron con un espectrofotómetro de doble haz marca SHIMADZU modelo UV-3101PC, con esfera integradora, modelo 3100. A partir de los valores de las características como la transmisión y la reflexión se calcularon la transmitancia solar ( $\tau_s$ ), la reflectancia solar ( $\rho_s$ ) y absorbancia solar ( $\alpha_s$ ). Las mediciones se realizaron colocando los pigmentos dentro de una cubeta de cuarzo.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El patrón de difracción obtenido de las cenizas resultantes de la reacción de combustión de la síntesis con Asp, se muestra en la figura 1, donde se identifican dos fases:  $\text{Co}_3\text{O}_4$  correspondiente al JCPDS N° 42-1467 y la fase CoO correspondiente al JCPDS N° 43-1004. Las fases obtenidas luego de la combustión dependen de la naturaleza del combustible [4].

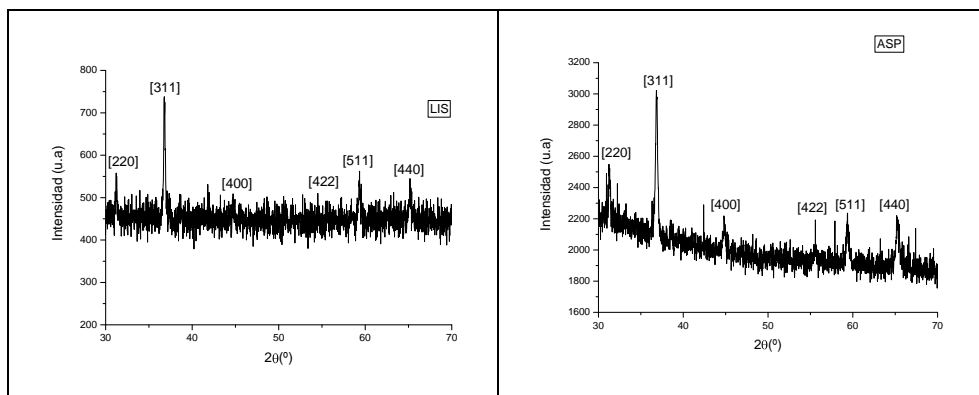


**Figura 1.** Patrón de difracción de las cenizas obtenidas inmediatamente después de la reacción de combustión de la síntesis donde se utilizó Asp.

En la figura 2, se observan los patrones de difracción correspondientes a ambas muestras  $\text{Co}_3\text{O}_4$ -Lys a la izquierda, y  $\text{Co}_3\text{O}_4$ -Asp, a la derecha, obtenidas después de la calcinación de las cenizas. Se observa, en ambos casos, la fase del  $\text{Co}_3\text{O}_4$  correspondiente al JCPDS N° 421467. Esto prueba que durante la calcinación ocurre una oxidación del  $\text{CoO}$  a  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

El tamaño de cristalita calculado para la muestra  $\text{Co}_3\text{O}_4$ -Lys fue de 72nm mayor al obtenido para la muestra  $\text{Co}_3\text{O}_4$ -Asp que es igual a 46 nm, ambos valores se presentan en la tabla 1. Además los valores de área específica resultaron para la muestra  $\text{Co}_3\text{O}_4$ -Asp de  $20,4\text{m}^2/\text{g}$  mientras que para el caso de la muestra  $\text{Co}_3\text{O}_4$ -Lys fue menor e igual a  $13,3\text{m}^2/\text{g}$ . Se observa que a un menor tamaño de cristalita una mayor área específica.

El tamaño de cristalita de las partículas de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  obtenidas mediante síntesis por combustión utilizando glicina como combustible dieron valores entre 50 y 100nm, resultando sensible a la relación entre los moles de combustible y los moles de cobalto presentes en la solución [4]. Además, a medida que aumenta el tamaño de cristalita la energía correspondiente a la banda de absorción aumenta [6].

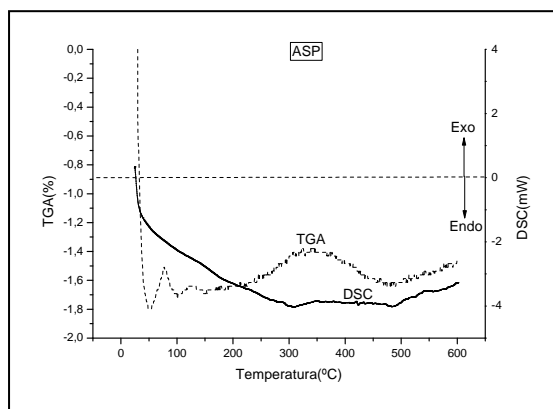


**Figura 2.** Patrones de difracción de las muestras. Izquierda:  $\text{Co}_3\text{O}_4$ -Lys, derecha:  $\text{Co}_3\text{O}_4$ -Asp.

**Tabla 1.** Áreas específicas, y tamaño de cristalita de las dos muestras de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

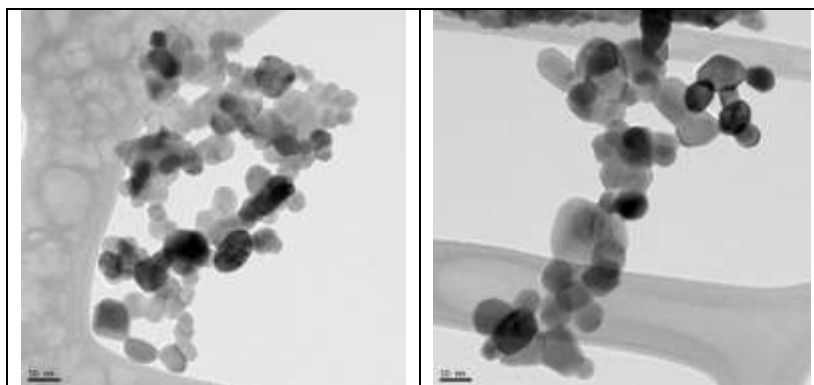
Tipo de síntesis	Área específica [ $\text{m}^2/\text{g}$ ]	Tamaño promedio de cristalita [nm]
$\text{Co}_3\text{O}_4\text{-Lys}$	13,3	$72 \pm 7$
$\text{Co}_3\text{O}_4\text{-Asp}$	20,4	$46 \pm 5$

El análisis térmico realizado sobre las cenizas resultantes de la reacción de combustión de la síntesis con Asp es observado en la figura 3, en la curva de DSC se observan minúsculos picos endotérmicos a 300°C y 490°C debidos probablemente a pérdidas de agua de hidratación vestigial. La transformación de  $\text{CoO}$  a  $\text{Co}_3\text{O}_4$  podría correlacionarse con la suba sostenida del DSC entre 500°C y 600°C. De la curva de TGA no pueden sacarse conclusiones consistentes ya que en todo el barrido se observan cambios en masa de muy pequeño porcentaje, asimilables al error del método.



**Figura 3.** Curvas de DSC y TGA de las cenizas obtenidas inmediatamente después de la reacción de combustión de la síntesis donde se utilizó Asp.

En la figura 4 se presentan las micrografías TEM de ambas muestras  $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-Lys}$  a la izquierda y  $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-Asp}$  a la derecha, donde se observa que ambas muestras presentan un tamaño de partícula promedio igual a 50nm cuya forma es poliédrica.



**Figura 4.** Micrografías TEM de las muestras. Izquierda:  $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-Lys}$ , derecha:  $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-Asp}$ .

Los valores de las propiedades ópticas medidas en el sistema: cubeta de cuarzo más muestra de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  se presentan en la tabla 2. La transmitancia solar es nula debido a que es una muestra opaca. El valor de

absorbancia solar para la muestra  $\text{Co}_3\text{O}_4$ -Lys resultó del 88,3% levemente mayor al valor de la muestra  $\text{Co}_3\text{O}_4$ -Asp igual a 86,3%. A pesar de que estos valores de absorción no son absolutos ya que influye la absorción del cuarzo de la cubeta, podemos decir que al menos el valor de la muestra  $\text{Co}_3\text{O}_4$ -Lys presenta valores interesantes para su aplicación como pigmentos, porque se encuentran en el siguiente rango de valores de absorción solar promedio 88-94 medidos 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 [8].

**Tabla 2.** Valores de propiedades ópticas de las dos muestras.

Muestras	$\tau_s$	$\rho_s$	$\alpha_s$
$\text{Co}_3\text{O}_4$ -Lys	0	0,117	0,883
$\text{Co}_3\text{O}_4$ -Asp	0	0,137	0,863

#### 4. CONCLUSIONES

Se obtuvieron mediante síntesis por combustión utilizando Lys y Asp como combustible, polvos nanocristalinos con la estructura cúbica centrada en las caras del  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Se determinó que las cenizas resultantes de la síntesis con Asp tienen dos fases presentes:  $\text{Co}_3\text{O}_4$  y CoO. Así, durante la calcinación al aire, la fase CoO se transforma por oxidación en  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , que es la estructura esperada en los polvos finales, este tipo de estabilización de una fase por oxidación de fases transitorias, reducidas es muy común en estos procesos de síntesis por combustión. El tamaño de cristalita para la síntesis con Asp, calculado mediante la fórmula de Scherer, fue de 46nm mientras que el sintetizado con Lys fue de 72nm. Además, mediante TEM, se observaron partículas de un tamaño aproximado de 50nm, para ambos casos. Considerando la absorción solar para la muestra sintetizada con Lys se obtuvo una absorbancia solar de 88,3%, valor que se encuentra en el rango de entre 88-94 medidos en otro trabajo [8] para las superficies selectivas sintetizadas a partir de pinturas compuestas por pigmentos de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  aplicadas sobre láminas de aluminio.

#### 5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la A la Lic Elisa Etchechoury del Laboratorio de Espectrofotometría del INTI-Construcciones por las medidas de las propiedades ópticas en los pigmentos.

#### REFERENCIAS

1. E.N. Correa, A. Herrerías, A. Albornoz, G. Villarroel, 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 Vol. 8 (2004), p.105-110.
2. G. Furlanetto, "Precipitation of Spherical  $\text{Co}_3\text{O}_4$  particles"; Journal of colour and interface science, Vol 170 (1995), p. 169-175.
3. Y. Jiang, Y. Wu, B. Xie., Y. Xie, Y. Qian, "Moderate temperature synthesis of nanocrystalline  $\text{Co}_3\text{O}_4$  via gel hydrothermal oxidation"; Materials Chemistry and Physics, Vol. 74 (2002), p. 234-237.
4. J.C. Toniolo, A.S. Takimi, C.P. Bergmann, "Nanostructured cobalt oxides ( $\text{Co}_3\text{O}_4$  and CoO) and metallic Co powders synthesized by the solution combustion method"; Materials Research Bulletin, Vol. 45 (2010), p. 672-676.
5. R. K. Venkateswara and C.S. Sunandana, " $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanoparticles by chemical combustion: Effect of fuel to oxidizer ratio on structure, microstructure and EPR"; Solid State Communications, Vol. 148 (2008), p. 32-37.
6. F. Gu, C. Li, Y. Hu, L. Zhang, "Synthesis and optical characterization of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanocrystals"; Journal of Crystal Growth, Vol. (2007) 304, p. 369-373.
7. C.F. Bohren and C.S. Wilman, "Absorption and scattering of light by small particles"; 1983, Ed. Wiley. New York.
8. V. Buskirk, "Solar selective surfaces"; 1982, US Patent 4310596.

