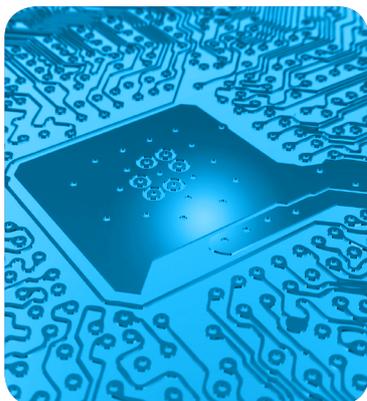


# MÁSTERES de la UAM

Facultad de Ciencias  
/ 14-15

Energía y Combustibles  
para el Futuro



**Optimización  
industrial de la  
preparación de  
absorbentes  
selectivos sobre  
aluminio**

*José Manuel  
Rodríguez Gámez*

# *Optimización industrial de la preparación de absorbentes selectivos sobre aluminio*

Máster en Energías y Combustibles para el Futuro

*Universidad Autónoma de Madrid*

Trabajo de Fin de Máster

---

**José Manuel Rodríguez Gámez**

Director: Dr. D. Ángel Morales Sabio

Junio, 2015

**Ciemat**

Centro de Investigaciones  
Energéticas, Medioambientales  
y Tecnológicas

**UAM**

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA  
DE MADRID

## Resumen

En el siguiente trabajo se ha buscado la optimización industrial en la preparación de un absorbente selectivo sobre un sustrato de aluminio para aplicaciones solares-térmicas de baja temperatura. Para ello se han elaborado las diferentes muestras con un dispositivo soplante, en el que controlamos la temperatura, que produce una sinterización más rápida y es más fácil de implementar en la cadena de producción industrial que un horno tradicional.

También se ha estudiado la influencia del tratamiento con el soplante en distintos parámetros como el espesor, la temperatura y tiempo de sinterización de la capa de absorbente y las distintas capas antirreflectantes usadas y la influencia de éstos en los valores de absorptancia, emisividad (no se han podido llevar a cabo las medidas de este parámetro en este trabajo debido a que el equipo de medida estaba estropeado y el nuevo equipo no ha llegado a tiempo para realizar las mediciones) y durabilidad a las inclemencias meteorológicas. Para evaluar ésta última, las muestras preparadas han sido sometidas a ensayos de durabilidad, de acuerdo a la norma fijada por la Agencia Internacional de la Energía (IEA), que simulan en pocas semanas las condiciones ambientales de años de operación.

Como conclusión, a continuación observaremos que no sólo se han alcanzado los resultados obtenidos en ensayos anteriores con un horno, si no que en algunos casos, incluyendo la variable del decapado del aluminio, se han llegado a mejorar dichos resultados llegando a valores de absorptancia de 0.947.

## TABLA DE CONTENIDOS

<b>1. INTRODUCCIÓN</b> .....	1
<b>2. OBJETIVOS</b> .....	3
<b>3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL</b> .....	4
Preparación de la disolución precursora .....	4
Sustratos y decapado .....	4
Dip-coating .....	5
Dispositivo de calentamiento.....	6
Capa antirreflectante.....	6
Caracterización óptica .....	7
Test de durabilidad .....	8
<b>4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b> .....	9
Comparación de los distintos decapados .....	9
Espesor de la capa absorbente .....	11
Comparación de las capas antirreflectantes.....	13
Test de durabilidad .....	15
<b>5. CONCLUSIÓN</b> .....	17
<b>6. BIBLIOGRAFÍA</b> .....	18
<b>7. ANEXOS</b> .....	19
Anexo I: Gráficas en detalle de cada muestra .....	19
Anexo II: Fotografías de las muestras en la cámara climática .....	23

# 1. INTRODUCCIÓN

En la actualidad, los sistemas de energía solar-térmica de baja temperatura (80 – 150 °C) son abundantes y se usan principalmente para la producción de agua caliente sanitaria, ya sea tanto en captadores planos como en tubos de vacío. Por tanto es necesaria la producción de sistemas que sean lo más eficiente posible para aprovechar toda la radiación solar.

La eficiencia de conversión en sistemas de energía solar-térmica depende en gran medida de la capa absorbente utilizada, especialmente de sus propiedades ópticas y estabilidad térmica. Los recubrimientos fabricados con óxidos de metales de transición con estructura tipo espínela se han mostrado muy prometedores en aplicaciones solares térmicas, debido a su alta absorción en el rango solar (cantidad de radiación solar incidente que es absorbida y cedida al fluido calo portador) y baja emitancia en el infrarrojo (cantidad de la radiación solar absorbida se va a emitir en forma de radiación infrarroja). Si bien pigmentos o pinturas negras podrían actuar como absorbentes perfectamente válidos, éstos carecen de la selectividad espectral que disminuye las pérdidas por calor en el infrarrojo, que ayuda a mejorar la eficiencia de conversión térmica.

Estas características ópticas son condición necesaria pero no suficiente, pues la estabilidad térmica (deben ser estables a una temperatura superior a 250 °C en aire) y la durabilidad (deben ser estables a la radiación UV, a la humedad y los contaminantes del ambiente) son requisitos indispensables para poder considerar a estos elementos absorbentes competentes técnica y comercialmente. Entre los múltiples compuestos de la familia antes citada, los ensayos en laboratorio muestran al óxido de cobre-manganeso ( $\text{CuMnO}_x$ ) como un absorbente selectivo con las características ópticas y estructurales deseadas [1], [2], cuya implementación en aplicaciones solares térmicas de baja temperatura podría optimizarse hasta lograr importantes rendimientos, superiores a los disponibles comercialmente [3]. En efecto, su deposición sobre sustratos metálicos aprovecha la alta reflectancia en el infrarrojo de los mismos, reduciendo aún más la emitancia térmica no deseada, y la absorción se ve considerablemente mejorada al aplicar una o sucesivas capas antirreflectantes de sílice u otros compuestos, sin que afecte de manera significativa la emitancia en el infrarrojo. Estas capas que se depositan a continuación de la absorbente, serán además determinantes en la durabilidad y estabilidad química de las muestras.

Cabe destacar que existen una serie de variables de fabricación críticas en la elaboración de los absorbentes como son la temperatura de sinterización, duración de la misma y espesor de las capas. Éstas influyen tanto en sus propiedades ópticas, caracterizadas por espectroscopía, como en sus características estructurales, analizadas mediante espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS) [4]. La búsqueda de los valores óptimos de los parámetros anteriores ha involucrado la realización de múltiples experimentos, de cuyos resultados se han escogido aquellos que maximizaron la selectividad espectral y minimizaron la degradación.

## 2. OBJETIVOS

Dada la importancia de la mejora del rendimiento y la eficiencia de los sistemas termo-solares de baja temperatura, así como las condiciones de fabricación para su producción industrial, el objetivo principal de este trabajo se basa en la optimización industrial de absorbentes selectivos sobre aluminio. Para alcanzar el objetivo propuesto, el esquema de trabajo seguido se detalla en los siguientes puntos:

- Optimización de las distintas capas involucradas en la realización de un absorbente selectivo sobre aluminio para aplicación termo-solares de baja temperatura.
- Evaluación de un dispositivo de sinterizado alternativo, como es el soplante, respecto al uso de los hornos tradicionales.
- Mejora de los valores de absorción y emisión del absorbente selectivo.

### 3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

A continuación se enumeran en orden los elementos clave del proceso de fabricación de las placas absorbentes, desde la elaboración de la solución a depositar hasta la caracterización final de las muestras.

#### Preparación de la disolución precursora

La solución precursora se ha preparado a partir de una solución alcohólica de etanol absoluto que contiene sales de cobre y manganeso con relación molar 1/1, cuyo ajuste es sugerido por estudios previos [5]. Un aditivo orgánico ha sido añadido para conseguir estabilidad, así como incremento de la adherencia al sustrato [6]. El espesor de la capa de  $\text{CuMnO}_x$  (con estructura espinela) es fácilmente controlable a partir de la velocidad de extracción de la muestra, proceso que se ha realizado bajo estricto control de la temperatura ambiente (22 °C), así como de las posibles corrientes de aire debidas a la apertura de ventanas o puertas, que podrían afectar a la viscosidad del fluido y a la no homogeneidad de la película depositada.

#### Sustratos y decapado

La fabricación de las muestras se ha llevado a cabo sobre sustratos de aluminio (99% de pureza) de 5 x 8 cm<sup>2</sup> y altamente pulidos. Puntualmente, se han realizado algunas muestras sobre sustratos distintos que presentaban diferentes pulidos y, en un caso, una estructura interna para aportar mayor rigidez estructural al aluminio, sin embargo, estos los resultados sobre estos sustratos no se incluyen en la memoria.

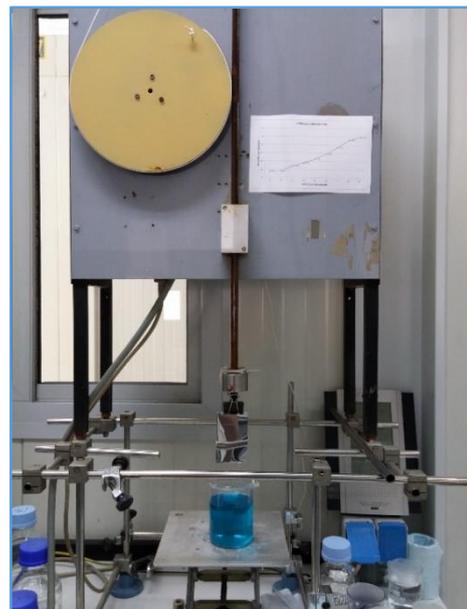
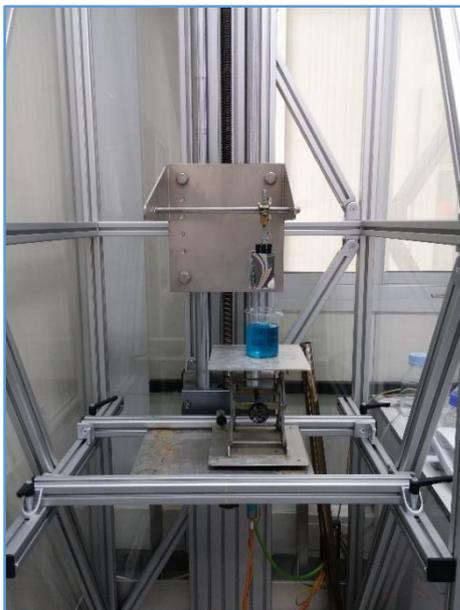
Previamente a la deposición de las distintas capas, se ha llevado a cabo un decapado del aluminio con el fin de eliminar parte de la capa superficial de alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), conseguir una superficie uniforme y mejorar la adherencia de la capa de espinela. Este decapado se ha realizado con distintas disoluciones y distintos tiempos de decapado para comprobar el efecto que tiene este paso en las propiedades ópticas finales, las disoluciones empleadas han sido:

- HF (5 %).
- NaOH (2 M).
- H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> + glicerina + H<sub>2</sub>O (10 %) a 22 °C.
- H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> + glicerina + H<sub>2</sub>O (10 %) a 30 °C.

Una vez pasado el tiempo de decapado, los sustratos son aclarados con agua destilada para eliminar los restos de las disoluciones decapantes y secados en una estufa a 70 °C.

## Dip-coating

El método de recubrimiento por inmersión (dip-coating) presenta múltiples ventajas, como su versatilidad, fácil escalado y bajo coste. Permite la modificación del espesor de la película sobre el sustrato mediante simple variación de la velocidad constante de extracción. El dispositivo utilizado consta de un elemento móvil que se desplaza en la vertical con un sistema simple de polea accionada por un motor, sobre el que es posible fijar manualmente la velocidad constante mediante un sistema electrónico. Se han empleado dos dispositivos, uno industrial (más preciso y protegido de las corrientes de aire) y otro artesanal (Figura 1).



**Figura 1.** A la izquierda se muestra el ascensor industrial, apto para muestras más grandes y protegido de las condiciones del laboratorio. A la derecha se observa el ascensor fabricado artesanalmente en el laboratorio.

## Dispositivo de calentamiento

El dispositivo soplante (Figura 2) calienta cada placa de forma individual desde la cara posterior, situándola a menos de 2 cm del chorro de aire (a temperaturas en torno a 600 °C). La alta conductividad térmica del aluminio asegura un calentamiento homogéneo a pesar de realizar este proceso a temperatura ambiente.



*Figura 2. Dispositivo soplante con seleccionador de temperatura y soporte de colocación de las muestras.*

Este método de calentamiento asegura una sinterización más rápida y sencilla de las distintas capas. A nivel industrial sería posible el acople de los distintos procesos (dip-coating y sinterizado) lo que permitiría una producción más rápida y por tanto el ahorro de energía y dinero.

## Capa antirreflectante

Siguiendo el mismo procedimiento que para la primera capa, la aplicación de una capa antirreflectante conduce a notables mejoras ópticas y es necesaria para superar los ensayos de durabilidad. El índice de refracción de dicha capa (en torno a 1.5) debe ser menor que el que posee la capa de absorbente (2.5 - 2.7) para que lleguen el mayor número posible de fotones a la capa absorbente.

En este trabajo se han probado diversas capas antirreflectantes, así como distintas combinaciones entre ellas, para estudiar la influencia del espesor y temperatura de

sinterizado de cada una de ellas tanto en las propiedades ópticas como en la resistencia a las inclemencias climáticas. Las distintas capas estudiadas han sido:

- SiO<sub>2</sub> densa.
- SiO<sub>2</sub> porosa.
- SnO<sub>2</sub>.
- Combinación de espinela (85 %) con SiO<sub>2</sub> densa (15 %) (Capa Y).

Y las distintas combinaciones entre ellas que se han estudiado son las siguientes:

- Absorbente + SiO<sub>2</sub> densa.
- Absorbente + SiO<sub>2</sub> densa + SiO<sub>2</sub> porosa.
- Absorbente + SnO<sub>2</sub> + SiO<sub>2</sub> densa.
- Absorbente + Capa Y + SiO<sub>2</sub> densa.

## Caracterización óptica

La evaluación de la calidad de las muestras tras la aplicación de las sucesivas capas requiere la cuantificación de la fracción de radiación absorbida, así como la emitida, que se perderá en forma de calor.

El parámetro más importante para determinar la “calidad” un absorbente selectivo es la absorptancia solar ( $\alpha$ ) que se calcula a partir de la reflectividad hemisférica espectral desde 300 hasta 2500 nm (medida en un espectrofotómetro Perkin-Elmer LAMBDA 950 IRC-vis-UV), que se define como la fracción ponderada entre la radiación absorbida y la radiación incidente,

$$\alpha(T_A) = \frac{\int_{0.3\mu m}^{2.5\mu m} (1 - R_\lambda(\lambda, \beta, \theta, T_A)) AM1.5G(\lambda) d\lambda}{\int_{0.3\mu m}^{2.5\mu m} AM1.5G(\lambda) d\lambda} = 1 - R(\beta, \theta, T_A) \quad (1)$$

donde  $R_\lambda$  es la reflectividad espectral para la longitud de onda  $\lambda$  y AM 1.5G ( $\lambda$ ) es la irradiancia solar normal correspondiente a una masa de aire AM 1,5.

Asimismo, la emitancia térmica ( $\varepsilon(T)$ ) (no se ha podido llevar a cabo esta medida debido a que el aparato de medida estaba estropeado) se calcularía haciendo uso de la reflectancia hemisférica espectral en el infrarrojo, desde 2,5 hasta 25  $\mu m$ , definida

como la fracción entre la radiación emitida y la que correspondería a un cuerpo negro a una temperatura dada,

$$\varepsilon(T_A) = \frac{\int_{2,5\mu m}^{25\mu m} (1 - R_\lambda(\lambda, T_A)) i'_{\lambda b}(\lambda, T_A) d\lambda}{\int_{2,5\mu m}^{25\mu m} i'_{\lambda b}(\lambda, T_A) d\lambda} \quad (2)$$

donde  $i'(\lambda, T)$  es la radiación espectral de un cuerpo negro a temperatura  $T$ . En nuestro caso se ha considerado la temperatura media de trabajo,  $T = 100\text{ }^\circ\text{C}$ .

### Test de durabilidad

Los tests de durabilidad simulan condiciones severas de operación, y la superación de los mismos garantiza la estabilidad a largo plazo de los absorbentes en condiciones reales.

En este trabajo se han llevado a cabo unos ensayos de estabilidad climática (cámara de envejecimiento acelerado Q-lab modelo QUV) que simulan la degradación por la acción de la humedad y la condensación de agua sobre la superficie (600 horas,  $40\text{ }^\circ\text{C}$ ), todo ello bajo la acción de la radiación ultravioleta, de acuerdo a la norma establecida por la IEA (Solar Heating and Cooling Program Task X for low-temperature selective absorbers). El dispositivo en el que se han llevado a cabo estos análisis se puede ver en la figura 3.



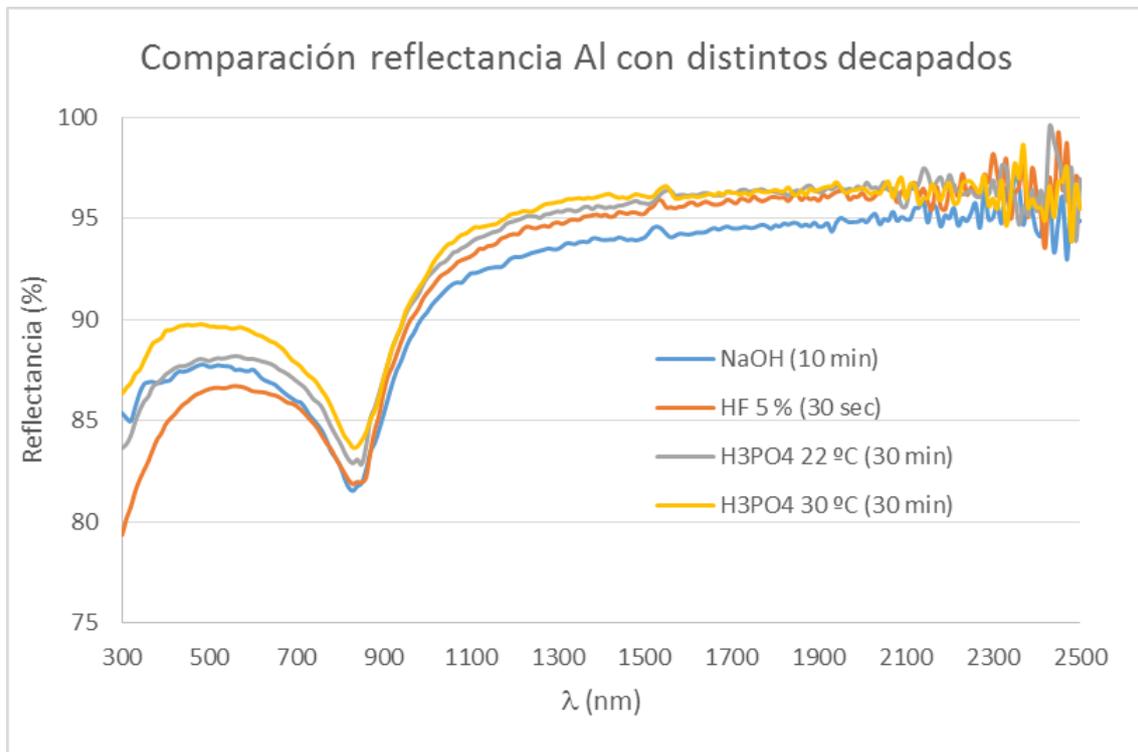
**Figura 3.** Cámara de envejecimiento acelerado Q-lab.

## 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A continuación se pasa a mostrar y analizar los resultados de las distintas comparaciones entre muestras llevadas a cabo.

### Comparación de los distintos decapados

En primer lugar se midieron los sustratos de aluminio una vez realizado el decapado sin llevar a cabo la deposición de ninguna capa sobre ellos, los resultados que se obtuvieron se representan en la Figura 4.



**Figura 4.** Comparación de los distintos métodos de decapado sobre sustratos de aluminio. Las condiciones de decapado se muestran en la leyenda de la Figura.

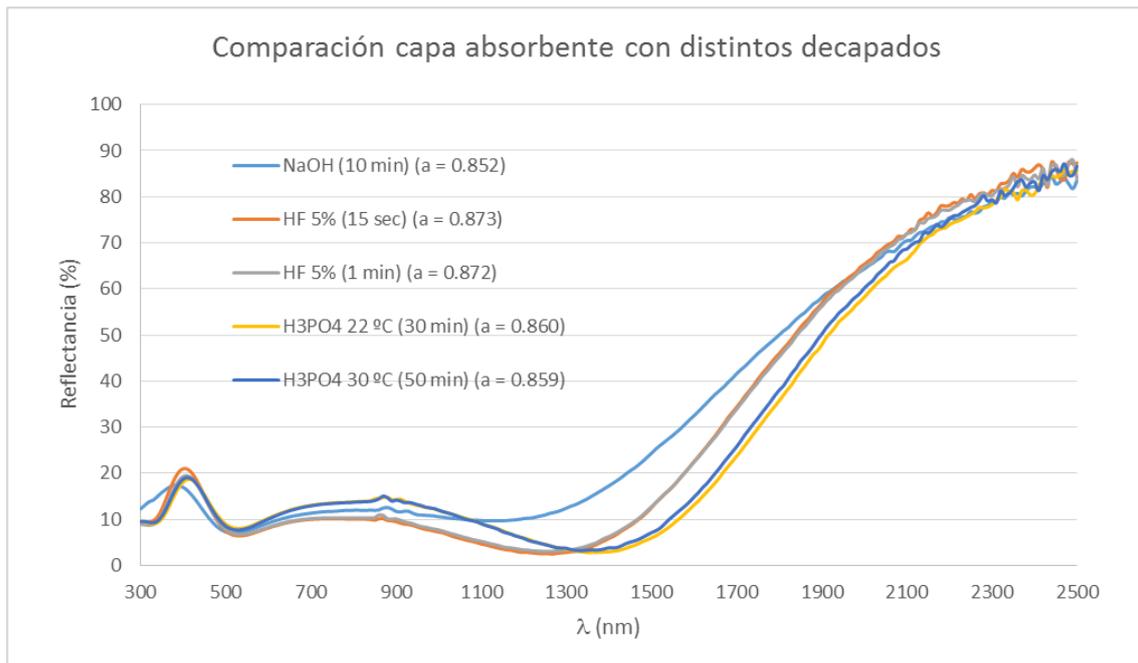
Es importante recalcar antes de comenzar que la reflectancia del aluminio en el espectro solar es muy alta lo que dificulta que se produzca un aumento en la absorción solar, aunque se reduce la emisión térmica.

Respecto a las curvas mostradas en la Figura 4, cabe destacar que cada disolución presenta tiempos de decapado distintos debido a su poder desigual de decapado. Se puede observar que el decapado con HF 5% fue el que presentó una reflectancia menor en el UV-Vis mientras que, a las longitudes de onda del IR, el decapado que presenta una reflectancia menor es la NaOH 2M.

El método utilizado hasta ahora para decapar el aluminio era el HF 5% que presenta buenos resultados finales y sobre todo es un método muy rápido de decapado. El decapado con NaOH se descartó debido a que dejaba la superficie del aluminio irregular y la capa de absorbente no se adhería adecuadamente, esto suponía unos resultados pobres de absorción. Sin embargo, a pesar de presentar los valores de reflectancia más altos, el decapado con  $H_3PO_4$  + glicerina (sobre todo a 30 °C) presentaba los mejores resultados de absorción en las muestras finales, y a pesar de su largo tiempo de decapado, ha sido el método elegido para decapar el aluminio.

El hecho de que la reflectancia sea la más alta, implica que se ha eliminado completamente la capa de alumina, y que el mínimo que encontramos a longitudes de onda altas aumente su valor de reflectancia, lo que favorece que al dar las distintas capas antirreflectantes, el espectro baje y muestre valores de absorción más altos.

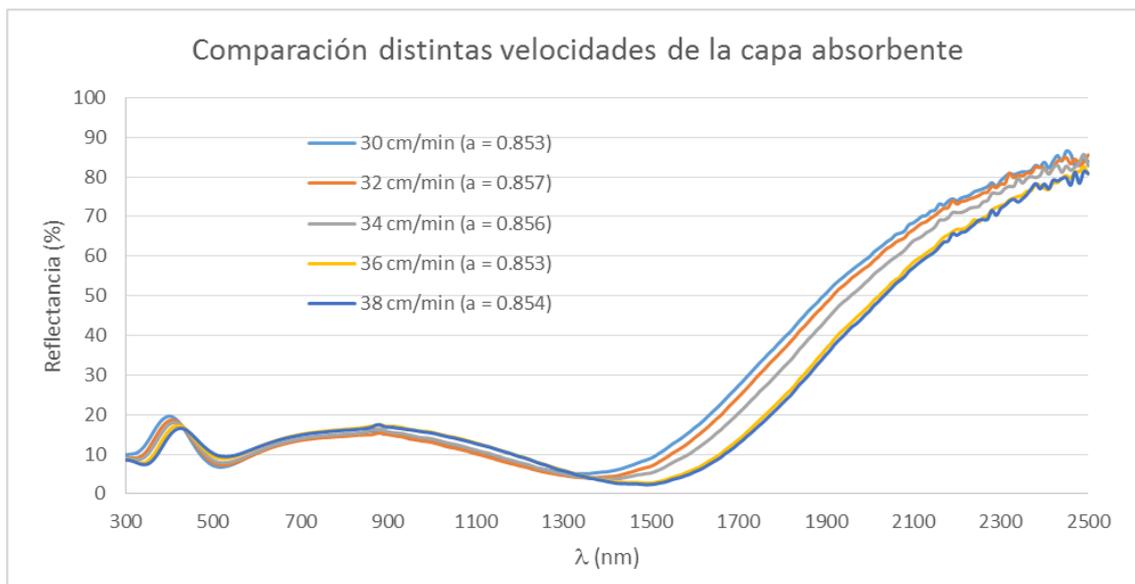
Por otro lado, se han comparado los espectros de reflectancia de la capa absorbente al usar estos decapados (Figura 5). En esta Figura queda claro porque el  $H_3PO_4$  + glicerina presenta los mejores, y es debido a que el borde de absorción se desplaza a longitudes de onda más altas, a pesar de tener una reflectancia alta en torno a 900 nm que no es problema debido a que este máximo se consigue bajar con la aplicación de las distintas capas antirreflectantes. El HF 5% presenta unos buenos resultados y prácticamente independientes del tiempo (a tiempos cortos) entre 15 segundos y 1 minuto. Por último, el NaOH 2M presenta unos valores pobres.



**Figura 5.** Comparación de los espectros de reflectancia de la capa absorbente para cada tipo de decapado. Las muestras se han realizado a una velocidad de 30 cm/min y sinterizadas a 600 °C durante 2 minutos en el soplante.

### Espesor de la capa absorbente

Como ya se ha señalado, una de las ventajas del método dip-coating es la posibilidad de modificar el espesor del absorbente (estimado en 100 - 200 nm) simplemente variando la velocidad de extracción, obteniendo capas más delgadas al disminuir la velocidad debido al mayor tiempo de escurrido. El efecto de esta variable se hace patente en las curvas de reflectancia obtenidas por fotoespectrometría, cuyo borde de absorción se desplaza hacia longitudes de onda mayores a medida que la velocidad de extracción se incrementa y la capa se hace más gruesa (Figura 6). Cabe destacar la importancia del desarrollo de absorbentes solares que pongan especial cautela en la forma de las curvas en el entorno del máximo solar (aprox. 550 nm).



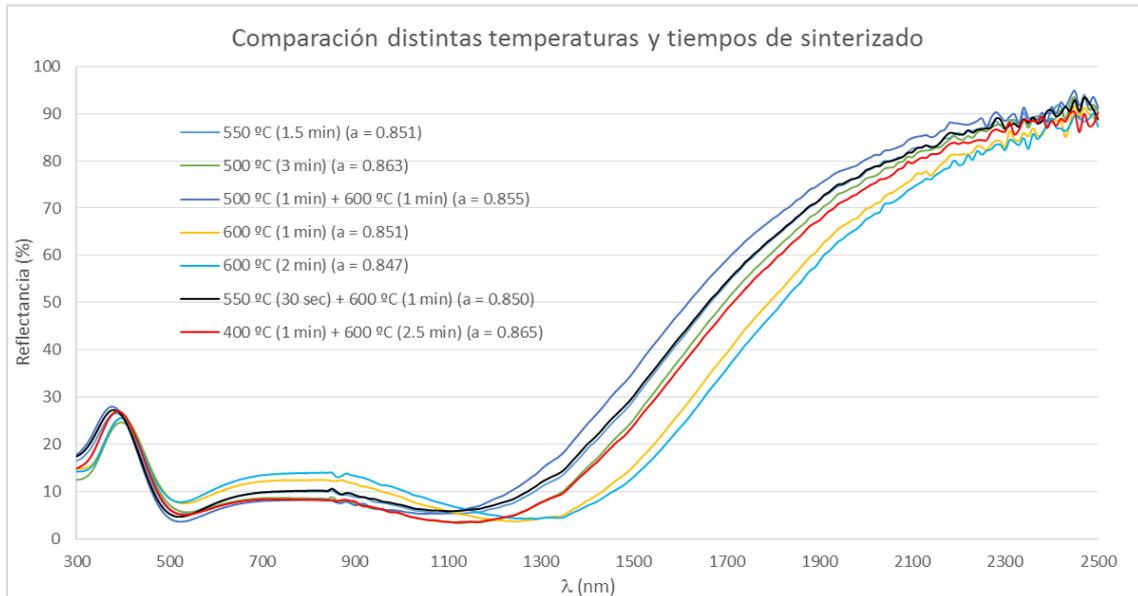
**Figura 6.** Comparación de las distintas velocidades de extracción de la capa absorbente. El sinterizado se ha realizado a 600 °C durante 2 minutos en el soplante.

Nótese como la disminución del primer máximo de reflectancia en torno a 400 nm va acompañada de un aumento en el segundo máximo (en la zona desde 500 nm hasta el borde de absorción), así como una disminución en el IR. Es decir, una posible ganancia de absorción local en el infrarrojo cercano (por aumento del espesor de la capa) penaliza la absorción global a causa del aumento del segundo máximo.

Este comportamiento sugiere la necesidad de un compromiso en la altura relativa de los máximos y mínimos, así como la posición del borde de absorción. La capa de antirreflectante será también determinante en la elección del espesor de la primera capa, por lo que en general no se podrá discriminar el valor óptimo del espesor del absorbente a priori sin antes no haber analizado la muestra tras la aplicación de una segunda capa.

También cabe destacar la importancia del tiempo y la temperatura de sinterizado en el espesor y las propiedades ópticas de la capa absorbente. Para estudiar este efecto se han realizado muestras a distintas temperaturas y tiempos (Figura 7). En la gráfica se puede observar cómo cuanto mayor es la temperatura de sinterizado, el espesor de la capa absorbente es mayor (debido a un sinterizado más rápido) y por tanto el borde de absorción se desplaza hacia longitudes de onda más altas. Un inconveniente de este calentamiento tan rápido es que la curva “sube”, por lo general, a valores de reflectancia un poco más altos, no siendo importante este efecto ya que se consiguen bajar los

valores de reflectancia con la aplicación de distintas capas antirreflectantes; también cabe señalar que con el calentamiento tan rápido, se producen manchas en la capa al no ser el calentamiento tan homogéneo, esto se solucionó dando la vuelta a los sustratos y calentándolos por la parte posterior. Por tanto, lo ideal a la hora de realizar muestras sería a 600 °C, durante 2 minutos.

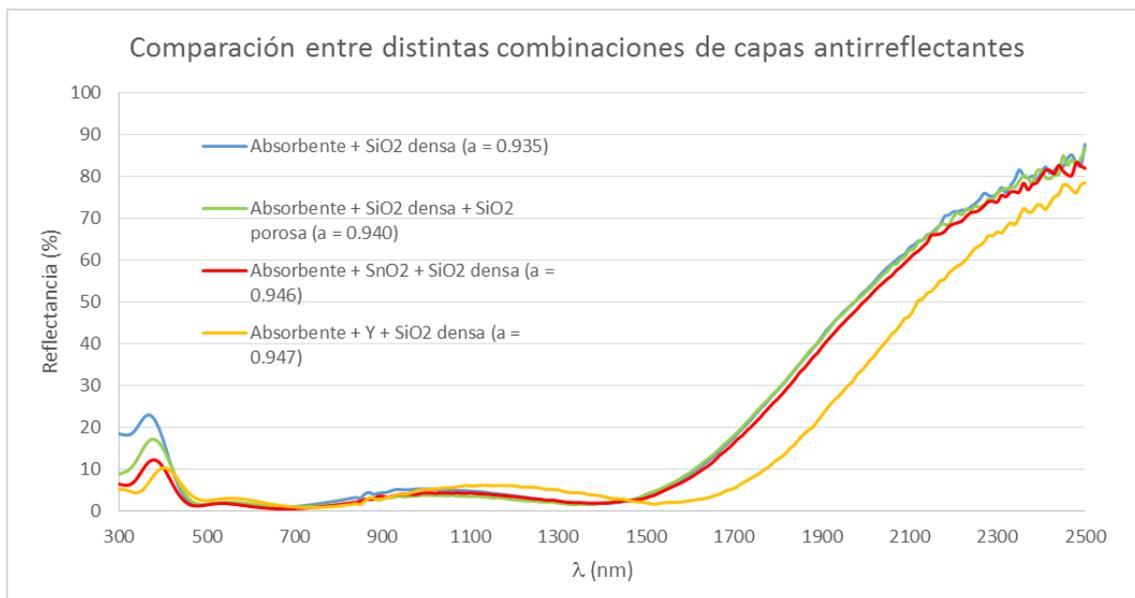


**Figura 7.** Comparación de los distintos tiempos y temperaturas de sinterizado de la capa absorbente. Todas las muestras se han realizado con una velocidad de extracción de 30 cm/min.

## Comparación de las capas antirreflectantes

La posterior aplicación de capas de antirreflectante, lleva a la reducción de la altura de las curvas e incrementa la absorción hasta en 8 - 9 puntos porcentuales en total. Además, como se comprobará más adelante, será un elemento decisivo en la estabilidad climática del conjunto.

En este caso, se han probado las combinaciones entre distintas capas antirreflectantes descritas en el procedimiento experimental. Los mejores resultados obtenidos para cada una de las distintas combinaciones se muestran en la Figura 8.



**Figura 8.** Comparación de los mejores resultados para las distintas combinaciones de las capas antirreflectantes.

En la gráfica podemos ver claramente como la aplicación de dos capas antirreflectantes mejora en gran medida los valores de absorción, por tanto y a pesar del gasto de energía y reactivos que supone el aplicar una capa adicional, conviene emplear dos capas antirreflectantes. También, al usar este número de capas, se mejoran los resultados de estabilidad climática y permiten emplear el dispositivo donde se aplique el absorbente selectivo durante más tiempo.

De las muestras que presentan dos capas antirreflectantes, los mejores resultados se obtuvieron empleando una capa de SnO<sub>2</sub> o de espinela (85 %) + SiO<sub>2</sub> densa (15 %) antes de la capa final de SiO<sub>2</sub> densa. Aunque a simple vista en el espectro de la segunda opción parece indicar que el resultado es mejor, esto no es así debido a que el máximo en torno a 1200 nm es un poco alto, pero la mayor pérdida de absorción se produce en el máximo situado a alrededor de 550 nm donde se sitúa el máximo de irradiación solar.

Para obtener unos valores de absorción mayores en las muestras obtenidas se deberían bajar los máximos a los valores de reflectancia más bajos posibles y desplazar el borde de absorción a valores más altos de longitud de onda. Esto depende sobre todo de las propiedades del aluminio que actúa como sustrato y de los espesores de las distintas capas, por tanto se abren multitud de combinaciones posibles. Esto constituye

un proceso de ensayo-error difícilmente simulable mediante sistemas numéricos, debido a la dependencia, entre otras, del índice de refracción respecto del espesor de la capa.

## Test de durabilidad

Al realizar este test de durabilidad climática, se buscó estudiar dos fenómenos distintos: en primer lugar, se estudió si influía la aplicación de dos capas antirreflectantes a la durabilidad respecto al uso de una sola capa y por otro lado se estudió el tiempo de sinterización de la capa antirreflectante de unas muestras que sólo presentaban una capa, para comprobar como variaban las propiedades ópticas después de introducirlas en la cámara climática.

En el primer caso, se ha comprobado que la aplicación de una segunda capa antirreflectante produce menores pérdidas en la absorción, aunque no en gran medida (las pérdidas de las muestras con una capa eran de alrededor del 0.59 % y con dos capas del orden de 0.33 %). Estas pérdidas en los valores de absorción son casi anecdóticas y despreciables. Donde se aprecia una diferencia mayor es en el aspecto físico de las muestras ya que como se puede ver en las fotografías incluidas en el Apéndice II, las muestras con una doble capa antirreflectante, a pesar de presentar picaduras en algunos casos, presenta un aspecto mejor respecto al color, sin embargo, las muestras con una sola capa antirreflectante reflejan un acabado peor.

Por otro lado, los resultados de la variación de absorción en función del tiempo de sinterizado de la capa antirreflectante se muestran en la Tabla 1.

**Tabla 1.** Variación en los valores de absorción (%) antes y después de la cámara climática, en función del tiempo de sinterizado y de la velocidad de extracción de la muestra (espesor de la capa).

		Tiempo de sinterizado (500 °C)			
		15 min	30 min	45 min	60 min
Velocidad de extracción (cm/min)	14.2	0.857 %	0.918 %	0.819 %	1.532 %
	16.2	0.929 %	1.244 %	1.747 %	2.381 %
	18.1	0.893 %	1.754 %	1.733 %	2.227 %
	20.6	0.636 %	1.107 %	2.001 %	2.064 %

Se puede ver que el porcentaje de pérdidas de absorción aumenta según aumentamos el tiempo de sinterizado, en contra de lo esperado, ya que cuanto mayor fuese el tiempo de sinterizado, éste se produciría en mayor medida y, por tanto, daría lugar a una capa más protectora. Sin embargo, ocurre todo lo contrario. También cabría esperar que cuánto más gruesa fuera la capa antirreflectante (mayor velocidad de extracción) más protectora sería ésta y las pérdidas deberían ser menores, en lugar de los resultados obtenidos que varían de unos espesores a otros.

A pesar de todo esto, las pérdidas apenas superan un 2% en sólo algunos casos, lo que hace de ellos unos valores aceptables y que las pérdidas de absorción a lo largo del tiempo resulten despreciables.

## 5. CONCLUSIÓN

El presente trabajo ha pretendido mostrar el alto número de grados de libertad que el proceso de fabricación presenta, mediante la obtención de absorbentes selectivos de valores notables y reproducibles sólo tras una gran variedad de ensayos independientes que tengan en cuenta el carácter multivariable. La optimización completa, por tanto, demanda más experimentación, y las mejoras en la absorción y la emisión aparentemente poco apreciables se traducen con certeza en valiosos ahorros finales.

En este trabajo se han conseguido valores muy altos de absorción ( $a = 0.947$ ), sin embargo, y a pesar de haber probado multitud de combinaciones distintas entre los diferentes espesores de las capas y distintas temperaturas de sinterizado, no se ha conseguido mejorar este valor, lo que nos lleva a pensar que es el límite de la capa absorbente y por tan tanto para obtener valores de absorción más altos habría que modificar dicha disolución.

Sin embargo, estos valores son muy buenos y se podrían emplear en la industria para la realización de absorbentes selectivos bajo las condiciones estudiadas en este trabajo.

El comportamiento del  $\text{CuMnO}_x$  sobre un sustrato metálico frente a los tests de durabilidad evidencia una gran resistencia al paso del tiempo. El funcionamiento versátil del método dip-coating se pone de manifiesto en la alta reproducibilidad de las muestras fabricadas, aunque actualmente el spattering tiene preferencia frente a éste en el ámbito comercial, pese a su mayor coste, debido a la mayor dinámica de producción que consigue. La fabricación comercial basada en los conocimientos adquiridos en laboratorio requiere que éstos sean fácilmente reproducibles, escalables y que minimicen el coste y, por supuesto, logren valores ópticos y estructurales que optimicen el rendimiento y la vida útil. Todas estas características las aporta el método dip-coating, lo que hace indicado para la fabricación industrial. Con todo, es en el proceso de calentamiento de la primera capa de espinela donde yace una importancia capital en la fabricación de un absorbente eficaz y duradero.

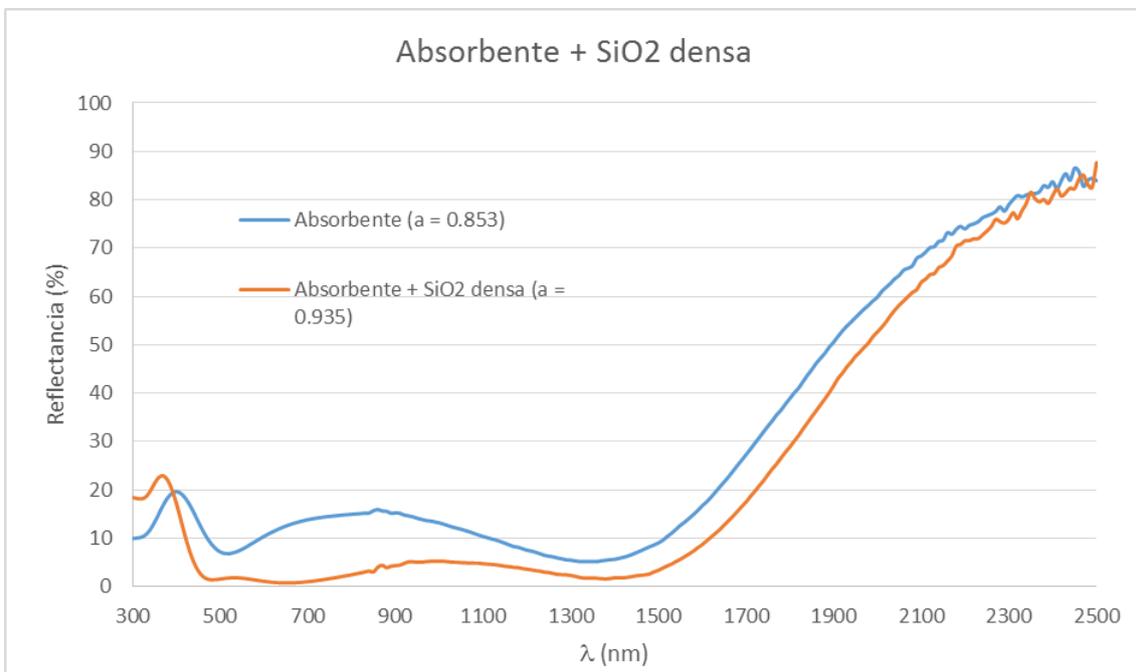
## 6. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Bayón, R., San Vicente, G., Maffiotte, C., & Morales, Ángel. (2008). Characterization of copper-manganese-oxide thin films deposited by dipcoating. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 92(10), 1211-1216.
- [2] Pal, S., Diso, D., Franza, S., Licciulli, A., & Rizzo, Luigi. (2008). Spectrally selective absorber coating from transition metal complex for efficient photothermal conversion. *Journal of Materials Science*, 48 (23), 8268-8276.
- [3] Bayón, R., San Vicente, G., & Morales, Ángel. (2010). Durability tests and up-scaling of selective absorbers based on copper-manganese oxide deposited by dip-coating. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 94(6), 998-1004.
- [4] Amri, A., Jiang, Z. T., Zhao, X., Xie, Z., Yin, C. Y., Ali, N., Mondinos, N., et al. (2014). Tailoring the physicochemical and mechanical properties of optical copper-cobalt oxide thin films through annealing treatment. *Surface and Coatings Technology*, 239, 212-221.
- [5] Bayón, R., San Vicente, G., Maffiotte, C., & Morales, Ángel. (2008). Preparation of selective absorbers based on CuMn spinels by dip-coating method. *Renewable Energy*, 33(2), 348-353.
- [6] Patente Española ES 2 197 785 B1, *Procedimiento para depositar recubrimientos de metales y óxidos metálicos*, (16/12/2001), Autor: Ángel Morales Sabio.

## 7. ANEXOS

### Anexo I: Gráficas en detalle de cada muestra

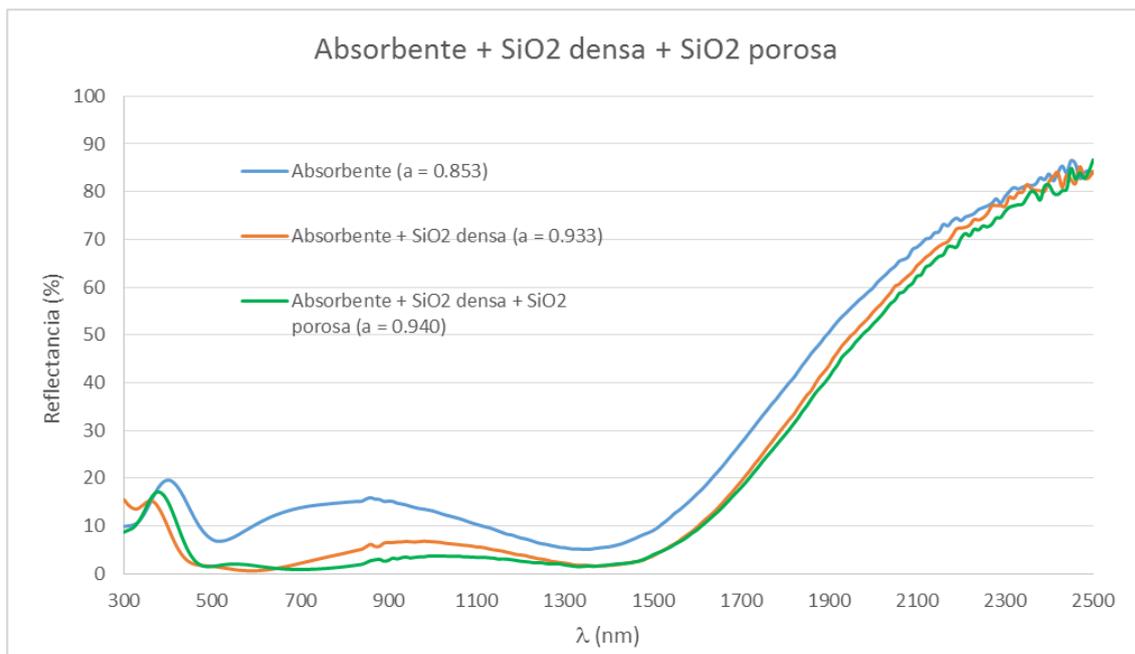
A continuación se detallan los espectros de reflectancia para cada una de las muestras con distintas combinaciones de capas antirreflectantes comparadas anteriormente:



**Figura 9.** Representación de los espectros de reflectancia para un absorbente selectivo compuesto de  $\text{CuMnO}_x + \text{SiO}_2$  densa. Los valores de absorción para cada una de las capas se muestran en la leyenda de la gráfica.

**Tabla 2.** Condiciones de decapado del sustrato y de realización de las distintas capas en el absorbente selectivo indicado en la Figura 9.

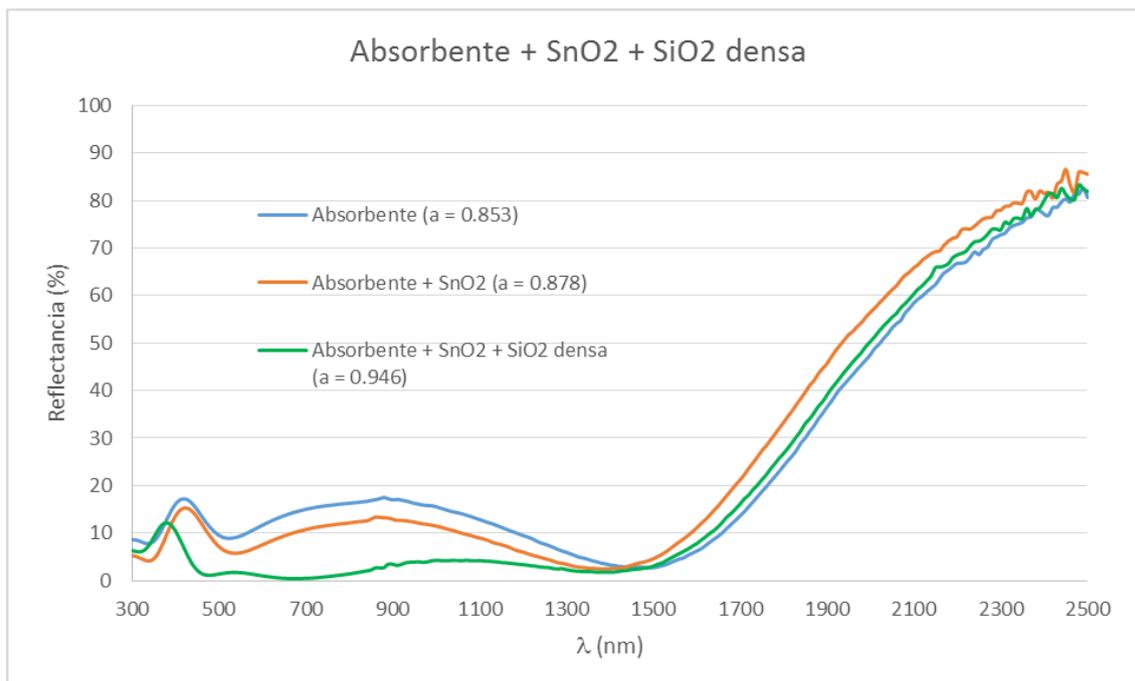
Decapado	Capa	Velocidad (cm/min)	T (°C)	Tiempo (min)
HF 5% (15 seg)	$\text{CuMnO}_x$	30	600	2
	$\text{SiO}_2$ densa	18.1	500	5



**Figura 10.** Representación de los espectros de reflectancia para un absorbente selectivo compuesto de  $\text{CuMnO}_x$  +  $\text{SiO}_2$  densa +  $\text{SiO}_2$  porosa. Los valores de absorptancia para cada una de las capas se muestran en la leyenda de la gráfica.

**Tabla 3.** Condiciones de decapado del sustrato y de realización de las distintas capas en el absorbente selectivo indicado en la Figura 10.

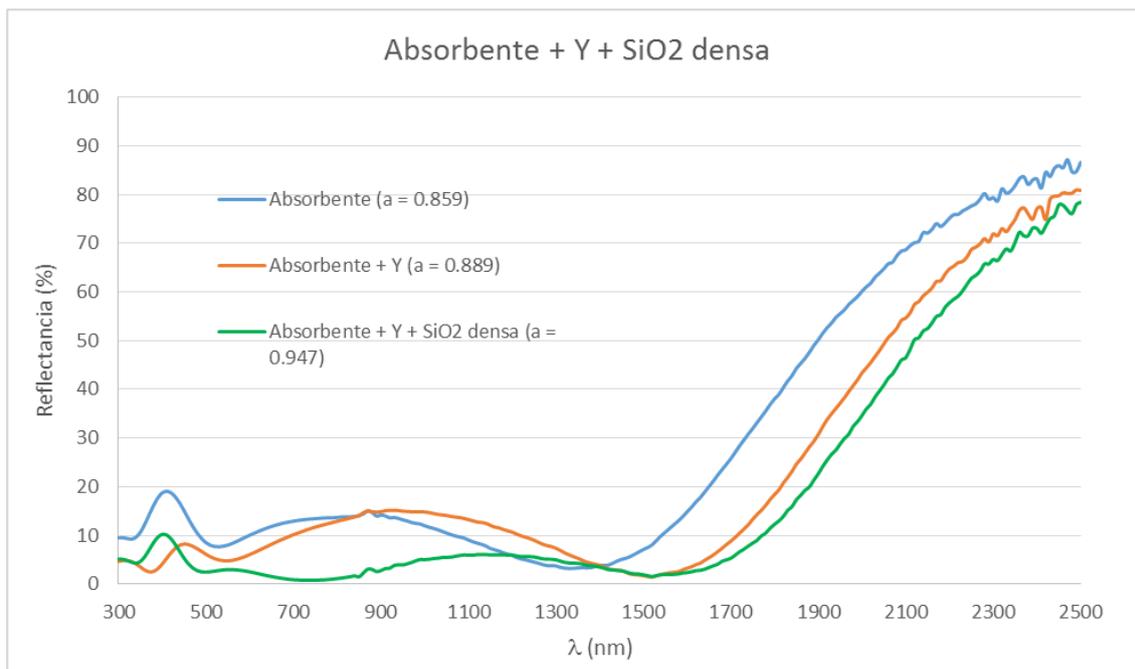
Decapado	Capa	Velocidad (cm/min)	T (°C)	Tiempo (min)
HF 5% (15 seg)	$\text{CuMnO}_x$	30	600	2
	$\text{SiO}_2$ densa	14.2	500	5
	$\text{SiO}_2$ porosa	18.1	500	5



**Figura 11.** Representación de los espectros de reflectancia para un absorbente selectivo compuesto de  $\text{CuMnO}_x + \text{SnO}_2 + \text{SiO}_2$  densa. Los valores de absorptancia para cada una de las capas se muestran en la leyenda de la gráfica.

**Tabla 4.** Condiciones de decapado del sustrato y de realización de las distintas capas en el absorbente selectivo indicado en la Figura 11.

Decapado	Capa	Velocidad (cm/min)	T (°C)	Tiempo (min)
HF 5% (30 seg)	$\text{CuMnO}_x$	36	600	2
	$\text{SnO}_2$	12	500	5
	$\text{SiO}_2$ densa	20	500	5



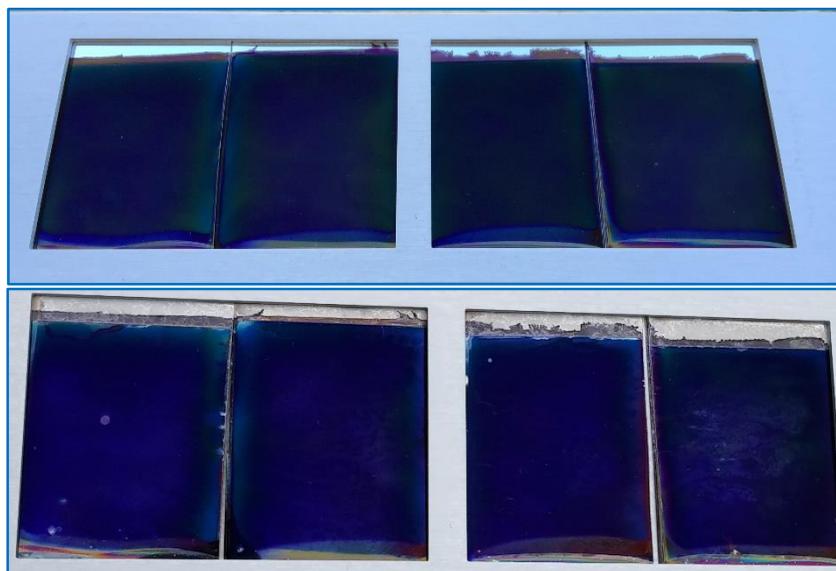
**Figura 12.** Representación de los espectros de reflectancia para un absorbente selectivo compuesto de  $\text{CuMnO}_x$  + capa Y +  $\text{SiO}_2$  densa. Los valores de absorbancia para cada una de las capas se muestran en la leyenda de la gráfica.

**Tabla 5.** Condiciones de decapado del sustrato y de realización de las distintas capas en el absorbente selectivo indicado en la Figura 12.

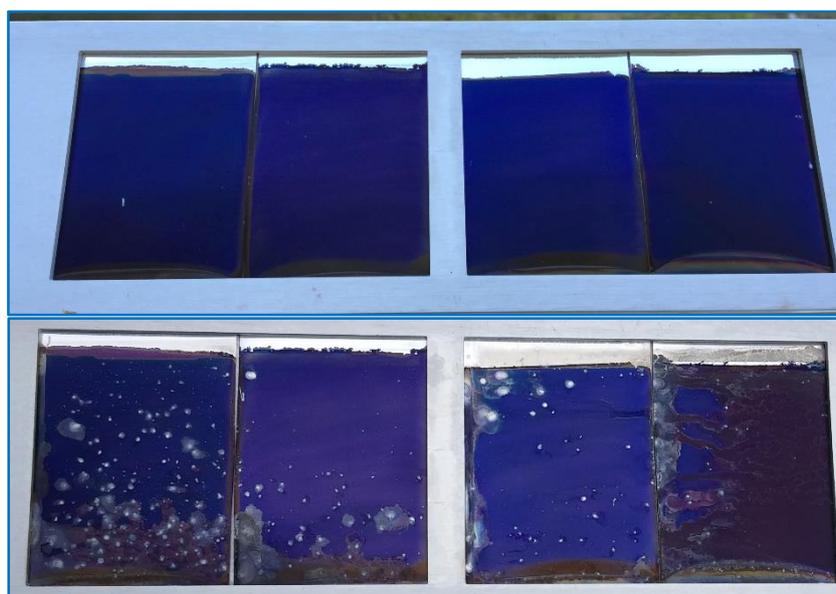
Decapado	Capa	Velocidad (cm/min)	T (°C)	Tiempo (min)
H3PO4 + glicerina (30 min, 30 °C)	$\text{CuMnO}_x$	30	600	2
	Capa Y	14	500	5
	$\text{SiO}_2$ densa	14	500	5

## Anexo II: Fotografías de las muestras en la cámara climática

En este anexo se muestran distintas muestras antes y después de su estancia en la cámara climática, la cual fue de 600 horas, a 40 °C y con condensación.



**Figura 13.** Muestra representativa de algunas muestras de tres capas  $\text{Al/CuMnO}_x/\text{SiO}_2$  densa/ $\text{SiO}_2$  porosa, fabricada antes del test (arriba) y aspecto de estas mismas muestras (abajo) después del test climático (600 horas).



**Figura 14.** Muestra representativa de algunas muestras de dos capas  $\text{Al/CuMnO}_x/\text{SiO}_2$  densa, fabricada antes del test (arriba) y aspecto de estas mismas muestras (abajo) después del test climático (600 horas).