N° d'ordre 2016- *Año/Année 2016*

CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DESARROLLO TECNOLÓGICO EN ELECTROQUÍMICA

ECOLE CENTRALE DE LYON

"Recubrimientos multicapas de tipo orgánico/metal/cerámica para espejos solares de base polimérica flexible"

"Revêtements multicouches de type organique/métal/céramique pour des concentrateurs souples en polymères"

"Organic/metal/ceramic type multilayered coating supported on a flexible polymeric base"

Presentada y sustentada por /
Présenteé et soutenue par:

M. en C. Monserrat Gutiérrez Muñoz

El día / le jour:

30-Marzo / Mars-2016

Para obtener el grado de / pour obtenir le grade de:

Doctor en Electroquímica

Docteur de l'Université de Lyon (Ecole Centrale de Lyon)

Spécialité: Matériaux

Presidente/ Président	**Mr. S. Benayoun**	**Professeur**
Réferi/ Rapporteur	**Mr. J. Martinez Vega**	**Professeur**
Réferi/ Rapporteur	**Mr. E. Chainet**	**Docteur**
	Mr. R. Antaño López	**Professeur**
	Mr. S. Stremsdoerfer	**Ingénieur**
	Mr. J. J. Pérez Bueno	**Professeur**
	Mr. Y. Meas Vong	**Professeur**
	Mr. G. Stremsdoerfer	**Professeur**

Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica, S.C.

Ecole Centrale De Lyon

Realizada por / Effectuée par:

M. en C. Monserrat Gutiérrez Muñoz

Dirigida por / Dirigée par:

Prof. Yunny Meas Vong y Prof. Guy Stremsdoerfer

Supervisada por / Supervisée par:

Prof. José de Jesús Pérez Bueno

Jurado / Jury:

Prof. Stéphane Benayoun

Presidente/ Président

_____

Firma / Signature

Prof. Juan Martinez Vega

Réferi/ Rapporteur

_____

Firma / Signature

Dr. Eric Chainet

Réferi/ Rapporteur

_____

Firma / Signature

Prof. René Antaño López

_____

Firma / Signature

Ing. Samuel Stremsdoerfer

_____

Firma / Signature

Prof. José de Jesús Pérez Bueno

_____

Firma / Signature

Prof. Yunny Meas Vong

_____

Firma / Signature

Prof. Guy Stremsdoerfer

_____

Firma / Signature

Resumen

La producción actual de energía que proviene principalmente de combustibles fósiles tiene un impacto negativo sobre el medio ambiente. El desarrollo de las energías renovables puede reducir este impacto. Si la conversión termodinámica de la energía solar obtenida por concentración de radiación de fotones permite alcanzar altos rendimientos, el reto es lograr realizar, a bajos costos, grandes áreas de reflectores flexibles y ligeros, con una excelente propiedad óptica reflejante.

En esta investigación, se estudiaron dos tipos de espejos que intervienen en la consecución de los concentradores solares. El primer espejo está hecho de una placa flexible de polímero altamente transparente (índice de transmisión lo más alta posible) en el que se depositó una película reflejante. Esta capa está protegida contra la corrosión y el ataque del medio ambiente por un revestimiento orgánico opaco desarrollado en la parte trasera. Esto produce un sistema polímero/metal / película orgánica. El segundo espejo consiste en un sustrato opaco flexible en la que se deposita una película reflejante. Una película delgada y protectora orgánica o cerámica con un índice de transmisión lo más alto posible se prepara en frente de la capa reflejante. Por lo tanto, se obtiene un sistema cerámico / metal / orgánico.

Siendo esta capa reflejante esencial en ambas configuraciones de espejo, se investigó el desarrollo de una capa reflejante a base de plata con la técnica de depósito químico dinámico, también llamada “JetMetal™ technique” que permite elaborar películas de plata a temperatura ambiente de manera rápida y económica. Además, esta tecnología, aprobada « Green Tech », está bien adaptada para el desarrollo de depósitos sobre superficies grandes. Este trabajo describe los pasos y los parámetros necesarios para obtener reflectores ópticos basados en plata de grandes cualidades: calidad óptica con reflectividad mayor a 95%, calidad mecánica con interfaces de polímero / metal que pueden absorber deformaciones, una relación calidad / precio mediante la optimización de la cinética de depósito y espesor de la película de plata (aproximadamente 100 nm) con un tiempo corto de elaboración. Numerosas técnicas de análisis y caracterización (XPS, AFM, LRX, SEM ...) han sido utilizadas para determinar los parámetros pertinentes de un espejo solar a base de plata.

La propiedad óptica de la película de plata es estable en el aire y en el tiempo. Sin embargo, la protección de la plata es necesaria, en particular en el frente. Esta protección debe adherirse a la película de plata, ser flexible y proporcionar un índice de transmisión lo más alto posible en el rango visible. Se han estudiado diferentes barnices y nuestro trabajo ha sido centrado en el desarrollo de recubrimientos de protección orgánicos (PMMA, PU), cerámicos (SiO_2, Al_2O_3) y especialmente en híbridos orgánico-cerámica. Esta investigación ha permitido identificar las áreas de relevancia de estos diferentes tipos de recubrimientos de protección bajo estrés por radiación y su compatibilidad con una capa reflejante de plata para obtener concentradores flexibles eficientes. Una solución original se presenta en la conclusión y corresponde en la realización de un espejo flexible elaborado en una hoja de vidrio de 100 µm de espesor y recubierto con una película de plata de 100 nm. La reflectividad es superior a 95% en el visible.

Palabras clave*: energía solar, depósito químico dinámico, recubrimientos híbridos sol-gel, concentrador y espejo solar.*

Résumé

La production actuelle d'énergie qui provient principalement des combustibles fossiles a un impact négatif sur l'environnement. Le développement des énergies renouvelables peut limiter cet impact. Si la conversion thermodynamique de l'énergie solaire obtenue en concentrant le rayonnement photonique permet d'atteindre des rendements élevés, l'enjeu est de réaliser, à faible coût, de grandes surfaces de réflecteurs souples et légers ayant une excellente propriété optique réfléchissante.

Dans ce travail de recherche, nous avons étudié deux types de miroirs qui entrent dans la réalisation des concentrateurs solaires. Le premier miroir est constitué d'une plaque souple en polymère très transparent (indice de transmission le plus élevé possible) sur laquelle a été déposé un film réfléchissant. Cette couche est protégée contre la corrosion et les agressions environnementales par un revêtement organique opaque élaboré en face arrière. On obtient ainsi un système polymère/métal/ film organique. Le second miroir est constitué d'un substrat opaque souple sur lequel est déposé un film réfléchissant. Une couche mince protectrice organique ou céramique, ayant un indice optique de transmission le plus élevé possible, est élaborée en face avant sur la couche réfléchissante. On obtient ainsi un système céramique/métal/ organique.

Cette couche réfléchissante étant indispensable dans les deux configurations de miroir, nous avons étudié l'élaboration d'une couche réfléchissante à base d'argent du fait que la technique de dépôt chimique dynamique, appelée encore technique JetMetal™, permet d'obtenir des films d'argent à température ambiante et de façon rapide et peu coûteuse. D'autre part, cette technologie agrée « Green Tech » est bien adaptée pour l'élaboration de dépôt sur des grandes surfaces. Ce rapport décrit les étapes et les paramètres nécessaires pour obtenir des réflecteurs optiques à base d'argent de grandes qualités : qualité optique avec des réflectivités supérieures à 95%, qualité mécanique avec des interfaces polymère/métal pouvant encaisser des déformations, un rapport qualité/prix par l'optimisation des cinétiques de dépôt et d'épaisseur de film d'argent (environ 100nm) avec un temps très court d'élaboration. De nombreuses techniques d'analyses et de caractérisations (XPS, AFM, LRX, SEM…) ont été utilisées pour dégager les paramètres pertinents d'un miroir solaire à base d'argent.

La propriété optique du film d'argent est stable à l'air et avec le temps. Néanmoins, une protection de l'argent est nécessaire en particulier en face avant. Cette protection doit

adhérer au film d'argent, pouvoir être flexible et présenter un indice de transmission le plus élevé possible dans le domaine visible. Si différents vernis ont été étudiés, notre travail a surtout porté sur l'élaboration de revêtements protecteurs organiques (PMMA, PU), céramiques (SiO_2, Al_2O_3) et surtout hybrides organique-céramique. Ce travail de recherche a permis d'identifier les domaines de pertinence de ces différents types de revêtements protecteurs sous contrainte radiative, leur compatibilité avec une couche réflective d'argent, pour conduire à des concentrateurs souples performants. Une solution originale est présentée en conclusion. Elle porte sur la réalisation d'un miroir souple élaboré sur une feuille de verre de 100 μm d'épaisseur revêtue d'un film de 100 nm d'argent. La réflectivité est supérieure à 95% dans le visible.

Mots-clés *: l'énergie solaire, Dépôt chimique dynamique, electroless, revêtements hybrides sol-gel, concentrateur et miroir solaire.*

Abstract

The present production of energy that mainly comes from the burning of fossil fuels has a negative impact on our environment. The research and development of clean and renewable sources of energy can decrease this damage. If the thermodynamic conversion from solar energy obtained by photons radiation concentration allows us a higher efficiency, the challenge is to build at low cost, large areas for solar reflectors that are flexible and lightweight, with a powerful optical reflection.

During this research a study was made on two types of mirrors for achieving solar concentrators. The first mirror is formed of a flexible polymer plate highly transparent (Transmission index as high as possible) in which was deposited a reflective layer. This layer is protected against corrosion and any other environmental aggression by an opaque organic coating built on the rear face. This produces a polymer/metal/organic film system. The second mirrors consist of a flexible opaque substrate in which, a reflective film is deposited. A thin organic or ceramic protector film with a transmission index as high as possible is prepared in front of the reflective layer. Thereby, a ceramic/metal/organic system was obtained.

Being that the reflective layer is essential in both configurations of the mirror, research was carried out about the development of a reflective layer composed of silver with the dynamic chemical plating technique also called “Jet Metal™ technique” which allows the elaboration of silver films at room temperature in a fast and economical manner. Also, this approved technology <<Green Tech>> is well adapted for the deposit development over large surfaces. This report describes the steps and necessary parameters to obtain optical reflectors based on high quality silver: optical quality with a higher reflectivity over 95%, mechanical quality with interfaces of polymer / metal that can absorb deformations, a relation quality/price through the optimization of the deposit kinetic and the silver film thickness (approximately 100 nm) with a very short elaboration time. Many analysis and characterization techniques (XPS, AFM, LRX, SEM…) have been performed to determine the parameters of a solar mirror made of silver.

The optical property of the silver film is stable in air ambient and with time. However; the silver protection is necessary mainly on the front face. This protection must adhere to the silver film, be flexible and provide a high visual range. Different varnishes have been

researched, and our work has been concentrated in the development of organic (PMMA, PU), ceramics (SiO_2, Al_2O_3), and especially hybrid organic-ceramic covering protection. This research allowed us to identify the relevant areas of these different types of protection coatings under radiation stress, its compatibility with the silver layer to obtain efficient and flexible concentrators. An original solution is presented at the conclusion that corresponds in the elaboration of a flexible mirror, made up of a glass layer of 100 µm thick and covered in a silver film of 100 nm. The reflection is over 95% visible.

Keywords*: solar energy, Dynamic Chemical Plating, sol-gel hybrid coatings, solar mirror.*

Este trabajo fue realizado en el Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica (CIDETEQ) y en la Ecole Centrale de Lyon bajo la dirección del

Prof. Yunny Meas Vong y Prof. Guy Stremsdoerfer

y la supervisión del

Prof. José de Jesús Pérez Bueno

Ce travail a été réalisé en co-tutelle entre le Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica (CIDETEQ) et l'Ecole Centrale de Lyon sous la direction de

Prof. Yunny Meas Vong y Prof. Guy Stremsdoerfer

et la supervision de

Prof. José de Jesús Pérez Bueno

Agradecimientos / Remerciements

Al Gobierno Mexicano, a través del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), por la beca nacional de doctorado que me fue otorgada, así como por cubrir la mitad de los gastos del Programa de Cooperación de Posgrado (PCP).

Al Gobierno Francés a través del Ministerio de Asuntos Extranjeros y del Ministerio de Educación Nacional, de Enseñanza Superior y de Investigación, por la beca que me fue asignada durante mis estancias en Francia y por los gastos cubiertos como parte del programa PCP.

Al Programa de Cooperación de Posgrado (PCP) y a sus coordinadores en ambos países, al Dr. Luis Ponce Ramírez por la parte mexicana y al Dr. Juan Martínez Vega por la parte francesa, así como a M. Magali Fiot por su apoyo durante las estancias en Francia.

Al apoyo económico recibido por parte del Instituto de Energías Renovables (IER-UNAM), a través del Centro Mexicano de Innovación en Energía Solar (CeMIE-Sol), en el marco de la Convocatoria 2013-02, del FONDO SECTORIAL CONACYT-SENER-SUSTENTABILIDAD ENERGÉTICA, dentro del Proyecto Estratégico No. 207450 Con título: Materiales selectivos y reflejantes para sistemas de conversión de energía solar en energía térmica, por medio del cual fue posible desarrollar la investigación y apoyar la formación de recursos humanos a nivel posgrado.

Así mismo se agradece al CONACYT y al CONCYTEQ por el apoyo a través del proyecto con No. QRO-2014-C03-250295 y título: Diseño, construcción y puesta en marcha de un campo experimental de energías híbridas solar, eólica y bioenergéticos.

A M. Samuel Stremsdoerfer y la compañía Jet Metal Technologies, por permitirme el acceso a la empresa y al uso de los equipos.

Al Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica y a la Ecole Centrale de Lyon, por confiarme el desarrollo de este proyecto.

Al Dr. Yunny Meas Vong, por confiar en mi desde el primer momento, por brindarme su apoyo en todo momento, por la paciencia durante la escritura de la tesis; gracias por compartirme tantas experiencias y enseñanzas.

Al Prof. Guy Stremsdoerfer, gracias por sus enseñanzas, por la exigencia que me hizo ser mejor, por compartir conmigo tantas horas de aprendizaje.

Al Dr. José de Jesús Pérez Bueno, por brindarme todo su apoyo, principalmente en los momentos más difíciles; no es fácil expresar mi agradecimiento en unos cuantos renglones, pero en pocas palabras es usted un ángel en mi vida y en la de todos sus estudiantes.

A los réferis y miembros del comité de examen, Prof. Juan Martínez Vega, Prof. Stéphane Benayoun, Dr. E. Chainet y Dr. René Antaño López, gracias por sus valiosas observaciones realizadas que me permitieron la mejora de este trabajo de tesis.

A todos mis seres amados, por todo su apoyo, confianza, paciencia durante el proceso de esta tesis y de toda mi vida.

Índice / Sommaire

Resumen 3

Résumé 5

Abstract 7

Agradecimientos / Remerciements 10

Introducción General 2

Introduction Générale 4

Resumen capítulo I 7

Résumé chapitre I 8

CAPÍTULO I. Estado del arte 9

1 Introducción 9

1.1 Los combustibles fósiles y las energías renovables 9

1.2 Radiación solar como fuente de energía en todo el mundo 10

2 La energía solar por concentración (CSP) 12

2.1 Descripción de la tecnología CSP 12

2.1.1 Tecnología cilindro-parabólica 13

2.1.2 Tecnología de Fresnel 14

2.1.3 Tecnología de torre central 15

2.1.4 Tecnología de disco parabólico 17

2.2 Diferentes estructuras en los espejos solares 18

2.2.1 Espejo de vidrio grueso 18

2.2.2 Espejo de vidrio delgado 19

2.2.3 Espejo aluminizado 21

2.2.4 Espejo de acero inoxidable 22

2.2.5 Espejo polimérico metalizado 22

3 Tipos de películas reflectivas 24

3.1 La reflectividad en los metales utilizados en la tecnología solar 24

3.2 Comparación de la reflectividad de la plata *vs.* el aluminio 25

3.3 Cristal fotónico 26

4 Materiales protectores de la capa reflejante 27

4.1 Inorgánicos 27

4.1.1 SiO_2 27

4.1.2 TiO_2 28

4.1.3 Al_2O_3 28

4.2 Orgánicos 29

4.2.1 Acrílicos 29

4.2.2 Polimetilmetacrilato (PMMA) 29

4.2.3 Resinas epoxi 30

4.3 Híbridos 30

5 Retos en los espejos solares 31

6 Conclusión capítulo I 33

7 Referencias 35

Justificación 41

Justification 42

Objetivos 44

Objetivo general 44

Objetivos particulares 44

Objectifs 45

Objectif général 45

Objectifs spécifiques 45

Propuesta de la construcción de los espejos solares 47

Capítulo II: técnicas de elaboración, caracterización y materiales 49

1 Introducción 49

2 Los sustratos 49

2.1 Terftalato de polietileno (PET) 49

2.2 Polimetilmetacrilato (PMMA) 50

2.3 Policarbonato (PC) 51

3 Elaboración de la capa reflejante de plata 52

3.1 Descripción de la metalización por Depósito Químico Dinámico (DCP) 53

3.1.1 Principio de la técnica 53

3.1.2 Etapas en el proceso de metalización 53

3.2 Electroless 55

3.2.1 Principio de la técnica 55

3.2.2 Metodología utilizada en el metalizado electroless 57

3.3 Pulverización catódica o sputtering 58

3.3.1 Principio de la técnica 58

3.3.2 Condiciones de operación del metalizado por sputtering 58

4 Elaboración y depósito del recubrimiento protector 59

4.1 Elaboración del recubrimiento por sol gel 59

4.1.1 Principio de la técnica 59

4.2 Depósito del recubrimiento por inmersión (dip-coating) 61

4.2.1 Principio de la técnica 61

4.2.2 Metodología utilizada para el depósito de inmersión 63

4.3 Depósito del recubrimiento por proyección 63

5 Técnicas de caracterización de las multicapas 64

5.1 Determinación del espesor del depósito de plata 64
5.1.1 Método del doble pesado 64
5.1.2 Espectrometría de Fluorescencia de Rayos X 64
5.2 Propiedades físico-químicas 64
5.2.1 Reflectividad 65
5.2.2 Análisis de la morfología y estructura 66
5.2.3 Caracterización de hidrofobicidad-hidrofilicidad 68
5.2.4 Adherencia 70
5.3 Resistencia a la corrosión 71
5.3.1 Técnicas electroquímicas 71
5.3.2 Pruebas de envejecimiento acelerado 72
6 REFERENCIAS 74
Resumen capítulo III 76
Résumé Chapitre III 77
CAPÍTULO III 78
Parte 1: Elaboración y caracterización de 78
la capa de plata 78
1 Introducción 78
2 Elaboración de la capa reflejante de plata por DCP 78
2.1 Tratamiento de la superficie 78
2.1.1 Descarga corona 79
2.1.2 Tratamiento por flama 83
2.2 Activación 90
2.3 Proyección de las soluciones oxidante y reductora 91
2.3.1 Cinética del metalizado 93
2.3.2 Morfología del metalizado para las diferentes formulaciones 100

2.4 Enjuague y secado 101

3 Estudio de las propiedades fisicoquímicas del depósito de plata 104

3.1 Caracterización óptica de la capa de plata 104

3.1.1 Reflectividad en diferentes longitudes de onda..... 104

3.1.2 Reflectividad promedio de la capa de plata para R3 y R5..... 110

3.1.3 Comparación de los resultados de reflectividad obtenidos con DCP con otras técnicas de metalizado 112

3.2 Estudio de la morfología de la capa de plata 114

3.3 Evaluación de la resistencia de la película de plata 118

3.3.1 Efecto de la temperatura sobre las propiedades de reflectividad de la plata 118

3.3.2 Pruebas de adherencia..... 119

3.3.3 Evaluación de la corrosión de la película de plata 120

4 Conclusión de las propiedades de la capa de plata 122

Parte 2: Caracterización del sistema.....123

sustrato (cara delantera)-plata 123

1 Introducción 123

2 Reflectividad de la plata a través de los polímeros 123

2.1 Sustrato de polimetilmetacrilato (PMMA)..... 123

2.2 Sustrato de policarbonato 124

2.3 Sustrato de PET..... 126

2.4 Síntesis para la reflectividad obtenida utilizando placas poliméricas como protección de la película de plata..... 126

2.5 Conclusión particular de reflectividad en las placas poliméricas..... 127

3 Conclusión del Capítulo III 127

Resumen capítulo IV 130

Résumé Chapitre IV 131

CAPÍTULO IV: El sistema plata-capa de protección (cara delantera).....132

1 Introducción 132

2 Los recubrimientos orgánicos 132

2.1 Barniz de poliuretano JetMetal® 133

2.1.1 Elaboración del recubrimiento 133

2.1.2 Reflectividad de la plata al tener un recubrimiento protector JetMetal® 133

2.1.3 Evaluación de la durabilidad 134

2.2 Recubrimiento orgánico de PMMA 141

2.2.1 Elaboración del recubrimiento de Polimetilmetacrilato (PMMA) 141

2.2.2 Reflectividad de la plata al tener un recubrimiento PMMA 142

2.2.3 Evaluación de la durabilidad de los recubrimientos orgánicos 142

2.3 Conclusión de los recubrimientos orgánicos 145

3 Los recubrimientos inorgánicos por sol-gel 145

3.1 Elaboración de los recubrimientos inorgánicos 146

3.1.1 SiO_2 146

3.1.2 Alúmina (amorfa) 148

3.2 Evaluación de la reflectividad de la plata con recubrimiento inorgánico 151

3.3 Evaluación de la durabilidad de los recubrimientos inorgánicos..... 151

3.3.1 Pruebas de adherencia y delaminación 151

3.3.2 Evaluación de la corrosión por impedancia..... 152

3.4 Conclusión de los recubrimientos inorgánicos 153

4 Los recubrimientos híbridos 154

4.1 Recubrimientos híbrido tipo PMMA/SiO_2..... 154

4.1.1 Elaboración de la fase orgánica..... 154

4.1.2 Preparación de la fase inorgánica..... 155

4.1.3 Incorporación de las fases 155

4.1.4 Elaboración del depósito híbrido 155

4.2 Recubrimientos híbrido tipo poliuretano (PU)/SiO_2, PU/Al_2O_3 174

4.2.1 Elaboración de los recubrimientos 174

4.2.2 Evaluación de la reflectividad de la plata con recubrimientos híbridos 175

4.2.3 Evaluación de la durabilidad de los recubrimientos inorgánicos 175

4.3 Conclusión de los recubrimientos híbridos 180

5 Conclusión del Capítulo IV 181

6 Referencias 182

Conclusión general y perspectivas 184

Conclusión general 184

Perspectivas 187

Lista de figuras / Liste des Figures

Figura I. 1.Irradiación global anual [kwH/m^2]. 11
Figura I. 2. Concentrador solar cilindro-parabólico. 13
Figura I. 3. Espejos de Fresnel. 14
Figura I. 4. Torre Central. 16
Figura I. 5. Tecnología de disco parabólico. 17
Figura I. 6. Arquitectura espejo de vidrio grueso. 19
Figura I. 7. Arquitectura de concentradores aluminizados. 21
Figura I. 8. Arquitectura de los concentradores de polímeros metalizados. 22
Figura I. 9. Gráfico de reflectividad de plata y aluminio a las diferentes longitudes de onda. Distribución espectral solar a nivel del mar. 25

Figura II. 1. Unidad estructural química repetitiva del terftalato de polietileno. 50
Figura II. 2. Unidad estructural química repetitiva del PMMA. 51
Figura II. 3. Unidad estructural química repetitiva del PC. 52
Figura II. 4. Diagrama del proceso de metalizado DCP. 54
Figura II. 5. Principio del metalizado electroless [5]. 56
Figura II. 6. Esquema del proceso de pulverización catódica. Fuente: ASM internacional. 58
Figura II. 7. Principio de la técnica dip-coating. 62
Figura II. 8. Dip coater. 63
Figura II. 9. Espectrofotómetro Cary UV-Vis-NIR. 65
Figura II. 10. AFM Nanoscope IV Dimension 3100. 66
Figura II. 11. Difractómetro Bruker AXS Advanced X–Ray. 68
Figura II. 12. Ángulo de contacto. 69
Figura II. 13. Drop Shape Analyzer – DSA30. 69
Figura II. 14. Potenciostato Gamry Reference 3000. 72

Figura III. 1 Ángulo de contacto, representación gráfica a diferentes tiempos de descarga corona para los polímeros metalizados. KRÜSS, modelo DSA30. 81
Figura III. 2. Espectro de XPS en la región del carbono 1s para la superficie polimérica con tratamiento Corona. 82

Figura III. 3 Representación gráfica del ángulo de contacto a diferentes tiempos de tratamiento por flama para los polímeros metalizados. KRÜSS, modelo DSA30. 86
Figura III. 4. Representación del procedimiento de abrasión..... 87
Figura III. 5. Evolución del carbono 1s a diferentes ciclos de raspado espectro de XPS en la región del carbono 1s para la muestra polimérica tratada por flama con depósito de plata..... 87
Figura III. 6. Análisis XPS en la región del carbono 1s para la muestra polimérica tratada por flama con depósito de plata. 89
Figura III. 7. Imagen AFM del metalizado obtenido después de aplicar solución activante. Lado izquierdo, solución activante sin NaCl. Lado derecho, solución activante con NaCl.91
Figura III. 8. Diagrama de las condiciones necesarias para la proyección de las soluciones oxidante y reductora. 93
Figura III. 9. Diagrama de la metodología para la proyección pulsada de las diferentes formulaciones. 94
Figura III. 10. Crecimiento del depósito de plata por proyección pulsada a diferentes temperaturas para las formulaciones R3 y R5. 96
Figura III. 11. Diagrama de la metodología para la proyección continua de las diferentes formulaciones. 97
Figura III. 12. Cinética de depósito de plata por proyección continua a diferentes temperaturas para la formulación R3. 99
Figura III. 13. Imágenes AFM del metalizado. Lado izquierdo, formulación R3. Lado derecho, formulación R5 sin enjuague y con secado. 100
Figura III. 14.Imágenes AFM del metalizado con y sin enjuague final para la formulación R3..... 102
Figura III. 15. Imágenes AFM del metalizado. 103
Figura III. 16. Reflectividad vs. longitud de onda a diferentes espesores de plata para la formulación R3..... 105
Figura III. 17 Reflectividad vs. longitud de onda (250 a 335 nm) a diferentes espesores de plata para la formulación R3 (zona I). 106
Figura III. 18 Reflectividad vs. longitud de onda (315 a 380 nm) a diferentes espesores de plata para la formulación R3 (zona II). 106
Figura III. 19. Reflectividad para el espectro visible a diferentes espesores de plata para la formulación R3 (zona III)..... 107

Figura III. 20. Reflectividad vs. longitud de onda a diferentes espesores de plata para la formulación R5..... 108
Figura III. 21. Reflectividad vs. longitud de onda de la primera región a diferentes espesores de plata para la formulación R5 (zona I). 108
Figura III. 22. Reflectividad vs. longitud de onda de la tercera región a diferentes espesores de plata para la formulación R5 (zona II). 109
Figura III. 23. Reflectividad vs. longitud de onda (visible) a diferentes espesores de plata para la formulación R5 (zona III). 110
Figura III. 24. Reflectividad promedio a diferentes espesores de plata para las formulaciones R3 y R5..... 111
Figura III. 25. Reflectividad vs. longitud de onda a diferentes espesores de plata para depósitos por sputtering..... 112
Figura III. 26. Reflectividad vs. longitud de onda a diferentes espesores de plata para depósitos por electroless. 113
Figura III. 27. Arriba, reflectividad promedio a diferentes espesores de plata. Abajo, reflectividad promedio en función del tamaño de grano para las formulaciones R3 y R5. 115
Figura III. 28. Tamaño de grano a diferentes espesores de plata para las diferentes técnicas de depósito. 116
Figura III. 29 Relación en el tamaño de grano con la reflectividad para las diferentes técnicas. 117
Figura III. 30. Metalizado con la formulación R3. Espesor de la película 120 nm. 117
Figura III. 31. Metalizado con la formulación R3. Espesor de la película 220nm. 118
Figura III. 32. Efecto del aumento de temperatura en la reflectividad. 119
Figura III. 33 Pruebas de adherencia de plata en las placas poliméricas. 120
Figura III. 34. Diagrama de Nyquist del depósito de plata de 120 nm de espesor, con circuito equivalente para simular el espectro de impedancia..... 121
Figura III. 35. Espectro de reflectividad de plata de 115 nm de espesor, 95% de reflectividad promedio. Láminas de PMMA de 1.5 mm como protección. Reflectividad promedio a través de la lámina, 84%. 124
Figura III. 36 Espectro de reflectividad de plata (110 nm, formulación R3, 95% de reflectividad promedio) utilizando láminas de diferentes espesores de policarbonato como protección. 125

Figura III. 37. Disminución en la reflectividad por mm de espesor del sustrato de policarbonato. 125
Figura III. 38. Reflectividad vs. longitud de onda sobre lámina 1mm de espesor de PET. Espesor de la plata 100 nm, 95% de reflectividad promedio, formulación R3. 126

Figura IV. 1. Reflectividad de plata a diferentes longitudes de onda utilizando barniz de poliuretano JetMetal® como protección. 133
Figura IV. 2 Pruebas de adherencia de los recubrimientos protectores orgánicos sobre una placa de PET metalizada con la formulación R3. 134
Figura IV. 3. Diagrama de Nyquist del recubrimiento orgánicos de poliuretano JetMetal® en el sistema policarbonato/plata/recubrimiento. 135
Figura IV. 4. Diagrama de Bode fase del sistema policarbonato/plata/recubrimiento orgánico de poliuretano (JetMetal®). 136
Figura IV. 5. Circuito equivalente del sistema policarbonato/plata/recubrimiento orgánico de poliuretano (JetMetal®)..... 136
Figura IV. 6. Proposición del proceso de elaboración del sistema sustrato-plata-recubrimiento, con mecanismo de protección. 138
Figura IV. 7. Esquema de la prueba de envejecimiento CI 3000+ para el recubrimiento de poliuretano. 139
Figura IV. 8. Lado izquierdo, fotografía óptica de la muestra después la exposición (CI3 000+). Lado derecho, difractogramas obtenidos sobre la muestra protegida y sin protección contra la exposición de la luz. 140
Figura IV. 9. Hipótesis del mecanismo de la acción de UV. 141
Figura IV. 10. Reflectividad de la plata a diferentes longitudes de onda utilizando PMMA como recubrimiento. 142
Figura IV. 11. Pruebas de adherencia de los recubrimientos protectores PMMA sobre una placa de PET metalizada con la formulación R3. 143
Figura IV. 12**.** Diagrama de Nyquist del recubrimiento de PMMA en el sistema policarbonato/plata/recubrimiento. 144
Figura IV. 13**.** Representación por circuito equivalente del recubrimiento de PMMA en el sistema policarbonato/plata/recubrimiento. 144
Figura IV. 14. Diagrama ternario que indica las regiones propicias para la formación de recubrimientos de sílice producidos por la técnica de sol-gel. Composición utilizada para la película. 146

Figura IV. 15. Pérdida de masa de los recubrimientos SiO_2, al someterlos a una T=120°. 147
Figura IV. 16. Fotografía óptica del recubrimiento de alúmina utilizando como precursor nitrato de aluminio. 149
Figura IV. 17. Fotografía óptica de los recubrimientos de alúmina utilizando como precursores isopropóxido y trisecbutóxido de aluminio. 149
Figura IV. 18. Fotografía óptica del recubrimiento de alúmina utilizando como precursor acetato de aluminio. 150
Figura IV. 19. Reflectividad de la plata a diferentes longitudes de onda utilizando recubrimientos inorgánicos: SiO_2 y Al_2O_3 151
Figura IV. 20. Pruebas de adherencia de los recubrimientos sobre una placa de PET metalizada con la formulación R3. 152
Figura IV. 21. Diagrama de Nyquist de los recubrimientos inorgánicos en el sistema policarbonato/plata/recubrimiento. 153
Figura IV. 22. Agentes de acople utilizados de tipo silano. 155
Figura IV. 23. Fotografía del sustrato metalizado por proyección con una zona protegida con recubrimiento híbrido MiBK-PMMA/SiO_2 (las figuras observadas son un reflejo de motivos del plafón del techo). 156
Figura IV. 24. Fotografía del sustrato metalizado por proyección con una zona protegida con recubrimiento híbrido MeK-PMMA/SiO_2. 157
Figura IV. 25. Fotografía del sustrato metalizado por proyección con una zona protegida con recubrimiento híbrido AB-PMMA/SiO_2. 158
Figura IV. 26. Espectro de reflectividad de 300 a 750 nm para el sistema plata/AB-PMMA/SiO_2. 158
Figura IV. 27. Pérdida de masa de los recubrimientos híbridos PMMA/SiO_2, al someterlos a una T=120°. 159
Figura IV. 28. Influencia de la humedad en la transmitancia del recubrimiento híbrido AB-PMMA/SiO_2. 160
Figura IV. 29. Imagen obtenida por SEM para el recubrimiento híbrido AB-PMMA/SiO_2. 161
Figura IV. 30. Prueba de adherencia al recubrimiento híbrido tipo AB-PMMA/SiO_2. 161
Figura IV. 31. Diagrama de Nyquist del sistema policarbonato/plata/recubrimiento híbrido PMMA-AB/SiO_2. 162
Figura IV. 32. Diagrama de Bode fase del sistema policarbonato/plata/recubrimiento híbrido PMMA-AB/SiO_2. 163

Figura IV. 33. Representación del circuito equivalente del sistema policarbonato/plata/recubrimiento híbrido PMMA-AB/SiO_2. 163
Figura IV. 34. Lado izquierdo imagen obtenida por SEM del recubrimiento híbrido DO-PMMA/SiO2 sin adicionar agente de acople. Lado derecho, imagen EDS. 165
Figura IV. 35. Imágenes SEM de los recubrimientos híbridos. Lado derecho, utilizando DO como solvente en la fase polimérica. Lado izquierdo, acetato de butilo como solvente en la fase polimérica. 165
Figura IV. 36. Imágenes SEM 3500X del recubrimiento híbrido PMMA-DO/SiO_2 con y sin agente de acople. 166
Figura IV. 37. Imagen obtenida por SEM-FIB 4000X al realizar un corte transversal con haz de galio sobre polímero metalizado con recubrimiento híbrido DO-PMMA/SiO_2. 167
Figura IV. 38. Imágenes SEM del recubrimiento híbrido PMMA-DO/SiO_2. Lado izquierdo, utilizando 2% de VTMS como agente de acople. Lado derecho, utilizando 2% de MPTS como agente de acople. 167
Figura IV. 39. Espectro IR de recubrimiento híbrido DO-PMMA/SiO_2 con un rango de temperatura 25-350°C. 168
Figura IV. 40. Porcentaje de transmitancia obtenido al variar la humedad relativa. 169
Figura IV. 41. Recubrimientos híbridos realizados a diferentes porcentajes de humedad relativa. Lado izquierdo, a 60% de HR. Lado derecho, 30% de HR. 170
Figura IV. 42. Fotografía del sustrato metalizado por proyección con una zona protegida con recubrimiento híbrido DO-PMMA/SiO_2. 170
Figura IV. 43 Espectro de reflectividad de 300 a 750 nm para el sistema plata/DO-PMMA/SiO_2. 171
Figura IV. 44. Prueba de adherencia al recubrimiento híbrido tipo DO-PMMA/SiO_2. 171
Figura IV. 45. Diagrama de Nyquist del recubrimiento híbrido DO-PMMA/SiO2 policarbonato/plata/recubrimiento. 172
Figura IV. 46. Diagrama de Bode modulo del recubrimiento híbrido DO-PMMA/SiO2 policarbonato/plata/recubrimiento. 173
Figura IV. 47. Circuito equivalente propuesto para el sistema DO-PMMA/SiO_2 policarbonato/plata/recubrimiento. 173
Figura IV. 48. Reflectividad de la plata a diferentes longitudes de onda utilizando recubrimientos híbridos. 175
Figura IV. 49. Pruebas de adherencia de los recubrimientos sobre una placa de PET metalizada con la formulación R3. 176

Figura IV. 50. Diagrama de Nyquist del sistema policarbonato/plata/recubrimiento PU/SiO_2. 176
Figura IV. 51. Diagrama de Bode fase del sistema policarbonato/plata/recubrimiento PU/SiO_2. 177
Figura IV. 52. Circuito equivalente del sistema policarbonato/plata/recubrimiento PU/SiO_2. 178
Figura IV. 53. Diagrama de Nyquist del sistema policarbonato/plata/recubrimiento PU/Al_2O_3. 179
Figura IV. 54. Diagrama de Bode fase en el sistema policarbonato/plata/recubrimiento PU/Al_2O_3. 179
Figura IV. 55. Diagrama de Bode fase en el sistema policarbonato/plata/recubrimiento PU/Al_2O_3. 180

Lista de tablas / Liste des Tables

Tabla I. 1. Valores de reflectividad de los materiales utilizados en los concentradores solares 24

Tabla II. 1. Propiedades físicas del Terftalato de polietileno (PET). 50
Tabla II. 2. Propiedades físicas del Polimetilmetacrilato (PMMA). 51
Tabla II. 3. Propiedades físicas del Terftalato de policarbonato (PC). 52
Tabla II. 4. Composición de las soluciones necesarias para el metalizado electroless..... 57
Tabla II. 5. Guía para la selección del método de análisis de la gota, las áreas sombreadas corresponden a las características que se presentan en este trabajo..... 70
Tabla II. 6 Clasificación de pruebas de adhesión de acuerdo a la norma ASTM D-3359. 71

Tabla III. 1. Valores de ángulo de contacto a diferentes tiempos de aplicación de descarga Corona para los sustratos. 80
Tabla III. 2. Valores de ángulo de contacto a diferentes tiempos de aplicación de flama para los sustratos poliméricos. 85
Tabla III. 3. Datos sobre la morfología de las muestras con y sin NaCl en la solución activante 91
Tabla III. 4. Valores cinéticos obtenidos al proyectar con pulsos para las formulaciones R3 y R5. 95
Tabla III. 5. Valores cinéticos obtenidos al proyectar continuamente para las formulaciones R3 y R5. 98
Tabla III. 6 Datos sobre la morfología de las muestras sin enjuague y con secado. 101
Tabla III. 7. Datos sobre la morfología de las muestras con y sin enjuague final para R3. 102
Tabla III. 8. Datos sobre la morfología de las muestras con y sin enjuague final para R5. 104
Tabla III. 9. Valores de reflectividad promedio a diferentes espesores de plata para las formulaciones R3 y R5. 110
Tabla III. 10. Parámetros del circuito equivalente obtenidos mediante la modelación de los espectros de impedancia para una película de plata de 120 nm. 121

Tabla IV. 1. Parámetros del circuito equivalente obtenidos mediante la modelación de los espectros de impedancia. 137
Tabla IV. 2. Parámetros del circuito equivalente obtenidos mediante la modelación de los espectros de impedancia. 145
Tabla IV. 3. Composición en volumen para sol alúmina. 148
Tabla IV. 4. Parámetros del circuito equivalente obtenidos mediante la modelación de los espectros de impedancia. 164
Tabla IV. 5. Parámetros del circuito equivalente obtenidos mediante la modelación de los espectros de impedancia. 174
Tabla IV. 6. Parámetros del circuito equivalente obtenidos mediante la modelación de los espectros de impedancia. 178

Introducción General

==========

Introduction Générale

Introducción General

Una de las mayores problemáticas de las sociedades modernas concierne al cambio climático. Un parámetro que interviene en el cambio puede provenir de la emisión de gas del efecto invernadero son el metano o el CO_2. La producción de la energía eléctrica es mayoritariamente producida por centrales que funcionan a través de la energía fósil. Si se quiere producir 1GW eléctrico, es necesario consumir para una central nuclear con un rendimiento del 33%, 3Kg de uranio enriquecido en un 3.2% por hora. Para una central hidráulica, es necesario utilizar 43 toneladas de agua por hora (T/h) para una altura de 100 m con un rendimiento del 70%. Para una central eólica, son necesarios cerca de 1000 eólienos de 1MW cada uno.

Las centrales térmicas que utilizan fuel o carbón necesitan respectivamente 170 y 260 T/h. En el caso de las centrales solares termodinámicas es necesario un campo de concentración solar de 18 km^2 para 1GW (30 km^2 por un campo fotovoltaico).

El problema de una central solar térmica, reside en la elaboración del sistema del concentrador, se necesita un concentrador barato que pueda resistir al estrés, a los rayos solares y al medio ambiente por 10 años.

En este trabajo de tesis, se presenta la realización de un concentrador solar flexible que posee las siguientes características y que además el costo no debe sobrepasar 15€/m^2:

- Un soporte flexible que pueda tomar de una manera simple la geometría de un cilindro parabólico
- Un recubrimiento óptico reflejante elaborado por una técnica simple de implementar para elaborar 18 km^2 de paneles
- Un recubrimiento protector que asegure la protección de la capa reflejante por una técnica que pueda ser utilizada para grandes superficies.

En el primer capítulo, se desarrolló el estado del arte de los sistemas de los concentradores, los diferentes materiales utilizados para la reflectividad y al final los tipos de materiales o recubrimientos que permiten proteger a la capa reflejante.

En el segundo capítulo, se presentan los materiales elegidos para este estudio como un sustrato transparente, así como las técnicas utilizadas para elaborar las capas reflejantes

y la protección. Finalmente, este capítulo enumera las diferentes técnicas de caracterización y de análisis empleadas en este trabajo.

En el capítulo tres, se presentan los resultados concernientes a la elaboración de la capa reflejante a base de plata. La técnica de depósito químico dinámico, se desarrolla por la sociedad de Jet Metal Technologies se eligió para elaborar esta película delgada de plata debido a que es un depósito realizado a temperatura ambiente además de que presenta la posibilidad de metalizar grandes superficies a un bajo costo.

Los resultados del estudio de las propiedades fisicoquímicas de la capa son presentados por una primera parte. En la segunda parte, los resultados del sistema sustrato transparente/capa reflejante son presentados. Un interés particular es aportado al estudio de la reflectividad del sistema y la adherencia de la capa reflejante en el sustrato con el fin de obtener la forma de un reflector cilindro parabólico (flexibilidad).

Los resultados presentados en el capítulo cuatro, son referentes a la protección en la cara delantera de la película de plata. Este recubrimiento debe presentar propiedades fisicoquímicas y mecánicas que no alteren las propiedades ópticas de la capa reflejante además de mantener bajos costos para grandes superficies.

Es por esto que el capítulo cuatro presenta los resultados de las películas protectoras orgánicas, inorgánicas e híbridas elaboradas principalmente por la técnica sol gel. Esta técnica se ha escogido debido a que es posible implementarla por proyección o impregnación (roll coating). Es entonces, posible de elaborar en línea y de una manera continua, sobre el sustrato la película de plata y después la película protectora, con las herramientas y pistolas de proyección utilizadas en la industria. Los resultados presentados son la elaboración y caracterización del sistema sustrato/capa de palta/capa protectora.

La conclusión general hace la síntesis de este trabajo y presenta las perspectivas del sistema dieléctrico/metal/polímero en la que se hace una propuesta. Teniendo en cuenta los detalles acordados en esta tesis y la emergencia de materiales nuevos que no existían al inicio de este trabajo, los resultados de los reflectores solares flexibles son presentados rápidamente. Se da la idea de elaborar por depósito químico dinámico una película de plata sobre un vidrio flexible de 100 a 300 μm de espesor.

Introduction Générale

Un des enjeux de nos sociétés actuelles concernent le changement climatique. Un paramètre qui intervient dans ce changement peut provenir de l'émission de gaz à effet de serre comme le méthane ou le CO_2. La production de l'énergie électrique reste majoritairement produite par des centrales fonctionnant à l'énergie fossile. Si on veut produire 1GW électrique, il faut consommer pour une centrale nucléaire ayant un rendement de 33%, 3kg d'uranium enrichi à 3.2% par heure. Pour une centrale hydraulique, il faut utiliser 43 tonnes d'eau par heure (T/h) pour une hauteur de 100 m avec un rendement de 70%. Pour une centrale éolienne, près de 1000 éoliennes de 1MW chacune sont nécessaires.

Les centrales thermiques utilisant du fuel ou du charbon nécessitent respectivement 170 et 260 T/h. Dans le cas d'une centrale solaire thermodynamique un champ de concentrateurs solaires de 18km² est nécessaire pour 1GW (30km² pour un champ photovoltaïque).

L'enjeux d'une centrale thermique solaire réside dans l'élaboration de systèmes de concentrateurs, bon marchés, pouvant résister aux contraintes du rayonnement solaire et de l'environnement sur 10 ans.

Nous présentons dans ce travail de thèse, la réalisation de concentrateur solaire souple possédant les caractéristiques suivantes et dont le coût/m² ne doit pas dépasser 15€/m² :

- Un support souple pouvant prendre simplement la géométrie d'un cylindre parabolique.
- Un revêtement optique réfléchissant élaboré par des techniques simples à mettre en œuvre pour élaborer 18km² de panneaux.
- Un revêtement protecteur assurant la protection de la couche active réfléchissante par une technique, là encore, capable d'être utilisée pour de grandes surfaces.

Dans le premier chapitre, nous dressons l'état de l'art des systèmes de concentrateurs, les différents matériaux utilisés pour la réflectivité et enfin les types de matériaux ou revêtements permettant de protéger la couche réfléchissante.

Dans le deuxième chapitre, nous présentons les matériaux choisis dans cette étude comme substrat transparent ainsi que les techniques utilisées pour élaborer les couches

réfléchissantes et de protections. Un accent est mis particulièrement sur le procédé Jet Métal et le procédé Sol-Gel. Enfin, ce chapitre énumère les différentes techniques de caractérisation et d'analyses employées au cours de ce travail.

Dans le chapitre trois, sont présentés les résultats concernant l'élaboration de la couche réfléchissante à base d'argent. La technique de dépôt chimique dynamique développée par la société Jet Métal Technologies, a été choisie pour élaborer ce film mince d'argent en raison d'un dépôt à température ambiante et de la possibilité de métalliser de très grandes surfaces à faible coût.

Les résultats des études des propriétés physicochimiques de la couche sont développés dans une première partie. Dans la seconde partie, les résultats du système substrat transparent/film réfléchissant sont présentés. Une attention particulière est apportée à l'étude de la réflectivité de ce système et à l'adhérence du film réfléchissant sur le substrat afin de tenir la mise en forme (flexibilité) du réflecteur sous forme d'un cylindre parabolique.

Les résultats présentés au chapitre IV portent sur la protection en face avant du film d'argent. Ce revêtement protecteur doit présenter des propriétés physicochimiques et mécaniques qui n'altèrent pas les propriétés du film réfléchissant d'argent. De plus, il doit être élaboré, là encore, à faible coût pour de très grandes surfaces.

Pour cela, le chapitre présente des résultats de films protecteurs organiques, inorganiques et hybrides élaborés principalement par la technique Sol-Gel. Cette technique a été choisie car elle peut être mise en œuvre par spray ou par imprégnation (Roll coating). Il est alors possible d'élaborer en ligne et en continu, sur un substrat transparent ou simplement porteur, le film d'argent puis le film protecteur, avec des outils et pistolets de projections utilisés dans l'industrie. Les résultats présentés portent sur l'élaboration et la caractérisation du système substrat/film d'argent/ couche protectrice.

La conclusion générale fait la synthèse de ce travail et présente des perspectives de système diélectrique/métal/polymère qui vont au-delà d'une proposition. Compte tenu des délais accordés à cette thèse et de l'émergence de matériaux nouveaux qui n'existaient pas au début de ce travail, des résultats portant sur des réflecteurs solaires souples sont rapidement présentés. Il s'agit d'élaborer par dépôt chimique dynamique un film d'argent sur du verre souple de 100 à 300µm d'épaisseur.

Capítulo i

Estado del arte

==========

Chapitre I

Etat de l’art

Resumen capítulo I

La energía solar es una fuente de energía limpia gratuita e inagotable, que puede liberarnos definitivamente de la dependencia de energías fósiles que son por una parte no renovables y por otra parte contaminantes. Es esencial continuar con el mejoramiento de este sector, lo que implica el desarrollo de materiales absorbentes eficaces, técnicas de almacenamiento para enfrentar de la intermitancia de esta energía, y herramientas de procesamiento para el logro de las condiciones que hacen que sea realmente competitiva a nivel mundial. Una de las tecnologías más prometedoras, es la desarrollada en una central solar térmica. En el pasado, los concentradores (constituidos de espejos) representan una parte importante (hasta 60% del coste de una planta de energía solar), lo que provocó promover estudios para reducir el costo de los mismos.

En este primer capítulo, se aborda la problemática existente a nivel ambiental debido al uso de energías no renovables, y la importancia de la energía solar. Posteriormente, se describe el funcionamiento de la energía solar por concentración (CSP) y los tipos de tecnologías de la misma.

Además, se presenta el estado del arte de los diferentes materiales reflejantes y configuraciones de los tipos de concentradores solares que se han utilizado. Así mismo, se describen los materiales que se han probado como protectores de la capa reflejante.

Por último, se describen los retos y las características que presenta la elaboración de un espejo para los concentradores solares.

Résumé chapitre I

L'énergie solaire étant une source gratuite d'énergie propre et inépuisable elle peut nous libérer de la dépendance des énergies fossiles qui sont d'une part non renouvelables et d'autre part polluantes. Il est essentiel de poursuivre le développement de cette filière qui implique la mise au point de matériaux absorbants performant, de techniques de stockage pour faie face à l'intermitance de cette énergie, et d'outils de transformation pour atteindre les conditions qui la rendent vraiment concurrentielle à l'échelle mondiale. L'une des technologies les plus prometteuses est le développement des centrales solaires thermiques. Dans ces dernières, les concentrateurs (constitués de miroirs) représentent une part importante (jusqu'à 60% du coût d'une centrale solaire), ce qui incite à promouvoir des études afin de réduire le coût de ceux-ci.

Dans ce premier chapitre seront abordés les problèmes existants au niveau environnemental en raison de l'utilisation de l'énergie non renouvelable, et l'importance de l'énergie. Par la suite sera décrit le príncipe de la concentration de l'énergie solaire (CSP) et les types de technologies associées.

En outre, l'état de l'art des différents matériaux réfléchissants sera présenté, ainsi que les configurations des différents types de concentrateurs solaires utilisés. Puis on présentera les matériaux qui ont été validés comme étant protecteur de la couche réfléchissante.

Enfin les défis et les caractéristiques associés au développement d'un miroir pour les concentrateurs solaires seront détaillés.

CAPÍTULO I. Estado del arte

1 Introducción

1.1 Los combustibles fósiles y las energías renovables

Una de las principales causas del cambio climático es el CO_2, y al menos el 90% de sus emisiones son resultado de la quema de combustibles fósiles para la generación de energía y transporte [1]. En estudios recientes se han publicado por la Agencia Internacional de Energía (IEA), el Centro Aeroespacial Alemán (DLR) y la Unión Europea (EU) se ha proyectado que el 80% de las emisiones de CO_2, para el año 2035, será a partir de la economía basada en la industria actual; por lo que los cambios en el clima se intensificarán si no se toman acciones decisivas [1], [2]. La acumulación progresiva de CO_2 en la atmósfera es la causa indiscutible de la acentuación del aumento de la temperatura, el derretimiento de los casquetes polares y el aumento de los fenómenos meteorológicos extremos en todo el mundo [1], [2]. Como resultado, muchas personas alrededor del mundo, principalmente en África, se enfrentan a un riesgo creciente de hambre, escasez de agua, inundaciones, desertificación y contaminación ambiental severa que se espera que cause unas 150.000 muertes adicionales cada año [3]. Mientras tanto, los precios del petróleo y el gas natural se proyecta que aumenten en los siguientes 20 años a más de 215 dólares/barril para el 2035 [1]. Esto se debe a la demanda que crecerá en más del 50% para el año 2035. Consecuentemente, las emisiones de CO_2 relacionadas con la energía entonces serán de aproximadamente el doble para el año 2050, por lo que la necesidad del suministro aumentará. Más de 7 mil millones de personas consumen muchos más recursos fósiles y producen mucha más contaminación de la que la Tierra tiene capacidad [2].

Además, los eventos catastróficos como los que ocurrieron en la planta de energía nuclear de Fukushima Daiichi, en marzo de 2011 y la agitación en partes del Medio Oriente y Norte de África (MENA) han obligado a muchos países de todo el mundo revisar sus políticas y retirarse de la energía nuclear. Esto es particularmente cierto para Alemania. Como consecuencia de ello, la energía nuclear está cayendo hacia abajo en el mapa energético mundial cambiante [1].

Por estas razones, cada vez más países están exigiendo que una parte de la energía eléctrica sea de origen renovable, en particular la energía solar [4], [5] [5]. Según la AIE, el 50% de las nuevas infraestructuras de energía basará en las energías limpias sostenibles. Como resultado, las energías renovables se convertirá en la segunda mayor fuente mundial de generación de energía para el año 2017; la distribución de aproximadamente 30% de la de electricidad para el año 2035 [1].

1.2 Radiación solar como fuente de energía en todo el mundo

El Sol, es la fuente de vida y origen de casi todas las demás formas de energía que el ser humano ha utilizado desde los inicios de la historia. Sería poco racional no intentar aprovechar, por todos los medios técnicamente posibles esta fuente energética gratuita, limpia e inagotable, que puede liberarnos definitivamente de la dependencia del petróleo o de otras alternativas poco seguras, contaminantes o, simplemente, agotables. La energía que el sol arroja en un segundo equivaldría al consumo global mundial de la energía durante un año. De hecho, las energías fósiles se crearon a partir de la energía solar que llegaba a la tierra y que por el efecto de la fotosíntesis se convertía en materia vegetal fijándose parte del carbono existente en la atmósfera.

La Figura I. 1 [6] ilustra el mapa del mundo de la energía solar. La mayoría de los países, con excepción de los que se encuentran por encima de la latitud 45°N o por debajo de la latitud 45°S, están sujetos a un flujo anual de irradiación media superior a 1,6 MW h/m^2, con picos de energía solar registrados en algunos puntos del globo como “calientes”, por ejemplo, el desierto de Mojave (EE.UU.), el Sahara y Kalahari Desiertos (África), el Oriente Medio, el desierto de Atacama en Chile y Norte-oeste de Australia.

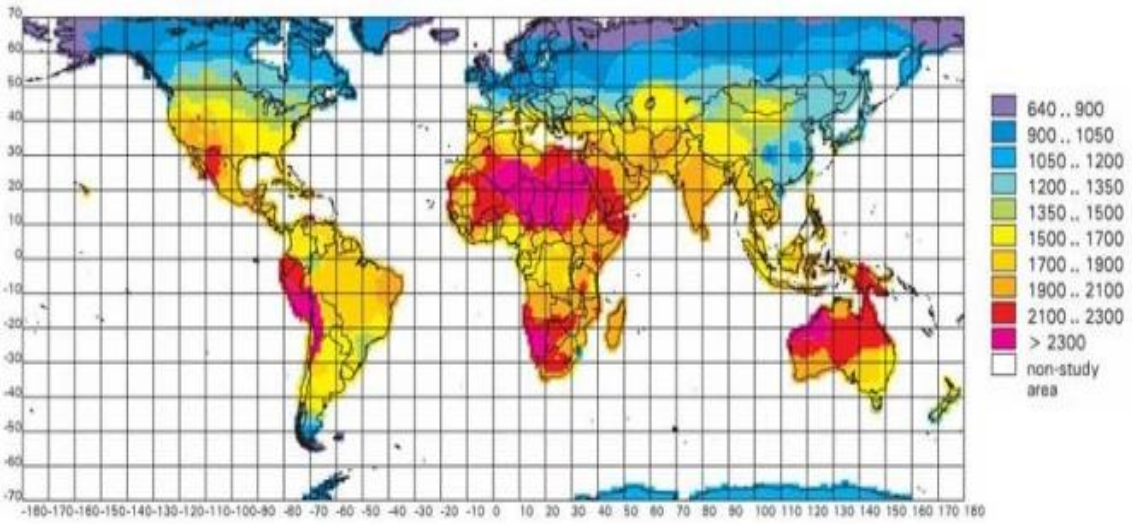


Figura I. 1.Irradiación global anual [kwH/m²].

La radiación solar puede convertirse en electricidad de dos formas: a través de placas fotovoltaicas que generan directamente energía eléctrica, o bien transformando la radiación solar en energía térmica para después convertirla en electricidad. Respecto a la segunda, está teniendo un gran auge comercial en un buen número de países que cuentan con altos niveles de insolación. Estos sistemas de aprovechamiento energético son las denominadas Centrales Termosolares de concentración. Hoy en día, la energía solar concentrada (CSP) está creciendo más rápido que cualquier otra tecnología renovable.

Esto es porque, ofrece una solución integrada a los problemas globales de la venida de la década, es decir, el cambio climático y la escasez asociada de energía, agua y alimentos. Por ejemplo, un megavatio instalado en una CSP evita la emisión de 688 toneladas de CO_2 comparado a un sistema de ciclo combinado y 1.360t de CO_2 comparado a una planta de ciclo del carbón/vapor. Un espejo cuadrado en el campo solar produce 400 kW h de electricidad al año, evita 12t de emisión de CO_2 y contribuye a unas 2,5t de ahorro de combustibles fósiles durante un tiempo de vida de operación de 25 años [7].

2 La energía solar por concentración (CSP)

2.1 Descripción de la tecnología CSP

Las centrales de concentración solar (CSP), son una tecnología que utiliza espejos o lentes para concentrar los rayos del sol, producen electricidad de manera similar a las centrales térmicas convencionales: utilizando vapor para accionar una turbina. La diferencia entre ellas estriba en el origen de la energía, que en lugar de combustibles fósiles utiliza directamente la radiación solar convertida en vapor o gas a alta temperatura. Se requieren cuatro elementos principales: un concentrador, un receptor, alguna forma de medio de transporte o almacenamiento, y conversión eléctrica [8].

El aspecto innovador de la CSP es que captura y concentra la energía del sol para proveer el calor requerido para generar electricidad, en vez de utilizar combustibles fósiles o reacciones nucleares. Otro atributo de las plantas CSP es que estas pueden ser equipadas con un sistema de almacenamiento para generar electricidad aun cuando existe la presencia de nubes o después de la puesta de sol. Esto incrementa significativamente la capacidad de las CSP comparadas con la energía fotovoltaica y, más importante, permite la producción de energía gestionable, lo que facilita la integración en red y la competitividad económica.

Por lo tanto, las tecnologías CSP se benefician de los avances en el concentrador solar y tecnologías de almacenamiento térmico, entre que otros componentes de las plantas de CSP se basan en las tecnologías más maduras y no pueden esperar ver reducciones rápidas de costos.

Las tecnologías CSP no están actualmente ampliamente implementadas. Se instaló un total de 354MW de capacidad entre 1985 y 1991 en California y ha estado operando en el mercado desde entonces. Después de un paréntesis entre 1990 y 2000, el interés en las CSP ha ido creciendo en los últimos diez años [7], como resultado de la disminución de los costos de inversión, así como nuevas políticas de apoyo. España es actualmente el mayor productor de electricidad CSP, por otro lado hay varias plantas CSP de gran tamaño planificadas o en construcción en los Estados Unidos y en el norte de África [5].

Las técnicas de aprovechamiento de la radiación solar para la conversión en energía eléctrica utilizando una transformación intermedia en energía térmica se clasifican en dos

grandes grupos: las que concentran la radiación solar a lo largo de una línea y las que concentran la radiación solar en un punto. Dentro de las primeras existen dos tecnologías que la emplean: las de concentrador cilindro parabólico y las de espejos de Fresnel. En las que concentran la radiación solar en un punto, con ratios de concentración mucho mayores y con la posibilidad de realizar el seguimiento a dos ejes, también hay dos tecnologías aplicables: la de torre central y las de disco parabólico que utilizan motores Stirling, el motor lleva acoplado un alternador, de manera que dentro de un mismo bloque situado en el foco del disco concentrador se realiza la transformación de la energía luminosa en electricidad [4].

2.1.1 Tecnología cilindro-parabólica

La tecnología cilindro-parabólica (PTC) consiste en colectores o concentradores solares (espejos), recibidores de calor y estructuras de soporte. Los espejos en forma parabólica (Figura I. 2) se construyen formando una hoja del material reflectivo concentran la luz solar en tubos receptores térmicamente eficientes ubicados en la línea focal de la parábola. El arreglo de los espejos puede ser de 100 metros (m) de largo o más, con una apertura curva de 5m a 6m. Normalmente los canales están diseñados para seguir el sol en un eje, predominantemente norte-sur. Se hace circular por esos tubos un fluido de transferencia térmica, como aceite térmico sintético. El fluido se calienta a unos 400°C mediante los rayos solares concentrados y se bombea por una serie de intercambiadores térmicos para producir un vapor supercalentado, que se convierte en energía eléctrica en un generador de turbinas de vapor convencional que puede formar parte de un ciclo de vapor convencional o integrarse en un ciclo combinado de turbinas de vapor y gas.

Figura I. 2. Concentrador solar cilindro-parabólico.

Al final del año 2010, alrededor de 1229 MW de CSP instalados utilizaban la tecnología cilindro-parabólica, representaron prácticamente la totalidad de la capacidad instalada de CSP de hoy. Como resultado, los colectores cilindro-parabólicos son la tecnología con la mayor experiencia de operación comercial [9].

2.1.2 Tecnología de Fresnel

Los colectores solares lineales (LFCs) son similares a los colectores cilindro-parabólicos, con la diferencia de utilizar series de espejos largos y planos, o ligeramente curveados, los espejos se colocan a diferentes ángulos para concentrar los rayos del sol en cada lado de un recibidor fijo (Figura I. 3). Cada línea de reflectores está equipada con un sistema de seguimiento de un solo eje y es optimizada individualmente para asegurar que la luz solar es concentrada siempre al recibidor. El recibidor consiste en un tubo absorbedor largo y recubierto selectivamente. Este sistema es de concentración lineal, similar a un canal parabólico, con la ventaja de su bajo costo en soporte estructural y reflectores, un receptor separado del sistema de reflectores, y grandes longitudes focales que permiten utilizar espejos planos.

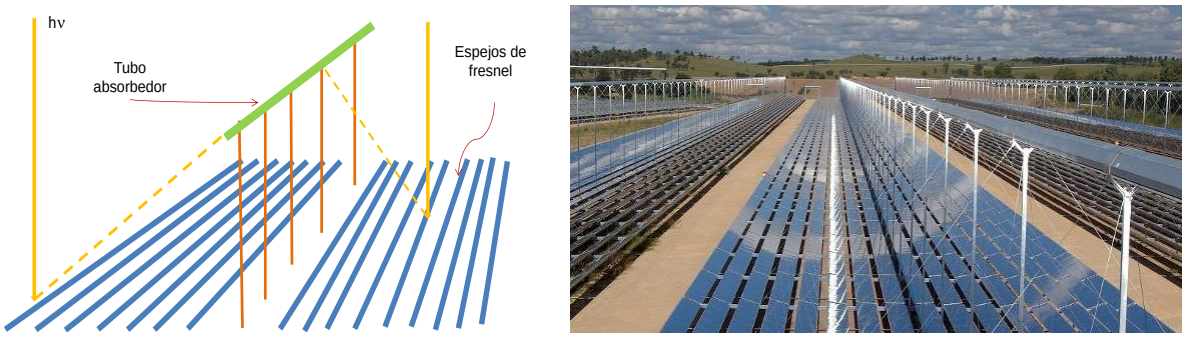


Figura I. 3. Espejos de Fresnel.

A diferencia de los colectores cilindro-parabólicos, la línea focal de los colectores Fresnel está distorsionada por el astigmatismo. Esto requiere un espejo sobre el tubo (un reflector secundario) para reorientar los rayos hacia el tubo, o varios tubos paralelos que forman un receptor multi-tubo que es lo suficientemente amplio como para capturar la mayor parte de la luz solar enfocada sin un reflector secundario. Esta tecnología es contemplada como una alternativa potencial de menor coste a la tecnología de canales parabólicos para la producción de calor de proceso solar.

Las principales ventajas de los sistemas lineales de Fresnel CSP en comparación con los sistemas cilindro-parabólicos son que: LFCs puede usar espejos más baratos de vidrio plano, que son una mercancía producida en serie estándar; LFCs requieren menos acero y concreto, como la estructura de soporte de metal es más ligero. Esto también hace que el proceso de montaje más sencillo; las cargas de viento sobre LFCs son más pequeñas, lo que resulta en una mejor estabilidad estructural, reduce las pérdidas ópticas y menos roturas espejo de vidrio; y, la superficie del espejo por receptor es mayor en LFCs que en PTC, que es importante, dado que el receptor es el componente más caro, tanto en PTC y en LFCs.

Estas ventajas tienen que ser equilibradas contra el hecho de que la eficiencia óptica de campos solares LFC (refiriéndose a dirigir la irradiación solar sobre la abertura espejo acumulada) es menor que la de campos solares PTC debido a las propiedades geométricas de LFCS. El problema es que el receptor es fijo y las pérdidas de energía de mañana y tarde son altas en comparación con PTC. A pesar de estos inconvenientes, la relativa simplicidad del sistema LFC significa que puede ser más barato de fabricar y de instalar que las plantas PTC CSP [5].

Sin embargo, queda por ver si los costos por kWh son más bajos. Además, dado que LFCS generalmente se propone utilizar la generación directa de vapor, añadiendo almacenamiento de energía térmica es probable que sea más caro.

2.1.3 Tecnología de torre central

Un conjunto circular de heliostatos (grandes espejos con sistemas de seguimiento solar) concentra la luz solar en un receptor central montado sobre una torre (Figura I. 4). Un medio de transferencia térmica en este receptor central absorbe la radiación altamente concentrada reflejada por los heliostatos y la convierte en energía térmica que se utiliza para generar el vapor supercalentado para la turbina. Hasta la fecha, los fluidos de transferencia térmica que se han desarrollado incluyen agua/vapor, sales fundidas y aire. Si se utiliza aire o gas a presión a temperaturas muy elevadas de unos 1000°C o más como medio de transferencia térmica, puede también utilizarse para sustituir directamente al gas natural en una turbina de gas, lo que saca el máximo partido del magnífico ciclo (60% y más) de los ciclos combinados modernos de gas y vapor.

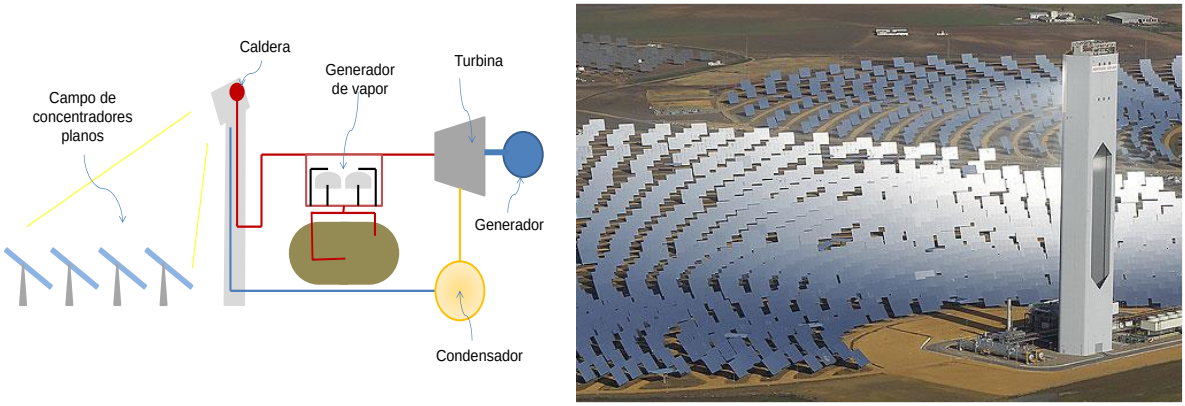


Figura I. 4. Torre Central.

Las torres solares tienen un número de ventajas potenciales, lo que significa que pronto podrían convertirse en la tecnología CSP preferida. Las principales ventajas son que: las temperaturas más altas pueden potencialmente permitir una mayor eficiencia del ciclo de vapor de agua y reducir el consumo de agua para la refrigeración del condensador; la temperatura más alta también hace que el uso de almacenamiento de energía térmica más atractiva a fin de lograr la generación de energía planificable; y las temperaturas más altas también permite mayores diferencias de temperatura en el sistema de almacenamiento, reduciendo los costos o permitir un mayor almacenamiento por el mismo costo.

La ventaja clave es la oportunidad de utilizar el almacenamiento de energía térmica para elevar los factores de capacidad y permitir una estrategia flexible para maximizar el valor de la energía eléctrica generada, así como para lograr mayores niveles de eficiencia. Dada su ventaja y otros, si los costos se pueden reducir las torres solares podrían potencialmente conseguir cuota de mercado significativa en el futuro, a pesar de que los sistemas PTC han dominado el mercado hasta la fecha [5].

La tecnología de torre solar está todavía en la demostración, con la planta de escala de 50 MW en operación, pero podría, en el largo plazo proporcionar electricidad más barata que los sistemas cilindro parabólicos [3]. Sin embargo, la falta de experiencia comercial significa que esto no es en absoluto cierto y el despliegue de torres solares de hoy incluye riesgos técnicos y financieros significativos.

2.1.4 Tecnología de disco parabólico

Un reflector parabólico en forma de disco concentra los rayos solares en un receptor situado en el punto focal de un disco (Figura I. 5). La radiación de los rayos concentrados se absorbe en el receptor para calentar un fluido o gas (aire) a unos 750°C. Este fluido o gas se utiliza para generar electricidad en un pequeño pistón o motor Stirling o micro turbina, conectada al receptor.

La mayoría de la investigación se centra actualmente en el uso de un motor de Stirling en combinación con una unidad de generador, situado en el punto focal del plato, para transformar la energía térmica en electricidad. Actualmente hay dos tipos de motores Stirling: Cinemáticos y de pistón libre. Los motores cinemáticos trabajan con hidrógeno como un fluido de trabajo y tienen eficiencias más altas que los motores de pistón libre. Los motores de pistón libre trabajan con helio y no producen la fricción durante el funcionamiento, lo que permite una reducción en el mantenimiento requerido.

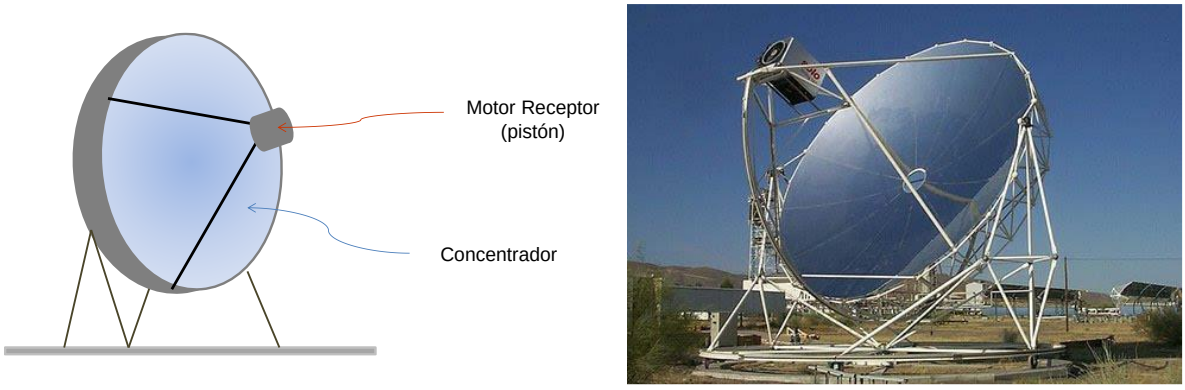


Figura I. 5. Tecnología de disco parabólico.

Las principales ventajas de la tecnología Stirling son: la ubicación del generador que se encuentra típicamente en el receptor de cada plato que ayuda a reducir las pérdidas de calor y significa que la capacidad de generación de plato individual es pequeña, los tamaños típicos van de 5 a 50 kW, y son adecuados para una generación distribuida; la tecnología Stirling es capaz de lograr la mayor eficiencia de todos los tipos de sistemas de CSP; los platos Stirling utilizan enfriamiento en seco y no necesitan grandes sistemas de refrigeración o torres de refrigeración, lo que permite CSP para proporcionar electricidad en regiones con restricciones de agua; además los discos Stirling son autónomos, por lo que se pueden colocar en pendientes o terrenos irregulares, a diferencia de PTC, LFC y torres solares [7].

Estas ventajas hacen que la tecnología disco parabólico Stirling podría satisfacer un nicho de requerimientos de muchas regiones, a pesar de que el costo nivelado de la electricidad sea probablemente superior al de otras tecnologías CSP. Aparte de los costos, otro desafío es que los sistemas de plato no pueden utilizar fácilmente el almacenamiento. Con su alto grado de escalabilidad y pequeño tamaño, los sistemas stirling podrían ser una alternativa a la energía solar fotovoltaica en las regiones áridas [3].

2.2 Diferentes estructuras en los espejos solares

Los concentradores solares representan alrededor del 60% del costo de una central solar, lo que significa una motivación importante para realizar estudios que permitan disminuir el costo. La viabilidad de la tecnología solar por concentración requiere el desarrollo de materiales reflectores que sean de bajo costo y mantengan una alta reflectividad especular para tiempos de vida largos bajo ambientes severos al aire libre que incluyen irradiación ultavioleta, aire, lluvia, suciedad, tormentas de arena, bajas y altas temperaturas; lo cual constituye un verdadero reto.

Actualmente los concentradores solares utilizan principalmente 4 tipos de espejos que serán descritos a continuación:

2.2.1 Espejo de vidrio grueso

Los espejos de vidrio grueso (Figura I. 6) se construyen con el proceso de plateado vía húmeda con el que se manufactura un espejo de vidrio convencional. La capa de plata es extremadamente vulnerable a los contaminantes del aire (específicamente ácidos, amonia o ácido sulfhídrico) y partículas de humedad o sal presentes en ambientes costeros. Para proteger la plata, se coloca una capa posterior de cobre y una capa de pintura protectora. El cobre tiene un papel protector significativo ya que retarda el deslustre de la plata y provee un área para la pintura donde adherirse. La pintura protectora protege al cobre de la abrasión y corrosión, por lo que extiende la vida de los espejos Ag-Cu.

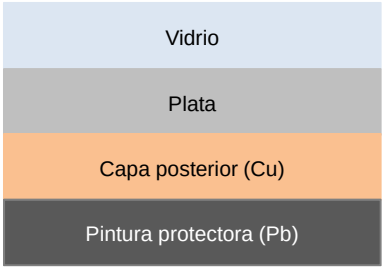


Figura I. 6. Arquitectura espejo de vidrio grueso.

Inicialmente los concentradores presentan una reflectividad inicial de alrededor de 93% y los espejos tienen una alta durabilidad. Por otro lado, presentan dificultades para las aplicaciones que necesitan formas curveadas como lo son las tecnologías Stirling y cilindro-parabólico. El espejo de vidrio grueso es el concentrador más pesado, lo que necesita una estructura de soporte muy resistente, lo que puede terminar en incremento del costo en la instalación del concentrador. Además, es frágil y puede romperse fácilmente [10].

2.2.2 Espejo de vidrio delgado

Las compañías CSP has desarrollado espejos de cristal delgado que se produjeron por plateado vía húmeda, el espesor del vidrio es de aproximadamente 1mm y está unido a sustratos metálicos. Los concentradores de vidrio delgado cuentan con la misma estructura que los espejos de vidrio grueso, por consiguiente, están protegidos por una capa de posterior de cobre y una capa de pintura protectora.

Los concentradores de vidrio delgado presentan un costo aproximado de \$43.2-\$64.8/m^2 [10]. Se desea reducir los costos a la mitad del precio actual. Los concentradores de vidrio delgado presentan las mismas ventajas que los concentradores de vidrio grueso, es decir, altas reflectividades, los valores de reflectividad varían desde 93 a 96%; en cuanto a las desventajas se pueden mencionar la fragilidad del material y de la dificultad de tomar diferentes formas curveadas. La ventaja de los concentradores de vidrio delgado sobre los de vidrio grueso, es la mayor ligereza que presenta, por lo que los costos de instalación se reducen comparado con los anteriores.

El vidrio es un excelente soporte para depositar sobre él películas reflejantes, ya que presentan una superficie muy tersa y lisa, de propiedades estables y puede limpiarse sin producir daños en su superficie. Tiene el inconveniente de no ser un material estructural

(no soporta bien los esfuerzos de flexión ni compresión lateral), exigiendo un soporte adicional y un manejo cuidadoso.

La técnica más común de obtención de vidrio para espejos solares es el sistema de flotado en el cual la masa fundente se deja “flotar” sobre un baño de zinc hasta que se solidifica por descenso sucesivo de la temperatura. Si no se utiliza este método, la superficie debe pulirse previamente al plateado, lo que encarece al producto. El vidrio es plateado por la superficie opuesta al baño, con una deposición química por precipitación de una solución de plata. Sobre ella se le adiciona una película de cobre, que actúa como electrodo de castigo frente al ataque exterior, protegiendo finalmente las dos capas con pinturas de alta resistencia [11].

Como el espesor de deposición de plata es bajo (0.08 mm), la rugosidad vista por el haz incidente será la del vidrio, debiendo tenerse cuidado especial en que la interfaz vidrio-plata no contenga impurezas, ni humedades que deformarían localmente la superficie del vidrio.

Los vidrios industriales están formados por diversos componentes. Sin embargo, en las materias primas aparecen determinadas impurezas, en especial el hierro, cuya presencia debe ser controlada ya que produce perdidas por absorción muy importantes, produciendo una caída de reflectividad de hasta el 6% con una presencia de hierro del 0.09% [11].

En cuanto a la resistencia al impacto ambiental, el vidrio soporta bien la abrasión, en condiciones normales, aunque la corrosión sobre la película reflejante es uno de los aspectos críticos a tener en cuenta. Otro de los aspectos a tener en consideración es la deposición de polvo y formación de costras que ensucian la superficie, lo que tiene como consecuencia, pérdidas importantes en la reflectividad.

El ataque de la superficie reflejante, está ligado a la presencia de humedad, la cual puede ser debida a deficiencias en el secado del proceso de depósito o de los componentes volátiles de la pintura de protección. Este proceso puede agravarse cuando la película es sometida a tensiones mecánicas cíclicas, deteriorando su integridad física y permitiendo la entrada de aire y humedad. Además, en muchos casos, las zonas de ataque se presentan en forma de manchas negras o raspaduras, coincidiendo con una distribución no uniforme del pegamento cuando éste se deposita directamente. La cusa de este tipo

de ataques puede ser debida a que una desigual distribución del pegamento provoque tensiones locales sobre la película de plata, produciendo desprendimientos locales de la misma y facilitando la entrada de humedad por los canales formados, o simplemente por el propio efecto de retraimiento de la película [11].

El vidrio puede ser recocido y templado para eliminar tensiones residuales o aumentar la resistencia al impacto. Están tensiones residuales aparecen tanto como consecuencia de la fabricación del vidrio como por la construcción de las facetas o módulos.

El mayor inconveniente del vidrio como soporte para la película reflejante es el peso que introduce en las estructuras. Estas altas cargas superficiales, obligan a diseñar unas estructuras soportes especialmente rígidas con el fin de acotar las deformaciones producidas para lograr unas dispersiones dentro de lo especificado.

2.2.3 Espejo aluminizado

Este tipo de espejos (Figura I. 7) utilizan un sustrato de aluminio pulido, una capa de aluminio reflejante mejorado y sobretodo la formación de un óxido protector (alúmina). Gracias a esta última capa, en un inicio no se utilizaba otro recubrimiento, pero la baja durabilidad en la reflectividad obligó a que se añadiera un recubrimiento protector [10].

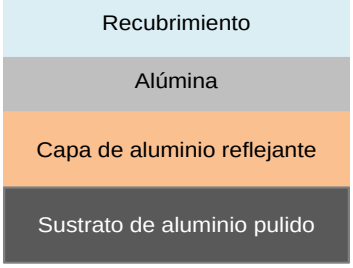


Figura I. 7. Arquitectura de concentradores aluminizados.

La reflectividad inicial de los espejos de aluminio es alrededor de 87%. Existe un gran interés en este tipo de concentradores gracias a su bajo costo potencial y la flexibilidad que permite tomar la forma deseada. El costo de este concentrador es de aproximadamente $10/m^2. La principal desventaja de este tipo de concentradores es la diferencia de reflectividad inicial, la cual es aproximadamente 5% menor que los concentradores solares que utilizan plata como material reflejtante. Además, la adición de una capa protectora del aluminio reduce aún más el valor de la reflectividad [10].

El aluminio es un material que, una vez pulido y protegido por anodización (con un espesor de varias micras), alcanza altas reflectancias. Pero, dado que es un material blando, el pulido produce zonas, por derrame del material, con dispersiones altas de la luz. Sin embargo, el óxido de aluminio protege bien al aluminio del sustrato frente a la abrasión y al UV.

2.2.4 Espejo de acero inoxidable

Los espejos solares de acero inoxidable, son una alternativa para los problemas de corrosión. Se han propuesto concentradores que alcanzan reflectividades de 82% [12](14% menor que la plata). Es posible elevar este valor de reflectividad al tener superficies súper pulidas, aunque este proceso eleve el costo.

La problemática de este tipo de concentradores, es el gran peso que representa, lo que obliga a tener infraestructuras más costosas para su soporte. Además de la necesidad de requerir un proceso para su moldeado en las formas requeridas.

2.2.5 Espejo polimérico metalizado

Los concentradores de base polimérica son una alternativa para la obtención de concentradores flexibles y ligeros. Estos concentradores pueden adoptar dos diferentes configuraciones; en la primera (Figura I. 8), los espejos consisten en una lámina muy delgada (0.1 mm) UV-estabilizada de polimetilmetacrilato (PMMA) donde se deposita por evaporación una película reflectora de plata, por último una capa protectora de cobre[13].

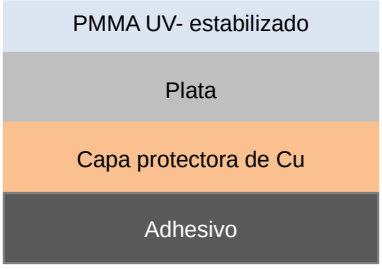


Figura I. 8. Arquitectura de los concentradores de polímeros metalizados.

En la segunda configuración, una placa polimérica es metalizada con un recubrimiento reflejante, posteriormente se aplica una capa protectora de la plata (frecuentemente de cobre). La configuración resultante es análoga a la correspondiente de los espejos de vidrio grueso y delgado, con la diferencia de un sustrato polimérico en lugar de vidrio.

Los espejos solares poliméricos, presentan numerosas ventajas frente a los antes mencionados, presentan reflectividades altas (aproximadamente 94%), son flexibles por lo que pueden tomar las diferentes formas que requieren las tecnologías; y aunque actualmente el costo es de $14/m^2, este precio puede ser abaratado con el mejoramiento de los componentes del recubrimiento [10].

En los materiales, cuya base es un plástico, el aluminio o la plata se depositan al vacío. Se tienen valores altos de reflectividad, ya que la absorción por parte de la película es muy baja, con espesores de 1mm. Sin embargo, la especularidad puede ser el punto débil de este tipo de superficies, se tiene una mayor dispersión comparado con el vidrio.

En cuanto a la especularidad o distribución del haz reflejado intervienen, además de la rugosidad del soporte de plástico, el adhesivo y el método de pegado, requiriendo un gran control sobre la extensión del pegamento y el proceso de curado. La calidad superficial viene establecida por el soporte, a transmitirle todos los errores de forma y superficie al elemento reflejante; la calidad del soporte (rugosidad) interviene en la calidad de la reflectividad final. El adhesivo y el procedimiento de pegado pueden incidir también negativamente en la calidad final. Este tipo de diseño es de alta reflectancia al tener bajo espesor, pero aparecen, en su contra, problemas de dispersión del haz por ondulaciones superficiales. Además, desde el punto de vista de resistencia al medio, se presentan problemas de durabilidad por dilataciones diferenciales pudiendo aparecer delaminaciones.

Por otro lado, la resistencia a la abrasión en este tipo de espejos es baja, en comparación con el vidrio, y, además, puede afectarle los UV produciendo una pérdida importante de transmitancia y adquiriendo una consistencia vidriosa.

Finalmente, cabe indicar que el campo de las películas protectoras, con el fin de mejorar la resistencia a la abrasión, se trabaja en la búsqueda de compuestos que permitan proteger, tanto los espejos de primera superficie, como las películas metalizadas.

3 Tipos de películas reflectivas

3.1 La reflectividad en los metales utilizados en la tecnología solar

Los materiales sobre los que se produce la reflexión deben poseer altos valores de reflectancia especular sobre todo el espectro solar y, por tanto, serán aquellos que sean buenos conductores frente al campo electromagnético. Los materiales puros más utilizados hasta ahora son: plata, aluminio, cobre, oro, rodio y platino. Por otro lado, también se utilizan otro tipo de materiales como acero inoxidable o chapa de aluminio galvanizada, los cuales tienen un valor de reflectividad menor al 70%, aunque este valor depende en gran medida del acabado y pulido del mismo. En la Tabla 1.1 [11] [14], se muestran los valores de reflectividad para los metales mencionados.

Tabla I. 1. Valores de reflectividad de los materiales utilizados en los concentradores solares.

Metal	Reflectancia promedio	Metal	Reflectancia promedio
Plata	97.9	Oro	85.3
Aluminio	91.9	Rodio	81.9
Cobre	86.9	Platino	76.7
Acero inoxidable	67.2	Chapa de Al galvanizada	68.8

Estas propiedades de las películas se refieren a deposiciones de vapor al vacío [15], interviniendo la pureza del material. Sin embargo, la reflectancia de superficies depende de factores como: ángulo de incidencia, polarización de la luz, índice de refracción, absorción o coeficiente de extinción, tanto de los materiales reflejantes como de los utilizados para su protección y, en especial, del acabado superficial. Para obtener estas reflectividades máximas, indicadas en la tabla, es necesario usar técnicas de acabados especiales. De cualquier forma, la reflectividad final para los concentradores solares exige valores de reflectividad mayores al 90% para poder ser utilizados para obtener valores competitivos de eficiencia frente a las diferentes tecnologías de producción de energía.

3.2 Comparación de la reflectividad de la plata *vs.* el aluminio

Los materiales con mayor reflectividad promedio y menor costo son la plata y el aluminio, la plata es 6% más reflectiva que el aluminio (Tabla 1.1), lo cual repercute directamente en la reflectividad, por otro lado, uno de los mayores retos en el uso de la plata es su estabilidad a la corrosión.

A pesar de que la plata es un metal noble y el aluminio es altamente reactivo, el aluminio puede ser pasivado y protegido a excelentes niveles de calidad por establecimiento del proceso de manufactura. De cualquier forma, es necesario hacer un estudio más profundo y una mayor discusión sobre los dos materiales, y de esta manera tener una mejor consideración de las ventajas y desventajas que tiene un material sobre otro.

En la Figura I. 9, se grafican los valores de reflectividad para la plata y el aluminio a las diferentes longitudes de onda [16],[17],[15]. En el mismo gráfico podemos encontrar la distribución espectral del sol a nivel del mar, donde se puede apreciar que la carga más importante de irradiación está dada en un rango de 380 a 780 nm, lo cual corresponde a la radiación visible. Razón por la cual la plata resulta presentar valores más altos de reflectividad integral, lo que significa que los valores de reflectividad, fueron promediados de una manera ponderada para las diferentes longitudes de onda [10].

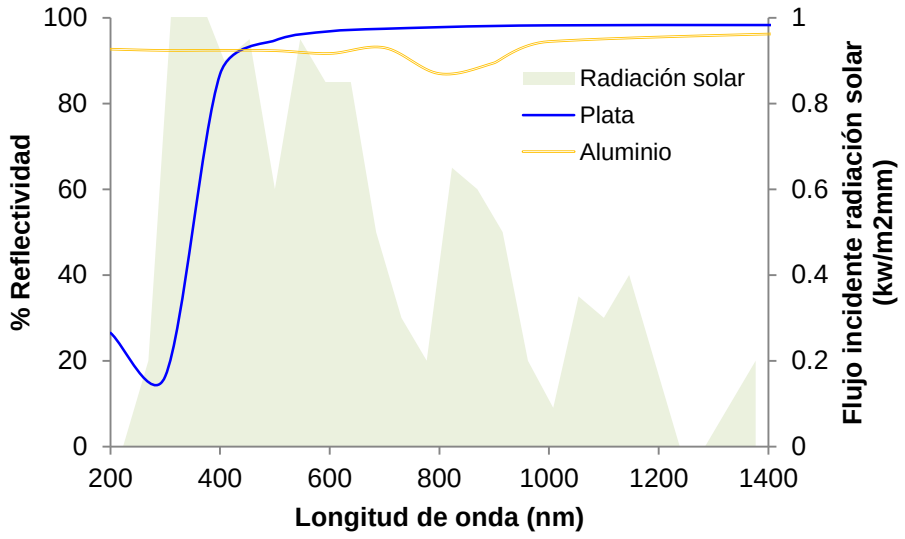


Figura I. 9. Gráfico de reflectividad de plata y aluminio a las diferentes longitudes de onda. Distribución espectral solar a nivel del mar.

La plata y el aluminio exhiben espectros de reflectividad muy diferentes. La plata se eleva a un nivel mayor a 98% para todas las longitudes de onda por encima de 600nm. En el rango visible de 400 a 700nm la reflectividad integral es de 96.9%. El aluminio, por otra parte tiene una reflectividad integral teórica de 92.5% en el rango visible y se eleva a 97.5% en el infrarrojo.

Una vez depositado el metal, es necesario proteger la superficie con algún elemento transparente, bajando la reflectividad, pero protegiéndola contra la oxidación y abrasión externa.

3.3 Cristal fotónico

Por otro lado, se encuentra el espejo perfecto con un cristal fotónico de nitruro de silicio sobre un sustrato de dióxido de silicio[18], un espejo que refleja toda la luz incidente, sin absorber nada de luz; la luz debe incidir con un ángulo concreto desde un líquido con el mismo índice de refracción que el dióxido de silicio. Un cristal fotónico es un material microestructurado que presenta una serie de pequeños agujeros con un tamaño menor que la longitud de onda de la luz incidente. El cristal fotónico actúa como un sólido y presenta una serie de bandas prohibidas para la luz (como un sólido las presenta para los electrones). Los cristales fotónicos permiten nuevos modos de guiado de la luz, permitiendo que la luz se curve en una esquina sin pérdidas y otros fenómenos similares[19].

El cristal fotónico, funciona como un espejo perfecto gracias un fenómeno similar a la interferencia destructiva que se observa en algunos sistemas cuánticos; el acoplo entre los modos evanescentes a ambos lados del cristal fotónico presenta una resonancia que hace que se desvanezcan. En física cuántica a este fenómeno se le llama degeneración accidental y fue propuesto en 1929 por John von Neumann y Eugene Wigner; la ecuación de Schrödinger permite que en un pozo de potencial haya estados de electrones atrapados con la misma energía que un electrón libre (infinitamente alejado del potencial).

De cualquier forma, el uso de este tipo de materiales para la aplicación solar, representa un costo muy elevado que daría como resultado una tecnología no competitiva económicamente.

4 Materiales protectores de la capa reflejante

Recubrimientos protectores se están desarrollando con el fin de mejorar la resistencia a la abrasión de los espejos poliméricos metalizados y ofrecer ventajas de menor costo, ligeros y que mejoren el desempeño óptico de los materiales disponibles a la fecha.

4.1 Inorgánicos

Los recubrimientos inorgánicos, son los más resistentes a abrasión, además de presentar una alta resistencia a los rayos UV, lo que los hace altamente duraderos. Estos recubrimientos presentan una flexibilidad muy baja, lo que se dificulta su aplicación en superficies curvas. Por lo que para poder utilizarlos en esta aplicación es necesario hacer el depósito del recubrimiento sobre la superficie con la forma final requerida. Otra desventaja que se debe considerar, es que este tipo de películas no pueden alcanzar espesores mayores a 1 μm sin presentar fracturas por la pérdida de solventes.

4.1.1 SiO_2

Gracias a sus propiedades protectoras contra la corrosión y el estudio tan extenso que se ha realizado para conseguirlo mediante la técnica sol-gel, el SiO_2 ha sido uno de los recubrimientos más utilizados y estudiados para aplicaciones en concentradores solares.

El SiO_2, puede mejorar la resistencia a la oxidación y a la corrosión a diferentes temperaturas debido a su alta resistencia al calor y química [20], [21]. [22] realizó un recubrimiento de SiO2 homogéneo libre de fracturas, donde observó que una capa de 100nm puede reducir potencialmente la corriente de corrosión.

También en aplicaciones solares, algunos autores [23] Las películas de TEOS se modificaron por ácido amino timetrileno fosfórico (ATFP), se depositaron en acero previamente tratado con ácido acético. Así, la formación de metaloxisilanos y los enlaces metal-fosfonatos se encontraron para disminuir la corrosión galvánica.

En algunas pruebas realizadas en las que el SiO_2 participaba como protector de plata [24], [25], se expuso durante 20 días en cámara salina con una pérdida de reflectividad de 2%.

Por otro lado, también se investigó también el comportamiento de recubrimientos de sílice[26]. Se realizaron estudios como impedancia, SEM, AFM y XPS durante la

inmersión del sistema con el recubrimiento en una solución Harrison. Se encontró que la corrosión por picadoras y productos de degradación en la superficie del recubrimiento se desarrollaron después de dos días de inmersión. Lo que concluye una mejora a la resistencia a la corrosión.

4.1.2 TiO_2

Los recubrimientos de TiO2, tienen una excelente estabilidad química, resistencia al calor y baja conductividad electrónica, lo que lo hace un gran material protector contra la corrosión [27].

El TiO_2 en su fase anatasa, es un candidato excelente como protección de concentradores solares. Tiene un alto índice de refracción y transmitancia, buenas propiedades mecánicas, buena estabilidad química y resistencia a la abrasión [28] [29]. La naturaleza superhidrofóbica dificulta que contaminantes orgánicos e inorgánicos se adhieran a la superficie y simultáneamente asegura su propiedad de antiempaño. Con la estructura anatasa puede descomponer los componentes orgánicos (los cuales no pueden degradarse por un método químico o biológico) en CO_2 y H_2O.

Para la protección de concentradores de aluminio pulido, el TiO_2 es uno de los materiales más utilizados, algunos autores [30] han estudiado su resistencia a la corrosión después de un año de exposición, donde no se muestran cambios importantes. Solo se observaron cambios en la reflectividad especular.

4.1.3 Al_2O_3

La alúmina es uno de los materiales abrasivos más importantes y ampliamente utilizados, es un material cerámico muy versátil, además su dureza hace que sea un excelente candidato para su aplicación como protector para concentradores solares. Además de que puede ser obtenido mediante la técnica sol-gel, lo cual hace más versátil su deposición. Este material es un aislante muy conocido y tiene una conductividad muy baja para los electrones de transmisión, lo que lo hace ideal como recubrimiento protector.

En algunos trabajos [31] [32] se ha obtenido alúmina transparente con una transmitancia de 70% a 650nm. Sin embargo con técnicas como la sinterización por descarga de plasma y velocidades de calentamiento muy lentas [33] [34] se han obtenido una transmitancia mayor al 80%.

Se han preparado recubrimientos de Al_2O_3[35], con el fin de mejorar su capacidad anticorrosión. Se encontró que la densidad de corriente del cátodo varia con la temperatura de sinterización; los valores más altos de la misma corresponden a valores de densidad de corriente del cátodo inferiores, al igual que los potenciales de degradación.

4.2 Orgánicos

Los recubrimientos orgánicos, a diferencia de los inorgánicos, tienen la ventaja de ser flexibles, además se puede utilizar el espesor deseado sin sufrir deformaciones o cuarteaduras. Se debe tener cuidado, utilizando aditamentos en estos ya que por sí solos, frecuentemente, resultan presentar una baja resistencia a UV.

4.2.1 Acrílicos

Dentro de los recubrimientos orgánicos, uno de los más utilizados en las tecnologías solares, son los acrílicos. Algunas de las películas acrílicas elaboradas comercialmente se encuentra la FEK-244 [36] [37] manufacturada por 3M; para evitar la adhesión de polvo, que se presenta debido a las fuerzas electrostáticas de la superficie, la muestra se cubrió por pulverización con un agente antiestático de sal de amonio cuaternaria, con un espesor de 3-5μm; como resultado, la reflectividad se reduce 4% después de un año de exposición.

Por otro lado DuPont, desarrolló LUCITE SAR, desarrolló un recubrimiento con resina acrílica resistente a la abrasión basada en sílice [37], como resultado la reflectividad también se mantiene, reduciéndose 5% después de un año de exposición. Para ambos casos, la resistencia a UV resultó no ser tan buena después de un tiempo de exposición [38].

4.2.2 Polimetilmetacrilato (PMMA)

El PMMA ha sido de los polímeros más utilizados en concentradores solares, debido a que es uno de los polímeros con valores de transmitancia más altos. El PMMA [39] [40] [41] presenta una transparencia tan perfecta como el cristal, incluyendo su índice de refracción muy aproximado al vidrio. Además posee rigidez y tenacidad, buena resistencia química y a la intemperie [42].

Los espejos de PMMA plateados pueden experimentar “túnel” [43] que es una falla donde el polímero se separa de la plata en un patrón característico. El “túnel” ocurre cuando el espejo es expuesto a mucha humedad y casi siempre comienza en los bordes del polímero. Por lo general, un patrón de túneles serpentea sobre la superficie del espejo completo si no se repara cuando inicia. Se cree que el túnel comienza cuando las tensiones, se inducen en la interfase plata/polímero por la diferencia térmica y la expansión higroscópica superan la débil adhesión entre el polímero y la plata.

4.2.3 Resinas epoxi

Son resinas sintéticas, endurecibles, de un producto acetilénico y una clase de fenol. Las resinas de epóxido son resistentes a los ácidos y las lejías. Las resinas se adhieren extraordinariamente bien a casi todos los materiales, especialmente a los metales. Disueltas en acetona o en toluol dan origen a lacas o barnices que aplicados forman capas protectoras muy resistentes, no absorben la humedad y conservan su forma y dimensiones. Buenas propiedades como dureza, resistencia al desgaste, flexibilidad, resistencia química. Aunque este tipo de resinas podrían parecer muy prometedoras, algunos autores [44] [24] mencionan valores de transmitancia de 85% para espesores de alrededor de 500nm, lo cual repercute directamente en la reflectividad final.

4.3 Híbridos

Los recubrimientos híbridos sol-gel orgánicos-inorgánicos, son mucho más populares que las capas puras de óxidos inorgánicos en términos de protección a la corrosión por dos razones principales. La primera, es que los recubrimientos híbridos pueden formar capas más gruesas que una micra sin fracturas [45], además la temperatura de curado necesaria es mucho más baja que el sinterizado de las capas de óxidos. En segundo lugar, los sistemas híbridos, tiene una mejor flexibilidad a la adaptación de aditivos anticorrosivos, tales como los inhibidores, pigmentos, entre otros; por lo que la protección contra la corrosión puede ser mejorada substanciosamente [46].

Recubrimientos híbridos PMMA-SiO_2 [47]–[52], han sido estudiados por diversos autores probando que estos mejoran indudablemente la resistencia a la corrosión. Por otro lado, este tipo de recubrimientos poseen buenas propiedades mecánicas como una mayor dureza y módulo de elasticidad, además de mejorar la flexibilidad [47] y la resistencia a la abrasión [50].

Algunos autores, han obtenido recubrimientos antiestáticos [50], [53], [54], lo que favorece a la disminución de polvo en la superficie del concentrador. Estos recubrimientos son elaborados a partir de poli(etilen glicol) como la parte orgánica y SiO_2 como la inorgánica.

Algunos otros recubrimientos híbridos formados a partir de resinas vinilester y SiO_2 [55], crean películas más resistentes (no se fracturan) e hidrofóbicas [52], [55], lo cual favorece a la inhibición de la corrosión.

Por otro lado, también existen varias formulaciones de recubrimientos híbridos inorgánicos-inorgánicos [56]–[58] que mejoran las propiedades del recubrimiento. Algunos autores [47], [49], [59] han corroborado que la incorporación de inhibidores de la corrosión a recubrimientos sol-gel y nano partículas han sido ampliamente investigados. Las nano partículas se han agregado, por ejemplo, TEOS y GPTMS dopado con nano partículas de ZrO_2 y nitrato de cerio, y se ha encontrado que estas nano partículas mejoran la protección a la corrosión.

Recubrimientos híbridos TiO_2-SiO_2, han sido analizados [60], éstos combinan sus propiedades favoreciendo la protección contra UV, además de poseer propiedades antireflejantes (lo cual favorece la transmitancia) y disminuir el índice de refracción [61], [62].

5 Retos en los espejos solares

Las tecnologías CSP son intensivas en capital, cerca de la mitad del costo del capital de una planta termosolar se invierte en los concentradores solares. Esto hace que la reducción del costo de dichos concentradores es fundamental para alcanzar los objetivos de costes energéticos.

El costo del reflector para las cuatro tecnologías CSP representa aproximadamente el 30% del costo del concentrador. Sin embargo, los costes estructurales están estrechamente relacionados con el costo del reflector representando un 50% del costo de un plato o de helióstatos y el 75% del coste de un colector cilindro parabólico. Por lo tanto, la mejora de los reflectores solares, juegan un papel importante en el logro de la reducción de costes requeridos en colectores solares.

Además, los sistemas CSP deben funcionar de forma fiable durante décadas en condiciones ambientales extremadamente severas que incluyen radiación ultravioleta, viento, lluvia, tormentas de arena, suciedad y las temperaturas altas y bajas. Esto constituye un formidable desafío en la fabricación de bajo costo y elementos de larga duración.

Para los espejos, las reducciones de costos se pueden lograr al pasar de vidrio espejo reflectores respaldados por plata pesados a ligeros delante de la superficie reflectores avanzados (por ejemplo, hojas de aluminio flexibles con una cubierta de plata y plateados polímero de película delgada).

Las ventajas de los reflectores de película delgada son: potencialmente menos costosos, más ligeros en peso y con una reflectancia superior. Sin embargo, su rendimiento a largo plazo tiene que ser probada. Asegurarse de que la superficie es resistente a los lavados repetidos requerirá atención. Además de estos nuevos reflectores, también hay trabajos de investigación y desarrollo para producir espejos de vidrio más ligeros y delgados.

Recubrimientos avanzados para el reflector están en desarrollo para aumentar la reflectividad de los valores actuales de aproximadamente 93,5% a 95% o superior. Algunos recubrimientos también se están explorando para reducir el consumo de agua y la frecuencia de la limpieza requerida. Dado que no existe una correlación uno a uno entre la eficiencia óptica de los espejos y receptores.

Para los espejos, la mejora de la eficiencia óptica es crítica. El desarrollo de superficies altamente reflejantes con la durabilidad requerida es el primer paso. Al mismo tiempo, el desarrollo de métodos más pasivos para reducir la suciedad y las medidas de limpieza de activos con bajos costos de agua.

Un problema significativo con las plantas anteriores era espejos rotos/ agrietados o espejos separados de sus almohadillas, con la mayoría de este daño proveniente de los efectos de las cargas de viento. Esto llevó a la pérdida de reflectancia, lo que representa una quinta parte de todas las pérdidas provocadas por las interrupciones de producción de energía [63], por lo que los costos son más altos que sólo los costos de operación y mantenimiento para arreglar o reparar los espejos. La reducción de la tasa de rotura y pérdida de reflectancia, por tanto, puede ayudar a reducir los costos de manera significativa.

Esto se puede lograr con los reflectores de película delgada, espejos laminados y reforzar reflectores vulnerables (por ejemplo, en el borde del campo solar, donde no hay refugio mutuo de los vientos) [63].

La problemática más intensa se centra en el ensuciamiento y pérdida de reflectividad de la superficie reflejante, además de la aparición de problemas de liberación de tensiones o ataques de las superficies reflejantes.

En los primeros diseños se utilizó básicamente el espejo de vidrio plateado, consiguiéndose un gran descenso en de costos a base de disminuir rigideces del conjunto. La segunda fase, materiales reflejantes sobre películas plásticas, alta reflectancia y demostrada durabilidad en la línea más clara para los próximos años.

El caso de aluminio, requiere de esfuerzos en las técnicas de pulido y capas protectoras, con disminución del efecto de ensuciamiento, evitando limpiezas agresivas ya que el resto de propiedades, le dan un gran valor como superficie reflejante solar.

Respecto a la técnica de deposición de películas reflejantes directamente sobre soportes (aluminio sobre acero, polímeros plateados, etc.) resistentes y de alta calidad superficial es una línea muy interesante al eliminar interfaces que crean problemas de durabilidad.

6 Conclusión capítulo I

Como resultado de las emisiones contaminantes y el agotamiento de los combustibles fósiles, las energías renovables se están convirtiendo en una de las fuentes mundiales de generación de energía, siendo la energía solar una de las más importantes. La tecnología CSP está creciendo más rápido que cualquier otra tecnología renovable. Dentro de la tecnología de concentración, a su vez, existen 4 diferentes tecnologías las cuales involucran diferentes formas para los espejos de concentración. Los concentradores pueden llegar a representar hasta el 60% del costo de una central solar.

Actualmente existen principalmente 4 configuraciones en la construcción de los espejos. La primera y la segunda son muy similares a un espejo convencional, lo cual involucra una base de vidrio con un depósito de plata y una protección a ésta última. La tercera configuración, una placa de aluminio reflejante protegida por la formación natural de alúmina y finalmente un recubrimiento protector. La ultima configuración, está dada por un

sustrato polimérico flexible con un depósito de un material reflejante y una capa protectora.

Dentro de las diferentes construcciones de concentradores cada una presenta ventajas y desventajas, como la dificultad del vidrio a tomar formas curveadas, la baja reflectividad del aluminio frente a la plata, y en el caso de los concentradores poliméricos, aunque parecen ser los más prometedores, aún existe la necesidad de un recubrimiento de protección resistente y duradero que cumpla con las características ópticas requeridas.

Dentro de los materiales protectores, se realizó un análisis de los orgánicos, inorgánicos e híbridos, siendo los materiales híbridos los que poseen las mejores características de protección requeridas. De cualquier modo, se necesita continuar con la investigación para desarrollar un recubrimiento que satisfaga todos los requerimientos de la tecnología solar por concentración.

7 Referencias

[1] IEA (International Energy Agency), "Redrawing the Energy-Climate Map (World Energy Outlook Special Report)," p. 134 pp, 2013.

[2] S. Erdle, *The DESERTEC Initiative: Povering the development perspectives of Southern Mediterranean countries?* 2010.

[3] C. M. Salazar, "An Overview of CSP in Europe , North Africa and the Middle East," *CSP&CPV Today*, pp. 1–64, 2008.

[4] A. Yasar, M. Bilgili, and A. Ozbek, "The Global Evaluation of Concentrating Solar Power Technology and its Investment Costs," *Çukurova Univ. J. Fac. Eng. Archit.*, vol. 29, no. June, pp. 39–51, 2014.

[5] B. Hoffschmidt, S. Alexopoulos, C. Rau, J. Sattler, A. Anthrakidis, C. Boura, B. O. Connor, and P. Hilger, "Concentrating Solar Power," *Compr. Renew. Energy*, vol. 3, no. 2, pp. 595–636, 2012.

[6] "Ecosol - Energia Solar," 2000. [Online]. Available: http://www.ecosolenergiasolar.com/.

[7] Easac, *Concentrating solar power: its potential contribution to a sustainable energy future*, no. November. 2011.

[8] O. Behar, A. Khellaf, and K. Mohammedi, "A review of studies on central receiver solar thermal power plants," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 23, pp. 12–39, 2013.

[9] H. L. Zhang, J. Baeyens, J. Degrève, and G. Cacères, "Concentrated solar power plants: Review and design methodology," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 22, pp. 466–481, 2013.

[10] C. E. Kennedy and K. Terwilliger, "Optical Durability of Candidate Solar Reflectors," *J. Sol. Energy Eng.*, vol. 127, no. May, p. 262, 2005.

[11] J. Avellaner Lacal, "Análisis estadístico de superficies reflectantes, no ideales, a efectos de conocer la distribución espacial de la energía solar reflejada," 1999.

[12] C. F. de I. C. de E. e I. Universidad de los Andes (Bogotá, *Tecnologia apropiada: resumenes de investigaciones realizadas en el Departamento de Ingenieria Mecanica de la Universidad de Los Andes*. Centro de Documentacion - CIFI, 1983.

[13] "www.ReflecTechSolar.com © 2012," no. 1, p. 2012, 2012.

[14] L. S. R. Echazu, C. Cadena, "Estudio de materiales reflectivos para concentradores solares," pp. 2–7, 2005.

[15] L. Murr, *Solar Materials Science*. Elsevier Science, 2012.

[16] D. Y. Smith, E. Shiles, and M. Inokuti, *Handbook of Optical Constants of Solids*.

Elsevier, 1997.

[17] G.-B. J. Javier, *Cálculo de la Energía Solar*. Bellisco, 2003.

[18] A. D. Stone, “Optical physics: Trapping the light fantastic,” *Nature*, vol. 499, no. 7457, pp. 159–160, Jul. 2013.

[19] E. Hernández Tébar, “CRISTALES FOTÓNICOS,” *Nanotecnología. Innovación tecnológica.*, 2009. .

[20] R. Almanza, P. Hernández, I. Martínez, and M. Mazari, “Development and mean life of aluminum first-surface mirrors for solar energy applications,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 93, no. 9, pp. 1647–1651, 2009.

[21] M. A. García, S. E. Paje, J. Llopis, and M. A. Villegas, “Cerámica y Vidrio de recubrimientos de sílice pura,” vol. 641, no. c, pp. 0–5.

[22] D. C. . Vasconcelos, J. a. . Carvalho, M. Mantel, and W. . Vasconcelos, “Corrosion resistance of stainless steel coated with sol–gel silica,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 273, no. 1–3, pp. 135–139, 2000.

[23] V. Dalmoro, J. H. Z. dos Santos, E. Armelin, C. Alemán, and D. Schermann Azambuja, “Phosphonic acid/silica-based films: A potential treatment for corrosion protection,” *Corros. Sci.*, vol. 60, pp. 173–180, 2012.

[24] M. Brogren, B. Karlsson, A. Roos, and A. Werner, “Analysis of the effects of outdoor and accelerated ageing on the optical properties of reflector materials for solar energy applications,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 82, no. 4, pp. 491–515, 2004.

[25] M. Brogren, A. Helgesson, B. Karlsson, J. Nilsson, and A. Roos, “Optical properties, durability, and system aspects of a new aluminium-polymer-laminated steel reflector for solar concentrators,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 82, no. 3, pp. 387–412, 2004.

[26] J. Y. Wang and C. Li, “Study on Surface Modification of Aluminum Alloys by Silicate-Based Hybrid Coating,” *Adv. Mater. Res.*, vol. 652–654, pp. 1792–1798, 2013.

[27] R. Z. Zand, K. Verbeken, and A. Adriaens, “Influence of the cerium concentration on the corrosion performance of ce-doped silica hybrid coatings on hot dip galvanized steel substrates,” *Int. J. Electrochem. Sci.*, vol. 8, no. 1, pp. 548–563, 2013.

[28] D. K. Hwang, J. H. Moon, Y. G. Shul, K. T. Jung, D. H. Kim, and D. W. Lee, “Scratch resistant and transparent UV-protective coating on polycarbonate,” *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 26, no. 1–3, pp. 783–787, 2003.

[29] C. Xue, S. Jia, H. Chen, and M. Wang, “Superhydrophobic cotton fabrics prepared by sol – gel coating of TiO 2 and surface hydrophobization,” vol. 035001, 2008.

[30] T. Fend, G. Jorgensen, and H. Küster, "Applicability of highly reflective aluminium coil for solar concentrators," *Sol. Energy*, vol. 68, no. 4, pp. 361–370, Jan. 2000.

[31] A. Krell, P. Blank, H. Ma, T. Hutzler, M. P. B. Van Bruggen, and R. Apetz, "Transparent sintered corundum with high hardness and strength," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 86, no. 1, pp. 12–18, 2003.

[32] K. H. Nielsen, D. K. Orzol, S. Koynov, S. Carney, E. Hultstein, and L. Wondraczek, "Large area, low cost anti-reflective coating for solar glasses," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 128, pp. 283–288, 2014.

[33] T. Fend, B. Hoffschmidt, G. Jorgensen, H. Küster, D. Krüger, R. Pitz-Paal, P. Rietbrock, and K. J. Riffelmann, "Comparative assessment of solar concentrator materials," *Sol. Energy*, vol. 74, no. 2, pp. 149–155, 2003.

[34] G. Zhang, Y. Wang, Z. Fu, H. Wang, W. Wang, J. Zhang, S. W. Lee, and K. Niihara, "Transparent mullite ceramic from single-phase gel by Spark Plasma Sintering," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 29, no. 13, pp. 2705–2711, 2009.

[35] J. Masalski, J. Gluszek, J. Zabrzeski, K. Nitsch, and P. Gluszek, "Improvement in corrosion resistance of the 316l stainless steel by means of Al2O3 coatings deposited by the sol-gel method," *Thin Solid Films*, vol. 349, no. 1–2. pp. 186–190, 1999.

[36] S. Laboratories, "Plasma polimerized Organosilanes as protective coatings for solar front-surface mirrors," *NREL*, vol. 3, 1980.

[37] G. Jorgensen, R. Gee, and M. DiGrazia, "Development and testing of abrasion resistant hard coats for polymer film reflectors," *SolarPaces Conf.*, no. October, 2010.

[38] C. Kennedy, K. Terwilliger, and M. Milbourne, "Development and Testing of Solar Reflectors," *DOE Sol. Energy DOE Technol.*, no. January, 2005.

[39] P. Schissel, H. Neidlinger, and a Czanderna, "Silvered polymer reflectors," *Energy*, vol. 12, no. 3–4, pp. 197–202, 1987.

[40] S. N. Laboratories, "I. Introduction," vol. 14, pp. 269–287, 1986.

[41] P. Schissel, C. Kennedy, and R. Goggin, "Role of inorganic oxide interlayers in improving the adhesion of sputtered silver film on PMMA," *J. Adhes. Sci. Technol.*, vol. 9, pp. 413–424, 1995.

[42] F. C. Krebs, "Fabrication and processing of polymer solar cells: A review of printing and coating techniques," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 93. pp. 394–412, 2009.

[43] P. Schissel, G. Jorgensen, C. Kennedy, and R. Goggin, "Silvered-PMMA reflectors," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 33, no. 2, pp. 183–197, 1994.

[44] R. a Assink, “For Solar Applications,” vol. 3, pp. 263–275, 1980.

[45] D. Wang and G. P. Bierwagen, “Sol-gel coatings on metals for corrosion protection,” *Prog. Org. Coatings*, vol. 64, no. 4, pp. 327–338, 2009.

[46] M. S. Whittingham, “Chemistry of intercalation compounds: Metal guests in chalcogenide hosts,” *Progress in Solid State Chemistry*, vol. 12, no. 1. pp. 41–99, 1978.

[47] A. M. Soutar, B. Rabaud, M. Qian, and L. K. Tan, “Mechanical and electrochemical properties of hybrid sol-gel protective coatings for copper substrates,” vol. 6, no. 1, pp. 50–54, 2005.

[48] S. Chanfreau, N. Moreau, L. Ni, A. Chemtob, and C. Croutxe-, “EIS Characterization of UV-Cured Hybrid Sol-Gel Coatings for Corrosion Protection of Aluminum Alloy 2024-T3,” pp. 5–7.

[49] F. Michele, “Environmentally friendly hybrid coatings for corrosion protection: silane based pre-treatments and nanostructured waterborne coatings,” 2010.

[50] G. Schottner, “Hybrid Sol - Gel-Derived Polymers : Applications of Multifunctional Materials,” pp. 3422–3435, 2001.

[51] G. C. La Torre, M. a. Espinosa-Medina, a. Martinez-Villafane, J. G. Gonzalez-Rodriguez, and V. M. Castano, “Study of Ceramic and Hybrid Coatings Produced by the Sol-Gel Method for Corrosion Protection,” *Open Corros. J.*, vol. 2, no. 1, pp. 197–203, 2009.

[52] C. C. Chang, T. Y. Oyang, F. H. Hwang, C. C. Chen, and L. P. Cheng, “Preparation of polymer/silica hybrid hard coatings with enhanced hydrophobicity on plastic substrates,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 358, no. 1, pp. 72–76, 2012.

[53] K. Nishio and T. Tsuchiya, “Organic-inorganic hybrid ionic conductor prepared by sol-gel process,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 68, no. 3–4, pp. 295–306, 2001.

[54] R. K. Gupta, H. Y. Jung, and C. M. Whang, “Transport properties of a new Li+ ion-conducting ormolyte: (SiO2-PEG)-LiCF3SO3,” *J. Mater. Chem.*, vol. 12, no. 12, pp. 3779–3782, 2002.

[55] R. Taurino, E. Fabbri, D. Pospiech, A. Synytska, and M. Messori, “Preparation of scratch resistant superhydrophobic hybrid coatings by sol-gel process,” *Prog. Org. Coatings*, vol. 77, no. 11, pp. 1635–1641, 2014.

[56] M. J. Attia, Wang Jue, Wu Guangming, Shen Jun, “Review on Sol-Gel Derived Coatings: Process, Techniques and Optical Applications,” *Mter. Sci. TEchnol*, vol. 18, pp. 211–218, 2002.

[57] V. Purcar, I. Stamatin, O. Cinteza, C. Petcu, V. Raditoiu, M. Ghiurea, T. Miclaus, and A. Andronie, “Surface & Coatings Technology Fabrication of hydrophobic and antire fl ective coatings based on hybrid silica fi lms by sol – gel process,” vol. 206,

pp. 4449–4454, 2012.

[58] Y. J. Xu, J. X. Liao, Q. W. Cai, and X. X. Yang, “Preparation of a highly-reflective TiO2/SiO2/Ag thin film with self-cleaning properties by magnetron sputtering for solar front reflectors,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 113, pp. 7–12, 2013.

[59] Y. J. Xu, Q. W. Cai, X. X. Yang, Y. Z. Zuo, H. Song, Z. M. Liu, and Y. P. Hang, “Preparation of novel SiO 2 protected Ag thin films with high reflectivity by magnetron sputtering for solar front reflectors,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 107, pp. 316–321, 2012.

[60] Y. Zhang, Y. Wu, M. Chen, and L. Wu, “Fabrication method of TiO2 – SiO2 hybrid capsules and their UV-protective property,” vol. 353, pp. 216–225, 2010.

[61] D. Glöß, P. Frach, C. Gottfried, S. Klinkenberg, and J. Liebig, “Multifunctional high-reflective and antireflective layer systems with easy-to-clean properties,” vol. 516, pp. 4487–4489, 2008.

[62] L. Ye, Y. Zhang, X. Zhang, T. Hu, R. Ji, B. Ding, and B. Jiang, “Sol-gel preparation of SiO2/TiO2/SiO 2-TiO2 broadband antireflective coating for solar cell cover glass,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 111, pp. 160–164, 2013.

[63] C. Turchi, M. Mehos, C. K. Ho, and G. J. Kolb, “Current and Future Costs for Parabolic Trough and Power Tower Systems in the US Market Preprint,” *Renew. Energy*, no. October, p. 11, 2010.

Justificación

==========

Justification

Justificación

México está bien posicionado para aprovechar la energía solar. Presenta las siguientes características:

- Es un país donde la energía solar recibida es una de las más altas del mundo. La energía de la radiación convertida en calor y electricidad se encuentra con una demanda rural significativa, por lo que cada vez más se dispersa en este hábitat.

- La energía solar promedio calculado en un promedio mensual es de 5 kWh/m^2dia, con un mínimo de 2.8 y un máximo de 8.6 kWh/m^2día.

Los costos de producción siguen siendo altos, entre 0.12 y 0.25 dólares/kWh. Se considera que, en los próximos 15 años, se convertirán económicamente viables con costos de alrededor 0.04 dólares/kWh. Para ello los estudios de investigación y desarrollo deben centrarse en el desarrollo de nuevos materiales, recubrimientos altamente reflejantes y absorbedores eficientes. Además, la integración de los diferentes elementos que constituyen los concentradores exige el desarrollo de una ingeniería específica.

El tiempo de vida de los espejos y concentradores es esencial para mantener una rentabilidad económica. Los espejos deben ser capaces de conservar sus características ópticas y resistir al medio ambiente y la corrosión.

Justification

Le Mexique est bien situé pour mettre à profit l'énergie solaire. Il présente les potentialités suivantes :

- C'est un des pays où la puissance solaire reçue est l'une des plus élevées dans le monde. L'énergie radiative transformée en chaleur puis en électricité répond à une demande rurale importante d'autant plus que cet habitat est dispersé.

- L'énergie solaire moyenne calculée sur une moyenne mensuelle est de 5 kWh/ m^2 jour, avec un minimum de 2,8 et un maximum de 8,6 kWh / m^2 jour.

Les coûts de production restent encore élevés, compris entre 0,12 et 0,25 $/ kWh. On considère que dans les 15 prochaines années, cela deviendra économiquement viable pour des coûts de l'ordre de 0,04 $ / kWh. Pour cela les études en recherche et développement devront porter sur la mise au point de matériaux nouveaux, de revêtements réflecteurs et absorbeurs performants. De plus, l'intégration des différents éléments constituant les concentrateurs exige le développement d'une ingénierie spécifique.

La durée de vie des miroirs et concentrateurs est essentielle pour maintenir une rentabilité économique. Les miroirs doivent pouvoir conserver leurs caractéristiques optiques et tenir à l'environnement et la corrosion.

Objetivos

==========

Objectifs

Objetivos

Objetivo general

El objetivo es realizar espejos solares en polímeros flexibles o rígidos, para ello, se tienen los requisitos siguientes:

- Utilizar una técnica de elaboración de la película reflejante simple de implementar, adaptada a la elaboración de áreas grandes y capaz de ser aplicada a temperatura ambiente y a presión atmosférica. Por último, esta técnica debe ser de bajo costo.

- El ensamble del espejo debe poseer una reflectividad >95%, ser estable en el tiempo, y resistir a las variaciones climáticas y ataques de corrosión.

Objetivos particulares

- Optimizar la formulación de las soluciones acuosas para la elaboración del depósito de plata reflejante sobre las superficies de los polímeros por la técnica de Depósito Químico Dinámico (Dynamic Chemical Plating, DCP).

- Optimizar la formulación de las soluciones Sol-Gel y la técnica de elaboración de una película protectora transparente. Encontrar los parámetros de elaboración de recubrimientos de SiO2 e híbridos orgánicos-inorgánicos que no degraden el rendimiento óptico mecánico y químico de los espejos solares flexibles.

- Diseñar y desarrollar un concentrador polimérico flexible compuesto por dos tipos de multicapas: sol-gel/plata/base o polímero/plata/pintura. La simplicidad del proceso será un aspecto prioritario.

- Finalmente, caracterizar los factores que influyen las propiedades de los espejos e identificar los principales parámetros de las multicapas que determinan su rendimiento.

Objectifs

Objectif général

L'objectif est de réaliser des miroirs solaires sur plastiques souples ou rigides. Pour cela, le cahier des charges est le suivant :

- Utiliser une technique d'élaboration d'un film réfléchissant qui soit simple à mettre en œuvre, adaptée à l'élaboration de grandes surfaces, capable d'être utilisée à température ambiante et à la pression atmosphérique. Enfin cette technique doit être peu coûteuse.

- L'ensemble du miroir doit posséder une réflectivité > 95%, être stable dans le temps, et tenir aux variations climatiques et aux attaques de corrosion.

Objectifs spécifiques

- Optimiser la formulation des solutions aqueuses pour l'élaboration du dépôt d'argent réfléchissant sur les surfaces des polymères organiques par la technique de Dépôt Chimique Dynamique (Dynamic Chemical Plating, DCP).

- Optimiser la formulation des solutions Sol-Gel et la technique d'élaboration du film protecteur transparent. Trouver les paramètres d'élaboration de revêtements de SiO2 et d'hybrides organiques-inorganiques qui ne dégradent pas les performances optique, mécanique et chimique de ces miroirs solaires souples.

- Concevoir et élaborer un concentrateur solaire en polymère flexible composé de deux types de multicouches : (sol-gel / argent / polymère) ou (polymère / argent / peinture). L'aspect simplicité du processus sera une priorité.

- Caractériser enfin les facteurs qui influencent les propriétés des miroirs et identifier les principaux paramètres des multicouches qui déterminent leurs performances.

Construcción de los espejos solares

==========

Construction de miroirs solaires

Para nuestro caso de estudio, se propusieron dos configuraciones. La primera (Figura 1), se realiza el depósito de plata sobre un polímero transparente que tendrá dos funciones, proteger la plata, puesto que será la capa final expuesta a la intemperie y ser el sustrato del depósito de la capa reflejante; por lo que la segunda capa es la plata y sobre la plata se aplicará una pintura protectora.

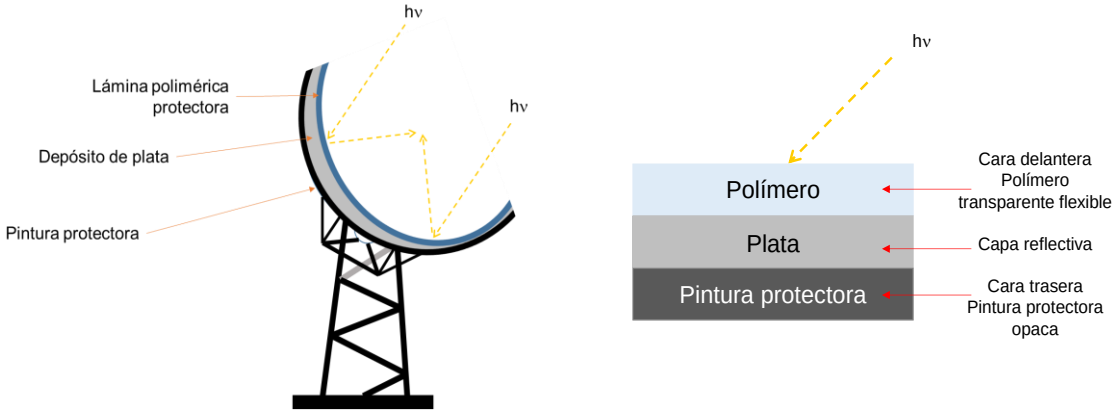


Figura 1. Configuración del concentrador: placa polimérica-metal-pintura protectora.

La segunda configuración (Figura 2), consiste en tener como base un polímero flexible, un depósito de plata sobre este, y por último un recubrimiento protector transparente que no afecte la reflectividad de la capa de plata, siendo este último la capa superior.

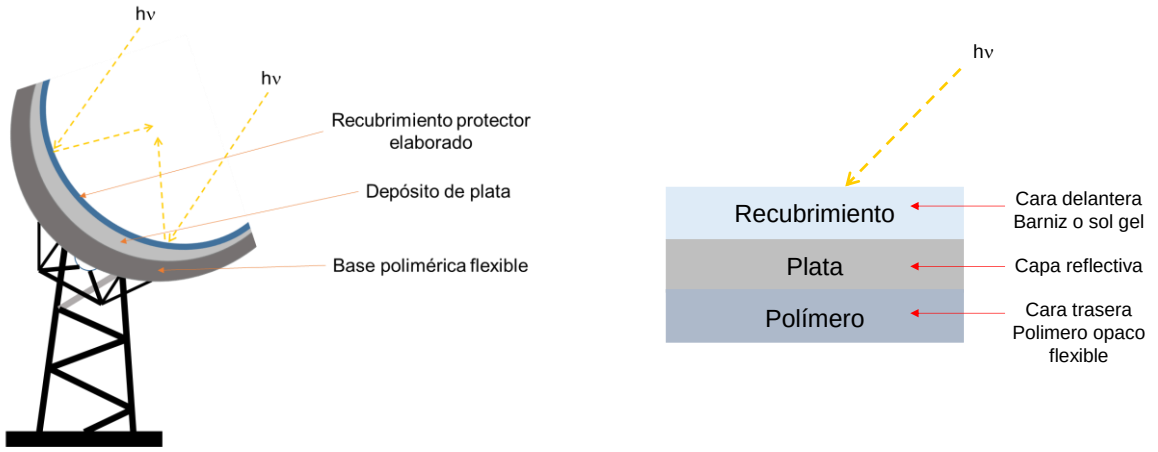


Figura 2. Configuración del concentrador: recubrimiento-metal-placa polimérica.

Capítulo II

Técnicas de elaboración, caracterización y materiales

==========

Chapitre II

Techniques d'élaboration, caractérisation et matériels

Capítulo II: técnicas de elaboración, caracterización y materiales

1 Introducción

Los espejos solares con las mejores características ópticas son aquellos protegidos con vidrio, la problemática del uso de este material, radica principalmente en la dificultad para tomar formas curveadas, ya que este proceso incrementa abruptamente los costos. Por este motivo, en este capítulo se presentan los materiales poliméricos flexibles como alternativa que podrían conservar las propiedades ópticas, ya que presentan un índice de refracción favorable (1.5 aproximadamente), con una buena trasmisión dentro del espectro solar visible (370-780 nm).

Por otro lado, en este capítulo también se muestran las técnicas que se emplearon tanto para la elaboración de las multicapas como para su caracterización.

2 Los sustratos

Se eligieron sustratos poliméricos ya que estos, al ser flexibles, presentan la posibilidad de adquirir formas curvas. Para elegir correctamente las superficies a metalizar, se consideraron algunas de sus propiedades físicas, entre ellas una de las más importantes para los concentradores solares, es la transmitancia del polímero. Es por esto, que se eligieron los polímeros con mejor claridad, resistencia a la intemperie y bajo costo, entre estos está el terftalato de polietileno (PET), polimetilmetacrilato (PMMA) y policarbonato (PC) [1].

2.1 Terftalato de polietileno (PET)

El terftalato de polietileno (PET) es un poliéster termoplástico que se obtiene mediante una reacción de policondensación entre el grupo de ácido tereftálico y el etilenglicol. La Figura II. 1 muestra la unidad estructural química repetitiva, en la cual podemos observar que existen anillos fenileno junto con grupos carbonilos que forman pesadas unidades en las cadenas del polímero. Sin embargo, esta estructura regular cristaliza con facilidad, a pesar de su voluminosidad.

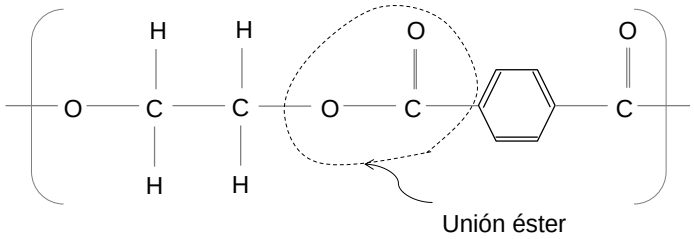


Figura II. 1. Unidad estructural química repetitiva del terftalato de polietileno.

La estructura del anillo bencénico proporciona rigidez a este material, y las unidades de etileno proporcionan cierta movilidad molecular para el proceso de fusión. Tiene buena resistencia y baja absorción de humedad. Su estructura cristalina le hace resistente a la mayoría de los productos químicos [2]. Las propiedades físicas del PET [3], se muestran en la Tabla II. 1; en donde se puede observar que tiene un valor alto de transmitancia, la razón de esta propiedad se debe a la elaboración del mismo, ya que al enfriarse rápido, con esto se logra una mayor transparencia, la razón de su transparencia al enfriarse rápido consiste en que los cristales no alcanzan a desarrollarse completamente y su tamaño no interfiere con la trayectoria de la longitud de onda de la luz visible.

Tabla II. 1. Propiedades físicas del Terftalato de polietileno (PET).

Propiedades físicas del Terftalato de polietileno		
Propiedad	***Unidad***	***Valor***
Tg	*°C*	*91*
Densidad a 20°C	*g/cm³*	*1.4*
Índice de refracción		*1.57*
Transmisión de la luz	*%*	*88*
Límite elástico	*%*	*50-150*
Prueba de impacto	*kJ/m²*	*3.6*
Módulo de Young	*MPa*	*55-75*

2.2 Polimetilmetacrilato (PMMA)

El polimetilmetacritato (PMMA) es un termoplástico duro, rígido y transparente, que tiene buena resistencia a las condiciones atmosféricas y es más resistente al impacto que el vidrio. Es el material más importante dentro del grupo de los termoplásticos denominados acrílicos [2].

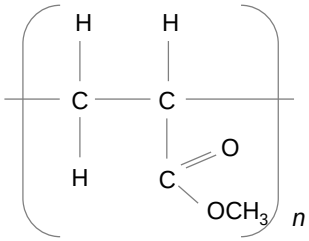


Figura II. 2. Unidad estructural química repetitiva del PMMA.

La sustitución de los grupos metilo y metacrilato en cada dos átomos de la cadena principal de carbono proporciona un considerable impedimento estérico y por ello el PMMA es rígido y relativamente duro (Figura II. 2). La configuración aleatoria de sus átomos de carbono asimétricos produce una estructura completamente amorfa que tiene una gran transparencia a la luz visible. El PMMA también tiene buena resistencia química en medios ambientes naturales. Las propiedades se enlistan en la siguiente tabla (Tabla II. 12):

Tabla II. 2. Propiedades físicas del Polimetilmetacrilato (PMMA).

Propiedades físicas del Polimetilmetacrilato		
Propiedad	***Unidad***	***Valor***
Tg,	*°C*	*115*
Densidad a 20°C	*g/cm³*	*1.2*
Índice de refracción		*1.40*
Transmisión de la luz	*%*	*92*
Resistencia a la flexión	*MPa*	*116*
Prueba de impacto	*kJ/m²*	*3.1*
Módulo de Young	*MPa*	*72*

2.3 Policarbonato (PC)

El policarbonato es una clase de termoplástico. En su estructura se tienen dos grupos fenilo y dos grupos metilo unidos al mismo átomo de carbono lo que produce un considerable impedimento estérico y hace una estructura molecular muy dura [2]. Sin embargo, los enlaces simples carbono-oxígeno proporcionan flexibilidad global molecular a toda la estructura molecular, lo que produce una alta energía de impacto (Figura II. 3).

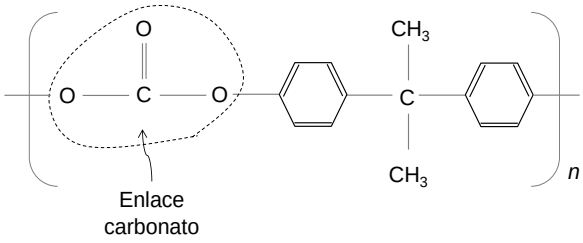


Figura II. 3. Unidad estructural química repetitiva del PC.

Las resistencias a la tensión a temperatura ambiente son relativamente altas y sus resistencias al impacto son muy altas. Otras propiedades importantes son su alta temperatura de deformación por calor, buenas propiedades como aislantes eléctricos y transparencia. La resistencia a la fluencia de este material también es buena. El policarbonato es resistente a una gran variedad de productos químicos, pero son atacados por disolventes. Su gran estabilidad dimensional permite su uso en componentes de precisión donde requieren estrictas tolerancias. Las propiedades de este polímero se sintetizan en la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**.

Tabla II. 3. Propiedades físicas del Terftalato de policarbonato (PC).

Propiedades físicas del Policarbonato		
Propiedad	***Unidad***	***Valor***
Tg,	*°C*	*152*
Densidad a 20°C	*g/cm³*	*1.2*
Índice de refracción		*1.59*
Transmisión de la luz	*%*	*89*
Resistencia a la flexión	*MPa*	*65*
Prueba de impacto	*kJ/m²*	*801*

3 Elaboración de la capa reflejante de plata

El proceso de metalización por DCP, permite un depósito de una manera rápida y a temperatura ambiente para elaborar películas metálicas sobre grandes superficies, como es el caso para los concentradores solares que presentan superficies de varios km^2.

Con el fin de estudiar las características de una película de plata reflectiva por DCP, se elaborarán películas de plata por técnicas clásicas de electroless y sputtering. Ya que

estas técnicas no pueden ser utilizadas para grandes superficies. A continuación, se describe brevemente el principio de cada técnica y la metodología empleada para cada una.

3.1 Descripción de la metalización por Depósito Químico Dinámico (DCP)

3.1.1 Principio de la técnica

Consiste en la reducción controlada de un catión metálico. Se preparan dos soluciones, la primera contiene las sales del metal a depositar y la segunda la reserva de electrones en forma de un compuesto químico reductor. Con la ayuda de un dispositivo (aerosol), las soluciones acuosas son proyectadas al mismo tiempo y en la misma proporción al sustrato. La mezcla de las dos soluciones acuosas conlleva una reacción redox en la superficie del sustrato.

$$M^{n+}_{solución} + Red_{solución} \rightarrow M_{superficie} + Ox^{n+}_{solución} \qquad \textit{Ec. 1}$$

En forma de pequeñas gotas, la coalescencia de las gotas conduce a la formación de una película líquida que recubre y moja la superficie expuesta a la proyección. Obteniendo un depósito metálico homogéneo y continuo.

El DCP, no requiere de grandes volúmenes de solución y es amigable con el medio ambiente ya que la reacción redox que se lleva a cabo es completa, de tal forma que todas las especies activas se consumen.

Además, el proceso ocurre a temperatura ambiente, es simple y se pueden metalizar grandes piezas sin ser una limitante las dimensiones; lo que lo convierte en una excelente técnica para la metalización de reflectores solares.

Esta técnica se describe a grandes rasgos, como un proceso de metalizado que se usa de manera secuencial y simultanea de rociado de dos soluciones que al entrar en contacto de la superficie forman una película metálica [4].

3.1.2 Etapas en el proceso de metalización

El método DCP para el metalizado a nivel industrial exige un proceso constituido de cinco etapas: limpieza, tratamiento de la superficie, activación de la superficie, enjuague,

proyección de las soluciones, enjuague y secado (Figura II.4). A continuación, se describe brevemente cada una de las etapas.

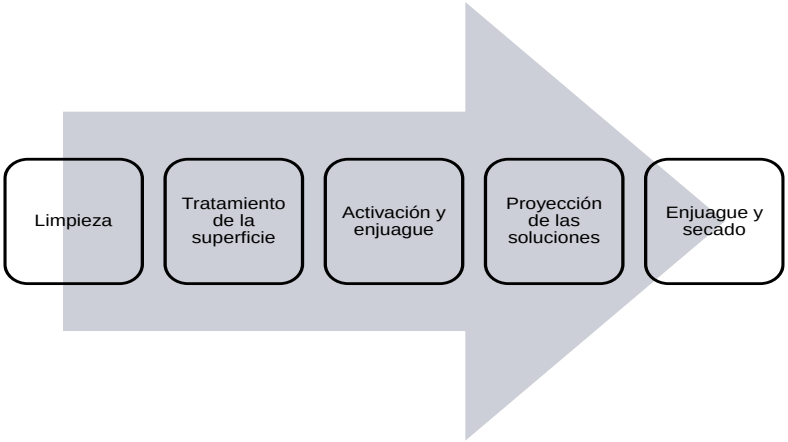


Figura II. 4. Diagrama del proceso de metalizado DCP.

3.1.2.1 Limpieza

Esta etapa suele ser opcional, en nuestro caso, esta etapa no fue necesaria, ya que los sustratos fueron protegidos por una película polimérica. En general, solamente si se requiere se realiza limpieza de la pieza, eliminando las posibles impurezas que pudieran estar presentes, tales como rastros de aceite, polvo o restos de material de la pieza que no fueron removidos completamente en su elaboración. Para la limpieza se emplean soluciones a base de detergente, isopropanol o bien, un desengrasante a base de hidróxido de sodio.

3.1.2.2 Tratamiento de la superficie a metalizar

La mayoría de las superficies poliméricas son inertes, de naturaleza hidrofóbica, y usualmente tienen baja energía superficial. Por lo cual, no poseen propiedades de superficie especificas necesarias para su metalizado. El propósito del tratamiento de la superficie es modificar la capa superficial del polímero insertando algunos grupos funcionales en la superficie con el fin de mejorar la mojabilidad y su adhesión con el metal. Para evitar las dificultades que presenta la modificación de superficies por medios químicos, se utilizaron métodos físicos tales como flama y descarga Corona.

3.1.2.3 Activación y enjuague

La etapa de activación es una etapa muy importante en el proceso. Esta etapa permite establecer fuertes enlaces químicos entre la película metálica y el sustrato. El propósito de los activadores es proporcionar sitios catalíticos en la superficie del polímero.

La solución es aplicada por proyección (aerosol), ésta crea una película en la superficie del sustrato de complejo de iones y partículas coloidales.

Una vez proyectada la solución activante es de suma importancia iniciar con la etapa de enjuague de la pieza; ésta tiene el propósito de remover la película excedente de la pieza ya que un exceso de solución activante en la superficie puede inhibir el metalizado resultando un metalizado con imperfecciones.

3.1.2.4 Proyección de las soluciones oxidante y reductora

La proyección de las soluciones es la etapa en la que se crea el metalizado. Como se explicó al inicio de esta sección, se tienen dos soluciones; la primera contiene las sales de la plata (oxidante) y la segunda la reserva de electrones (reductora). En este caso se utilizarán dos formulaciones, la primera a base de formaldehido y la segunda, a base azúcar. Con el aerosol se proyectan las soluciones a un flujo idéntico. La reacción se lleva a cabo en la superficie del sustrato. Al final se tiene un depósito homogéneo de espesor controlado.

3.1.2.5 Enjuague y secado

Una vez que se tiene el depósito de plata con el espesor deseado, se detiene la reacción a través de un enjuague con agua desionizada, e inmediatamente después se seca la muestra mediante aire a presión para eliminar cualquier rastro de agua que pueda causar imperfecciones en el metalizado.

3.2 Electroless

3.2.1 Principio de la técnica

El depósito electroless esta pasado en una reacción de óxido-reducción, aquí un ion metálico y un reductor químico utilizado en una solución previamente estabilizada para impedir la reacción espontánea. Los electrones necesarios para la reducción de los iones metálicos son proporcionados por el reductor, y por lo tanto no es necesario aplicar una corriente externa. La oxidación-reducción no debe ser espontánea, por lo que debe producirse en presencia de un catalizador que permite la oxidación del suministro reductor de los electrones necesarios para la reducción del ion metálico. Para obtener un baño electroless estable, es necesario tener un complejante del metal. El esquema de este tipo de depósito se muestra a continuación (Figura II.5).

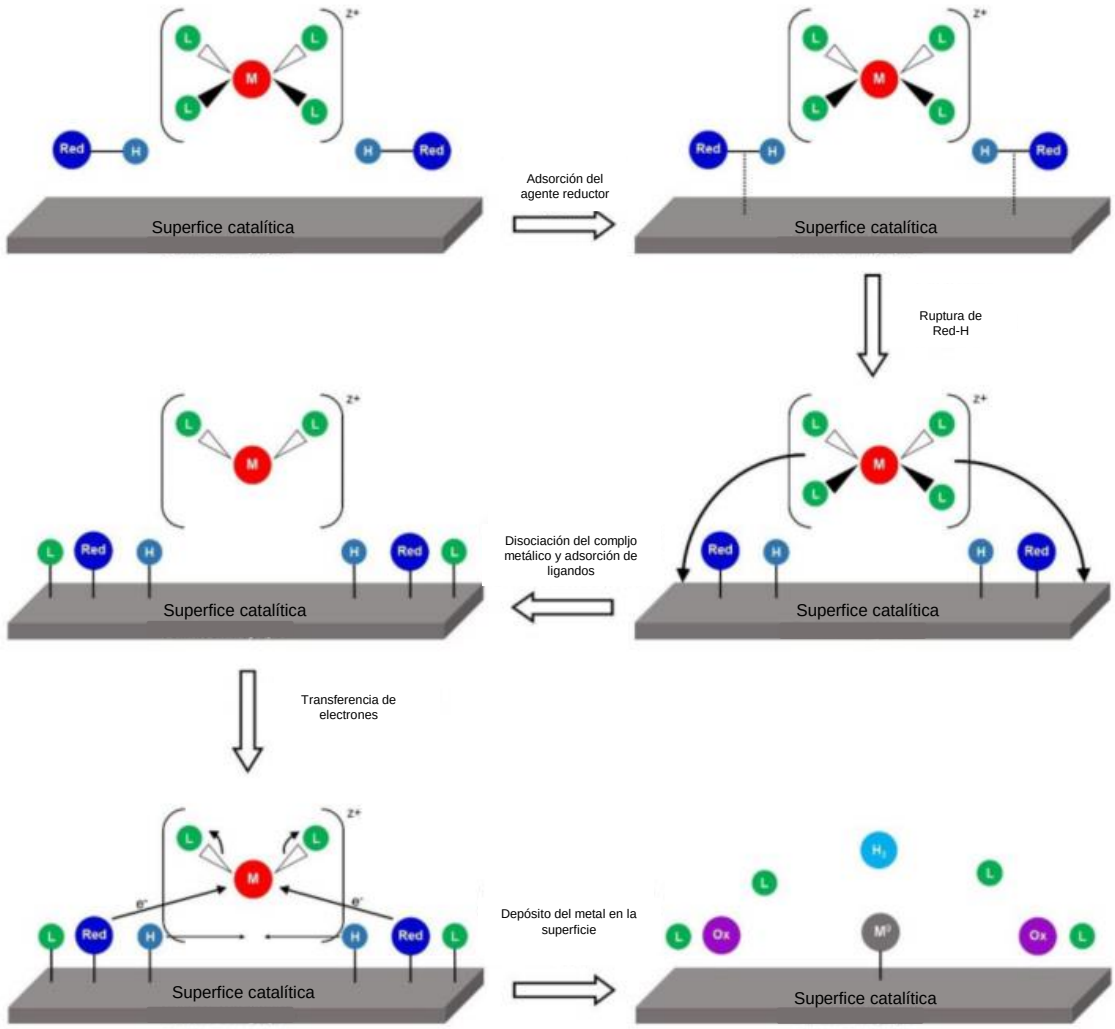


Figura II. 5. Principio del metalizado electroless [5].

Dicho en otras palabras, los electrones son generados cuando el agente reductor (Red) es oxidado químicamente sobre la superficie del sustrato autocatalítico, produciendo un agente oxidandte (Ox); por otra parte el catión metálico M^+ acepta los electrones generados (rediciéndose), formando la especie metálica ($M°$) sobre la superficie del sustrato. La reacción se describe a continuación:

$$M^+ + Red \rightarrow M° + Ox \qquad \textit{Ec. 2}$$

Cuando el agente reductor se encuentra presente en solución, listo para ser oxidado, el proceso es una reducción electroless (sin corriente). Al inverso de la técnica por DCP, el baño debe ser estable.

3.2.2 Metodología utilizada en el metalizado electroless

Para tratar la superficie del polímero y que éste este sensibilizado y adquiera la adherencia necesaria se utilizó una solución activante, la cual consiste de cloruro estanoso, ácido clorhídrico y agua desionizada. Se dejó la pieza inmersa en esta solución por 5 minutos y después se realizó un enjuague con agua desionizada.

Una vez sensibilizada la superficie, se procedió con el metalizado. Se utilizaron dos soluciones, la primera se compone de nitrato de plata, hidróxido de amonio y agua desionizada. La segunda, contiene azúcar, ácido nítrico concentrado y agua desionizada. Estas soluciones se mezclan a una razón de 1:4, de primera solución respecto a la segunda. La mezcla se llevó a cabo a 20°C. Los sustratos se sumergen en esta nueva solución por 10 minutos. Una vez observado el depósito se vuelve a enjuagar la pieza con agua destilada. Este procedimiento se sintetiza en la siguiente tabla (Tabla II. 4):

Tabla II. 4. Composición de las soluciones necesarias para el metalizado electroless.

Metalizado electroless		
Solución	***Componentes de la solución***	***Concentración [g/L]***
Preactivado	*Cloruro de estaño* *Ácido clorhídrico* *Agua desionizada*	*30* *12*
Solución A	*Nitrato de plata* *Hidróxido de amonio* *Agua desionizada*	*1* *10*
Solución B	*Sacarosa* *Ácido nítrico* *Agua desionizada*	*30* *60*
Solución C	*Solución A* *Solución B*	*200* *800*
Enjuague	*Agua destilada*	

Para realizar el depósito, la muestra se mantuvo 5 minutos en la solución activante, después se enjuagó por un minuto. Se mantuvo en la solución C por 30 minutos y finalmente, se enjuagó.

3.3 Pulverización catódica o sputtering

3.3.1 Principio de la técnica

En esta técnica se lanzan partículas (generalmente iones acelerados por una diferencia de potencial) contra la superficie de un blanco, el cual como consecuencia de ello libera átomos que lo abandonan para depositarse sobre un sustrato. Para energías cinéticas E de las partículas incidentes contra un sólido superiores a las energías de enlace de sus átomos éstos pueden ser desplazados. En particular para E>4H (H: calor de sublimación del material del blanco) los átomos pueden ser arrastrados del blanco, ocurriendo el denominado sputtering. En otras palabras, un campo eléctrico ioniza un gas inerte (por lo general argón). Los iones positivos bombardean al material de revestimiento (cátodo) y causan la expulsión de sus átomos. Estos átomos se condensan en la pieza, que se calienta para mejorar la adhesión [6] (Figura II.6).

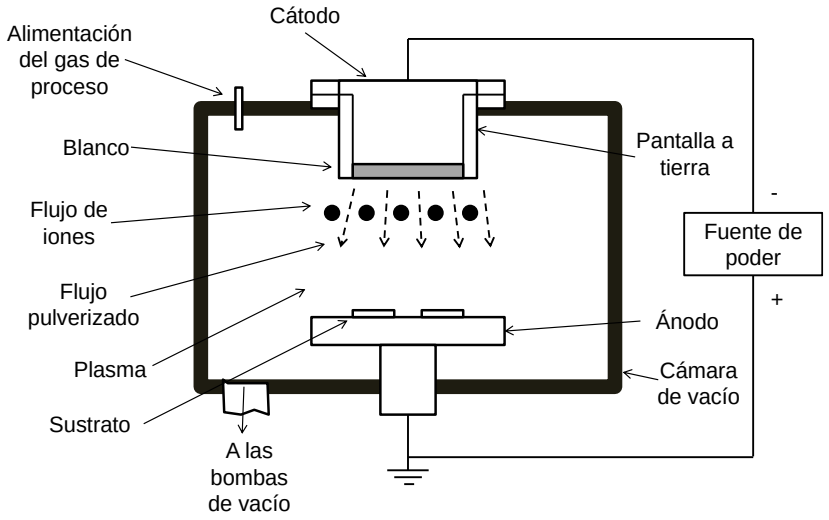


Figura II. 6. Esquema del proceso de pulverización catódica. Fuente: ASM internacional.

3.3.2 Condiciones de operación del metalizado por sputtering

El equipo utilizado para el depósito por sputtering, se utilizó un sistema en el cual la presión base está en el rango de 10^{-10} Torr. El equipo cuenta con dos magnetrones para blancos de 3" en un depósito secuencial y un porta-sustrato rotatorio. Como blanco, se utilizó una placa de plata 99% de pureza. La presión de operación es controlada con una válvula mariposa motorizada. La cámara de 16" tiene un sistema de vacío con una bomba turbo de alta capacidad. Para periodos de inactividad cuenta con una bomba iónica, lo

que mantiene a la cámara con el mínimo de impurezas. Para evitar el contacto con la atmósfera, las muestras son introducidas a través de una pre-cámara con su propio sistema de vacío turbomolecular. Ésta logra presiones en el rango de 10^{-8} Torr en 20 min partiendo de presión atmosférica, lo que permite un intercambio dinámico de muestras. La fuente de plasma, DC pulsado de 5 KW modelo Pinnacle Plus de Advanced Energy, permite depósitos de películas de alta densidad.

4 Elaboración y depósito del recubrimiento protector

Con el fin de evitar la oxidación, la sulfatación y la degradación de la película de plata donde el espesor es muy bajo (alrededor de 120 nm, se verá en el capítulo III), se necesita proteger la película de plata. Por este motivo, se elaboró un recubrimiento protector por la técnica de sol gel y se depositó sobre el polímero metalizado por dos métodos: inmersión y proyección. El primero, se utilizó para los recubrimientos orgánicos, inorgánicos e híbridos. El segundo para el barniz de poliuretano elaborado por JetMetal®.

4.1 Elaboración del recubrimiento por sol gel

Se eligió esta técnica debido a que permite la fabricación de nuevos materiales a bajas temperaturas con buenas propiedades ópticas de una manera relativamente simple y aplicable a grandes superficies [7]. Además esta técnica presenta una gran importancia en los materiales híbridos orgánicos-inorgánicos, debido a que tiene características únicas de procesamiento a baja temperatura y de proveer la oportunidad de hacer una composición pura y bien controlada de dichos materiales a través de la incorporación de moléculas de bajo peso molecular [8], [9].

4.1.1 Principio de la técnica

Antes de comenzar con la descripción del proceso sol gel, es necesario introducir algunos conceptos. Un coloide es una suspensión en la que la fase dispersa es tan pequeña que las fuerzas gravitacionales son despreciables y las interacciones son dominadas por rangos cortos de fuerza, tales como las atracciones Van der Waals y cargas de superficie. Un sol es una suspensión coloidal de partículas sólidas en un líquido. La hidrólisis es una reacción en la cual un metal alcóxido $(M-OR)$ reacciona con agua para formar un metal hidróxido $(\mathrm{M}-\mathrm{OH})$. La condensación es la reacción que ocurre cuando dos metales hidróxidos se combinan para dar óxidos de metal $(M-O-M)$. La reacción forma una

molécula de agua. Un gel consiste en una red solida tridimensional en la que sus polos están llenos con alguna otra sustancia (usualmente del solvente original del sol). Cuando el gel se prepara, los poros líquidos principalmente consisten en agua o alcohol. El resultado de los geles húmedos es llamado acuagel, hidrogel o alcogel. Cuando los poros líquidos son remplazados por aire, se obtiene un aerogel. El punto gel es el momento en el que la red de óxidos ligados a partículas abarca el contenedor teniendo al sol. En el punto gel el sol se convierte en alcogel. El alcogel puede ser removido de su contenedor original y puede pararse por sí mismo.

El proceso sol gel consiste en: i) la preparación homogénea de la solución de los precursores generalmente en un solvente orgánico miscible con el agua o el reagente utilizado en la siguiente etapa; ii) conversión de la solución a la forma sol por un tratamiento con el reagente; iii) inducción del sol para cambiar a gel por la policondensación; iv) formación del gel a la forma final deseada; v) sinterizado del gel (tratamiento térmico) [7].

El paso para formar una red inorgánica de una solución puede ser dividido en dos mecanismos alternativos. El primero, es basado en el crecimiento de las moléculas pasando a macromoléculas que después crecen juntas hasta una red infinita. Este mecanismo es llamado gel de polimerización y es muy común en hidrólisis catalizadas con ácidos y condensación de tetraetil silicatos. El otro tipo es basado en la agregación de las partículas coloidales de colide sol y requiere un sol estable como intermediario. De lo contrario todo el procedimiento terminaría en un proceso de precipitación sin fase sol identificada. El paso para formar la red en el sol es la agregación de partículas a una red infinita. Para el caso de sílice catalizada con ácido puede ser controlada con la limitación del agua [10].

Usualmente, los alcoxidos son usados como componentes de iniciación, esto es, sustancias organometálicas en la forma $M(OR)_n$ (M: metal de valencia n, R: grupo alquilo. Por los dos grupos de reacciones, hidrólisis y condensación, los alcóxidos son convertidos en una red tridimensional de redes conectadas. Como ejemplo tenemos la formación de vidrio de sílice a partir de TEOS (tetraetoxisilano).

$$Si(OC_2H_5)_4 + 4H_2 \rightarrow Si(OH)_4 + 4C_2H_5OH \text{ (hidrólisis)} \qquad \text{Ec. 3}$$

$$Si(OH)_4 \rightarrow SiO_2 + 2H_2O \text{ (condensación)} \qquad \text{Ec. 4}$$

Reacción general:

$$Si(OC_2H_5)_4 + 2H_2O \rightarrow SiO_2 + 4C_2H_5OH \qquad \textit{Ec. 5}$$

Se necesitan dos moles de agua como mínimo para completar completamente un mol de TEOS. de una manera más general, para un metal alcóxido, las siguientes reacciones toman lugar:

$$M(OR)_n + nH_2 \rightarrow M(OH)_n + nROH \text{ (hidrólisis)} \qquad \textit{Ec. 6}$$

$$M(OH)_n \rightarrow MO_{n/2} + (n/2)H_2O \text{ (condensación)} \qquad \textit{Ec. 7}$$

$$M(OR)_n + (n/2)H_2O \rightarrow MO_{n/2} + nROH \text{ (general)} \qquad \textit{Ec. 8}$$

Las ecuaciones presentadas están simplificadas. De hecho, las reacciones son mucho más complicadas, especialmente debido a que la hidrólisis ocurre en pasos sucesivos. Además, las reacciones del proceso dependen de varios parámetros como temperatura, cantidad de agua añadida, concentración de los alcóxidos y solventes, tipo de catalizador, entre otros.

4.2 Depósito del recubrimiento por inmersión (dip-coating)

Para aplicaciones industriales, un método muy común para aplicar recubrimientos es el roll coating, el método más adaptado a esta técnica es el dip coating. Por esta razón se realizaron depósitos del recubrimiento protector por esta técnica.

4.2.1 Principio de la técnica

La técnica de inmersión designa la deposición de una película líquida por el retiro de un sustrato del medio del recubrimiento líquido. El proceso de la formación de la película en total implica varios pasos en la técnica, los cuales son mostrados en la Figura II. 7 [11], sin embargo los procesos químicos y físicos están en general superpuestos. Comenzando con la inmersión del sustrato al recubrimiento fluido, que después se consolida por el secado y el acompañamiento de reacciones químicas. Para obtener el recubrimiento final del material, normalmente se necesita un tratamiento posterior.

El paso de consolidación representa en realidad la transición con el proceso constante de desague, evaporación e hidrólisis (para recubrimientos sol-gel). La transición completa

pasa en sólo unos pocos segundos, si se utilizan disolventes volátiles. Debido a la evaporación y el enfriamiento resultante, además un flujo laminar de vapores se forma a lo largo de la superficie de la película húmeda (como se indica en la Figura II. 7), mejorando el secado y manteniendo el contenido de agua casi constante. En esta etapa de deposición, cualquier turbulencia o variación en la atmósfera conducirá inevitablemente a la falta de homogeneidad en las propiedades de la película.

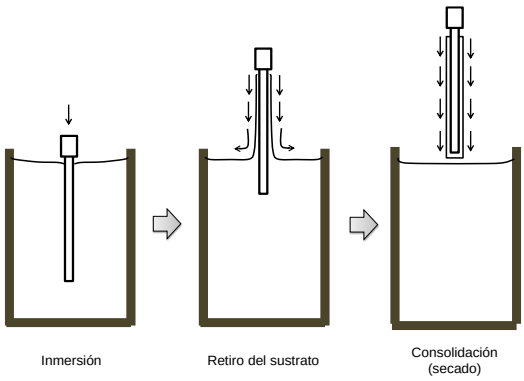


Figura II. 7. Principio de la técnica dip-coating.

Desde el punto de vista físico, el proceso de formación está basado en el equilibrio mecánico del fluido entre la película y el líquido arrastrado del recubrimiento. Los dos regímenes están divididos por una línea de estancamiento, por encima de la cual el líquido es arrastrado por el sustrato mientras que el líquido se mantiene a en el baño. El equilibrio es gobernado por varias fuerzas, entre las más importantes se encuentran: la resistencia viscosa y la fuerza de la gravedad, pero otras fuerzas como la tensión superficial, la fuerza de inercia o la presión juegan también un papel importante.

Una consideración fundamental teórica de este acercamiento, describe el espesor final de la película líquida h la cual está dada por Landau-Levich [8]:

$$h = c\left(\frac{(\eta U)^{\frac{2}{3}}}{\gamma^{\frac{1}{6}}(\rho g)^{\frac{1}{2}}}\right) \qquad \textit{Ec. 9}$$

donde c es una constante, η denola la viscosidad del líquido, U la velocidad del retiro del sustrato, γ la tensión superficial del líquido en aire y ρ la densidad del líquido. El exponente de la velocidad del retiro depende fuertemente de las propiedades químicas del recubrimiento líquido. Sin embargo las características básicas de la formación de la película como la evaporación no son consideradas en esta aproximación, lo que da una

buena idea de las dependencias básicas que gobiernan el proceso de la formación de la película húmeda. Una de las conclusiones por ejemplo, es que debido a la función radical en U el espesor de la película aumenta con la velocidad de retirada del sustrato, que intuitivamente no sería de esperar.

Sin embargo, en la mayoría de los casos estos tratamientos teóricos, incluso con extensiones más complejas no se aplican en la práctica, por lo que por lo general se da preferencia a las curvas de calibración determinadas en condiciones operativas.

4.2.2 Metodología utilizada para el depósito de inmersión

El depósito de los recubrimientos se realizó en condiciones de presión y temperatura ambiental. La variación del depósito para cada recubrimiento consistió en la velocidad del dip coater (Figura II. 8) de inmersión en la solución.

Figura II. 8. Dip coater.

Con el fin de tener recubrimientos con características comparables, se varió la velocidad hasta alcanzar un espesor similar para todas las películas depositadas.

4.3 Depósito del recubrimiento por proyección

El depósito por proyección, se llevó a cabo mediante una pistola neumática simple, a condiciones de presión y temperatura ambientales. Para este caso, se varió el tiempo de proyección de 2 a 8 segundos para obtener diferentes espesores de la capa de barniz. El barniz, es un barniz de poliuretano que lleva un proceso de curado térmico.

5 Técnicas de caracterización de las multicapas

5.1 Determinación del espesor del depósito de plata

Es importante determinar el espesor de la capa reflectiva de plata en función de la reflectividad. La plata es un material costoso por lo que es indispensable determinar el espesor óptimo para obtener una reflectividad óptima.

Se determinó el espesor de la película de plata depositada mediante dos métodos: el primero, utilizando la técnica del "doble pesado" y el segundo, con la ayuda de un espectrómetro de fluorescencia de Rayos X. Los cuales se describen a continuación:

5.1.1 Método del doble pesado

Este método consiste, como su nombre lo indica, en un pesado inicial del sustrato y un pesado final del sustrato con la película de plata depositada. La masa resultante, será la masa del metal, que, al dividirla entre la densidad de la plata y el área del sustrato, se obtendrá el espesor de la película. Tal como se muestra en la siguiente ecuación:

$$masa_{sustrato\ con\ plata} - masa_{sustrato} = \frac{masa_{plata}}{\rho_{plata} área_{sustrato}} = espesor_{plata} \qquad \text{Ec. 10}$$

Para realizar el método del "doble pesado" se utilizó una microbalanza de cristal de cuarzo. La cual mide la masa mediante los cambios de frecuencia de un cristal de cuarzo piezoeléctrico al ser perturbado por la adición de una pequeña masa.

5.1.2 Espectrometría de Fluorescencia de Rayos X

La espectrometría de fluorescencia de rayos-X consiste en analizar la radiación X característica generada por una muestra al ser ésta irradiada con rayos-X emitidos desde un tubo de rayos X. Esta técnica permite obtener análisis químicos de manera rápida y no destructiva.

5.2 Propiedades físico-químicas

Como se ha comentado anteriormente, el objetivo del metalizado, es obtener una capa lo más reflejante posible; es por esto que se evaluó la reflectividad de esta con y sin top coat; además, de los elementos que pueden influir sobre esta propiedad como lo es la topografía, la morfología y el tamaño de grano.

Por otro lado, se debe recordar que el concentrador solar debe cumplir con ciertas características; como lo es una buena adherencia entre las multicapas, presentar cierto grado de flexibilidad para cumplir con las formas requeridas para las diferentes tecnologías. Además, para obtener propiedades de autolimpieza, es necesario tener condiciones extremas, o bien de hidrofobicidad o, de hidrofilicidad; por lo que el ángulo de contacto también es evaluado.

A continuación, se presentan las técnicas para evaluar las diferentes propiedades físico-químicas requeridas en concentradores solares.

5.2.1 Reflectividad

El equipo utilizado para medir la reflectividad fue el espectrofotómetro Cary UV-Vis-NIR (Figura II.9). El objetivo del aparato es el de comparar la radiación para cada longitud de onda a la salida del objeto con la incidente. La energía radiante emitida por la fuente pasa a través del sistema óptico que conecta la fuente con el monocromador. El monocromador dispersa la radiación y la transmite como una estrecha banda de longitudes de onda a través de la rendija de salida que está comunicada ópticamente con la cámara de iluminación y visión que contiene el objeto que se desea medir y, medir reflectancia, un estándar de reflectancia.

Figura II. 9. Espectrofotómetro Cary UV-Vis-NIR.

Cálculo de la reflectividad solar promedio (ISO 9050)

El espectofotómetro proporcionará la reflectividad medida en un rango de longitud de onda de 250-2500 nm. Con estos datos, se obtuvo la reflectividad solar promedio. La cual se calculó mediante la metodología prescrita en ISO 9050, 2003. En esta, se pondera la distribución global solar. Con esta metodología, la reflectividad está dada por la siguiente ecuación:

$$\rho_e = \frac{\sum_{\lambda=300\ nm}^{2500\ nm} \rho_0(\lambda) S_\lambda \Delta\lambda}{\sum_{\lambda=300\ nm}^{2500\ nm} S_\lambda \Delta\lambda} \qquad \text{Ec. 11}$$

Donde: S_λ es la distribución relativa espectral de la radiación solar, y $\rho_0(\lambda)$ es la reflectancia externa espectral.

5.2.2 Análisis de la morfología y estructura

La reflectividad de la capa de plata depende de la rugosidad, de la estructura del sustrato, asi como de la estructura de la película de plata. Es por esto que se caracterizó la morfología del depósito de plata asi como su estructura por difracción de rayos X y microscopia de fuerza atómica.

5.2.2.1 Morfología

Para determinar la morfología y la topografía del depósito de plata, asi como del recubrimiento protector, se utilizó Microscopía de Fuerza Atómica, Microscopia Electrónica de Barrido y perfilometria mecánica. También, por otro lado, la composición por Espectroscopia de energía dispersiva de Rayos X.

Microscopio de Fuerza Atómica (AFM)

El Microscopio de fuerza atómica utiliza la punta metálica muy delgada para explorar directamente la superficie de la muestra, mediante un barrido mecánico que utiliza cristales piezoeléctricos que se contraen al pasarles corriente. La punta se monta en un brazo que se flexiona fácilmente, de manera que recorra en la superficie sin deformarla o rayarla. Otra técnica de barrido es mediante golpes extremadamente suaves. Los movimientos del brazo se amplifican reflejando un haz de luz sobre él y midiendo a cierta distancia los desplazamientos del haz[12]. El análisis de las imágenes se realizó con el software Gwyddion©. El AFM utilizado, Figura II.10, es el modelo Dimension 3100 Nanoscope IV.

Figura II. 10. AFM Nanoscope IV Dimension 3100.

Microscopía electrónica de Barrido y EDS

En microscopía electrónica de barrido, (SEM) un haz de electrones se escanea a través de la superficie de una muestra. Cuando los electrones chocan con la muestra, una variedad de señales se genera, y es la detección de señales específicas que produce una imagen o la composición elemental de una muestra. Las tres señales que proporcionan la mayor cantidad de información en SEM son los electrones secundarios, electrones retrodispersados, y radiografías.

El detector de rayos X (EDS), recibe los rayos X procedentes de cada uno de los puntos de la superficie sobre los que pasa el haz de electrones. Como la energía de cada rayo X es característica de cada elemento, podemos obtener información analítica cualitativa y cuantitativa de áreas del tamaño que deseemos de la superficie. Por ello se conoce esta técnica como Microanálisis por EDS.

Perfilometria mecánica

Para realizar estas mediciones se utilizó el perfilómetro Veeco (Dektak 6M), este equipo funciona de la siguiente manera: toma medidas electromecánica moviendo la muestra bajo un lápiz con punta de diamante. Posteriormente, se mueve una muestra bajo el lápiz de acuerdo a una fuerza y velocidad programada. Para las muestras se analizó una longitud de 30μm en 90 segundos, con una fuerza de 3mg.

Las variaciones de la superficie hacen que el lápiz se mueva verticalmente. Las señales eléctricas correspondientes al movimiento de la punta del lápiz son producidas como la posición central del cambio del LVDT (transformador diferencial de variación lineal). El LVDT escala una señal de corriente alterna proporcional al cambio de posición, que a su vez está condicionado y convertido a un formato digital a través de una alta precisión.

Las señales digitalizadas se almacenan en la memoria del ordenador para su visualización, manipulación, medición, e impresión.

5.2.2.2 Estructura

Se utilizaron dos técnicas para medir el tamaño de grano del depósito de plata. La primera, con Microscopía de Fuerza Atómica (la información del equipo se describe en la sección 5.2.2.1) y la ayuda del software Gwyddion©. La segunda, es la Espectroscopia por Difracción de rayos X.

La técnica de espectroscopia por difracción de rayos X, se basa en la medida de la difracción de la radiación electromagnética, de longitudes de onda corta producidas por el frenado de electrones de una energía elevadas por transiciones electrónicas de electrones que se encuentran en los orbitales internos de los átomos[13]. El difractómetro que se utilizó (Figura II.11), es el modelo Bruker AXS Advanced X–Ray.

Figura II. 11. Difractómetro Bruker AXS Advanced X–Ray.

Para el análisis de los datos se utilizó el software TOPAS®, de Bruker. El software calcula el tamaño de grano combinando las ecuaciones Rietveld, el cual permite una determinación estructural precisa.

5.2.3 Caracterización de hidrofobicidad-hidrofilicidad

La calidad de la reflectividad de la capa de plata depende de la calidad de la elaboración de esta película metálica. El sustrato es hidrofóbico, la película líquida de la mezcla (solución metálica oxidante y solución de reducción) y su buena expansión por la superficie. Por lo que se necesita hacer una superficie hidrofílica. Por esto mismo el ángulo de contacto es medido.

Por otra parte, la medida del ángulo de contacto para cada capa permite optimizar la interfase, esto es metal-sustrato o metal-recubrimiento de protección o recubrimiento de protección-atmósfera.

5.2.3.1 Definición del ángulo de contacto

La importancia del ángulo de contacto es que sirve para medir las propiedades de mojado de un líquido. Considerado de otro modo, el ángulo de contacto es una medida de las magnitudes relativas de las fuerzas de adhesión y cohesión. Si el ángulo de contacto es

menor de 90 grados, las fuerzas de adhesión son mayores que las de cohesión, y si es mayor de 90 grados, será lo contrario. El ángulo de contacto depende de la relación entre el líquido y la naturaleza de la superficie del sólido. La disminución de las fuerzas cohesivas ocasiona la disminución de la tensión superficial [14].

El ángulo de contacto se define geométricamente como el ángulo formado por el líquido donde la fase líquido, vapor (aire) y sólido se intersectan (Figura II.12)

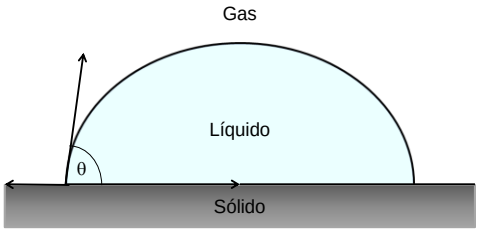


Figura II. 12. Ángulo de contacto.

5.2.3.2 Detalles del equipo de medición

El equipo utilizado para las mediciones de ángulo de contacto es de la marca KRÜSS, modelo DSA30 (Figura II.13). El cual cuenta con una unidad de iluminación LED uniforma, los componentes ópticos son de alta calidad y la cámara de alta resolución. Esto da como resultado una imagen precisa de la gota dispensada que asegura que la forma de la gota se pueda evaluar de manera fiable para el ángulo de contacto. Una abertura en la unidad de iluminación proporciona condiciones ópticas óptimas para ángulos de contacto pequeños y muestras reflejantes (como es este caso en particular). El equipo cuenta con una mesa finamente ajustable que mueve la muestra a diferentes posiciones de medición.

Figura II. 13. Drop Shape Analyzer – DSA30.

5.2.3.3 Análisis para el contorno de gota

El contorno de la gota es una línea curva para la cual existen varios modelos matemáticos. Es importante utilizar el modelo que se ajuste mejor al contorno real. No existe un modelo universal apropiado para todas las medidas y formas de las gotas. El tamaño del ángulo de contacto y la gota, el método de deposición y simetría de la gota son criterios muy importantes para la selección del modelo. La siguiente tabla (Tabla II. 5) es la guía que se tuvo en este escrito en la selección del modelo.

Tabla II. 5. Guía para la selección del método de análisis de la gota, las áreas sombreadas corresponden a las características que se presentan en este trabajo.

	Círculo	**Sección cónica**	**Polinomial**	**Young-Laplace**
Rango de medida				
0-20°	✓			
10-100°		✓	✓	✓
100-180°			✓	✓
Peso de la gota (volumen + densidad)				
Bajo	✓	✓	✓	✓
Alto		✓	✓	✓
Muy alto			✓	✓
Forma del contorno				
Simétrica	✓	✓	✓	✓
Ligeramente asimétrica		✓	✓	
Muy asimétrica			✓	

5.2.4 Adherencia

Las multicapas deben soportar la contracción mecánica al tomar la forma deseada del reflector curveado. Es por esto que es indispensable estudiar la adherencia y la flexibilidad de cada capa.

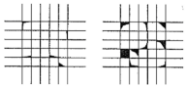
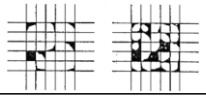
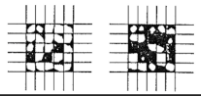
5.2.4.1 Adherencia

El recubrimiento metálico no se obtiene de manera exitosa si no hay adherencia entre el depósito metálico y el sustrato. La formación de un recubrimiento metálico adherente sobre un polímero depende de las interacciones entre los dos materiales. Se debe

recordar que los polímeros tienen diferentes propiedades y existen cambios significativos en las propiedades físicas. Por lo que la adhesión varía con el tipo de polímero y el metal que tiene en contacto.

La clasificación de adherencia se realiza de acuerdo con la norma ASTM del método D-3359, cuya clasificación se muestra en la Tabla II. 6.

Tabla II. 6 Clasificación de pruebas de adhesión de acuerdo a la norma ASTM D-3359.

Clasificación	Porcentaje de área removida	Superficie del área de corte cruzado ocurrido por el desprendimiento en seis cortes paralelos y su rango de adhesión en porcentaje
5B	0% Nada	
4B	Menos del 5%	
3B	5-15%	
2B	15-35%	
1B	36-65%	
0B	Mayor al 65%	

5.3 Resistencia a la corrosión

Los recubrimientos realizados deben presentar una buena protección para la corrosión. Esta se evaluó mediante diferentes técnicas descritas a continuación:

5.3.1 Técnicas electroquímicas

Para la evaluación de la corrosión por electroquímica, se utilizó la técnica de Espectroscopia Electroquímica de Impedancia. Las mediciones se realizaron con el potenciostato marca Gamry modelo Reference 3000 (Figura II.14).

Figura II. 14. Potenciostato Gamry Reference 3000.

La técnica de mediciones de impedancia electroquímica consiste en la aplicación de un potencial eléctrico sinusoidal de frecuencia variable sobre el material estudiado. El montaje experimental es prácticamente idéntico al utilizado para la medición de las curvas de polarización. La relación del potencial sinusoidad aplicado entre la corriente sinusoidad indacada nos permite calcular la impedancia. Esta impedancia anódica a diferentes frecuencias y puede ser representada en un plano complejo (Diagrama de Nyquist). A partir de estas mediciones se puede estudiar los mecanismos de las reacciones involucradas.

A partir de las mediciones de desfase y de amplitud de la corriente resultante, es posible obtener la impedancia de transferencia electroquímica del material estudiado, en forma de número complejo, del cual pueden ser separadas las componentes real e imaginaria mediante un análisis matemático apropiado.

En resumen está técnica ofrece la posibilidad de detectar las regiones que son dominadas por elementos resistivos tales como Resistencia a la solución (RΩ) y resistencia a la polarización (Rt) [15].

5.3.2 Pruebas de envejecimiento acelerado

Para analizar el comportamiento del aspecto a la luz artificial a altas temperaturas y predecir la vida útil de las muestras, se utilizó el equipo Atlas CI3000+ el cual tiene una fuente de luz arco xenón.

Para su evaluación se utilizó la norma PSA D47 1431 (10/2006). La temperatura del panel negro, se mantuvo a 100° +/- 2 °C. La temperatura de la cámara se ajustó a 66°C, con una higrometría de 30%.

La duración total de las pruebas fue de 900 horas, con intermedios en 240 horas, 300 horas y 600 horas.

6 REFERENCIAS

1] A. Barnetson and R. T. L. I. A. and P. Group, Plastic Materials for Packaging: Developments in Markets, Materials & Processes. Rapra Technology, 1996.

[2] W. F. Smith and J. Hashemi, Fundamentos de la ciencia e ingeniería de materiales. McGraw-Hill, 2006.

[3] F. Pardos and R. T. Limited, Plastic Films: Situation and Outlook : a Rapra Market Report. Rapra Technology Limited, 2004.

[4] K. L. Mittal, Metallized Plastics 5&6: Fundamental and Applied Aspects. Taylor & Francis, 1998.

[5] J. COLUM, "Optimisation des traitements de surface de substrats polymères par plasma et développement de techniques de lithographie douce innovantes pour leur métallisation electroless localisée à basse et très haute résolution," L'UNIVERSITÉ CLAUDE BERNARD, 2015.

[6] S. Kalpakjian, S. R. Schmid, G. S. García, and U. F. López, Manufactura, ingeniería y tecnología. Pearson Educación, 2002.

[7] M. J. Attia, Wang Jue, Wu Guangming, Shen Jun, "Review on Sol-Gel Derived Coatings: Process, Techniques and Optical Applications," Mter. Sci. TEchnol, vol. 18, pp. 211–218, 2002.

[8] M. A. Aegerter, Sol-Gel Technologies for Glass Producers and Users. Springer US, 2013.

[9] C. J. Brinker and G. W. Scherer, Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing. Elsevier Science, 2013.

[10] H. Dislich, "Sol-gel: Science, processes and products," J. Non. Cryst. Solids, vol. 80, no. 1–3, pp. 115–121, Mar. 1986.

[11] D. Por and L. a Técnica, "Diseño Y Construcción De Un Equipo Para Deposición De Peliculas Delgadas Por La Técnica De Dip-Coating."

[12] G. V Nin, Introducción a la Microscopía Electrónica Aplicada a Las Ciencias Biológicas. Fondo De Cultura Economica USA, 2000.

[13] E. D. Olsen, Métodos ópticos de análisis. Reverté, 1990.

[14] L. Addleson and J. C. Bueno, Materiales para la construcción, no. v. 1. Reverté, 1983.

[15] J. Avellaner Lacal, "Análisis estadístico de superficies reflectantes, no ideales, a efectos de conocer la distribución espacial de la energía solar reflejada," 1999.

Capítulo III

Parte 1: Elaboración de la capa reflejante

Parte 2: Caracterización del sistema sustrato-plata

==========

Chapitre III

Partie 1 : Élaboration de la couche réfléchissante

Partie 2 : Caractérisation du système substrat-argent

Resumen capítulo III

El capítulo III consta de dos partes.

En la primera parte, se presentan las diversas etapas de elaboración de la película de plata sobre polímeros. Se estudia el rol de cada etapa y los parámetros asociados a estas etapas. La etapa de preparación de la superficie del sustrato, seguida de la etapa de activación y de la elaboración de la película de plata por la técnica de depósito químico dinámico, llamado JetMetal, estan presentadas. Se indica la influencia de cada una de estas etapas sobre las otras.

A continuación, se presentan las caracterizaciones de la película reflejante de plata. Se estudian las propiedades físico-químicas del depósito. Todos los parámetros de elaboración de la película se ajustan para conseguir una reflectividad que sea del orden de 95% en el visible. A través de la tecnología JetMetal, es posible obtener valores promedio de reflectividad superiores a 95% con espesores de plata aproximados de 120 nm.

Con el fin de identificar las características específicas de la película de plata, se realizó un estudio comparativo en películas de plata obtenidas por diferentes técnicas de depósito. Un estudio estructural y morfológico permite señalar el papel del tamaño de los granos de plata en los resultados de reflectividad. A partir de las mediciones de impedancia, es posible estimar la resistencia a la corrosión. Para completar el estudio de este depósito de plata, se presentan los resultados de las pruebas de adherencia y de comportamiento con la temperatura.

En la segunda parte de este capítulo, destacamos los resultados de reflectividad para un sistema de espejo constituido en frente de una lámina de diferentes polímeros (PMMA o PC o PET), en la que se depositó una película de plata de 100 nm de espesor.

Résumé Chapitre III

Le chapitre III comporte deux parties.

Dans la première partie sont présentées les différentes étapes d'élaboration du film d'argent sur polymères. Le rôle de chaque étape et les paramètres liés à ces étapes sont étudiés. La préparation de surface du substrat, suivie de l'étape d'activation, puis de l'élaboration du film d'argent par la technique de dépôt chimique dynamique, appelée JetMetal, sont présentées. Il est précisé l'influence de chacune de ces étapes sur les autres.

Les caractérisations du film réfléchissant d'argent sont ensuite présentées. Les propriétés physico-chimiques du dépôt sont étudiées. Tous les paramètres d'élaboration du film sont ajustés pour obtenir une réflectivité dans le visible qui soit de l'ordre de 95%. Grâce à la technologie JetMetal, il est possible d'atteindre des valeurs moyennes de réflectivité supérieures à 95% avec des épaisseurs approximatives d'argent de120 nm.

Afin de dégager les spécificités du film d'argent, une étude comparée a été menée sur des films d'argent obtenus par différentes techniques de dépôt. Une approche structurale et morphologique a permis de souligner le rôle de la taille des grains d'argent sur les résultats de réflectivité. A partir de mesures d'impédance, il est possible d'estimer la résistance à la corrosion. Pour compléter l'étude de ce dépôt d'argent les résultats des tests d'adhérence et de tenue en température sont présentés.

Dans la deuxième partie de ce chapitre, nous mettons en avant les résultats de réflectivité obtenus pour l'ensemble du miroir constitué en face avant d'une feuille de différents polymères (PMMA ou PC ou PET), sur lesquels a été déposé un film d'argent de 100 nm d'épaisseur.

CAPÍTULO III

Parte 1: Elaboración y caracterización de la capa de plata

1 Introducción

La base polimérica de los concentradores son sustratos con gran área superficial. Las técnicas de metalizado convencionales pueden resultar muy costosas (sputtering) o poco prácticas para grandes áreas. Es por esto, que se requiere una técnica que permita realizar un depósito metálico para grandes áreas de una manera práctica y eficiente en poco tiempo. La técnica DCP, nos permite realizar depósitos de plata con las características fisicoquímicas deseadas para los concentradores solares.

En este capítulo se muestran los resultados obtenidos para la elaboración de la capa de plata mediante el procedimiento DCP, así como el análisis de la importancia de cada una de las etapas del metalizado. Se evaluaron las propiedades ópticas del metalizado, asi como la morfología del mismo. Los resultados obtenidos se compararon con las técnicas de sputtering y electroless convencional.

2 Elaboración de la capa reflejante de plata por DCP

Como se mencionó en el Capítulo II, sección 3.1.1; el metalizado por DCP consta de cinco etapas: i) limpieza, ii) tratamiento de la superficie, iii) activación y enjuague, iv) proyección de las soluciones, y por último, v) enjuague y secado. En esta sección, se profundizará un poco más en las etapas ii-v, y se darán los resultados obtenidos de las mismas.

2.1 Tratamiento de la superficie

Los polímeros no poseen propiedades de superficie específicas para ser metalizadas ya que poseen naturaleza hidrofóbica y baja energía superficial. Para proceder con la metalización de los polímeros, es necesario un tratamiento para mejorar la mojabilidad y con esto la adhesión del metal[1]. Se utilizaron los métodos físicos de flama y descarga corona debido a la existencia de aparatos que permiten aplicarlos a grandes superficies. A continuación, se describirá brevemente el principio de cada uno de estos métodos y se proporcionarán los datos obtenidos de mojabilidad obtenidos.

2.1.1 Descarga corona

2.1.1.1 Principio del tratamiento superficial por descarga Corona

La descarga corona usualmente toma lugar a presión atmosférica en contraste con baja temperatura (o fría) plasma, lo que requiere vacío. La descarga Corona corresponde a una corriente de partículas cargadas como electrones e iones que son acelerados por un campo eléctrico. Es generada cuando una banda llena con aire u otros gases es sujeta a un voltaje suficientemente alto para establecer una cadena de reacción de colisiones de partículas a alta velocidad con moléculas neutras, resultando una generación de más iones. Una de estas especies de importancia es el oxígeno atómico (O) generado por la luz UV en la corriente corona:

$$2O_2^- \rightarrow O + O_3 \qquad \textit{Ec. 12}$$

El oxígeno atómico, reacciona con hidrógeno y carbón en la superficie, generando grupos $-\mathrm{OH}$ y $\mathrm{C}=\mathrm{O}$ que forman capas de hidrógeno. Cuando el polímero es colocado bajo el paso de la descarga, se provoca la ruptura de los enlaces moleculares y una deshidrogenación a nivel superficial. Esto crea radicales libres muy reactivos que en presencia de oxígeno pueden reaccionar rápidamente para formar varios grupos químicos funcionales en la superficie del sustrato. Los grupos funcionales resultantes de esta reacción de oxidación incrementan la energía de superficie, favoreciendo la adherencia. Estos incluyen grupos carbonilos, carboxilo, hidroperóxido e hidroxilo. Al introducir especies de oxígeno y nitrógeno en la superficie del polímero su estructura también se puede ver afectada por la formación de grupos cetona, amida y grupos nitrogenados, así como un proceso de reticulación. La reticulación implica la formación de una red tridimensional formada por los enlaces que unen una cadena de polímero con otra para armar una unidad. Los tipos de enlaces pueden ser covalentes o enlaces iónicos. A causa de la reticulación las moléculas adquieren mayor rigidez, ya que los movimientos de relajación se encuentran impedidos [2].

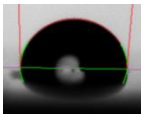
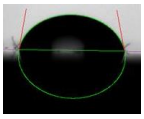
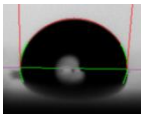
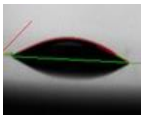
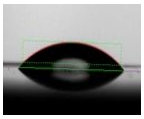
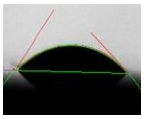
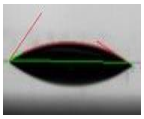
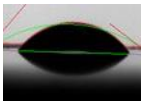
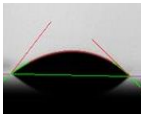
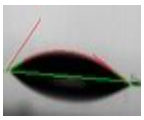
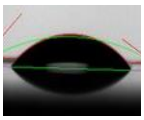
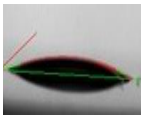
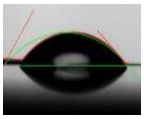
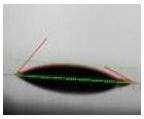
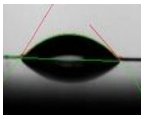
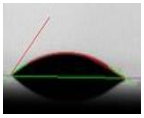
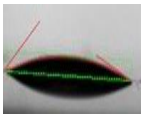
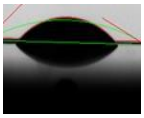
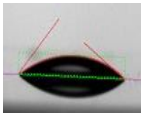
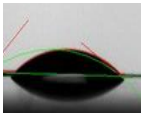
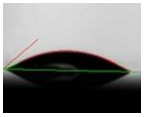
2.1.1.2 Resultados de ángulo de contacto con Descarga Corona

Las mediciones de ángulo de contacto se realizaron con una gota de agua desmineralizada en las superficies de los diversos polímeros a diferentes tiempos de aplicación de las descargas. Al emplear una gota de agua destilada se deduce el carácter hidrofóbico o hidrofílico de la superficie analizada, un ángulo grande representa una baja

energía de superficie, mientras que un ángulo pequeño significa una elevada energía de superficie.

Se aplicó sobre los diferentes sustratos (descritos en el Capítulo II, sección 2) el tratamiento por descarga Corona por diferentes lapsos de tiempo, comenzando con la aplicación del mismo por dos segundos hasta llegar a 20. La síntesis de los resultados obtenidos se observa en la Tabla III. 1.

Tabla III. 1. Valores de ángulo de contacto a diferentes tiempos de aplicación de descarga Corona para los sustratos.

Descarga Corona						
Tiempo (s)	***PET***		***PMMA***		***PC***	
0	*92.4*		*81.8*		*81.5*	
2	*12.3*		*31.1*		*33.8*	
4	*12.1*		*27*		*28.8*	
6	*10.1*		*26.6*		--	--
8	*7.6*		*31.1*		--	--
10	*11.0*		*32.6*		*22.6*	
14	*11.8*		*23*		--	--
20	*27.1*		*27.7*		*10.3*	

De la misma manera, los resultados gráficos se muestran en la Figura III. 1. En donde se puede observar que la superficie de los polímeros sin tratamiento muestra una pobre mojabilidad al presentar un ángulo de contacto de 92.4° para el PET, 81.8° para el PMMA y por último 81.5° para el PC. Con tan solo dos segundos de descarga corona el PC y el PMMA reducen los valores iniciales aproximadamente un 43% (33.8° y 31.1° respectivamente). Estos valores siguen disminuyendo al aumentar el tiempo de descargas corona obteniendo así, para el PC después de 20 segundos de descargas una superficie hidrofílica con un ángulo de contacto de 10.3°. En el caso del PMMA, los valores permanecen casi constantes después de 4 segundos de descargas, el valor final a 20 segundos de las descargas fue de 27.7°. El PET presenta un caso un tanto distinto, a los dos segundos de descarga el ángulo de contacto se reduce 88% (10.3°), este valor se mantiene casi constante por los siguientes 10 segundos. A los 14 segundos de descargas, la superficie presenta un mojado casi perfecto, con un ángulo de 1.8°. No obstante, a los 20 s, el valor aumenta obteniendo 27°, este comportamiento puede explicarse si se tiene en cuenta que en el proceso también existen reacciones de reticulación que no proveen radicales como productos.

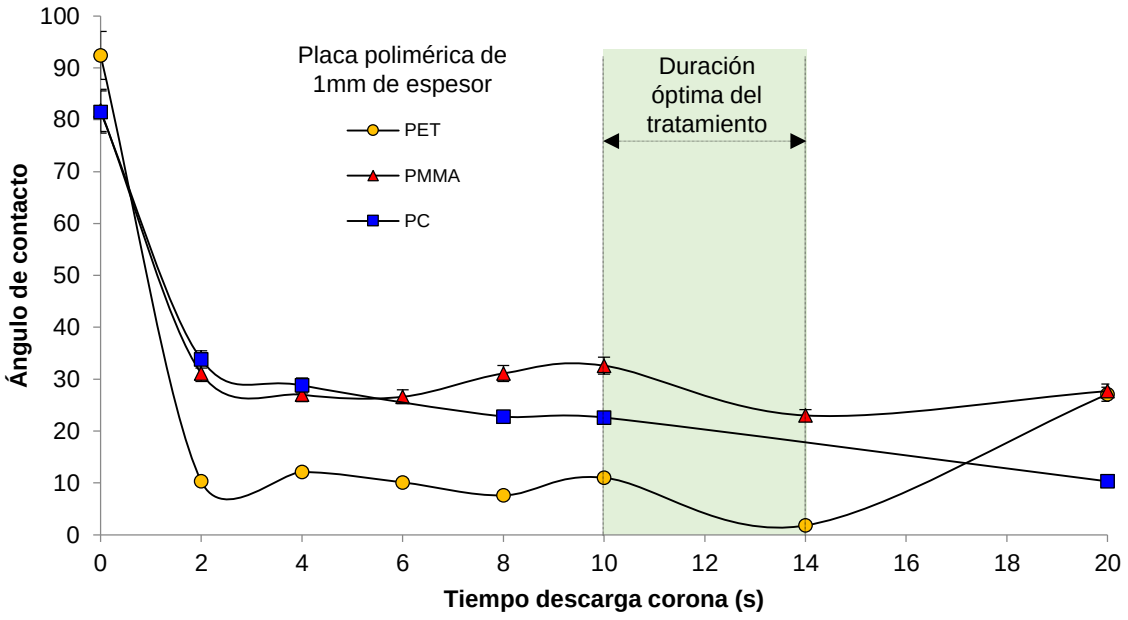


Figura III. 1 Ángulo de contacto, representación gráfica a diferentes tiempos de descarga corona para los polímeros metalizados. KRÜSS, modelo DSA30.

Los valores más bajos de ángulo de contacto, se obtiene en un tiempo de entre 10 y 14 segundos, este ángulo se mantiene por alrededor de 10 minutos para todos los polímeros.

2.1.1.3 Análisis del sustrato por XPS después de Descarga Corona

Los resultados de análisis de XPS para el sustrato polimérico [3], se muestran en la Figura III. 2. En esta Figura, se muestra la señal de XPS en la región C1s para el sustrato polimérico, donde se observa la banda que, por medio de descomposición gaussiana, se obtienen tres señales. La primera con energía de enlace de 284.7 eV que corresponde al enlace $C-C$, la segunda en 286.1 eV correspondiente al enlace $C-O$, y por último en 288.7 eV correspondiente a los enlaces de tipo $C=O$, los cuales, como se explicó anteriormente, en los fundamentos teóricos de esta técnica (sección 2.1.1.1, Capítulo III), son atribuidos al tratamiento de la superficie. Los cuales también son necesarios para la generación de una buena adherencia del sustrato con el metal.

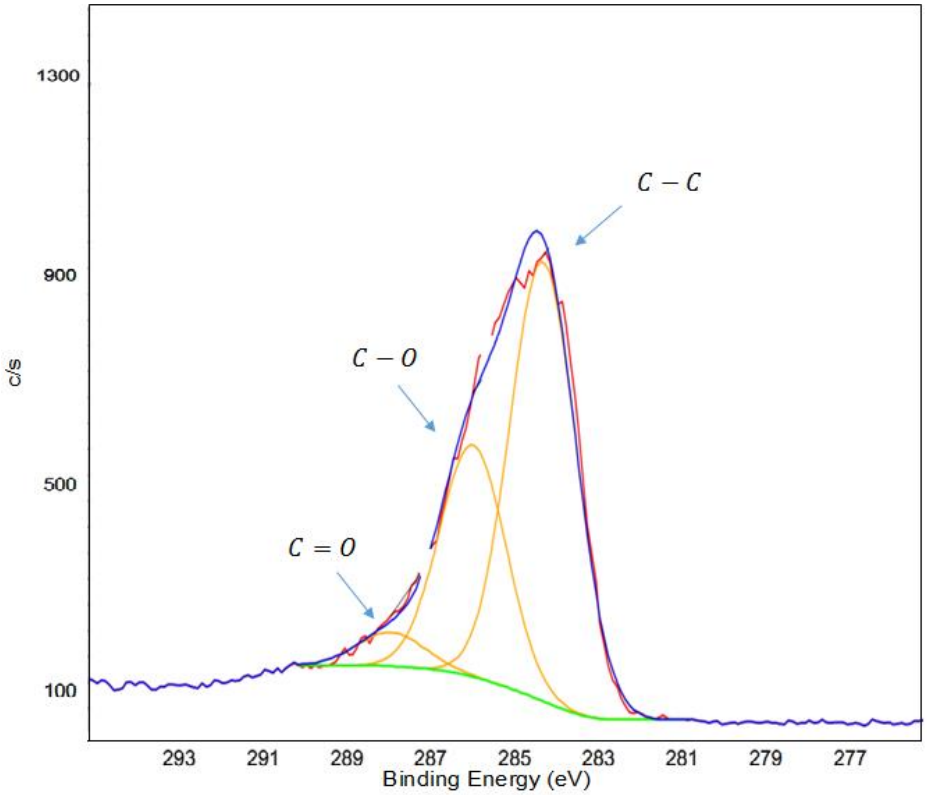


Figura III. 2. Espectro de XPS en la región del carbono 1s para la superficie polimérica con tratamiento Corona.

Por otro lado, en los resultados obtenidos bajo esta técnica, se tiene que el porcentaje de oxígeno atómico aumenta hasta 4 veces después del tratamiento [3]. Este elemento,

como se mencionó anteriormente, se le atribuye la reacción con hidrógeno y carbón en la superficie, generando grupos y $\mathrm{C} = \mathrm{O}$, que forman capas de hidrógeno; contribuyendo a un mejor mojado y la adhesión de la capa metálica.

2.1.2 Tratamiento por flama

2.1.2.1 Principio del tratamiento superficial por flama

La activación de los polímeros por el tratamiento de flama es basada en el mecanismo de degradación de los radicales libres. Dos pasos principales están involucrados en la oxidación del proceso [4]. 1) El rompimiento del enlace carbono hidrógeno en la superficie del polímero por las altas temperaturas generadas; y 2) la inserción de grupos basados en oxígeno correspondientes a los enlaces rotos, dando lugar a nuevos sitios disponibles hidrofílicos. En particular, la oxidación de grupos metilo $(-CH_3)$ en grupos $-CH_2OH$ después del tratamiento ha sido juzgada como el cambio químico de la superficie más relevante que afecta tanto a las propiedades de mojabilidad como de adhesión del sustrato. El esquema de aceptación general se describe a continuación:

$$RH \rightarrow R^{\bullet} + \mathrm{H} \qquad \textit{Ec. 13}$$

$$R^{\bullet} + O_2 \rightarrow ROO^{\bullet} \rightarrow ROOH \rightarrow productos\ oxidados \qquad \textit{Ec. 14}$$

Por lo que el proceso de oxidación esta mediado principalmente por los radicales hidroxilo en la flama. Se ha confirmado un aumento del nivel de oxidación, como se demuestra por nuevas funcionalizaciones formados en la superficie de los polímeros, tales como hidroxilo, carbonilo y grupos carboxilo. Además, se ha demostrado que la mayoría del oxígeno añadido por la flama está en forma de especies hidroxilo, que representan aproximadamente el 20 y 30%. La formación de radicales de polímero se produce principalmente por la abstracción del hidrógeno debido a los radicales libres en la flama tales como átomos de oxígeno, hidrógeno y radicales hidroxilo, de acuerdo con las reacciones de las ecuaciones 2 y 3 y la reacción siguiente:

$$RH + \mathrm{O} \rightarrow R^{\bullet} + \mathrm{OH} \qquad \textit{Ec. 15}$$

donde $R^{\bullet}$ es un radical alquilo. No solo las especies radicales en la flama provocan la formación de radicales en el polímero, también el efecto térmico lo hace posible de acuerdo al mecanismo:

$$RH \rightarrow R^{\bullet} + H \qquad \text{Ec. 16}$$

Basándose en los resultados obtenidos utilizando un modo de combustión, y teniendo en cuenta que la reactividad del átomo de H para la abstracción de hidrógeno es de tres a cinco órdenes de magnitud inferiores a la reactividad de O y OH [5], los autores concluyeron que, en una relación de equivalencia específica de 0,93, radicales OH, átomos de O, y el calor son las fuerzas impulsoras para la formación de radicales de polímero. La mayoría de los radicales alquilo formados durante los pasos anteriores reaccionan con átomos de oxígeno, generando radicales alcoxi de polímero:

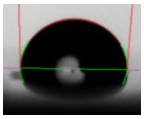
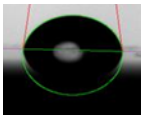
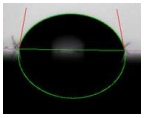
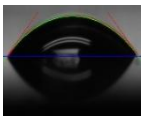
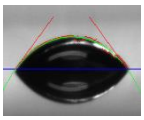
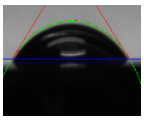
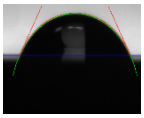
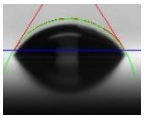
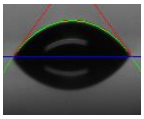
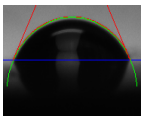
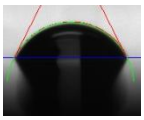
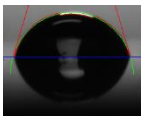
$$R^{\bullet} + O \rightarrow RO^{\bullet} \qquad \text{Ec. 17}$$

La oxidación de la superficie también puede tener lugar por rutas adicionales; sin embargo, éstas tienden a ser menos importante que la reacción directa antes mencionada con el oxígeno atómico. Por ejemplo, los radicales alquilo (R) pueden ser atacados por el oxígeno molecular (O_2), produciendo radicales peróxido de polímero (ROO), que a su vez puede que la abstracción del hidrógeno de otras cadenas de polímero para producir hidroxiperóxidos polímero ($ROOH$). Todos estos compuestos intermedios (alcoxi, peroxi, y hidroperoxi) pueden originar una gran variedad de especies oxidadas que reaccionan con el oxígeno atómico, radicales OH, o incluso a través de reacción cruzada con los radicales de polímero intramoleculares. En particular, la formación de hidroxilo, carboxilo, y grupos carbonilo es el más relevante en relación con el aumento en las propiedades de mojabilidad y adhesión.

2.1.2.2 Resultados de ángulo de contacto

El procedimiento realizado para la evaluación del tratamiento por flama es el mismo descrito para las descargas corona, empleando así una gota de agua destilada sobre la superficie polimérica tratada con diferentes tiempos de aplicación de flama. La síntesis de los resultados se presentan en la Tabla III. 2.

Tabla III. 2. Valores de ángulo de contacto a diferentes tiempos de aplicación de flama para los sustratos poliméricos.

Tratamiento por flama						
Tiempo (s)	***PET***		***PMMA***		***PC***	
0	*92.4*		*81.8*		*81.5*	
2	*38.7*		*43.4*		*48.1*	
4	*58.6*		*55.6*		*40.2*	
6	*63.3*		*62.1*		*71.1*	

En la Figura III. 3 y en la Tabla III. 2, se observan los resultados obtenidos. Para el PET, el ángulo de contacto inicial es de 92.4, después de 2 segundos de tratamiento por flama, este valor se reduce hasta 38.7. Al continuar con el tratamiento por dos segundos más, el valor crece a 58.6; al agregar otros 2 segundos se incrementa aún más hasta llegar a 63.3°. Para el PMMA, este comportamiento es muy similar, comienza con 81.8, después de 2 segundos se reduce a 43.4, con segundos más el valor crece a 55.6 y, con 2 segundos extras se incrementa hasta llegar a 61.1. Por último, el PC, también presenta esta tendencia, comenzando con 81.5, con dos segundos de tratamiento el valor llega a 48.1, al continuar el valor llega a 40.2 y con los últimos dos segundos el valor se incrementa hasta llegar a 71.1. Como se puede observar, los polímeros analizados mostraron el mismo comportamiento. En el tratamiento con flama, no se presentaron valores de ángulo de contacto tan bajos como para el caso anterior (descarga corona). A pesar de esto, los valores obtenidos después de dos segundos de aplicación (alrededor de 40°), son suficientes para tener una buena mojabilidad de las soluciones proyectadas.

Al igual que en el tratamiento con descargas corona, el aumento del ángulo de contacto puede explicarse si se tiene en cuenta que en el proceso también existen reacciones de reticulación que no proveen radicales como productos.

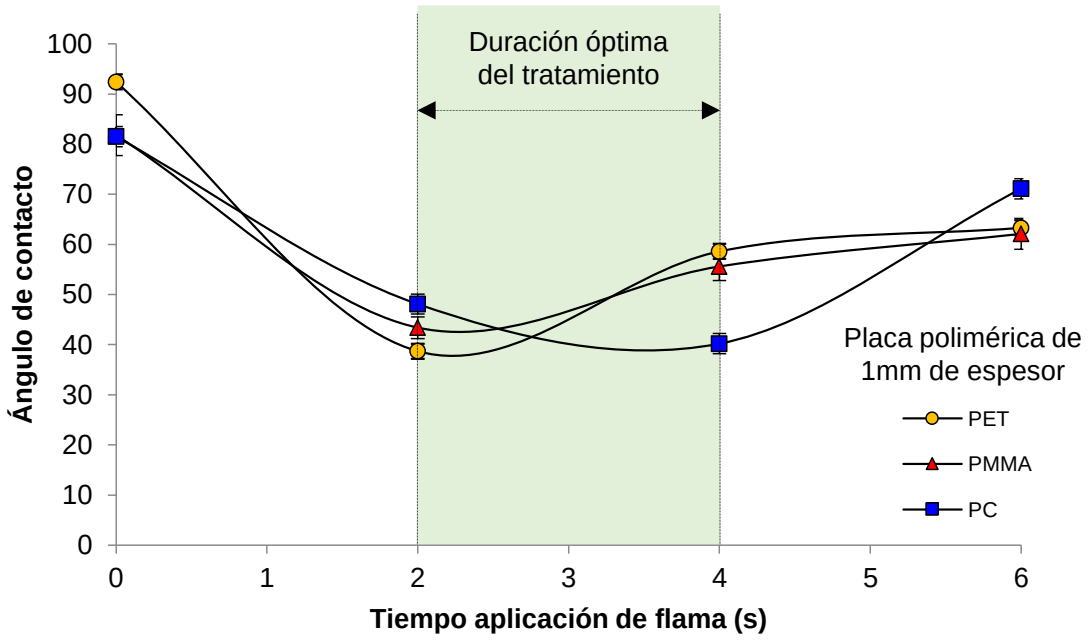


Figura III. 3 Representación gráfica del ángulo de contacto a diferentes tiempos de tratamiento por flama para los polímeros metalizados. KRÜSS, modelo DSA30.

Los valores más bajos de ángulo de contacto, se obtiene en un tiempo de entre 2 y 4 segundos, este ángulo se mantiene por alrededor de 5 minutos para todos los polímeros.

2.1.2.3 Análisis del sustrato por XPS con tratamiento con flama

Para realizar el estudio del efecto del tratamiento con flama, se utilizó una metodología distinta al análisis por corona. Esto es, al sustrato polimérico se le aplicó el tratamiento con flama y después se realizó un depósito de 60 nm de plata (espesor del depósito de plata determinado por Fluorescencia de Rayos X). A esta muestra se le realizó un tratamiento de abrasión para conocer el perfil de los grupos existentes de toda la muestra.

Al comenzar con la abrasión, se analizó la presencia del carbono. El perfil de análisis correspondiente a un ciclo, Se comenzó con la capa de plata y se realizaron ciclos de abrasión hasta llegar a la interfase plata-polímero (Figura III. 4).

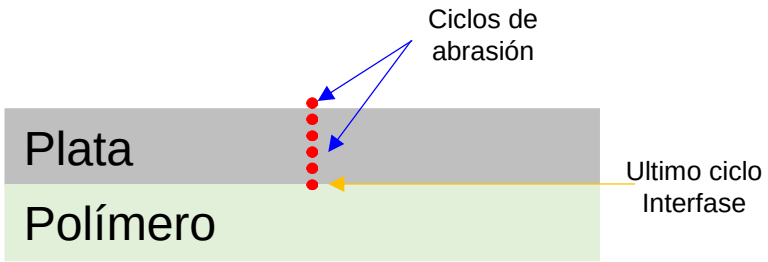


Figura III. 4. Representación del procedimiento de abrasión.

En la Figura III. 5, se puede ver la evolución del perfil de los grupos de carbono, en donde en un principio se observan solo enlaces de tipo $C-C$. Por el otro lado, al acercarse a la superficie del sustrato, en donde se tiene la interfase polímero-plata, comienzan a surgir otro tipo de enlaces; estos son de tipo $C-O$ y $C=O$, los cuales son atribuidos a la adherencia causada con el tratamiento con flama.

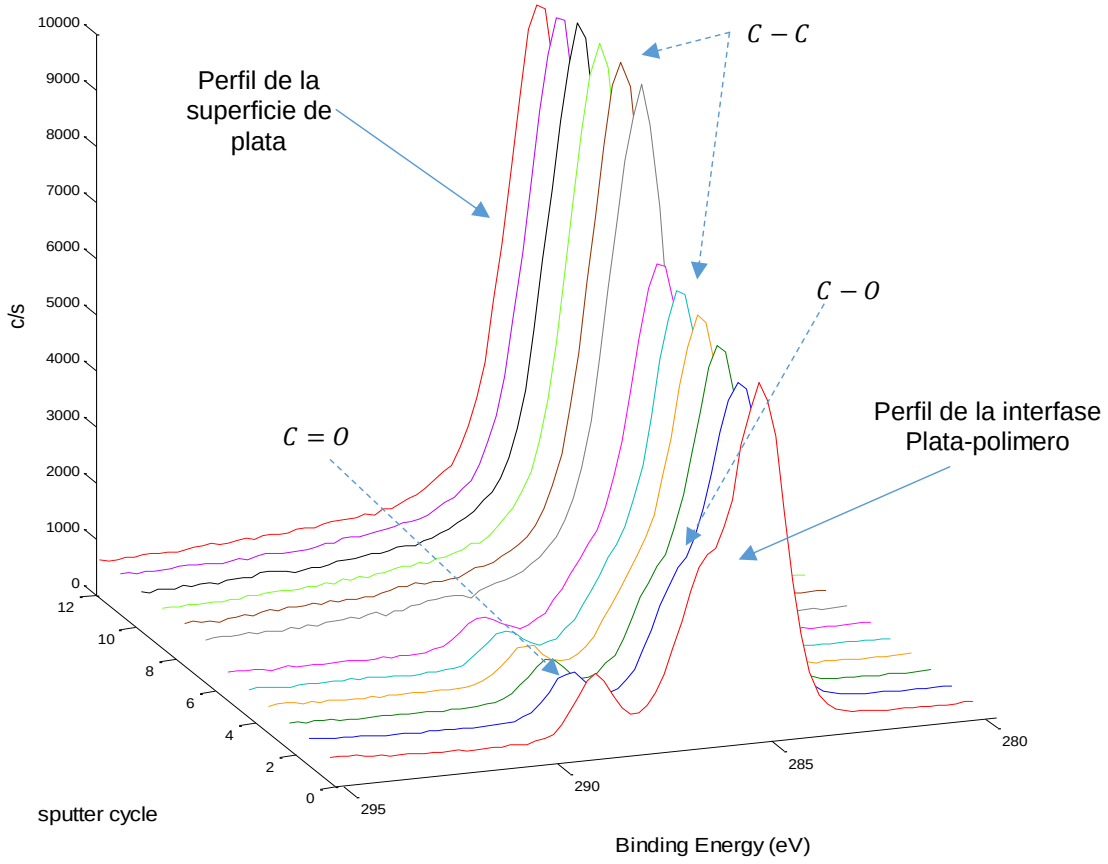


Figura III. 5. Evolución del carbono 1s a diferentes ciclos de raspado espectro de XPS en la región del carbono 1s para la muestra polimérica tratada por flama con depósito de plata.

Por otro lado, se obtuvo la concentración atómica de cada uno de los elementos a través del tiempo de raspado. En la Figura III. 6 (arriba), se observa que como es natural en un principio se tiene el mayor porcentaje de la composición atribuido a la plata. Conforme se va profundizando en la muestra, comienza a crecer la concentración atómica del carbono correspondiente al polímero. Es justo en el cruce de estas dos curvas, en donde se representa la interfase del polímero-plata. Por lo que en esta área, se realizó un análisis de XPS. La imagen obtenida por esta técnica, se muestra en la Figura III. 6, en donde se corrobora la presencia de grupos carbonilo, lo que significa que el tratamiento por flama provee una buena adherencia entre la plata y el sustrato

En la misma figura (Figura III. 6), se muestra la señal de XPS en la región C1s, donde se identifican tres señales, la primera con energía de enlace de 284.7 eV que corresponde al enlace $C-C$, la segunda en 286.1 eV correspondiente al enlace $C-O$, y por último en 288.7 eV correspondiente a los enlaces de tipo $C=O$, atribuido al tratamiento por flama de la superficie. La evidencia de la presencia de este último, es necesaria para la generación de una buena adherencia del sustrato con el metal.

El tratamiento con flama crea una buena adherencia entre el sustrato y el metal, esta técnica permite una aplicación más sencilla para grandes áreas.

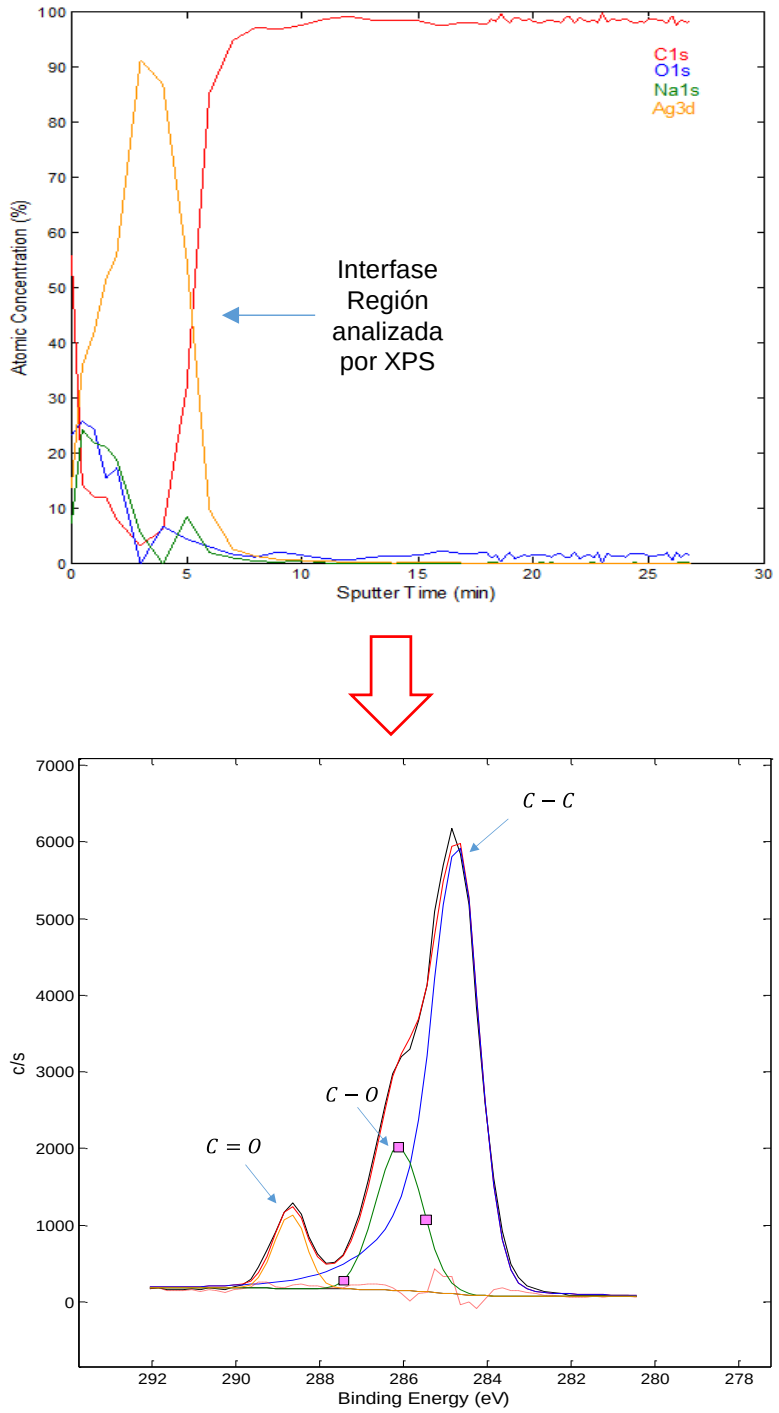
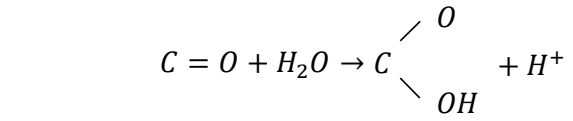


Figura III. 6. Análisis XPS en la región del carbono 1s para la muestra polimérica tratada por flama con depósito de plata.

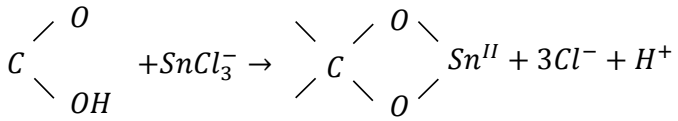
2.2 Activación

Para tener una superficie activada, se proyectó continuamente una solución activante acuosa de cloruro de estaño $(SnCl_2)$ por 5 segundos. A partir de trabajos de Pederson reportados por Koura sobre depósitos de plata electroless sobre silicio[6], se propuso la hipótesis del mecanismo siguiente: en la solución acuosa que contiene $SnCl^{3-}$, el doble enlace del grupo carbonilo se abre con la formación de un hidroxilo. La repartición de orbitales conduce a un puente de catión Sn^{2+} con dos átomos de oxígeno. Cuando las soluciones de metalización son proyectadas, dos átomos de plata se reducen por el Sn^{2+} que se oxida en Sn^{4+}.

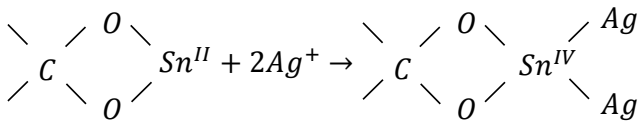
El Sn^{2+}juega el papel de reductor adicional a la reacción de metalización. La activación sirve como una especie de "booster" para la fase de iniciación de la reducción del catión de plata. Una vez iniciada, la reacción se desarrolla de manera autocatalítica [7].



Ec. 18



Ec. 19



Ec. 20

Se debe recordar que la solución de $(SnCl_2)$ no es estable con el tiempo. Existe la transformación de Sn^{2+} en Sn^{4+} en la solución debido a la presencia de luz, oxigeno, temperatura que causan la oxidación del mismo. Para efectos de estabilización en la solución de activación se añadió un exceso de cloruro de sodio ($NaCl$) a la solución. Con esto, es posible estabilizar la solución por más de seis meses. Con el fin de verificar si el $NaCl$ no modifica la estructura o el crecimiento de la película de plata, se caracterizó dicha película por microscopía de fuerza atómica (AFM).

El resultado del metalizado obtenido añadiendo $NaCl$ en esta etapa, se muestra en la Figura III. 7, en donde se observa la imagen AFM obtenida con y sin $NaCl$ en la solución activante.

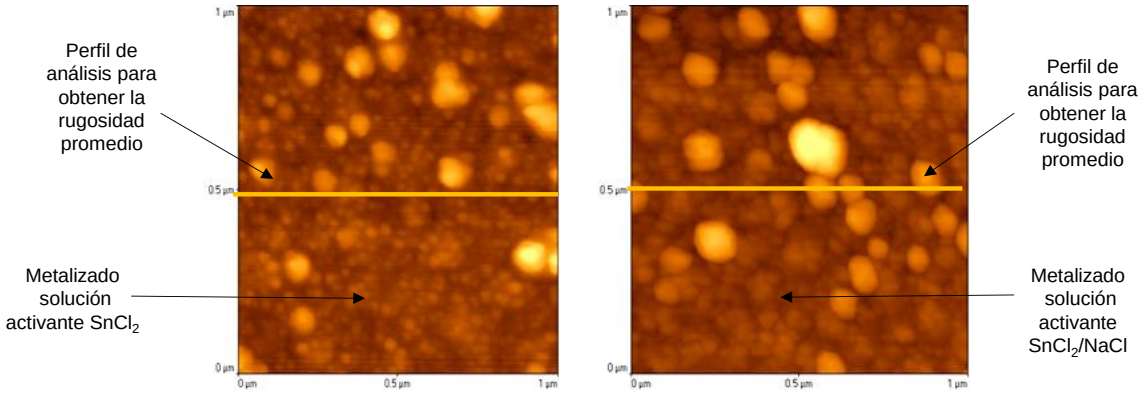


Figura III. 7. Imagen AFM del metalizado obtenido después de aplicar solución activante. Lado izquierdo, solución activante sin NaCl. Lado derecho, solución activante con NaCl.

Tabla III. 3. Datos sobre la morfología de las muestras con y sin NaCl en la solución activante

Solución Activante	***Rugosidad promedio***	***Altura media***	***Altura máxima***	***Espesor de la capa de plata***
$SnCl_2$ Con NaCl	*13 nm*	*28 nm*	*200 nm*	*68 nm*
$SnCl_2$ Sin NaCl	*13 nm*	*30 nm*	*155 nm*	*55,6 nm*

Al realizar el análisis de las imágenes, se obtiene la morfología de las muestras (Tabla III. 3), en donde se observa que, la rugosidad de las muestras es de 13 nm para la muestra donde se utilizó el activante sin $NaCl$, mientras que para la muestra en la que se agregó $NaCl$ mantiene el mismo valor de rugosidad. Además, el cambio en la altura media y máxima, se mantiene muy cercano; por lo que no se observó influencia al añadir este compuesto a la solución activante.

2.3 Proyección de las soluciones oxidante y reductora

Para esta etapa, se proyecta la solución oxidante y reductora. Por razones de confidencialidad, la composición exacta de las soluciones que contienen la sal de plata (solución oxidante) y las soluciones reductoras no pueden ser divulgadas, por lo que solo se nombrarán algunas de las especies presentes en las soluciones.

La solución oxidante está constituida por nitrato de plata complejado por amoniaco [8]. En cuanto a la solución reductora, en este trabajo, se emplearon dos tipos de soluciones reductoras. La primera, es una formulación elaborada a base de formaldehído la cual se etiquetó como R3. La reacción toma lugar de la siguiente manera:

$$2Ag^{+} + CH_2O + H_2O \rightarrow 2Ag + HCOO^{-} + 3H^{+} \qquad \textit{Ec. 21}$$

Se ha demostrado que, el formaldehido como reductor en el proceso de deposición de plata, provee una película uniforme y con alta reflectividad [9]. Desafortunadamente, el uso de este compuesto en las soluciones con concentraciones mayores de 0.1% [10], está considerado como cancerígeno; por lo que el uso del mismo está prohibido industrialmente y es necesaria su supresión. Por esta razón, se estableció una segunda formulación, en la que el reductor está elaborado únicamente a base de azúcar, etiquetado como R5. La reacción toma lugar de la siguiente manera:

$$2Ag^{+} + R(C_6H_{12}O_6) + H_2O \rightarrow 2Ag + C_6H_{11}O_7{}^{-} + 3H^{+} \qquad \textit{Ec. 22}$$

Por otro lado, para lograr un buen metalizado, es necesario cumplir con tres requerimientos básicos. El primero, es la estequiometria uno a uno entre la solución reductora y oxidante. El segundo, el espesor de la película de la mezcla (solución de sal metálica y reductor) en la superficie del sustrato debe ser inferior a 50 μm, con el fin de evitar un mecanismo de precipitación (Figura III.8).

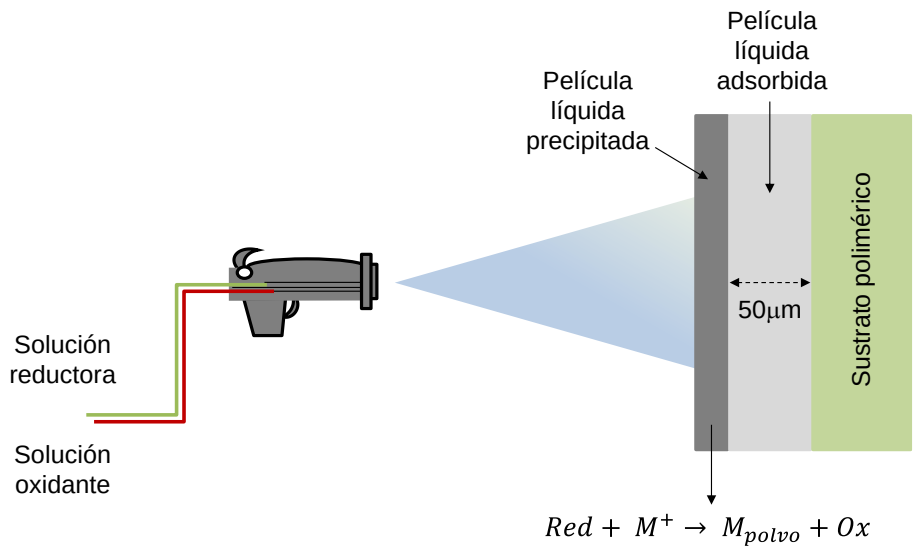


Figura III. 8. Diagrama de las condiciones necesarias para la proyección de las soluciones oxidante y reductora.

El tercero, radica en el hecho de mantener el espesor límite de la película líquida (50 μm), por lo que se requiere que la proyección de las soluciones no se lleva a cabo de manera continua, de tal forma que se tendrá una proyección pulsada, por lo que se tendrá un tiempo de proyección (t_p) y un tiempo de relajación, (t_r). Durante el t_p, las soluciones son proyectadas y expandidas en la superficie del sustrato. Por debajo de 50 μm de espesor, la reacción de óxido reducción es situada en la superficie de sustrato. Si el espesor es mayor a 50 μm, el mecanismo de óxido reducción se realiza en el volumen de la mezcla, lo que conduce a una precipitación y un depósito pulverizado. Durante el tiempo t_r, la reacción toma lugar y la película de la mezcla de las soluciones esta en reposo. Una vez que la reacción termina, se recomienza otro ciclo de proyección-relajación [8], [11].

2.3.1 Cinética del metalizado

Debido a la naturaleza distinta en las formulaciones para el reductor. A continuación, se presenta el estudio de la cinética del depósito de plata sobre el sustrato polimérico.

2.3.1.1 Estudio de la cinética del depósito por proyección pulsada en R3 y R5

La proyección pulsada, como se muestra en la Figura III. 9. Diagrama de la metodología para la proyección pulsada de las diferentes formulaciones, se llevó a cabo a una distancia de 1 m de la muestra; con un tiempo de proyección de 2 segundos y un tiempo de relajación de dos segundos. El sustrato se mantuvo en rotación constante a 9 rpm.

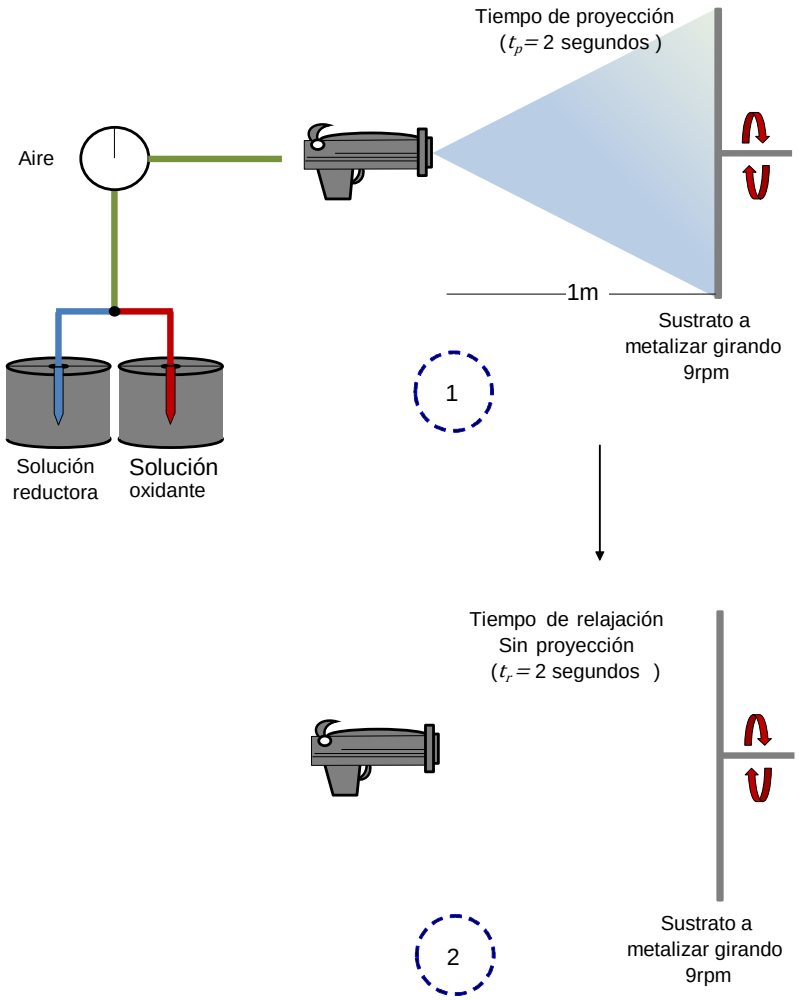


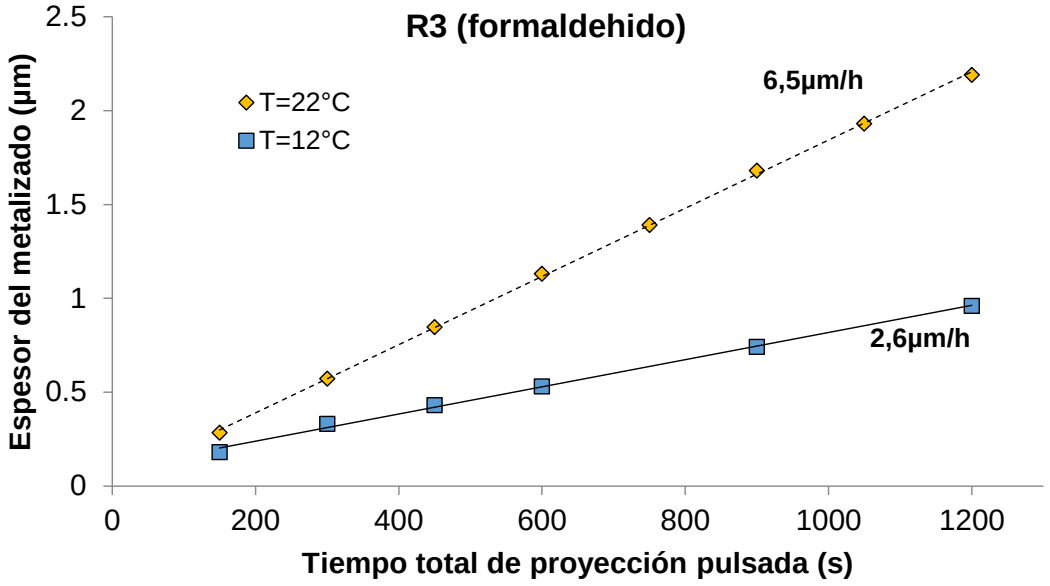
Figura III. 9. Diagrama de la metodología para la proyección pulsada de las diferentes formulaciones.

Se observó el crecimiento del espesor del depósito de plata aumentando los tiempos de proyección, a diferentes temperaturas para las dos formulaciones (Figura III.9 y Tabla III.4). Para la formulación R3, se tiene que con una temperatura de 12°C la velocidad de depósito es de 2.6 μm/h. Al aumentar la temperatura a 22°C, la velocidad es de 6.5 μm/h. Por otro lado, en la formulación R5, con 13°C se tiene un depósito de 2.5 μm/h; al aumentar la temperatura por 5 grados, la velocidad aumenta hasta 4.7 μm/h; por último, la temperatura se incrementó hasta 28°C y con esto la velocidad del depósito en 7.9 μm/h. Para ambos casos, la velocidad en la que se deposita la película de plata aumenta al aumentar la temperatura, este comportamiento obedece a la ley de Arrhenius.

Tabla III. 4. Valores cinéticos obtenidos al proyectar con pulsos para las formulaciones R3 y R5.

R3			***R5***		
T [°C]	***k [mol/s]***	***Vel. depósito [μm/h]***	***T [°C]***	***k [mol/s]***	***Vel. depósito [μm/h]***
12	*7^{E}-10*	*2.6*	*13*	*7^{E}-10*	*2.5*
22	*1.8^{E}-9*	*6.5*	*18*	*1.3^{E}-9*	*4.7*
--	*--*	*--*	*28*	*2.2^{E}-9*	*7.9*
Energía de activación = 15.8 kcal/mol			*Energía de activación = 12.7 kcal/mol*		

Al comparar los valores cinéticos obtenidos para cada formulación (Tabla III. 4), se tienen valores de la constante de velocidad de reacción muy similares; esto es, para ambos casos se tuvo un valor de k = 7^{E}-10 mol/s a 12°C de R3 y 13°C de R5. De la misma manera se obtuvo el mismo valor en la velocidad del depósito (2.6 en R3 *vs.* 2.5 μm/h en R5), este mismo comportamiento comienza a variar un poco para las temperaturas más elevadas, ya que si se extrapolaran los valores de R3 a 28°C, se obtendría una velocidad de depósito de 8.84 μm/h, mientras que en R5 el valor obtenido es de 7.9 μm/h. Debido a las naturalezas distintas en la formulación del reductor, se tiene una cinética más alta para R3. En cuanto a la energía de activación, se obtuvo un valor de 15.8 Kcal/mol para la formulación R3; mientras que para la formulación R5 se obtuvo un valor un poco más bajo de 12.7 Kcal/mol.



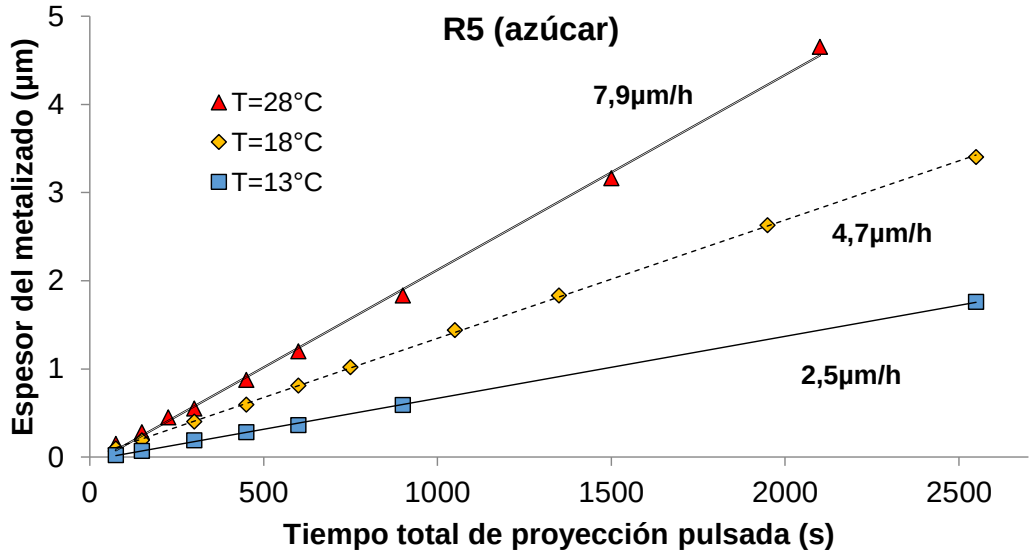


Figura III. 10. Crecimiento del depósito de plata por proyección pulsada a diferentes temperaturas para las formulaciones R3 y R5.

Al analizar la Figura III. 10. Crecimiento del depósito de plata por proyección pulsada a diferentes temperaturas para las formulaciones R3 y R5, se observa un comportamiento lineal para ambas formulaciones entre el crecimiento del depósito de plata y el tiempo de proyección, teniendo así una cinética de orden cero. Lo que corresponde a una cinética

que no depende de la concentración de los reactivos. Al tener un espesor de película de mezcla proyectada muy delgado se cambia de la concentración inicial a cero rápidamente. Este comportamiento se debe a la dinámica de la técnica, al no ser una reacción estática, se tiene una mezcla de reacción fresca siempre en la superficie del sustrato; de tal forma que no existe un tiempo tal en el que la evolución de las concentraciones de los reactivos juegue un papel en la reacción.

2.3.1.2 Estudio de la cinética del depósito por proyección continua en R3 y R5

Para fines de industrialización de las piezas, un modo continuo podría resultar más práctico. Por lo que, en esta sección también se realizó un estudio cinético de la proyección continua, esto es sin tiempo de relajación. Para poder conservar la condición de no exceder el espesor de 50 μm de la película, la proyección se mantuvo en movimiento a lo largo de la muestra, esto es, de izquierda a derecha y, de arriba a abajo del sustrato (Figura III. 11. Diagrama de la metodología para la proyección continua de las diferentes formulaciones). Permitiendo así, que la reacción tome lugar mientras se proyecta en los diferentes puntos del polímero.

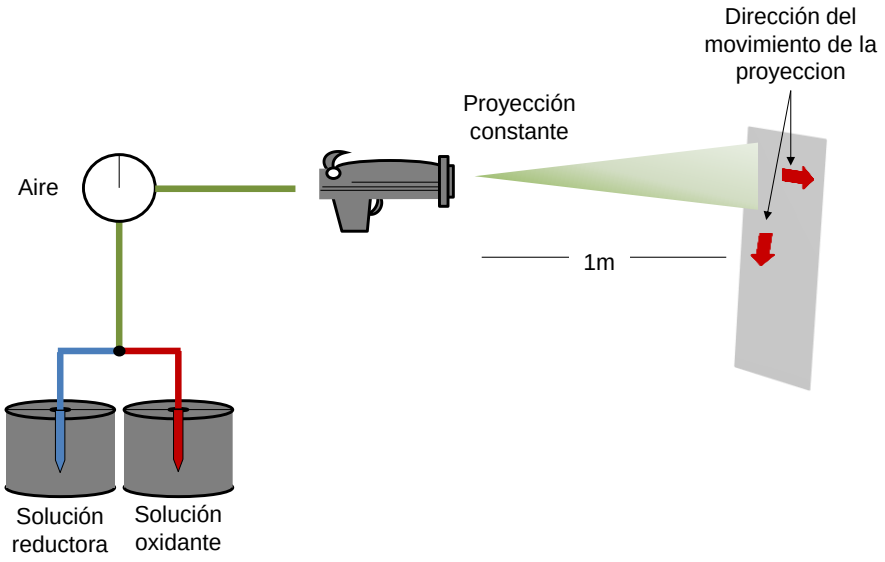


Figura III. 11. Diagrama de la metodología para la proyección continua de las diferentes formulaciones.

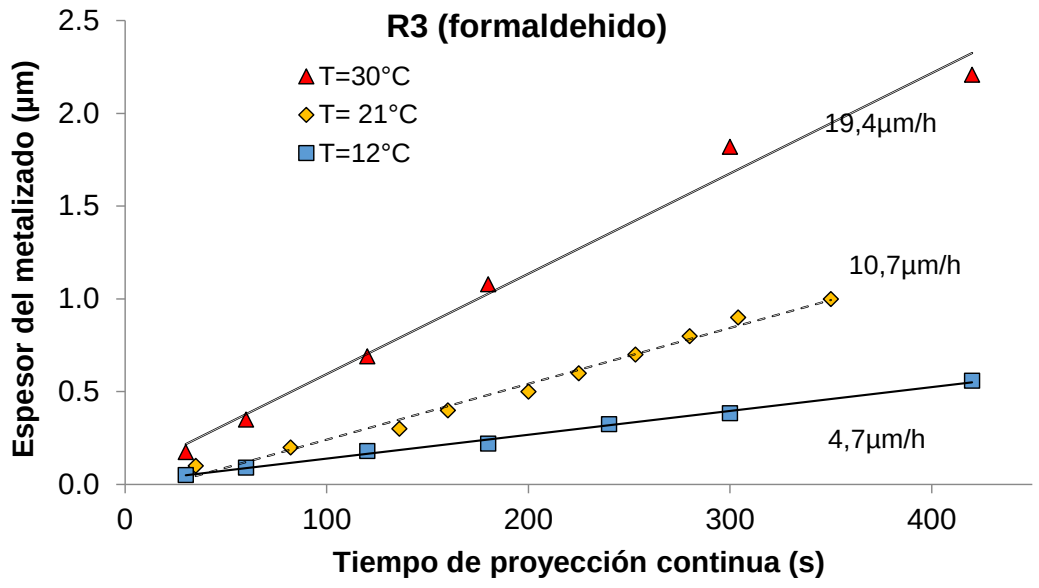
Una vez más, se variaron los tiempos de proyección y la temperatura de las soluciones a la cual se realizó el depósito. En la Figura III. 12 y en la Tabla III. 5, muestra los resultados obtenidos; para R3, en la temperatura más alta de 30°C se tiene la velocidad de depósito de plata más alta dada por 19.4 μm/h. Para el siguiente caso, la temperatura utilizada fue

de 21°C la velocidad disminuye a 10.7 μm/h, por último, se disminuyó la temperatura hasta 12°C obteniendo así el depósito más lento de 4.7 μm/h. Por el otro lado, en R5 se tiene que, la velocidad de depósito más alta se da a la temperatura más alta, esto es, a 30°C la velocidad correspondiente es de 15 μm/h; al disminuir la temperatura a 22°C, se deposita a una razón de 9 μm/h. Si se disminuye aún más la temperatura del cuarto donde se realiza el depósito a 18°C, la velocidad obtenida es de 6.5 μm/h. siendo así, que la velocidad más baja obtenida de 3.2 μm/h corresponde a la menor temperatura utilizada 13°C.

Tabla III. 5. Valores cinéticos obtenidos al proyectar continuamente para las formulaciones R3 y R5.

R3			***R5***		
T [°C]	***k [mol/s]***	***Vel. depósito [μm/h]***	***T [°C]***	***k [mol/s]***	***Vel. depósito [μm/h]***
12	*1^{E}-8*	*4.7*	*13*	*9^{E}-10*	*3.2*
21	*3^{E}-8*	*10.7*	*18*	*1.8^{E}-9*	*6.5*
30	*5^{E}-8*	*19.4*	*22*	*2.5^{E}-9*	*9.0*
--	*--*	*--*	*30*	*4.2^{E}-9*	*15*
Energía de activación = 13.6 kcal/mol			*Energía de activación = 15.3 kcal/mol*		

En cuanto a los valores cinéticos, una vez más, se observa una cinética más lenta en la formulación R5. Con una constante cinética para la temperatura más baja de k = 1^{E}-8 mol/s en R3 *vs.* k = 9^{E}-10 mol/s en R5. Este comportamiento se mantiene para las temperaturas más elevadas. En cuanto a la energía de activación, en este caso, R5 necesita una energía más alta de 15.3 kcal/mol; mientras que R3 tiene una energía de activación de 13.6 Kcal/mol.



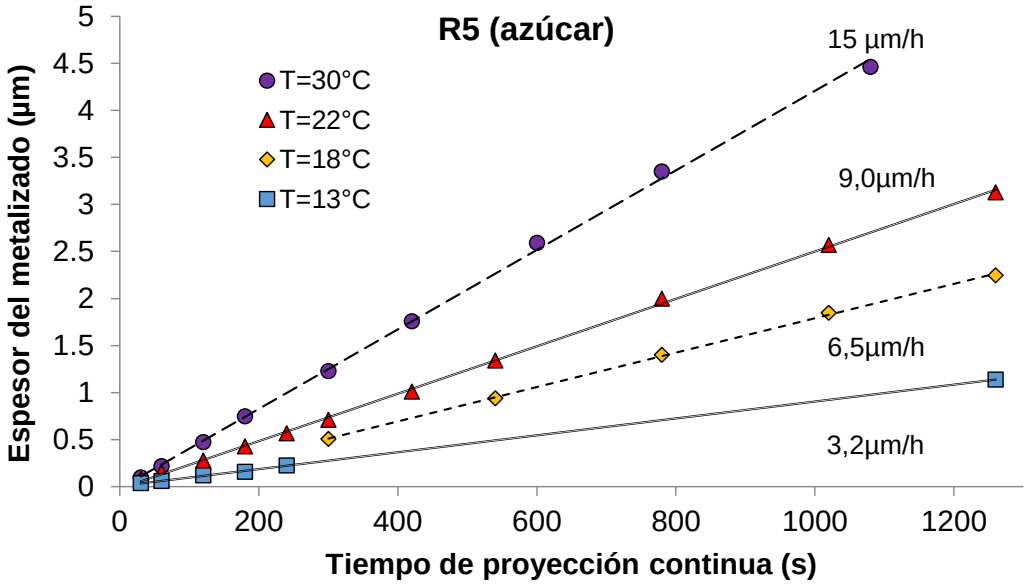


Figura III. 12. Cinética de depósito de plata por proyección continua a diferentes temperaturas para la formulación R3.

Una vez más, para las dos formulaciones, en la Figura III. 12, se observa un comportamiento de una cinética de orden cero. Como se explicó en la sección anterior de este capítulo (2.3.1), se obtiene un orden de reacción independiente de las

concentraciones, ya que, para este caso en particular, no se tiene variación de la concentración en la superficie del sustrato.

Al observar los resultados obtenidos para el modo de proyección continua, se puede deducir que es posible obtener un depósito de plata bajo esta condición, ya que la reacción resultó ser lo suficientemente rápida para poder eliminar el tiempo de relajación. Se constata que es posible utilizar un modo continuo en la proyección de las soluciones para una aplicación industrial.

2.3.2 Morfología del metalizado para las diferentes formulaciones

La morfología del metalizado podría depender de la formulación empleada para el metalizado, para corroborar las diferencias morfológicas, se obtuvieron imágenes por AFM. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura III. 13, donde el la primera columna, se tiene un metalizado obtenido con la formulación R3 (formaldehido) y en la segunda columna, el metalizado por R5 (azúcar). En dicha figura, se aprecia un cambio ligero en la morfología de la muestra.

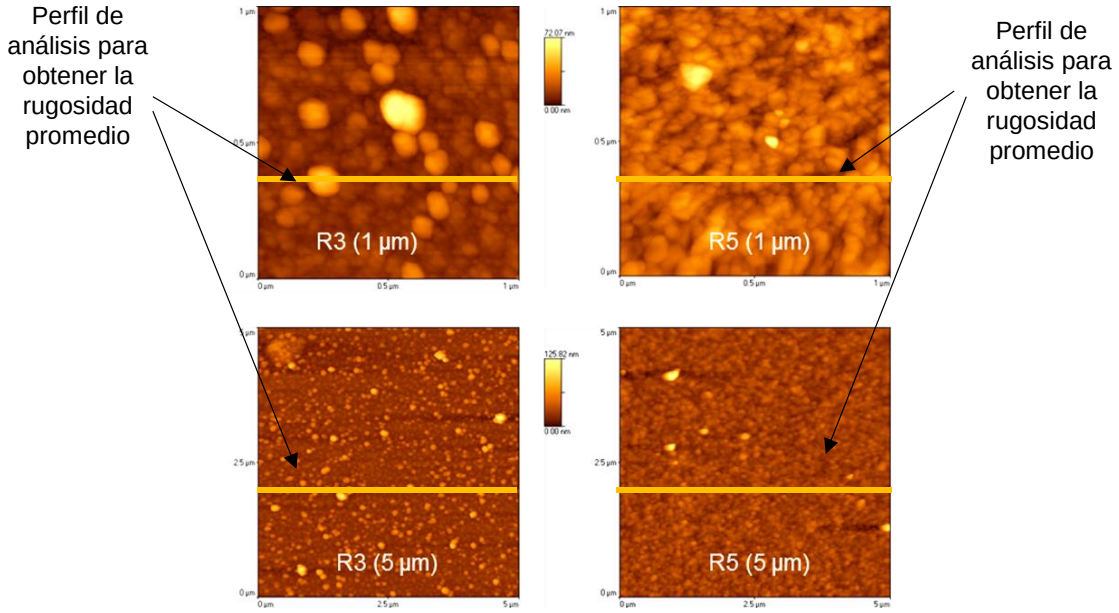


Figura III. 13. Imágenes AFM del metalizado. Lado izquierdo, formulación R3. Lado derecho, formulación R5 sin enjuague y con secado.

Tabla III. 6 Datos sobre la morfología de las muestras sin enjuague y con secado.

Tipo de solución	Rugosidad	Altura media	Altura máxima
R3	13 nm	31 nm	154 nm
R5	8,5 nm	27 nm	125 nm

Al analizar los resultados obtenidos de la imagen, se tiene una rugosidad de 12.8 nm con la formulación R3, mientras que con R5 este valor se reduce a 8.5 nm, teniendo alturas máximas para de 154 nm para R3 y 125 nm para R5. Este resultado se obtuvo con una metalización sin etapa de enjuague final, por lo que este comportamiento podría deberse a una adsorción de efluentes. Esta hipótesis se discutirá en la siguiente sección.

2.4 Enjuague y secado

Se realizaron pruebas con y sin la etapa de enjuague final con agua para ambas formulaciones (R3, R5). Esto con el fin de detallar la importancia de esta etapa. Para observar el efecto que se tiene en la morfología del metalizado final, las muestras se analizaron por microscopía de fuerza atómica.

2.4.1 Efecto del enjuague en la morfología para la formulación R3 (formaldehido)

En la Figura III. 14, se muestran las imágenes obtenidas por AFM. En la primera fila, se tiene el resultado del depósito sin la etapa de enjuague. En la segunda fila, se observa la muestra del metalizado con enjuague posterior a la etapa de metalización. En esta tabla, es posible apreciar una superficie más lisa para el metalizado con etapa de enjuague.

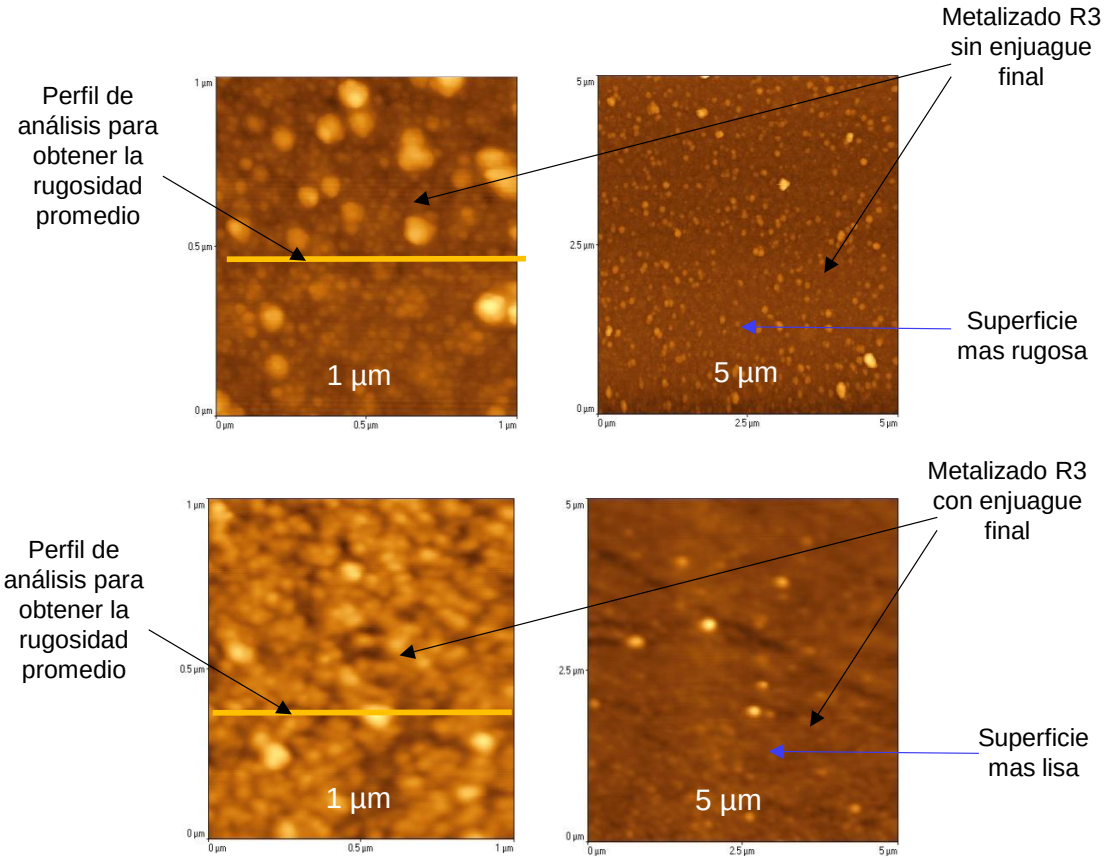


Figura III. 14.Imágenes AFM del metalizado con y sin enjuague final para la formulación R3.

Al realizar el análisis de las imágenes, se obtiene la morfología de la muestra (Tabla III. 7), en donde se observa que, la rugosidad de las muestras es de 13 nm para la muestra sin enjuague, mientras que para la muestra con enjuague la rugosidad promedio es de 3nm. Además, sin enjuague se obtienen alturas máximas de 200 nm; añadiendo un enjuague final, esta altura se reduce a 53 nm.

Tabla III. 7. Datos sobre la morfología de las muestras con y sin enjuague final para R3.

Enjuague	***Rugosidad***	***Altura media***	***Altura máxima***	***Espesor de la capa de plata***
Sin	*13 nm*	*28 nm*	*200 nm*	*68 nm*
Con	*3 nm*	*8 nm*	*53 nm*	*82 nm*

Con esto se puede deducir que el enjuague después de la metalización modifica radicalmente la morfología y la estructuración de la capa de plata. Esto podría deberse a una mayor adsorción de efluentes que se tienen al no tener un enjuague final.

2.4.2 Efecto del enjuague en la morfología para la formulación R5 (azúcar)

Para esta formulación, las imágenes obtenidas por AFM se presentan en la Figura III. 15. Imágenes AFM del metalizado. En la primera fila, se tiene el resultado del depósito sin la etapa de enjuague. En la segunda fila, se observa la muestra del metalizado con enjuague posterior a la etapa de metalización. En esta tabla, a diferencia que en la formulación R3, es posible apreciar una superficie una morfología en la superficie muy similar en los metalizados con y sin enjuague final.

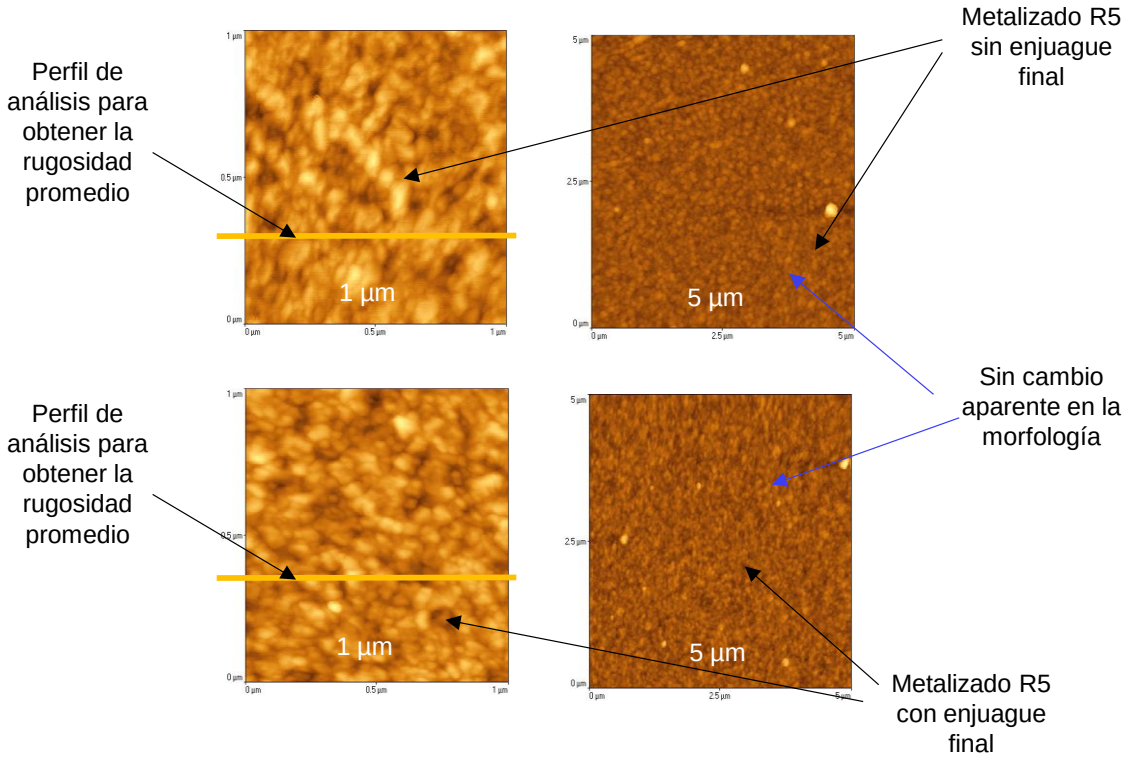


Figura III. 15. Imágenes AFM del metalizado.

Al analizar las imágenes, se corrobora lo observado anteriormente. Se tiene un valor de rugosidad muy similar, 8.5 sin enjuagar y 8.9 nm con etapa de enjuague final. Además, se

obtuvieron valores en la altura máxima de 116 y 124 nm; con un espesor final de la capa de plata de aproximadamente 88 nm para ambos casos.

Tabla III. 8. Datos sobre la morfología de las muestras con y sin enjuague final para R5.

Enjuague	Rugosidad	Altura media	Altura máxima	Espesor de la capa de plata
Sin	8,5 nm	27,4 nm	116 nm	87,7 nm
Con	8,9 nm	33 nm	124 nm	88 nm

Por lo que es posible decir que en la formulación R5, no existe un cambio importante en la morfología añadiendo una etapa de enjuague. A partir de los resultados obtenidos para las dos formulaciones, es posible suponer que las especies adsorbidas provenientes principalmente de los efluentes provenientes del reductor con base en formaldehido.

La diferencia en la rugosidad final obtenida para cada formulación (8.9 nm para R5 y 3 nm para R3) depende de la cinética. La cinética de R3 es superior a R5, por lo que el número de núcleos iniciales es mayor con R3, el recubrimiento inicial no es el mismo.

3 Estudio de las propiedades fisicoquímicas del depósito de plata

3.1 Caracterización óptica de la capa de plata

Una de las propiedades más relevantes en el trabajo de esta tesis es quizás la reflectividad, una vez realizado el depósito es necesario analizar la reflectividad de los mismos y determinar las condiciones óptimas para los objetivos requeridos.

3.1.1 Reflectividad en diferentes longitudes de onda

Con el fin de analizar de una manera más detallada la reflectividad de los depósitos, en las siguientes Figuras (III. 16 - III. 23), se muestra la reflectividad promedio en función de la longitud de onda para los diferentes espesores obtenidos de plata. Es necesario recordar que, la tendencia creciente de la reflectividad promedio se tiene en los espesores de entre 35 y 120 nm, siendo este último espesor el que contiene el valor máximo de reflectividad. La tendencia decreciente corresponde a los espesores de 120 a 215 nm.

3.1.1.1 Reflectividad en la formulación R3 (formaldehido)

Para la formulación R3, el espectro se muestra en la Figura III. 16. Para su mejor análisis, dividiremos el espectro en tres zonas, donde se encuentran los cambios más notorios: la primera corresponde a las longitudes de onda menores a 335 nm, la segunda de 335 a 350 nm y la última, de 350 a 750 nm.

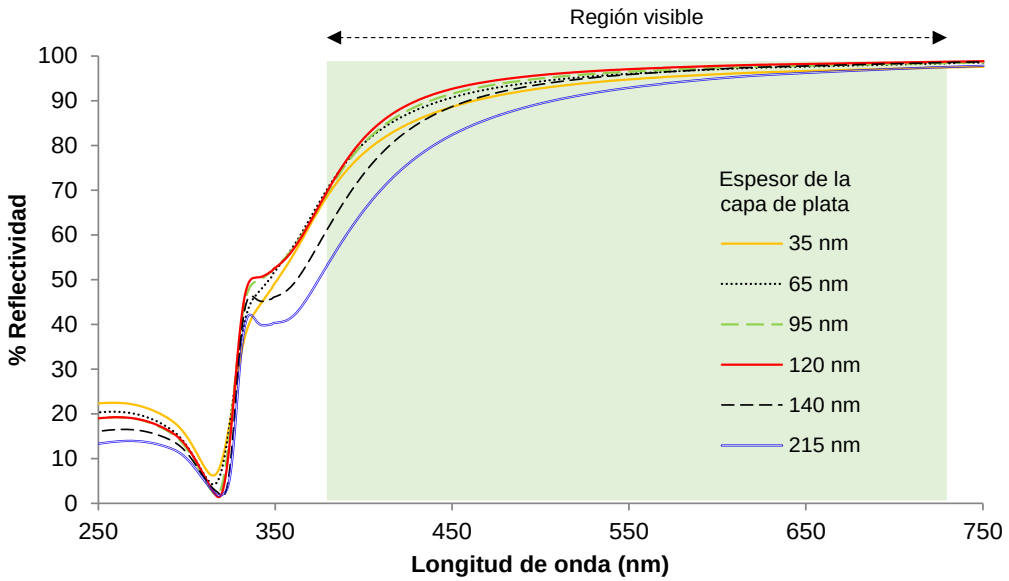


Figura III. 16. Reflectividad vs. longitud de onda a diferentes espesores de plata para la formulación R3.

En primer lugar analizaremos la zona de alta energía (Figura III. 17), esto es la Ultravioleta, para las longitudes de onda menores a 320 nm, el valor más alto de reflectividad está dado por el recubrimiento más delgado, y el más bajo para el recubrimiento más grueso. Para esta zona de longitud de onda, la reflectividad es inversamente proporcional al espesor, esto es, a mayor espesor menor reflectividad para todos los casos. Debe recordarse que, a estas longitudes de onda, en el espectro propio de la plata presenta un alto índice de absorción.

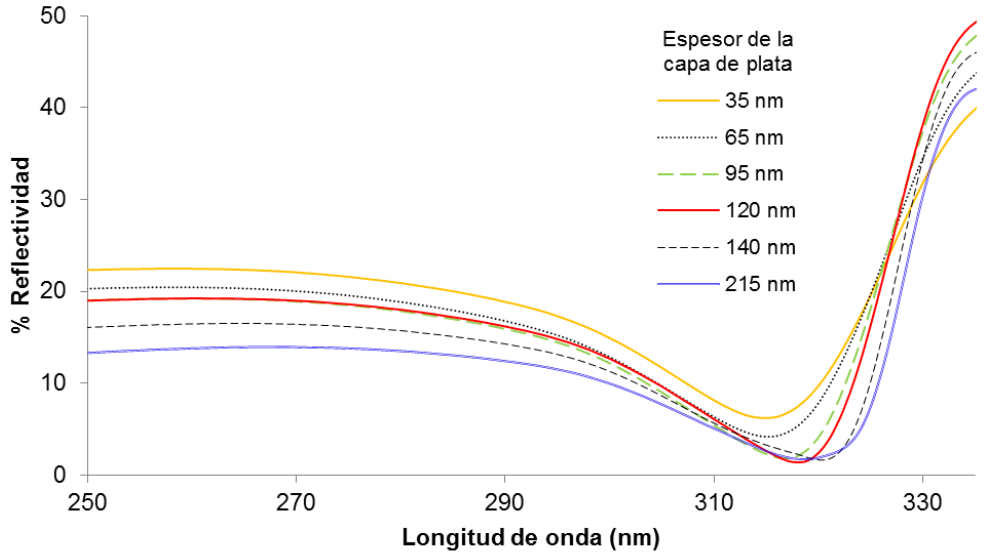


Figura III. 17 Reflectividad vs. longitud de onda (250 a 335 nm) a diferentes espesores de plata para la formulación R3 (zona I).

Para una longitud de onda de 335 nm (Figura III. 18), las curvas de reflectividad para los cuatro recubrimientos más gruesos, es decir, para 95 nm, 120 nm, 140 nm y 215 nm; presentan un máximo local. Esta tendencia, por el contrario, no se presenta para los recubrimientos más delgados de 35 y 65 nm.

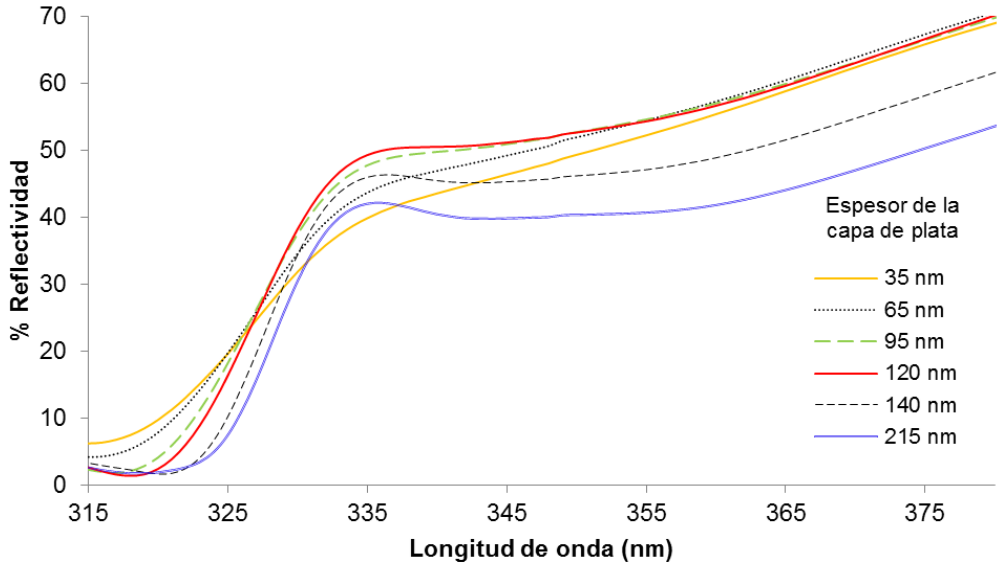


Figura III. 18 Reflectividad vs. longitud de onda (315 a 380 nm) a diferentes espesores de plata para la formulación R3 (zona II).

Para la zona de luz visible (Figura III. 19), las curvas muestran un comportamiento concordante con los valores de la reflectividad promedio, esto es, la menor reflectividad está dada para el espesor más alto 215 nm, las curvas de 140 y 35 nm que presentan una reflectividad promedio de 94.5 y 94% respectivamente, permanecen muy cercanas, con valores ligeramente menores para la más delgada. De la misma manera, los recubrimientos con 65 y 95 nm de espesor, que presentan valores de reflectividad promedio muy cercanos, son también curvas muy unidas; seguido con una ligera superioridad la curva para 95 nm de espesor. La curva con la mayor reflectividad en esta zona, es pues, el recubrimiento de 120 nm, el correspondiente a la mayor reflectividad promedio.

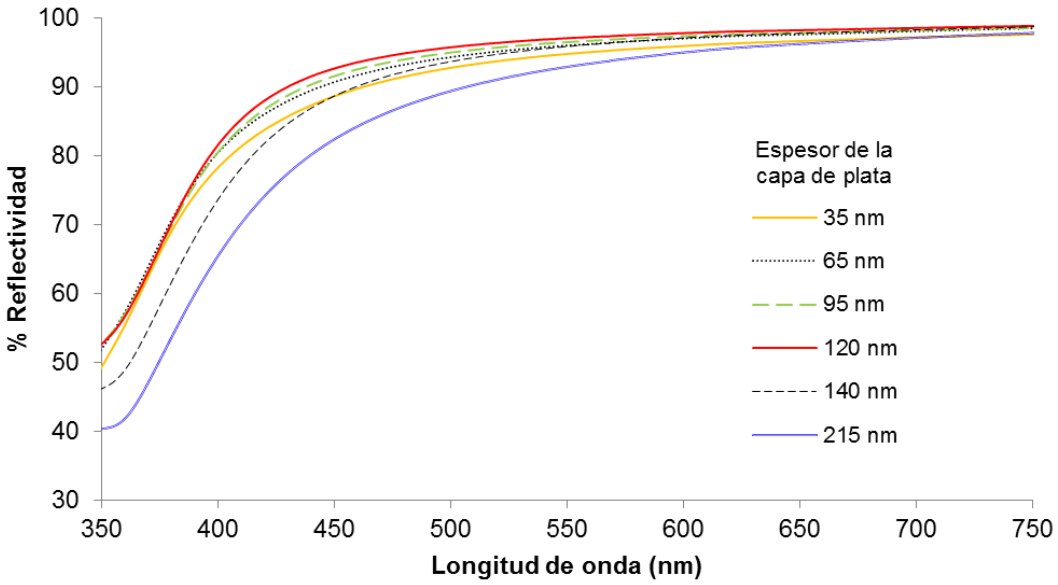


Figura III. 19. Reflectividad para el espectro visible a diferentes espesores de plata para la formulación R3 (zona III).

3.1.1.2 Reflectividad en la formulación R5 (azúcar)

Para la formulación R5, el espectro para las longitudes de onda de 250 a 750 nm, se muestra en la Figura III. 20. De la misma manera en la que se analizó la formulación R3, dividiremos en tres zonas el comportamiento de las curvas. La primera de 250 a 335 nm, la segunda de 335 a 350 nm y la tercera de 350 a 750 nm.

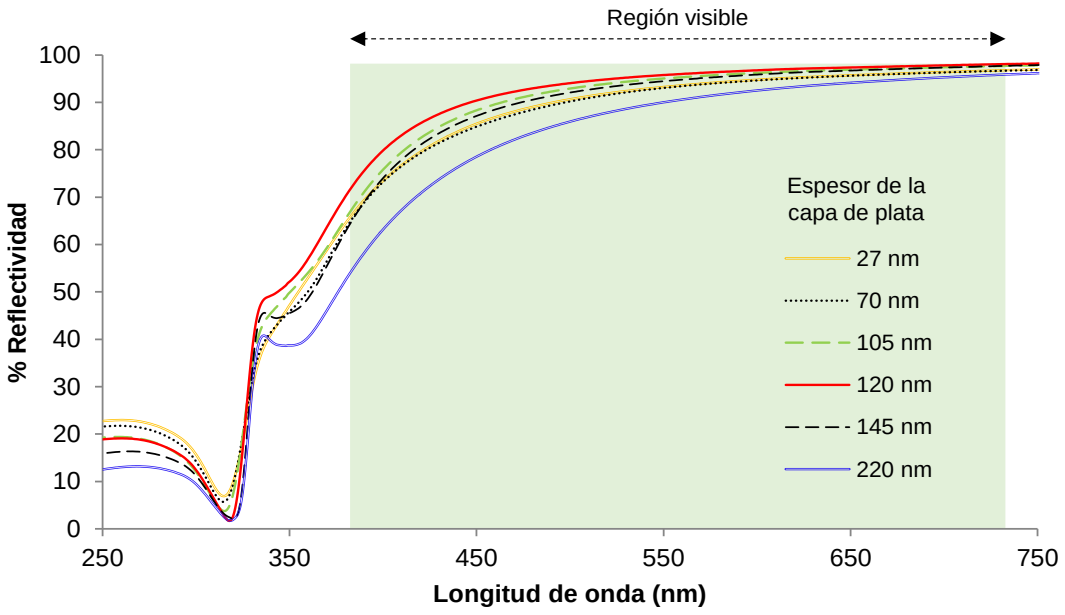


Figura III. 20. Reflectividad vs. longitud de onda a diferentes espesores de plata para la formulación R5.

Para la primera región (Figura III. 21), es decir, las longitudes de onda menores a 320 nm, el comportamiento de las curvas es muy similar al presentado para la formulación anterior, esto es, el valor más alto de reflectividad está dado por el recubrimiento más delgado, y el más bajo para el recubrimiento más grueso. A mayor espesor menor reflectividad.

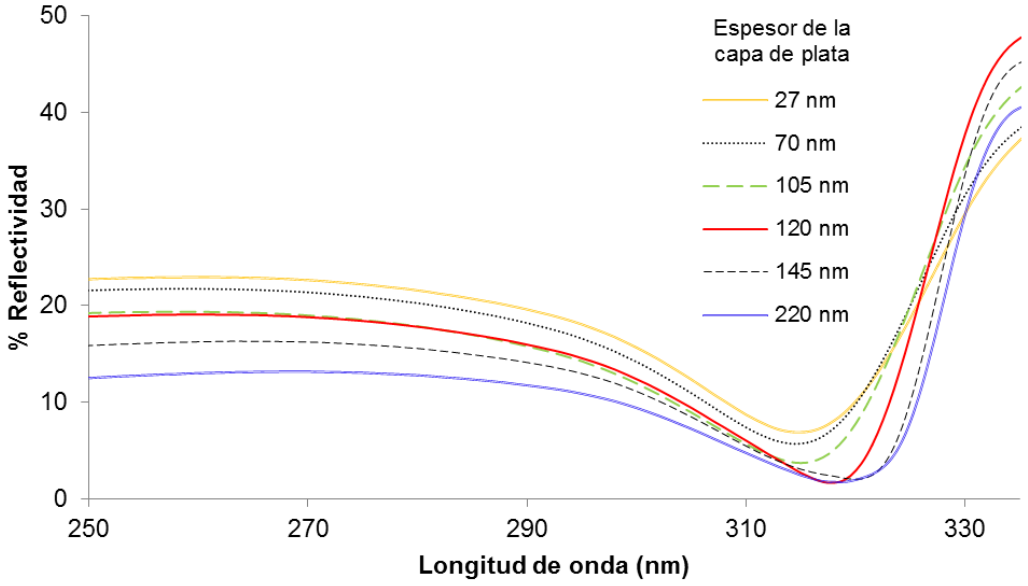


Figura III. 21. Reflectividad vs. longitud de onda de la primera región a diferentes espesores de plata para la formulación R5 (zona I).

En la segunda región, en 335 nm (Figura III. 22), las curvas de reflectividad para los tres recubrimientos más gruesos, es decir, para 120 nm, 145 nm y 220 nm; presentan un máximo local y un mínimo local en 350 nm. Esta tendencia, por el contrario, no se presenta para los recubrimientos más delgados de 27 y 70 nm. Lo cual representa el mismo comportamiento obtenido con la formulación R3.

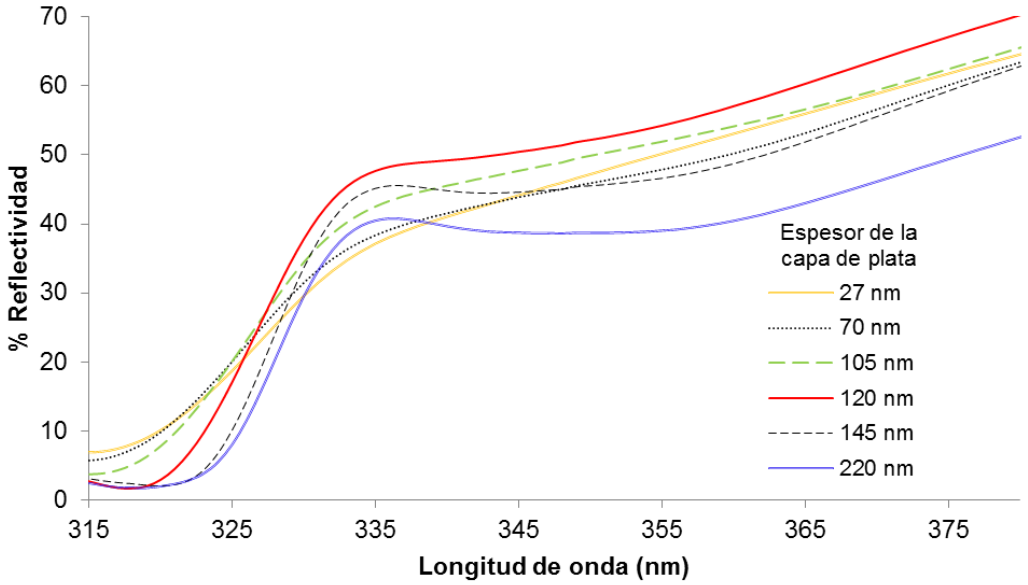


Figura III. 22. Reflectividad vs. longitud de onda de la tercera región a diferentes espesores de plata para la formulación R5 (zona II).

En la última zona, (Figura III. 23), las curvas muestran un comportamiento relacionado con los valores de la reflectividad promedio, la menor reflectividad está dada para el espesor más alto (220 nm), las curvas de 27 y 70 nm que presentan una reflectividad promedio de 93%, permanecen muy cercanas. Los recubrimientos con 145 y 105 nm de espesor, que presentan valores de reflectividad promedio muy cercanos, son también curvas muy unidas; con valores ligeramente menores para el recubrimiento más grueso, comportamiento que también sigue la reflectividad promedio. La curva con la mayor reflectividad en esta zona, es pues, el recubrimiento de 120 nm, el correspondiente a la mayor reflectividad promedio.

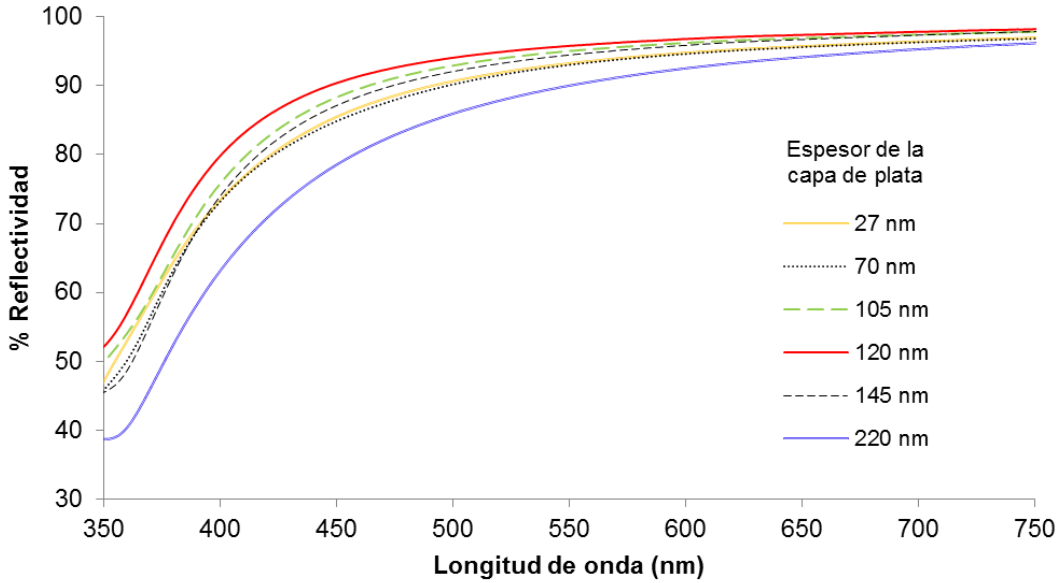


Figura III. 23. Reflectividad vs. longitud de onda (visible) a diferentes espesores de plata para la formulación R5 (zona III).

3.1.2 Reflectividad promedio de la capa de plata para R3 y R5

Se calculó la reflectividad promedio para los diferentes espesores en base a la norma ISO 9050 para longitudes de onda entre 300 y 2500 nm (ver Capítulo II). Los resultados obtenidos para las formulaciones de JetMetal® R3 y R5 se muestran en la Figura III. 24 y en la Tabla III. 9.

Tabla III. 9. Valores de reflectividad promedio a diferentes espesores de plata para las formulaciones R3 y R5.

R3		***R5***	
Espesor plata (nm)	***Reflectividad promedio***	***Espesor plata (nm)***	***Reflectividad promedio***
32	*94*	*27*	*93*
65	*95*	*62*	*93*
95	*95*	*105*	*94*
117	*96*	*120*	*95*
140	*94*	*144*	*94*
216	*92*	*220*	*91*

Para el depósito más delgado de aproximadamente 30 nm se tiene una reflectividad de 94% y 93% respectivamente para cada formulación, los valores de reflectividad promedio aumentan poco a poco con el espesor hasta llegar a un máximo que se presenta a 120 nm de plata en el cual se obtiene una reflectividad promedio de 96% y 95% respectivamente. A partir de ese valor, los resultados muestran una tendencia descendente en la reflectividad, llegando a un valor de 92% y 91% a un espesor de plata de 220 nm.

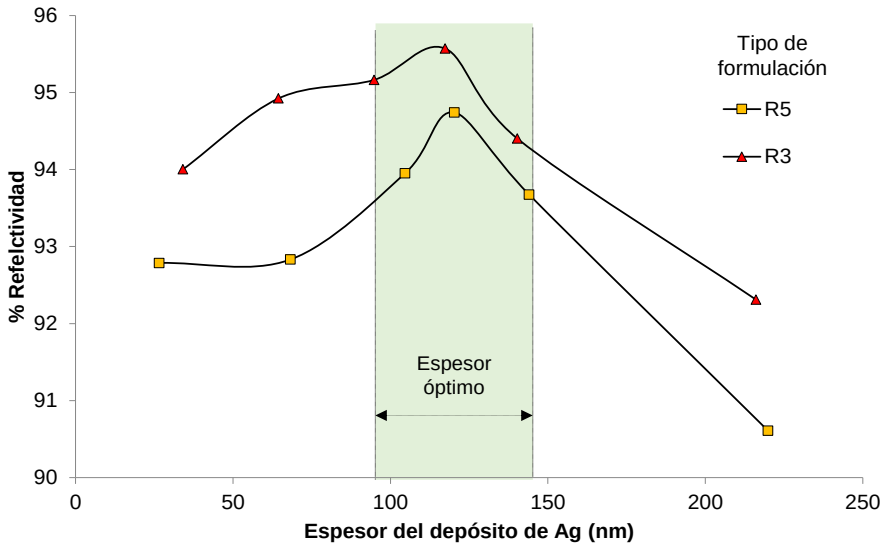


Figura III. 24. Reflectividad promedio a diferentes espesores de plata para las formulaciones R3 y R5.

La tendencia ascendente que se observa, se debe precisamente al espesor de los depósitos ya que estos al ser muy delgados, el paso de la luz todavía tiene importancia (existe transmitancia), este efecto deja de existir al tener el valor más alto de reflectividad, esto es en aproximadamente 120 nm de plata, donde el valor de la transmitancia es cero. Por el otro lado, para explicar la tendencia decreciente se evaluaron diversos parámetros, entre ellos la morfología, para explicar este comportamiento. Los resultados se presentarán en las siguientes secciones.

3.1.3 Comparación de los resultados de reflectividad obtenidos con DCP con otras técnicas de metalizado

Con el fin de comprender mejor el comportamiento descrito anteriormente, y con esto observar si los espectros analizados presentan las conductas propias de los depósitos de plata, se realizaron depósitos de plata con pulverización catódica y electroless.

Los resultados obtenidos con la técnica sputtering, se presentan en la Figura III. 25. Se realizaron tres depósitos con diferentes espesores 25, 115 y 240 nm. Los valores obtenidos de reflectividad promedio fueron los siguientes: 93, 96.5 y 95.5% respectivamente. En principio, esta tendencia resulta análoga a la obtenida anteriormente. Para realizar un análisis semejante al de la sección anterior, se observarán las curvas obtenidas en las mismas tres regiones. Entre 250 y 335 nm, los valores de reflectividad mayores corresponden a los recubrimientos más delgados y el valor más bajo para el de mayor espesor. Este comportamiento tiene la misma tendencia que los recubrimientos elaborados por la técnica DCP.

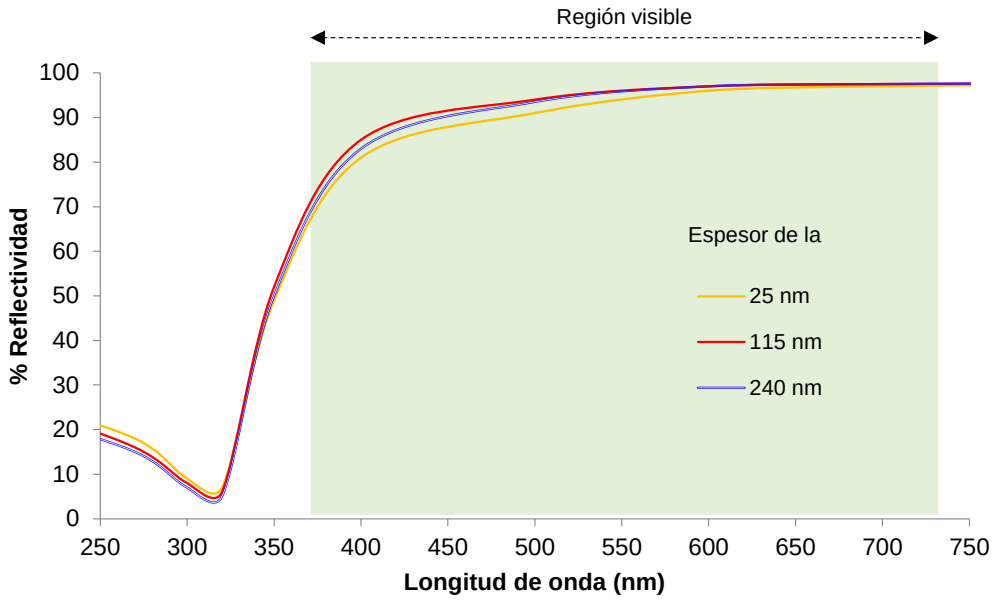


Figura III. 25. Reflectividad vs. longitud de onda a diferentes espesores de plata para depósitos por sputtering.

En la segunda sección del análisis, entre 325 y 350 nm, las curvas presentan valores muy aproximados, y no se presentan de valores máximos o mínimos locales como se observó en los depósitos de las formulaciones R3 y R5.

En cuanto a la región correspondiente al visible, las curvas de reflectividad las curvas muestran un comportamiento relacionado con los valores de la reflectividad promedio, la curva con menor reflectividad corresponde al espesor de 25 nm, seguido por el espesor de 240 nm y por último la curva más alta es también la que posee el valor de reflectividad promedio más alto.

Por otro lado, los depósitos realizados por la técnica electroless (Figura III. 26), no resultaron con los acabados de reflectividad que se obtuvieron con las otras técnicas. Se realizaron dos depósitos de diferentes espesores 60 y 70 nm. La reflectividad promedio obtenida para cada caso es de 53 y 58% respectivamente. En las curvas de reflectividad, no se observan las tendencias observadas en los depósitos anteriores, esto puede deberse al depósito menos uniforme y con valores bajos de reflectividad.

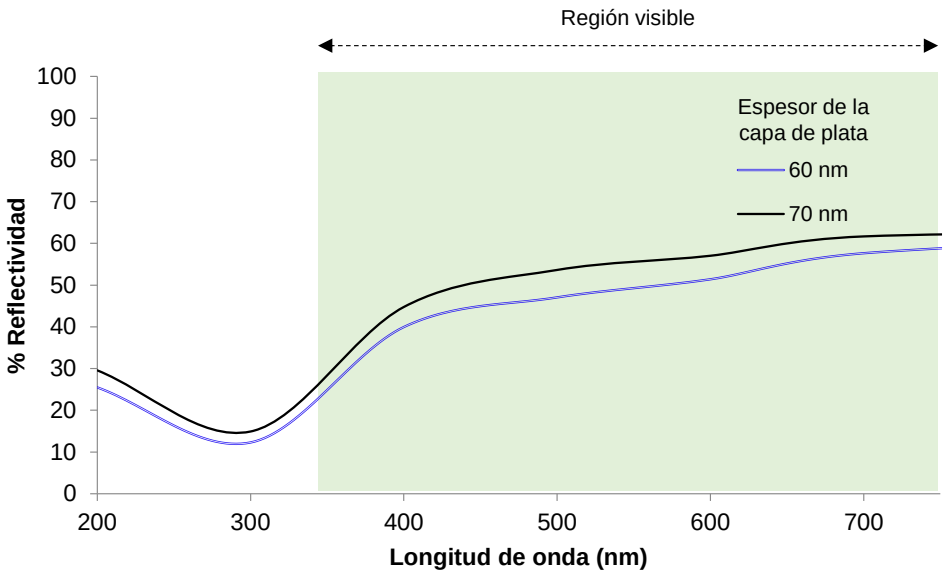


Figura III. 26. Reflectividad vs. longitud de onda a diferentes espesores de plata para depósitos por electroless.

3.2 Estudio de la morfología de la capa de plata

Por otro lado, se continuó con el estudio realizado para caracterizar el tamaño de grano y determinar la relación con la reflectividad. Para esto, se utilizaron las siguientes técnicas: difracción de rayos X (DRX), para su posterior estudio con el software TOPAS y microscopia de fuerza atómica (AFM), las imágenes obtenidas se analizaron con el software Gwyddion©.

Para los depósitos obtenidos por DCP con la formulación R3 (Figura III.26), el tamaño de grano aumentó a medida que el espesor de plata aumentaba, obteniendo asi para 65 nm de plata un grano de 9.6±1.7 nm, 120 nm de espesor aumenta el tamaño de grano a 20.1±2.6 nm, una película de 140 nm tiene una medida de grano 24.2±2.6 nm, por último, el espesor más alto 220 nm aumenta el grano a 26.6±1.3 nm.

Al retomar los resultados de reflectividad promedio a diferentes espesores del depósito de plata, explicados en la sección 3.1, es posible explicar la tendencia decreciente con la morfología de los depósitos. En la Figura III. 27, se muestran que, los valores de reflectividad más bajos, 91% y 92%, corresponden a los granos más grandes, esto es 29 y 27 nm respectivamente. Con lo que se puede decir que, al aumentar el tamaño de grano, la reflectividad disminuye.

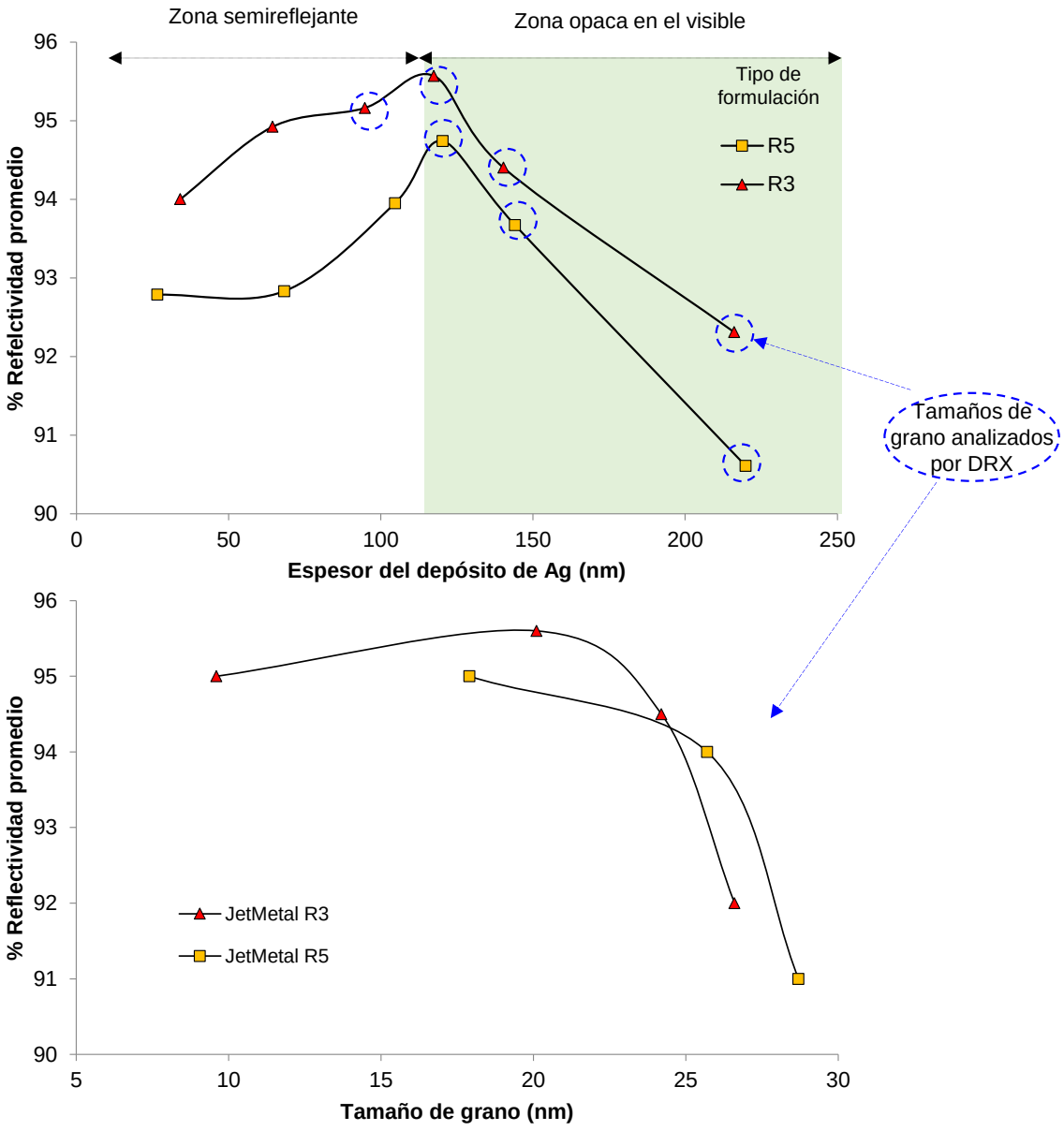


Figura III. 27. Arriba, reflectividad promedio a diferentes espesores de plata. Abajo, reflectividad promedio en función del tamaño de grano para las formulaciones R3 y R5.

Los recubrimientos de plata obtenidos con la formulación R5 de JetMetal® (Figura III. 28), muestran una tendencia similar a los obtenidos con la formulación R3, esto es, el tamaño de grano aumentó a medida que el espesor se incrementaba. Teniendo un grano de 5.3±3.3 nm para un espesor de plata de 27 nm, al aumentar este espesor a 120 nm el grano asi a 17.9±2.5 nm. Con 145 nm, el tamaño de grano correspondiente fue de 25.7±2.1 nm, por último 220 nm con un grano de 28.7±1.9 nm.

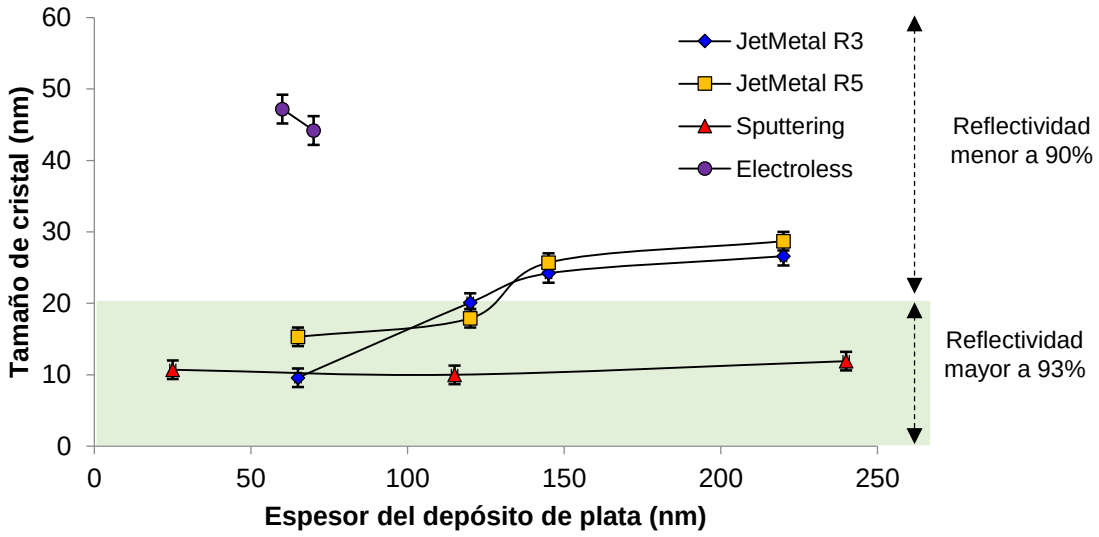


Figura III. 28. Tamaño de grano a diferentes espesores de plata para las diferentes técnicas de depósito.

Por otro lado, al analizar el tamaño de grano obtenido al realizar el depósito por sputtering (Figura III.28), el resultado fue distinto, para el espesor de 25 nm el grano obtenido fue de 10.7±1.7 nm, para 115 nm el grano 10±2.1, y por último para el depósito más grueso de 220 nm el tamaño de grano fue de 11.9±2.9 nm. Por lo que el tamaño de grano no tuvo una variación significativa al aumentar el espesor. Esto puede explicar porque la reflectividad no disminuyó tan significativamente como lo hizo en el caso de los depósitos obtenidos por DCP.

Por último, el depósito electroless (Figura III. 28), presento tamaños de grano de 47.2±4.5 y 44.2±3.1 para los espesores de 60 y 70 nm, este aumento en los valores podría influir notablemente en los porcentajes de reflectividad promedio tan pobres obtenidos.

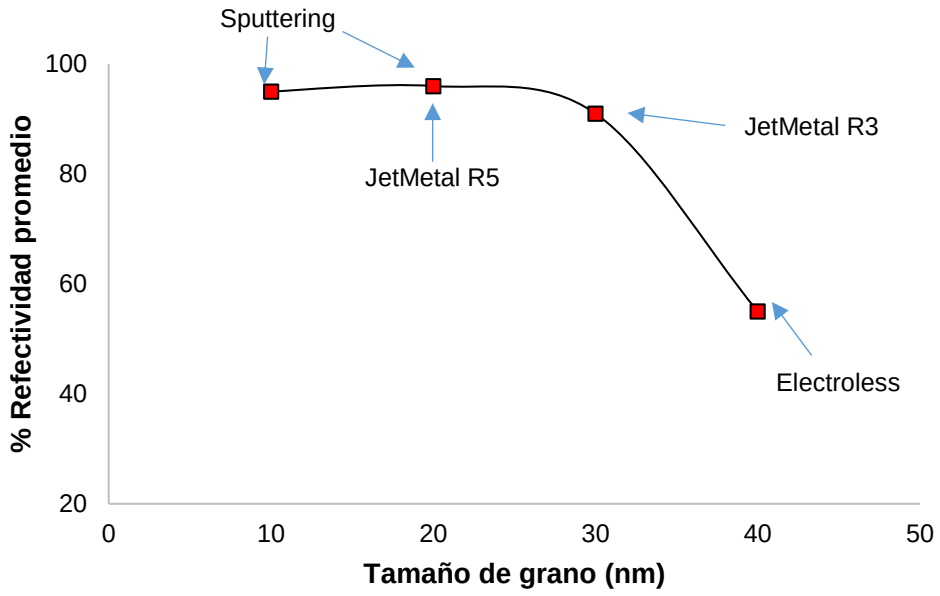


Figura III. 29 Relación en el tamaño de grano con la reflectividad para las diferentes técnicas.

Con esto es posible concluir que para tener resultados óptimos de reflectividad, el tamaño de grano debe mantenerse inferior a los 30 nm. Por lo que la morfología de la muestra está directamente relacionada con las propiedades ópticas del depósito de plata.

Con el fin de comparar los resultados obtenidos por la técnica DRX, se caracterizó por AFM. Para analizar las imágenes obtenidas, con la ayuda del software Gwyddion©, se tomaron tamaños de grano en orden aleatorio para realizar una representación de la muestra, de esta manera se obtuvo un valor promedio del tamaño de todos los granos seleccionados (Figura III. 30 y Figura III. 31). Este procedimiento se realizó para las muestras representativas del metalizado por DCP para la formulación R3.

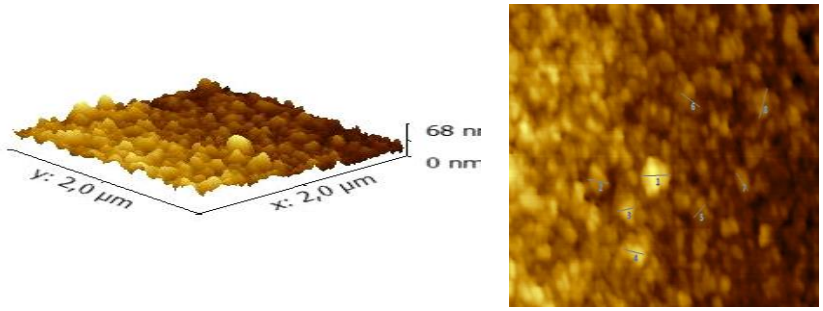


Figura III. 30. Metalizado con la formulación R3. Espesor de la película 120 nm. Tamaño de grano promedio 15.3 nm.

Las muestras analizadas fueron las dos más representativas para esta formulación, es decir, la cual con la que se obtuvo el mayor porcentaje de reflectividad, con un espesor de 120 nm, y la que posee el espesor más alto, 220 nm.

En la Figura III.28 se muestra la imagen obtenida para el espesor de 120 nm, el tamaño de grano promedio calculado fue de 15.3 nm, versus obtenido por DRX: 20.1±2.6 nm. Lo cual se puede corroborar como un valor confiable.

Para el recubrimiento más grueso, 220 nm, se calculó un tamaño de grano de 21 nm, corroborando con el valor obtenido por DRX de 26.6±1.3 nm, también se considera un valor aceptable.

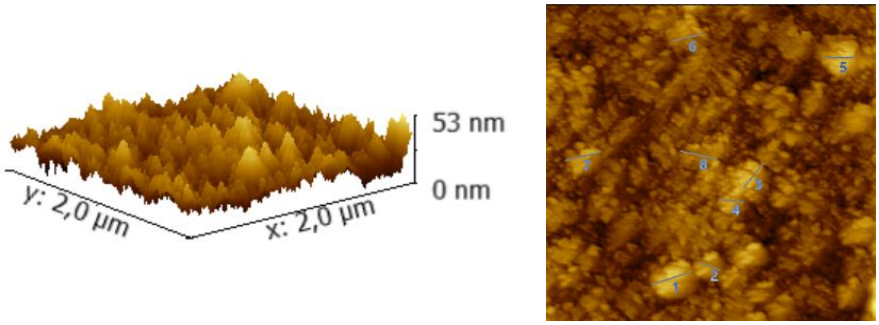


Figura III. 31. Metalizado con la formulación R3. Espesor de la película 220nm. Tamaño de grano promedio 21 nm.

Los resultados obtenidos con esta técnica, corroboran los valores de tamaño de grano obtenidos con DRX, teniendo un aumento del tamaño de grano al aumentar el espesor del depósito de la capa de plata.

3.3 Evaluación de la resistencia de la película de plata

3.3.1 Efecto de la temperatura sobre las propiedades de reflectividad de la plata

Se ha reportado que el tratamiento térmico tiene una fuerte influencia sobre las propiedades eléctricas y ópticas en las capas de plata [12]. El suministro de energía en la superficie aumenta la movilidad superficial. Esto puede implicar una cierta "curación" de la rugosidad, lo que resulta un aumento en el tamaño de grano de las capas depositadas.

Para corroborar si existe un cambio en las propiedades ópticas, aumento la temperatura hasta 120°, ya que este es el límite que se utilizará para el secado de los recubrimientos.

En la Figura III. 32, se observa el efecto del aumento de la temperatura en la reflectividad de la plata.

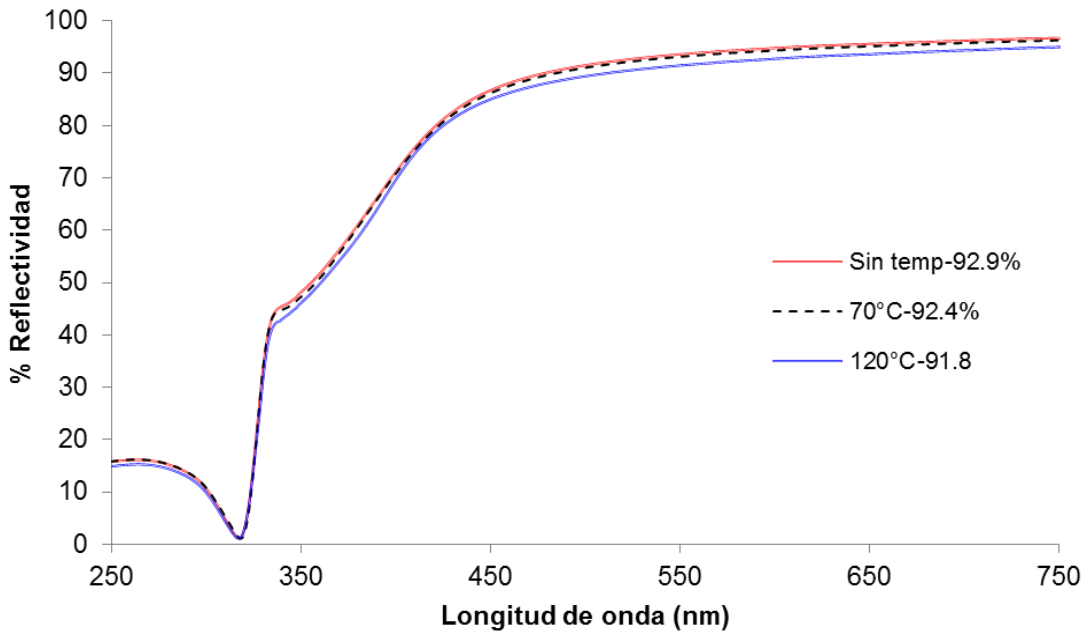


Figura III. 32. Efecto del aumento de temperatura en la reflectividad.

Como reflectividad inicial promedio, con una temperatura inicial de 25°C, se tiene un valor de 92.9%. Al aumentar la temperatura a 70°C, la reflectividad disminuye a 92.4%. Finalmente, al alcanzar los 120°C, reflectividad presenta un valor de 91.8%. Por lo que, el aumento de temperatura, si bien no decrece esta propiedad notablemente, tiene un ligero efecto en el valor de la reflectividad, disminuyendo su valor en 1%.

Es posible concluir que, un cambio de temperatura en este rango tiene una disminución mínima sobre la reflectividad.

3.3.2 Pruebas de adherencia

Las pruebas de adherencia de la plata para las placas poliméricas se muestran en la Figura III. 33, no se observó ningún desprendimiento para las placas de PET y policarbonato. Por el contrario, el PMMA mostró un desprendimiento mayor al 65% de plata.

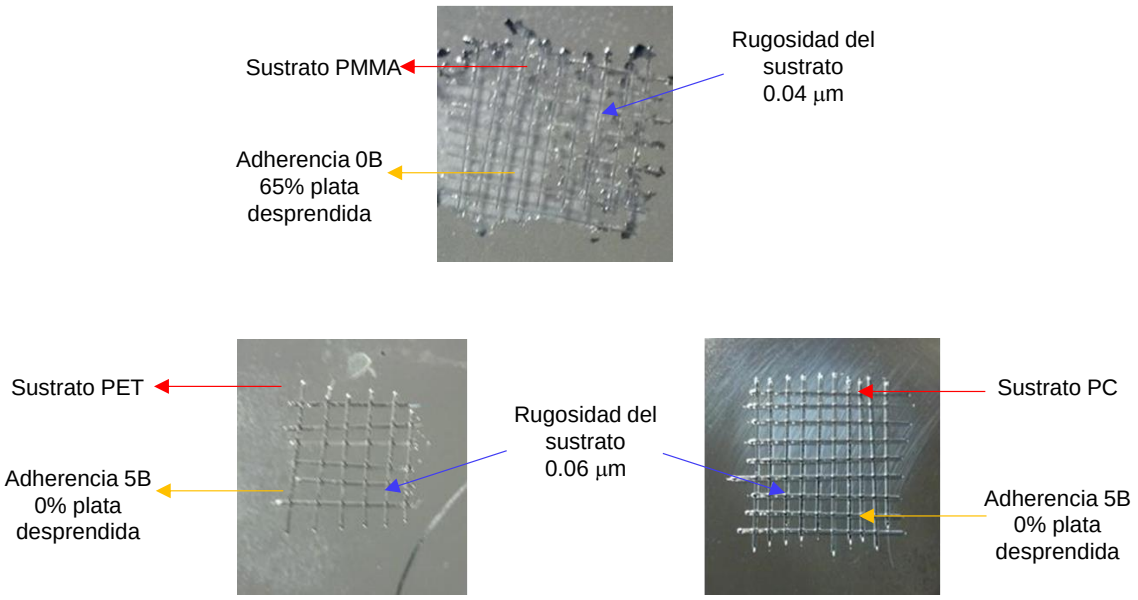


Figura III. 33 Pruebas de adherencia de plata en las placas poliméricas.

Este resultado podría deberse a un mejor anclaje mecánico en las superficies de PET y policarbonato, ya que al evaluar la rugosidad de los sustratos se tiene que: el PMMA fue el sustrato más liso con una rugosidad promedio de 0.04 μm, el policarbonato y el PET tuvieron valores de rugosidad de 0.06 μm.

3.3.3 Evaluación de la corrosión de la película de plata

Mediante Espectroscopia de Impedancia Electroquímica, se obtuvo el diagrama de Nyquist para la película de plata depositada de un espesor de 120 nm sobre un sustrato polimérico (PC). En la Figura III. 34, se observa un semicírculo atribuido a la región de transferencia de carga simple. Por otro lado, se tiene un comportamiento lineal debido a la región controlada por difusión de especies a la interfase.

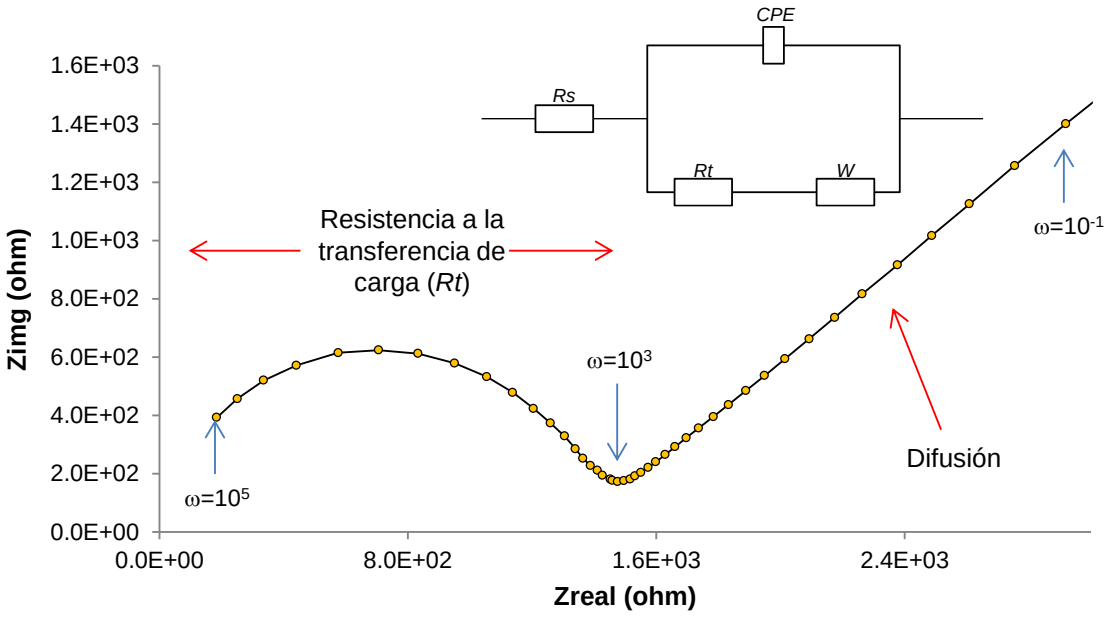


Figura III. 34. Diagrama de Nyquist del depósito de plata de 120 nm de espesor, con circuito equivalente para simular el espectro de impedancia.

Este comportamiento se describió por un circuito equivalente mostrado en la Figura III.34, en donde *Rs*, representa la resistencia de la solución; *Rt* la resistencia a la transferencia de carga; *CPE* representa el comportamiento capacitivo de la interfase de la muestra con el electrolito; y por último *W* representa el comportamiento difusivo en el sistema plata-solución.

Tabla III. 10. Parámetros del circuito equivalente obtenidos mediante la modelación de los espectros de impedancia para una película de plata de 120 nm.

Muestra	***Rs (ohm)***	***Rt (ohm)***
Plata sin protección	*9.75*	*1.51x10³*

Los parámetros del circuito equivalente fueron obtenidos mediante el uso del software Gamry Analysis, estos se presentan en la Tabla III. 10. El valor obtenido de resistencia a la transferencia de carga (Rt), lo cual está relacionado con la resistencia a la corrosión presentó un valor de Rt =1.51 x10³ ohm. Lo que representa un valor pobre de resistencia a la corrosión por lo que es necesario protegerla.

4 Conclusión de las propiedades de la capa de plata

Se determinó el espesor óptimo para obtener la mejor reflectividad de la plata, además se estudió influencia que la morfología sobre las propiedades ópticas del recubrimiento metálico.

Por otro lado, se observó que la película de plata puede ser sometida a temperaturas mayores de 100°C sin verse afectada la reflectividad necesaria para el concentrador solar. Además, se estudió el comportamiento de la película de plata en función de la temperatura de oxidación a la temperatura ambiente y la corrosión.

En cuanto a la corrosión, aunque la plata no necesita ser protegida en un ambiente totalmente seco y puro, la plata debe ser protegida de sulfuros presentes en el aire, ya que estos forman sulfuro de plata (Ag_2S), el cual presenta una coloración negra o café, lo que perjudica seriamente la reflectividad de la película.

Por otro lado, el aire húmedo o muy húmedo tiene riesgo de condensar vapores de agua, lo que podría producir una corrosión electroquímica. Por lo que tener un aire impuro sumado a la humedad genera un ambiente favorable para la creación de picaduras y reacciones químicas en la superficie metálica. Por lo que es necesario desarrollar un recubrimiento protector.

Parte 2: Caracterización del sistema sustrato (cara delantera)-plata

1 Introducción

En la primera parte de este capítulo se estudió el proceso para obtener una película de plata reflejante. Por otro lado, se evaluó la durabilidad de la plata concluyendo que la capa de plata debe ser protegida tanto de ambientes contaminados principalmente por sulfuros (para evitar la formación de compuestos como Ag_2S que presentan coloración obscura que afecta la reflectividad) como de la posible humedad presente en el aire ya que es la causante de una posible corrosión electroquímica.

Es por esto, que en la parte 2 de este capítulo, se presentan la caracterización óptica de la capa reflectiva de plata utilizando como protección al sustrato mismo que quedará en la cara delantera.

2 Reflectividad de la plata a través de los polímeros

2.1 Sustrato de polimetilmetacrilato (PMMA)

En la Figura III. 35, se muestra la curva de reflectividad obtenida al utilizar PMMA como protección. La placa evaluada de PMMA consta de un espesor de 1.5 mm, ya que este espesor el material aun es flexible y fácilmente adquirible. Al observar el espectro, se observa una elevada absorción de la luz por parte del polímero para las primeras longitudes de onda, hasta de llegar a 360 nm. A partir de este valor, la reflectividad aumenta repentinamente hasta alcanzar una reflectividad de 70% en 400 nm. Después de este punto la reflectividad continúa creciendo presentando valores superiores al 90% para longitudes de onda mayores a 550 nm.

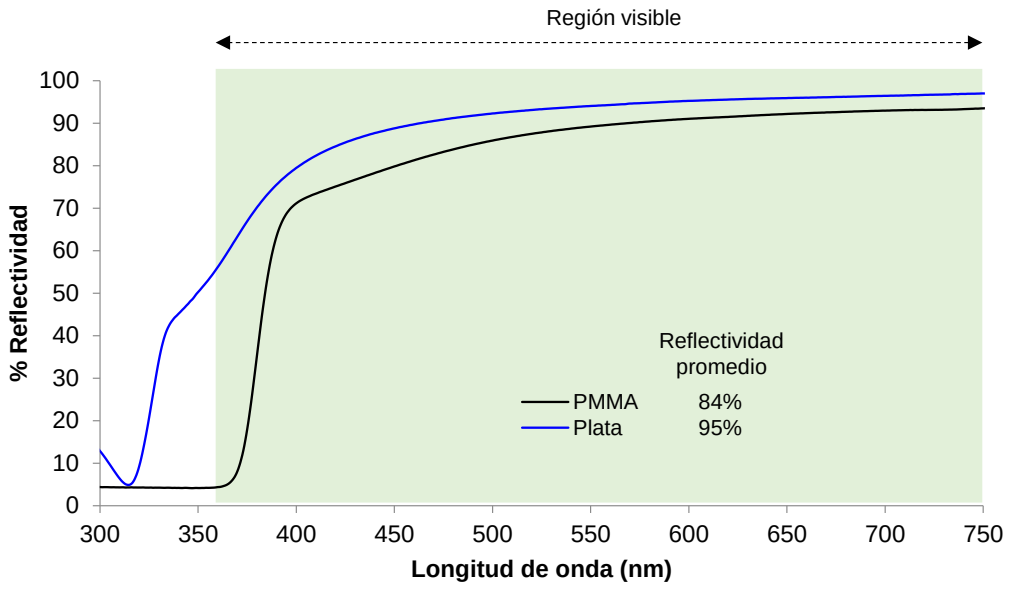


Figura III. 35. Espectro de reflectividad de plata de 115 nm de espesor, 95% de reflectividad promedio. Láminas de PMMA de 1.5 mm como protección. Reflectividad promedio a través de la lámina, 84%.

Al evaluar la reflectividad promedio de la película de plata a través de la placa de PMMA, se obtiene un valor de 85% versus la reflectividad de la plata obtenida con la formulación R3 de 95%; lo cual representa una pérdida reflectiva del 11%. Para una placa de menor espesor, 1 mm, la reflectividad promedio es de 87%, una pérdida de 8%. Entonces, si para una placa de 1.5 mm, la perdida reflectiva es del 11% y para una de 1 mm es de 8%, se podría considerar una tendencia de 3% por cada 5 mm de espesor.

2.2 Sustrato de policarbonato

De la misma manera, se evaluó la reflectividad de la plata sobre placas de policarbonato de diferentes espesores, para este caso, el espesor de la plata fue de 110 nm y se realizó con el mismo procedimiento que en el caso anterior (PMMA). El espectro de reflectividad se muestra en la Figura III. 36. Para este polímero, se puede observar una clara absorción, en todos los espesores del mismo, en las primeras longitudes de onda, teniendo un brinco en 380 nm, alcanzando 70% de reflectividad en 420 nm. La tendencia creciente continúa para las siguientes longitudes de onda, obteniendo valores mayores a partir de longitudes de onda superiores a 625 nm.

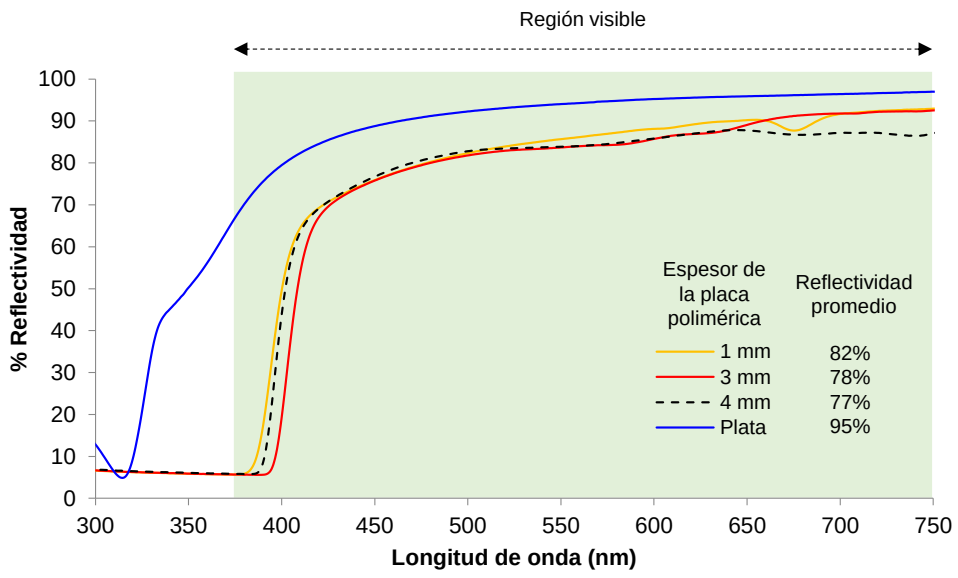


Figura III. 36 Espectro de reflectividad de plata (110 nm, formulación R3, 95% de reflectividad promedio) utilizando láminas de diferentes espesores de policarbonato como protección.

La reflectividad de la plata, medida directamente, tiene un valor de reflectividad de 94%. Al medirla a través de la placa de policarbonato con un espesor de 1 mm, este valor se redujo a 82%, lo que representa una reducción de la reflectividad de 12% aproximadamente. Al aumentar el espesor de la placa a 3 mm, la reflectividad promedio fue de 78%, y por último la placa de 4 mm presento un valor de 77%. Con estos valores se puede calcular un valor aproximado de pérdida de reflectividad de 1.4 por milímetro (Figura III. 37).

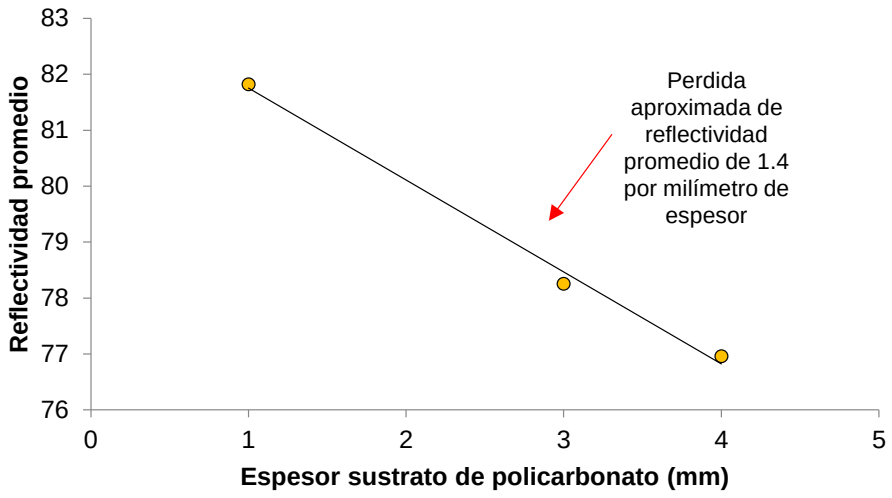


Figura III. 37. Disminución en la reflectividad por mm de espesor del sustrato de policarbonato.

2.3 Sustrato de PET

Por último, se evaluó una placa de PET de 1 mm de espesor, con un depósito de plata de 100 nm que, se realizó con mismo procedimiento de las secciones anteriores. El espectro se muestra en la Figura III. 38, donde se puede observar una absorción de la luz hasta una longitud de onda de 320 nm, en 380 nm la reflectividad alcanza un valor de 60%, alcanzando 90% en 580 nm.

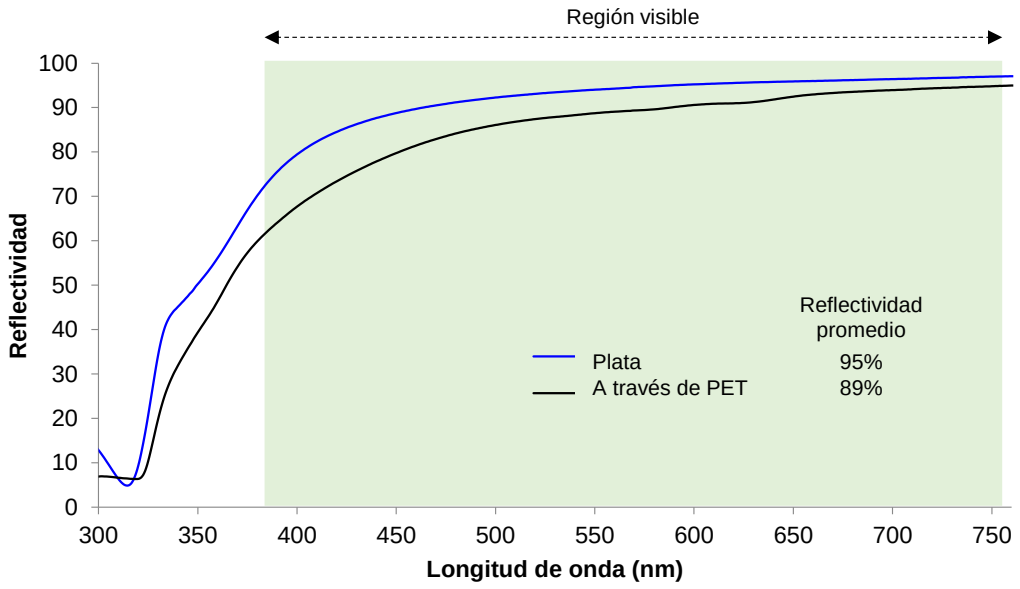


Figura III. 38. Reflectividad vs. longitud de onda sobre lámina 1mm de espesor de PET. Espesor de la plata 100 nm, 95% de reflectividad promedio, formulación R3.

La reflectividad de la plata es de 95%, al medirla directamente. Por el otro lado, al mesurarla a través de la placa polimérica, el valor se reduce a 89%. Lo que representa una pérdida reflectiva de 6%.

2.4 Síntesis para la reflectividad obtenida utilizando placas poliméricas como protección de la película de plata

Al comparar los resultados obtenidos en las diferentes placas poliméricas, se puede observar que las placas de PET, muestran menor pérdida de reflectividad frente a las placas de PMMA y PC. Este fenómeno se explica de la siguiente manera: al observar los espectros de reflectividad para las placas de PMMA, se tiene una notoria absorción en la región UV hasta los 400 nm. En cuanto a las placas de PC, esta absorción se presenta hasta los 420 nm; condición que se presenta en PET solamente hasta los 320 nm, por lo

que hay una menor pérdida de energía. Al continuar con el análisis, para todos los casos existe un cambio repentino de reflectividad de 7% a 70%. Este brinco se presenta para PMMA en una longitud de onda de 400 nm, en PC a 420 nm y para PET, en 380 nm. Por lo que en esta región también se presenta una menor absorción de luz. Por último, también se observa que para todos los casos, se alcanzan reflectividades superiores a 90%, este valor se alcanza a 550 nm para PMMA, 625 nm en PC y 580 nm en PET, por lo que una vez más se observa una menor absorción para el último polímero.

2.5 Conclusión particular de reflectividad en las placas poliméricas

Es necesario obtener un recubrimiento con un espesor menor a 1 mm, ya que como se mostró en esta segunda parte, con espesores más importantes no es posible obtener reflectividades mayores a 90%. Además, estos presentan una dureza de superficie débil.

Por lo que en el siguiente capítulo se presentarán los resultados de películas protectoras más delgadas con valores altos de transmitancia y resistencia de superficie.

3 Conclusión del Capítulo III

- Con la formulación R5 se obtuvo una cinética lenta, lo cual resulta un buen resultado para aplicaciones de grandes superficies.
- Se obtuvo el espesor óptimo de plata para obtener una reflectividad promedio de 95%. Considerando que el precio de plata es alrededor de 400 €/kg, para el espesor óptimo, representa un costo por metro cuadrado de 0.5 €.
- Los sustratos poliméricos pueden flexionarse en un ángulo requerido (10°) para un concentrador solar cilindro parabólico.
- Se tuvieron los valores de reflectividad más altos de reflectividad utilizando láminas de PET como protección.
- Es necesario establecer una protección en la cara trasera para proteger a la plata de la corrosión y/o oxidación.

4 Referencias

[1] W. F. Smith and J. Hashemi, Fundamentos de la ciencia e ingeniería de materiales. McGraw-Hill, 2006.

[2] S. Ebnesajjad and C. Ebnesajjad, Surface Treatment of Materials for Adhesive Bonding. Elsevier Science, 2013.

[3] L. Magallón Cacho, “Desarrollo de procesos verdes para modificar la superficie del ABS previo a su metalización,” Ecole Centrale de Lyon, 2009.

[4] S. Farris, S. Pozzoli, P. Biagioni, L. Duó, S. Mancinelli, and L. Piergiovanni, “The fundamentals of flame treatment for the surface activation of polyole fi n polymers e A review,” Polymer (Guildf)., vol. 51, no. 16, pp. 3591–3605, 2010.

[5] S. Farris, “Mapping physicochemical surface modifications of flame-treated polypropylene,” Express Polym. Lett., vol. 8, no. 4, pp. 256–266, 2013.

[6] N. Koura and A. Kubota, “Electroless plating of silver.,” J. Met. Finish. Soc. Japan, vol. 36, no. 5, pp. 182–190, 1985.

[7] J. M. A. Martín, Introducción a la ciencia de materiales: técnicas de preparación y caracterización. Consejo Superior de Investigaciones Científicas, 1993.

[8] S. Stremsdoerfer, “Non-electrolytic method for metallizing a substrate by the reduction of metallic salt(s) and the spraying of aerosol(s).” Google Patents, 13-Aug-2013.

[9] B. Zhang, “Mechanism of Electroless Plating,” in Amorphous and Nano Alloys Electroless Depositions, Elsevier, 2016, pp. 583–627.

[10] new Jersey departament of Health, “Derecho a Saber Hoja Informativa sobre Sustancias Peligrosas,” p. 6, 2012.

[11] J. R. Lopez López, “Recubrimientos monocapa y multicapas funcionales, a base de níquel, elaborados por técnicas de electrodeósito y depósito químico dinámico,” Ecole Centrale Lyon, 2013.

[12] M. Cer, “Tema 1 . Introducción a la Química de los materiales cerámicos ¿ Qué se entiende por material cerámico ?,” pp. 1–9.

Capítulo IV

El sistema plata-capa de protección (cara delantera)

==========

Chapitre IV

Le système argent-couche de protection (face avant)

Resumen capítulo IV

El Capítulo IV está dedicado a los resultados de desarrollo y caracterización de recubrimientos protectores en la cara delantera de la película de plata.

Un primer estudio ha sido realizado para la evaluación de una película protectora de naturaleza orgánica a base de poliuretano, aplicada por proyección. Esta película multi-capa (poliuretano / Ag / sustrato) ha sido caracterizado para evaluar la reflectividad, la adhesión a las interfaces, la resistencia a la corrosión y se ensayos de envejecimiento acelerado.

Se presenta otro estudio a continuación. Éste se centra en el desarrollo y la caracterización de una película protectora depositada por sol-gel. Varios recubrimientos son revisados: recubrimientos cerámicos de tipo SiO_2 y Al_2O_3, de tipo híbrido PMMA/SiO_2 o híbridos PU/SiO_2 y PU/Al_2O_3. En el caso de los depósitos híbridos, se ha estudiado la composición de las soluciones (la elección del disolvente, la concentración, tiempo ...).

Por último, se presentan los resultados de los sistema del espejo: cerámica / metálica Ag / sustrato e híbrido / Ag metálica / sustrato.

Résumé Chapitre IV

Le chapitre IV est consacré aux résultats d'élaboration et de caractérisation de revêtements protecteurs en face avant du film d'argent.

Une première étude a porté sur l'évaluation d'un film protecteur appliqué par spray, film de nature organique à base de PMMA. Ce multi-film (PMMA/Ag/substrat) a été caractérisé pour évaluer la réflectivité, l'adhérence aux interfaces, la tenue à la corrosion et aux tests de vieillissement accélérés.

Une autre étude est ensuite présentée. Elle porte sur l'élaboration et la caractérisation d'un film protecteur déposé par sol-gel. Plusieurs revêtements sont passés en revue : des des revêtements céramiques de type SiO_2 et Al_2O_3, et de type hybride PMMA/SiO_2 ou hybrides PU/SiO_2 et PU/Al_2O_3 Dans le cas des dépôts hybrides, la composition des solutions (choix des solvants, concentration, temps…) est étudiée.

Enfin, les résultats de l'ensemble du miroir céramique/métallique Ag/ substrat et Hybride/Métallique Ag/substrat sont présentés.

CAPÍTULO IV: El sistema plata-capa de protección (cara delantera)

1 Introducción

En el capítulo III se han presentado los resultados de una capa reflectiva de plata depositada sobre un soporte transparente flexible que constituye el sustrato. En este capítulo se presentarán los resultados de la elaboración de una película protectora transparente elaborada sobre una película de plata depositada de antemano sobre un sustrato flexible opaco y barato.

Sabiendo que la película de plata elaborada por el proceso JetMetal® utiliza herramientas de pintura y de barniz, como primera opción se buscó realizar películas protectoras con un barniz de poliuretano aplicado con pistola neumática de pintura.

Además, sabemos que los recubrimientos sol gel pueden ser aplicados por proyección o por impregnación (roll coating) para grandes áreas superficiales, en este capítulo se presentarán varios recubrimientos sol gel de tipo orgánico, inorgánico e híbrido.

Con el hecho de que las instalaciones para realizar los recubrimientos por spray coating o roll coating son difíciles de llevar a la práctica para nuestro estudio, se estudió la factibilidad de un recubrimiento protector sol gel por la técnica dip coating.

En este capítulo se presentarán los resultados en primer lugar de los recubrimientos protectores orgánicos elaborados por pintura (barniz spray) y dip coating, luego los recubrimientos sol gel inorgánicos y después varios híbridos sol gel.

2 Los recubrimientos orgánicos

En el capítulo III, se presentaron resultados obtenidos al tener una placa polimérica en la cara delantera como protección de la película de plata, en donde se observó que las placas al tener espesores importantes, reducen la reflectividad a valores menores del 90%, lo que nos lleva a estudiar un recubrimiento orgánico elaborado con el que se pueden obtener protecciones más delgadas.

2.1 Barniz de poliuretano JetMetal®

2.1.1 Elaboración del recubrimiento

La composición y el proceso de elaboración exactos del barniz, no puede ser detallada por razones de confidencialidad. La viscosidad del barniz es de aproximadamente 5 cp. La capa de barniz de poliuretano JetMetal® fue depositada por proyección continua por diferentes tiempos para lograr diferentes espesores. Posteriormente, el proceso de curado se llevó a cabo por una hora a una temperatura constante de 70°C.

2.1.2 Reflectividad de la plata al tener un recubrimiento protector JetMetal®

Los recubrimientos orgánicos a base de poliuretano con la formulación de JetMetal® se proyectaron sobre el depósito de plata, obteniendo diferentes espesores de los mismos (5, 10 y 24 micras). Los resultados de reflectividad se muestran en la Figura IV. 1. Para todos los casos, se observa una clara absorción de la luz para el rango comprendido entre las longitudes de onda de 360 y 450 nm, con valores de reflectividad aproximados a 50%, en 460 nm se recupera la reflectividad hasta un 70%, alcanzando 90% en 580 nm. Después de este valor, la curva mantiene una tendencia creciente.

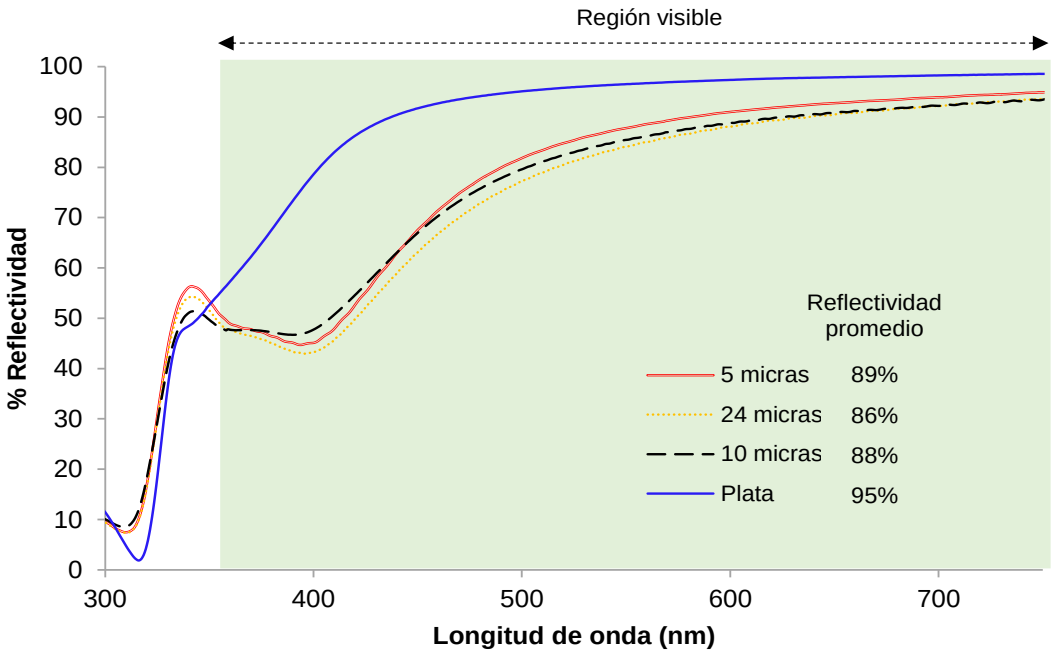


Figura IV. 1. Reflectividad de plata a diferentes longitudes de onda utilizando barniz de poliuretano JetMetal® como protección.

La pérdida más importante en la reflectividad se tiene alrededor de los 400 nm, en donde está dentro del espectro visible, lo que tiene repercusiones más notorias en la reflectividad promedio. El valor de reflectividad promedio de la plata con espesor de 115 nm es de 95%, al aplicar el recubrimiento de 5 μm, este valor disminuye a 89.2%; al aumentar este espesor al doble, la reflectividad obtenida es de 87.6%; por último, para 24 μm la reflectividad es de 85.8%, por lo que la reflectividad decrece aproximadamente 0.2% por micra de recubrimiento.

2.1.3 Evaluación de la durabilidad

2.1.3.1 Pruebas de adherencia y delaminación

Al realizar las pruebas de adherencia (Figura IV. 2), el recubrimiento no presentó desprendimiento. Por lo que la clasificación en la adherencia es 5B.

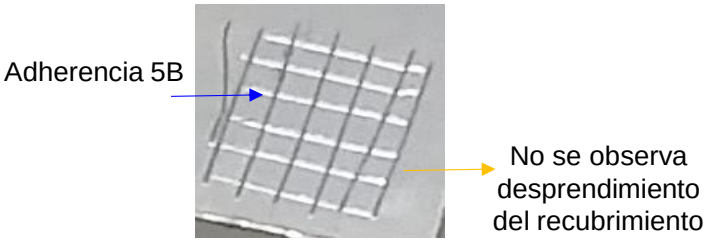


Figura IV. 2 Pruebas de adherencia de los recubrimientos protectores orgánicos sobre una placa de PET metalizada con la formulación R3.

Por otro lado, es importante tener en cuenta la delaminación del recubrimiento ya que este estará expuesto a la intemperie y por lo tanto a lluvias. Para la evaluación de delaminación, se roció sobre la muestra una cantidad suficiente de agua que permitiera dejar la superficie completamente mojada. Como resultado, el recubrimiento no presentó ningún tipo de delaminación,

2.1.3.2 Evaluación de la corrosión por impedancia

En la Figura IV. 3, se muestra el diagrama de Nyquist obtenido para el sistema sustrato polimérico metalizado/barniz de protección. En el diagrama se muestra la presencia de un semicírculo seguido de un comportamiento lineal.

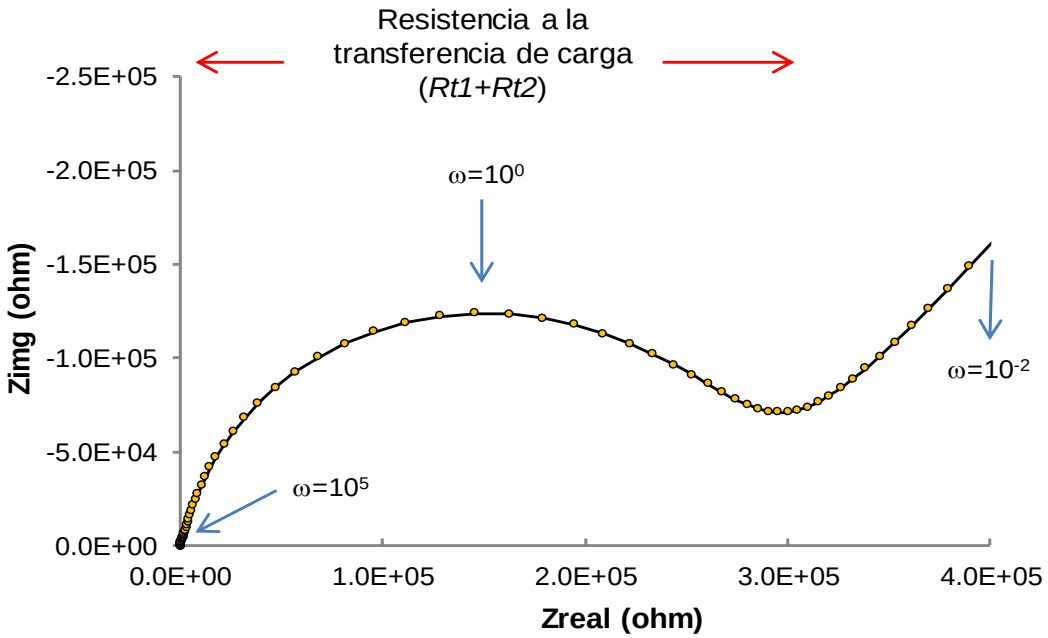


Figura IV. 3. Diagrama de Nyquist del recubrimiento orgánicos de poliuretano JetMetal® en el sistema policarbonato/plata/recubrimiento.

El semicírculo puede estar asociado a los procesos de resistencia a la transferencia de carga en las capas constituidas por la plata y el recubrimiento, esta afirmación se puede observar en el diagrama de Bode fase, mostrado en la Figura IV.4, donde se presenta la superposición de dos curvas gaussianas.

Por otro lado, La tendencia lineal se propone que está asociada a procesos de transferencia de masa; aunque también puede corresponder a la formación de un nuevo semicírculo que asocia a un proceso de adsorción de especies.

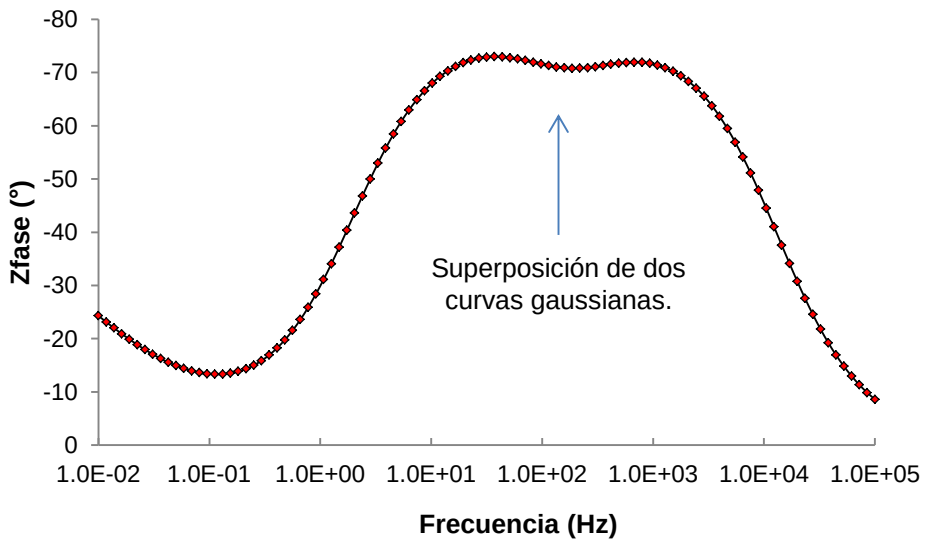


Figura IV. 4. Diagrama de Bode fase del sistema policarbonato/plata/recubrimiento orgánico de poliuretano (JetMetal®).

Una vez analizado el diagrama de Nyquist, se propuso el circuito equivalente mostrado en la Figura IV.5. Donde *Rs*, representa la resistencia de la solución; *Rt1* y *CPE1* corresponden respectivamente a la resistencia a la transferencia de carga y al elemento de fase constante de las interfases recubrimiento/electrolito y plata/recubrimiento. Conectado en serie se tiene *CPE2* y *Rt2* que corresponden al proceso de adsorción; finalmente, el elemento de Warburg (difusión) se presenta conectado en serie.

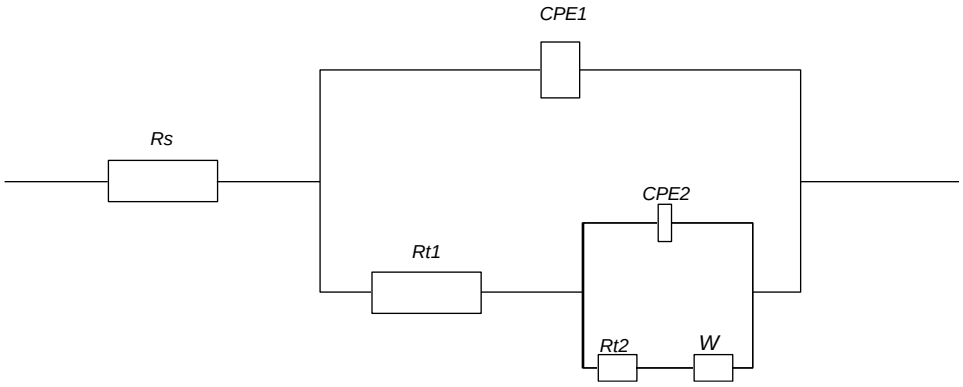


Figura IV. 5. Circuito equivalente del sistema policarbonato/plata/recubrimiento orgánico de poliuretano (JetMetal®).

Los parámetros del circuito equivalente fueron obtenidos mediante el uso del software Gamry Analysis y son presentados en la Tabla IV. 1. Por fines comparativos, en la misma tabla, se presentan los resultados de los parámetros obtenidos para el depósito de plata sobre un sustrato polimérico sin protección.

Tabla IV. 1. Parámetros del circuito equivalente obtenidos mediante la modelación de los espectros de impedancia.

Muestra	Rs (ohm)	CPE1	Rt1 (ohm)	CPE2	Rt2
Plata sin protección	*9.75*	*$9.1x10^{-5}$*	*$1.51x10^{3}$*	--	--
Plata protegida con barniz JetMetal®	*197.5*	*$2.15x10^{-7}$*	*$1.1x10^{3}$*	*$7.56x10^{-8}$*	*$2.8x10^{5}$*

Los resultados obtenidos mediante este ajuste muestran un claro incremento de la resistencia a la transferencia de carga lo cual se traduce en una mayor resistencia a la corrosión, con la protección que ofrece el barniz. El valor de *Rt* ($2.8x10^5$ ohm), se encuentra dos órdenes de magnitud mayor que el depósito de plata sin proteger (*Rt* = $1.51x10^3$ ohm).

2.1.3.3 Prueba de envejecimiento

Para mejorar el recubrimiento, se propone la adición de dos enjuagues del metalizado (Figura IV. 6). El primero, consiste en un enjuague con una solución de tiosulfato (0.01 a 0.05 % en volumen), la cual contiene una cantidad menor del 1% de CH_3COOH y menor del 1% $Al_2(SO_4)_3$, lo que compleja a los iones Ag^+ en exceso, los cuales deben reestructurar superficialmente la capa de plata:

$$Ag^+ + S_2O_3^{2-} \rightarrow Ag(S_2O_3)^- \qquad \textit{Ec. 23}$$

La complejación se refuerza con la acción del complejo en el catión:

$$Ag^+ + S_2O_3^{2-} \rightarrow Ag(S_2O_3)^{3-}, \textit{ después ... } Ag(S_2O_3)^{5-} \ldots \qquad \textit{Ec. 24}$$

El floculante $\mathrm{Al_2(SO_4)_3}$ en un pH comprendido entre 5.8 y 7.2 permite eliminar los complejos formados por intermediación de una fase policargada muy eficaz para

neutralizar la carga negativa de los complejos coloides $\mathrm{Ag(S_2O_3)^{X-}}$. Por medio de la siguiente reacción:

$$Al_2(SO_4)_3 \rightarrow Al_x(OH)_y(SO_4)_z \rightarrow Al(OH)_3 \qquad \textit{Ec. 25}$$

Por lo que se realizó esta metodología para un posterior estudio del sistema polímero-plata-recubrimiento protector.

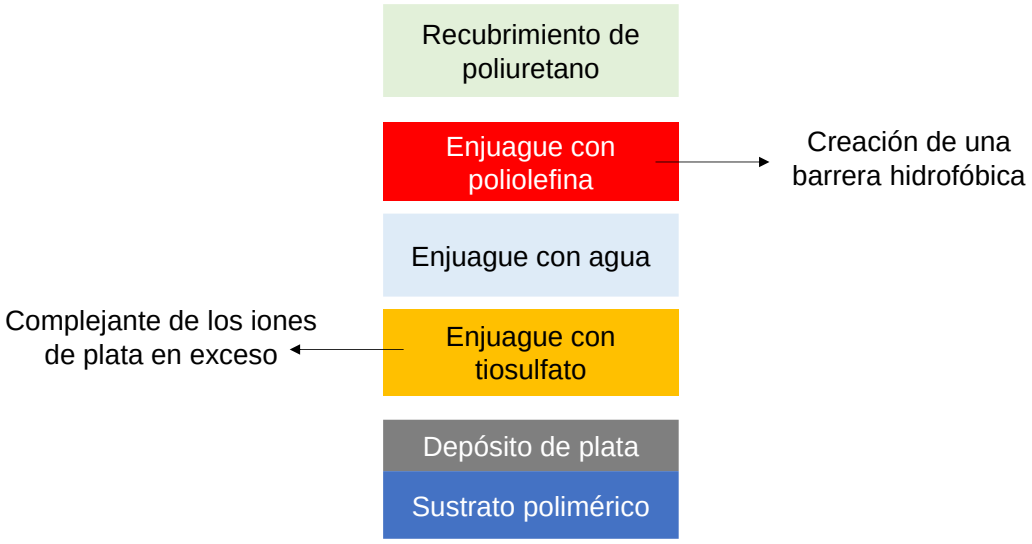


Figura IV. 6. Proposición del proceso de elaboración del sistema sustrato-plata-recubrimiento, con mecanismo de protección.

Para los recubrimientos de poliuretano, se realizó la prueba de envejecimiento CI3000; esto con el fin de conocer su durabilidad. El conjunto sustrato metalizado/protección poliuretano, se dividió en dos zonas (Figura IV. 7). La primera se mantuvo expuesta por 900 horas, mientras que la segunda se protegió de la luz, esto con el fin de tener una mejor observación del daño después de la prueba.

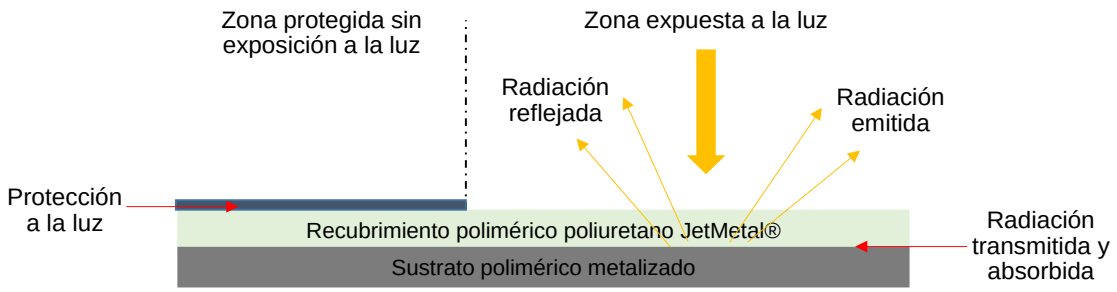


Figura IV. 7. Esquema de la prueba de envejecimiento CI 3000+ para el recubrimiento de poliuretano.

El resultado después de la exposición se muestra en la Figura IV. 8, en donde la zona expuesta sufre un daño evidente. Para identificar si existe alguna formación de un óxido, se realizó un análisis por difracción de rayos X. En la misma figura, se puede observar que los espectros son idénticos, no se muestra ningún otro pico de algún otro compuesto, en particular de algún óxido, solo se identifican los picos de la plata con una estructura cúbica centrada en las caras.

Aunque en el análisis no se tiene evidencia de esta formación, no significa la ausencia de un óxido de plata en la interfase plata-recubrimiento. Este resultado podría significar que en el dominio de los rayos X, la capa interfacial de óxido no es lo suficientemente gruesa para poder ser detectada. Por el otro lado, en el dominio del visible, de acuerdo al índice óptico del óxido de plata, algunos nanómetros de espesor son suficientes para modificar el aspecto y crear una zona de apariencia obscura.

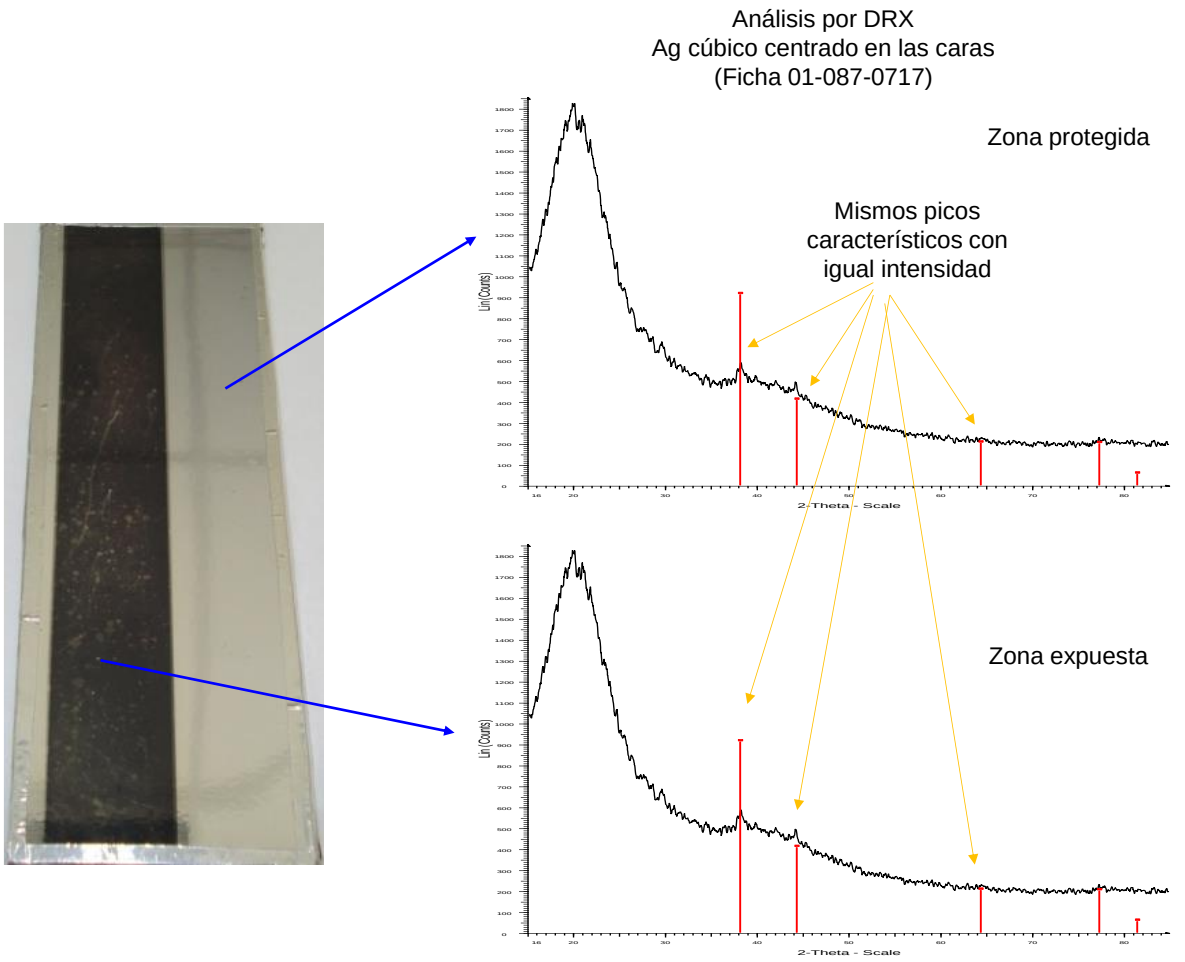


Figura IV. 8. Lado izquierdo, fotografía óptica de la muestra después la exposición (CI3 000+). Lado derecho, difractogramas obtenidos sobre la muestra protegida y sin protección contra la exposición de la luz.

En el sistema, se tiene una difusión de oxígeno y humedad por los bordes de la muestra (Figura IV. 9). Estos bordes son menos protegidos por el recubrimiento, por lo que una oxidación en dos dimensiones se propaga a la interfase del metal-recubrimiento.

Con la acción de los UV, el recubrimiento poco a poco está sometido a una foto degradación que libera especies reactivas (radicales libres) que oxidan la capa superficial del metal en la interfase con el recubrimiento. El recubrimiento se vuelve poroso a la difusión del oxígeno.

Como hipótesis de la formación de esta capa existe una difusión del aire húmedo a través del recubrimiento, la plata es oxidada (Figura IV. 9). Por la acción de los UV, hay una reticulación del recubrimiento y una liberación de carga que reduce en la superficie del

depósito de plata los iones de plata en nanopartículas. El índice óptico de estas nanopartículas es diferente al del seno de la plata. La emisión tiene una coloración café o gris.

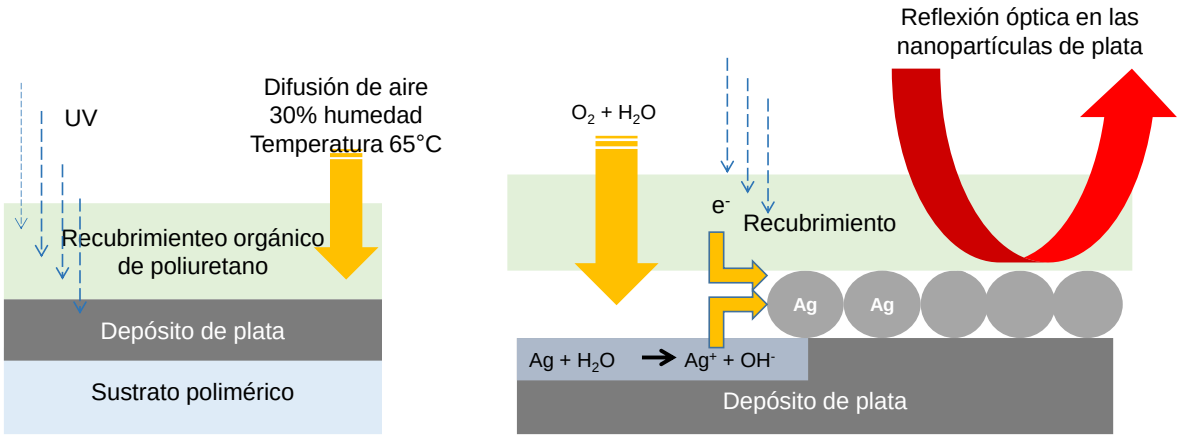


Figura IV. 9. Hipótesis del mecanismo de la acción de UV.

En la cara expuesta, como el recubrimiento contiene absorbedores UV, estos absorben una gran parte de las longitudes de onda nocivas, el efecto es retardado. Esta oxidación se traduce en una coloración obscura. Para aumentar la resistencia a la prueba CI 3000 para las muestras concernientes, es necesario proteger los bordes de la muestra y/o reforzar el recubrimiento.

2.2 Recubrimiento orgánico de PMMA

2.2.1 Elaboración del recubrimiento de Polimetilmetacrilato (PMMA)

Para la elaboración del recubrimiento se utilizó polimetilmetacrilato de 350,000M_w (PMMA) Aldrich. Éste fue disuelto en dietil oxalato [($C_6H_{10}O_4$) 99% Aldrich], en una razón polímero-solvente 1:10. La mezcla de polímero-solvente se mantuvo en baño de agua durante aproximadamente 180 minutos a una temperatura controlada de 65°C y agitación magnética constante. Como resultado se obtiene un polímero transparente y una viscosidad de aproximadamente 36 cp. Para su depósito sobre el polímero metalizado, se empleó la técnica de dip coating a una velocidad de inmersión de 1 mm/s, sin tiempo de permanencia y una extracción de 1 mm/s. Con esto, se obtuvo un recubrimiento con un espesor de 15µm.

2.2.2 Reflectividad de la plata al tener un recubrimiento PMMA

Para el recubrimiento de PMMA, en la Figura IV. 10 se observa en la región de ultravioleta, se tiene una absorción con reflectividades menores a 10%. Al entrar en la región visible, esto es, al llegar a una longitud de onda aproximada de 370 nm se tiene un crecimiento en la reflectividad llegando a un valor aproximado de 70%. A partir de una longitud de onda de 400 nm, la reflectividad continúa con una tendencia creciente por toda la zona visible.

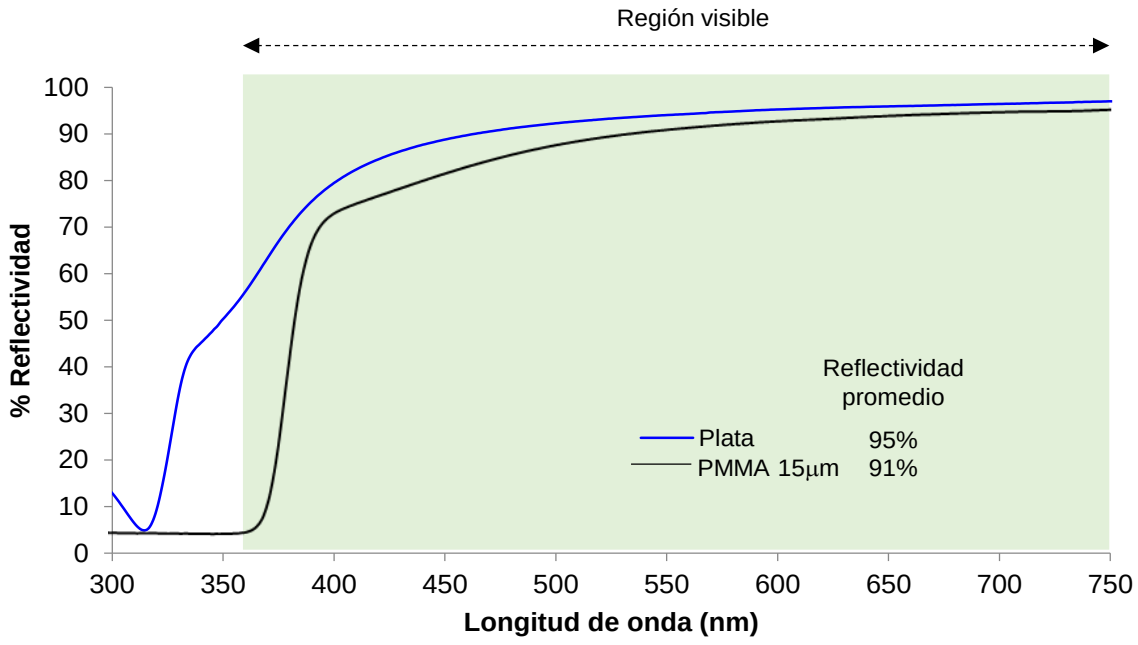


Figura IV. 10. Reflectividad de la plata a diferentes longitudes de onda utilizando PMMA como recubrimiento.

Al medir la reflectividad promedio, se tiene que con este recubrimiento se alcanza un valor de 91%, lo que significa un porcentaje de pérdida de reflectividad de 4%. Esto se debe a que en el rango visible se tienen valores altos de reflectividad. Al calcular la reflectividad promedio, la norma ISO 9050, pondera los valores de todo el espectro (250 - 2500 nm) dando una mayor importancia al visible, ya que es la carga más fuerte de la radiación solar.

2.2.3 Evaluación de la durabilidad de los recubrimientos orgánicos

2.2.3.1 Pruebas de adherencia y delaminación

En cuanto a los recubrimientos orgánicos, como se muestra en la Figura IV. 11 el PMMA mostró una pobre adherencia 3B, desprendiéndose alrededor del 15% del recubrimiento;

en la imagen puede observarse que al desprenderse el recubrimiento, también existe un poco de desprendimiento de la plata depositada en el sustrato.

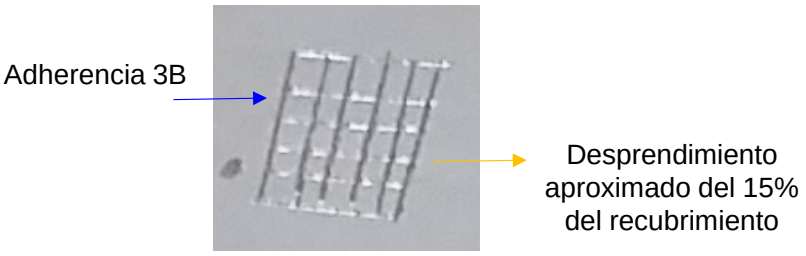


Figura IV. 11. Pruebas de adherencia de los recubrimientos protectores PMMA sobre una placa de PET metalizada con la formulación R3.

Para la evaluación de delaminación, se utilizó la metodología descrita anteriormente, esto es, se roció sobre la muestra una cantidad suficiente de agua, que permitiera dejar la superficie completamente mojada.

Como resultado, el recubrimiento de PMMA, se desprendió completamente después de 5 minutos. Este fenómeno puede adjudicarse al grupo acrilato o bien a la interacción del sustrato con el agua, el cual sufre una hidroxilación lo que da lugar a una apertura en línea de la capa molecular que esta con contacto con el sustrato.

2.2.3.2 Evaluación de la corrosión por impedancia

Para el caso de PMMA, en la Figura IV. 12, se muestra el diagrama de Nyquist obtenido para el sistema sustrato metalizado/recubrimiento PMMA. En la Figura se muestra, la presencia de un primer bucle principal para el rango de frecuencias de 10^0 a 10^5 Hz, seguido de un pequeño semicírculo anexo (intervalo $\omega = 10^0$ a10^1Hz). Posterior a los semicírculos, se presenta un comportamiento lineal tiende a formar un ángulo de 45°.

El diámetro del bucle principal, engloba los procesos a la resistencia a la transferencia de carga de la interfase plata/recubrimiento y recubrimiento/electrolito. El semicírculo anexo, podría ser atribuido a posibles procesos de adsorción de protones. Por otro lado, la tendencia lineal puede asociarse a procesos de transferencia de masa.

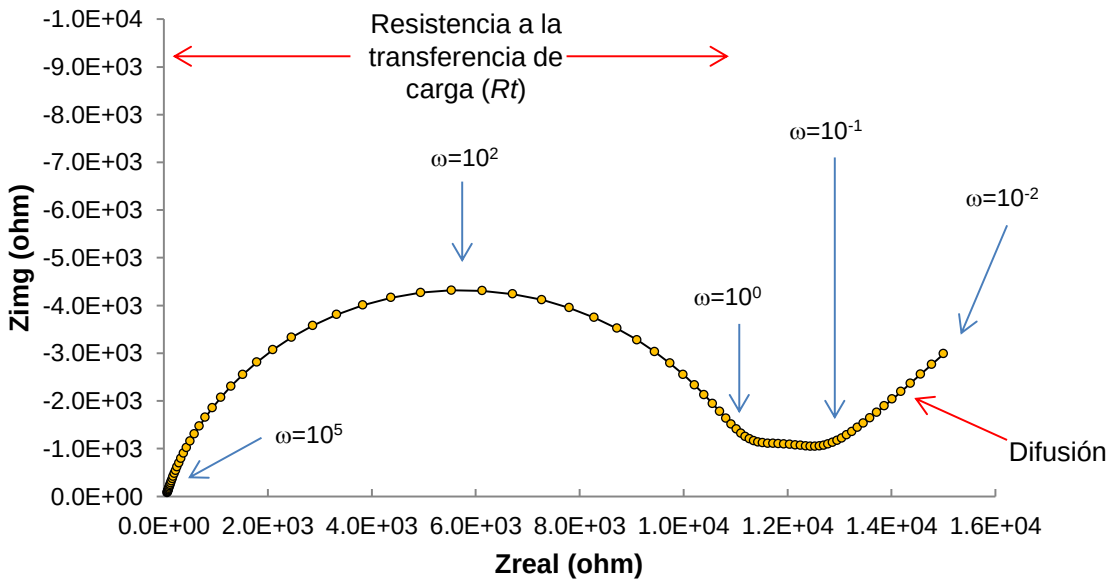


Figura IV. 12. Diagrama de Nyquist del recubrimiento de PMMA en el sistema policarbonato/plata/recubrimiento.

Una vez analizado el diagrama de Nyquist, se propuso el circuito equivalente mostrado en la Figura IV. 13. Donde *Rs*, representa la resistencia de la solución; *Rt1* y *CPE1* corresponden respectivamente a la resistencia a la transferencia de carga y al elemento de fase constante de las interfases recubrimiento/electrolito y plata/recubrimiento. Conectado en serie se tiene *CPE2* y *Rt2* que corresponden al proceso de adsorción; finalmente, el elemento de Warburg (difusión) se presenta conectado en serie.

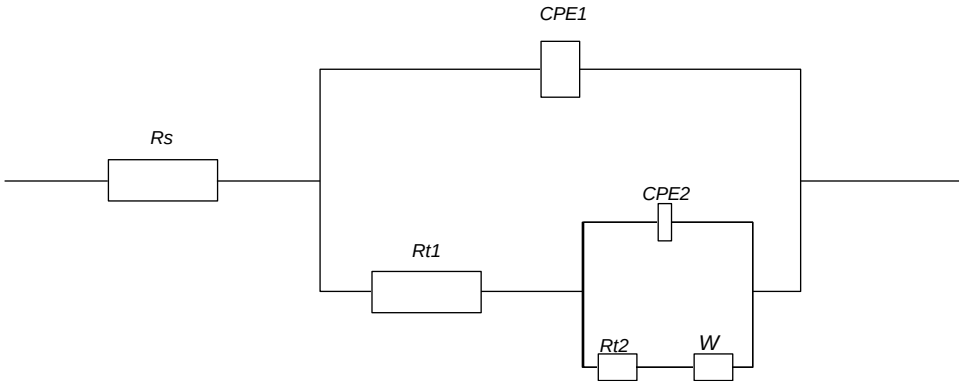


Figura IV. 13. Representación por circuito equivalente del recubrimiento de PMMA en el sistema policarbonato/plata/recubrimiento.

Los parámetros del circuito equivalente fueron obtenidos mediante el uso del software Gamry Analysis y son presentados en la Tabla IV. 2. Por fines comparativos, en la misma tabla, se presentan los resultados de los parámetros obtenidos para el depósito de plata sobre un sustrato polimérico sin protección.

Tabla IV. 2. Parámetros del circuito equivalente obtenidos mediante la modelación de los espectros de impedancia.

Muestra	***Rs (ohm)***	***CPE1***	***Rt1 (ohm)***	***CPE2***	***Rt2***
Plata sin protección	*9.75*	*$9.1x10^{-5}$*	*$1.51x10^{3}$*	--	--
Plata protegida con PMMA	*267.24*	*$7x10^{-9}$*	*$1.1x10^{4}$*	*$8.2x10^{-5}$*	*$8x10^{2}$*

Los resultados obtenidos mediante este ajuste muestran un incremento de la resistencia a la transferencia de carga con la protección que ofrece el barniz. El valor de *Rt* ($1.12x10^4$ ohm), se encuentra un orden de magnitud mayor que el depósito de plata sin proteger (*Rt* =1.5 $1x10^3$ ohm).

2.3 Conclusión de los recubrimientos orgánicos

- Los recubrimientos orgánicos presentan la posibilidad de obtener diferentes espesores para proteger a la plata.
- El barniz de poliuretano JetMetal® mantuvo valores de reflectividad promedio inferiores al 90%. Además, no presentó una buena resistencia a la prueba de envejecimiento CI 3000.
- En cuanto al recubrimiento de PMMA, se obtuvieron valores de reflectividad de alrededor 91% para espesores aproximados de 15 μm. Desafortunadamente, el recubrimiento no presenta resistencia a medios húmedos ya que presentó problemas de delaminación en presencia agua.

3 Los recubrimientos inorgánicos por sol-gel

El objetivo de estudiar los recubrimientos inorgánicos de tipo SiO_2, es que con estos se puede obtener una película delgada de “vidrio”, teniendo las propiedades mecánicas del

mismo (dureza), y un índice óptico (en el espectro visible) útil para el reflector solar. Por otro lado, los recubrimientos inorgánicos como la alúmina nos permiten tener resistencia mecánica y química.

3.1 Elaboración de los recubrimientos inorgánicos

3.1.1 SiO_2

La solución inorgánica compuesta de tetraetilortosilicato [$(C_2H_5O)_4Si$, 98% Aldrich] (TEOS), agua desionizada y etanol absoluto [(CH_3CH_2OH) 99% Aldrich] (EtOH); fue preparada de acuerdo al diagrama ternario TEOS-etanol-agua (Figura IV. 14) que indica las regiones propicias para la formación de películas de SiO_2 producidas por ésta técnica, es decir, el punto #1 con una relación molar de 1:4:3.33, respectivamente.

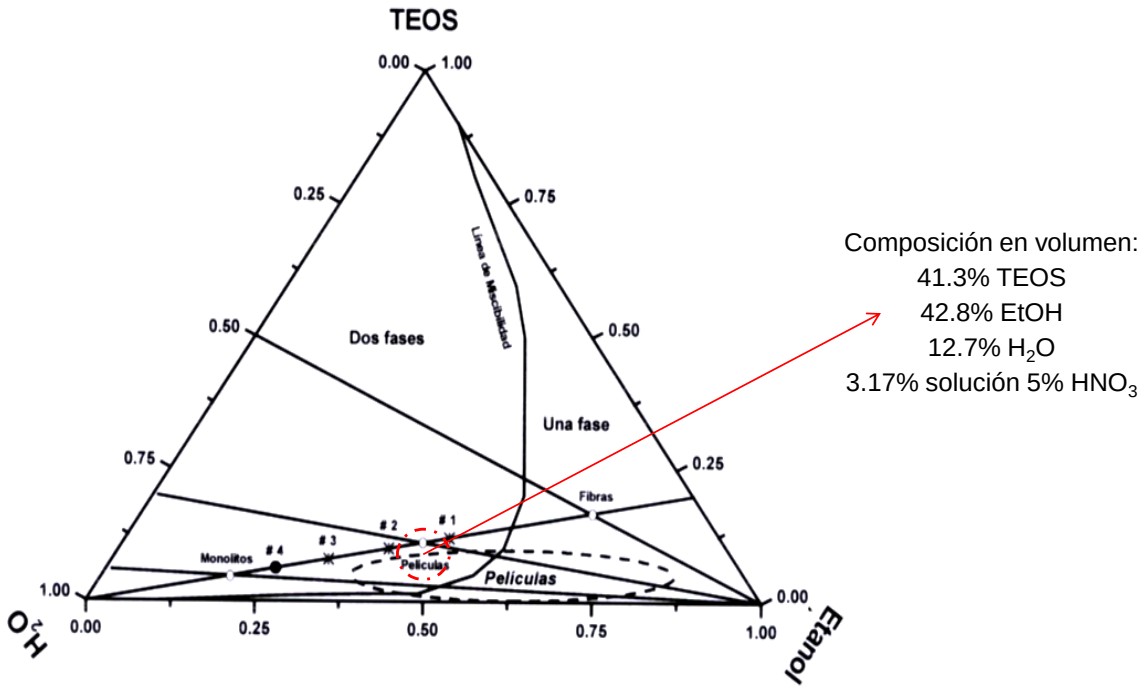


Figura IV. 14. Diagrama ternario que indica las regiones propicias para la formación de recubrimientos de sílice producidos por la técnica de sol-gel. Composición utilizada para la película.

Esta composición ya ha sido utilizada sobre sustratos metálicos [1], por su bajo contenido de agua y buena adherencia. Como catalizador se utilizó HNO_3 para acelerar la reacción de poli condensación. Las densidades de los materiales utilizados son: ρ_{H_2O}=1.0, ρ_{EtOH}=0.79 ρ_{TEOS}=0.93, ρ_{HNO_3}=1.42 [g/mL]. El TEOS se disolvió en etanol usando

agitación magnética durante 20 minutos, se adicionó el agua desionizada, manteniendo agitación constante durante 5 min. Finalmente se adicionó el catalizador ácido, que consistió en una solución al 5% de ácido nítrico (3.2% en volumen total de la solución) y se mantuvo agitando durante 10 min a temperatura ambiente (25 °C). La solución final tiene una viscosidad aproximada de 3 cp.

El depósito del recubrimiento se realizó con la técnica de inmersión. Se varió la velocidad de inmersión a fin de conseguir diferentes espesores en la película final. Las velocidades se variaron desde 0.4 a 2 mm/s, para no exceder el límite de espesor para recubrimientos inorgánicos de 1 μm, y de esta manera no obtener fracturas al final del depósito [2]–[4].

Para establecer el tiempo de secado, a cada uno de los recubrimientos obtenidos a diferentes velocidades, se les realizó un tratamiento térmico de 120°C por 30 minutos. En la Figura IV. 15, se puede apreciar que después de 300 segundos, no se tiene una pérdida considerable de masa, por lo que se considera que los solventes se han evaporado por completo. Por lo que se estableció que el tiempo óptimo de secado es de 5 minutos, a 120°C.

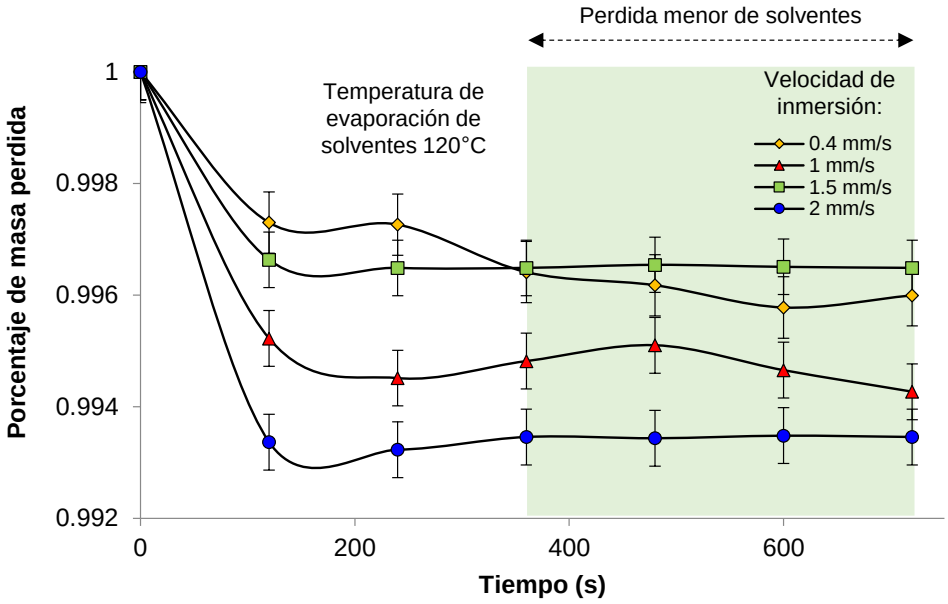


Figura IV. 15. Pérdida de masa de los recubrimientos SiO_2, al someterlos a una T=120°.

Finalmente, se obtuvo un recubrimiento sin fracturas fijando la velocidad de inmersión en 0.4 mm/s, sin tiempo de permanencia dentro del gel y una velocidad constante de extracción de 1mm/s. El recubrimiento final, tuvo un espesor de 0.7 μm.

3.1.2 Alúmina (amorfa)

Para la elaboración de los recubrimientos de alúmina (amorfo), se emplearon diferentes precursores con el fin de obtener un recubrimiento con la mayor transparencia posible. Dicho esto, se variaron 4 diferentes precursores: 1) nitrato de aluminio $Al(NO_3)_3$, 2) acetato de aluminio $Al(OH)(C_2H_3O_2)_2$, 3) iso-propóxido de aluminio $Al[OCH(CH_3)_2]_3$ y 4) tri-sec-butóxido de aluminio $Al[OCH(CH_3)C_2H_5]_3$.

El procedimiento experimental se estableció con la composición utilizada para el recubrimiento a base de TEOS, es decir, una relación molar precursor-etanol-agua de 1:4:3.33, respectivamente Tabla IV. 3. El precursor se disolvió en etanol usando agitación magnética durante 20 minutos, se adicionó el agua desionizada, manteniendo agitación constante durante 5 min. Finalmente se adicionó el catalizador ácido (solución de HNO_3 al 5% vol) y se mantuvo en agitación durante 10 min a temperatura ambiente (25 °C). La metodología experimental fue repetida para cada uno de los precursores antes mencionados.

Tabla IV. 3. Composición en volumen para sol alúmina.

Composición en % volumétrico para preparar sol alúmina con diferentes precursores				
	Nitrato de aluminio	***Isopropóxido de aluminio***	***Trisecbutóxido de aluminio***	***Acetato de aluminio***
Precursor	*48.23*	*43.15*	*47.1*	*43.15*
ETOH	*41.2*	*45.25*	*42.1*	*45.25*
Agua	*9.04*	*9.92*	*9.23*	*9.92*
Catalizador	*1.53*	*1.68*	*1.56*	*1.68*

Una vez más se realizó el depósito del recubrimiento por la técnica de inmersión. La velocidad de inmersión se fijó en 0.4 mm/s, sin tiempo de permanencia dentro del gel y

una velocidad constante de extracción de 1mm/s. El recubrimiento final, tuvo un espesor de 0.5 μm.

3.1.2.1 Elección del precursor

Al evaluar los recubrimientos elaborados con diferentes precursores, se tiene que para el caso del nitrato de aluminio (Figura IV. 16), se observa la formación de aglomerados de color blanco, lo que podría indicar que al utilizar este precursor se tiene una formación de un xerogel con partículas que no es lo suficientemente pequeño como para obtener un recubrimiento transparente.

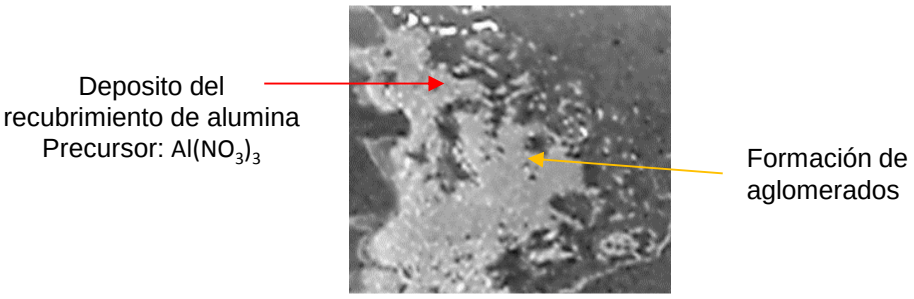


Figura IV. 16. Fotografía óptica del recubrimiento de alúmina utilizando como precursor nitrato de aluminio.

En cuanto a los recubrimientos elaborados con isopropóxido y trisecbutóxido de aluminio, los depósitos se muestran en la Figura IV. 17, donde se observan zonas en las que existen partículas de un tamaño que llevan a la dispersión de la luz, y con esto existen partes con color blanquecino sin la transparencia deseada.

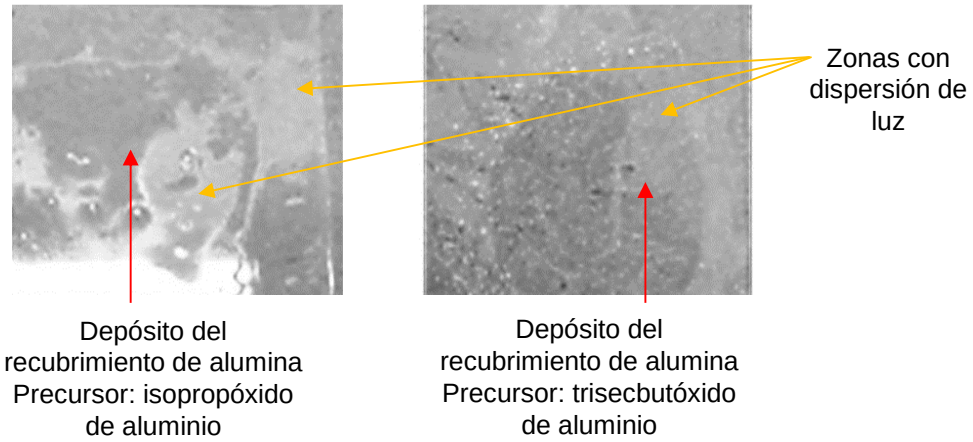


Figura IV. 17. Fotografía óptica de los recubrimientos de alúmina utilizando como precursores isopropóxido y trisecbutóxido de aluminio.

Por último, se evaluó al acetato de aluminio como precursor, el recubrimiento obtenido se muestra en la Figura IV. 18, en donde se aprecia un depósito uniforme con buena transparencia. Por lo que se eligió este precursor para la realización de los recubrimientos inorgánicos de alúmina.

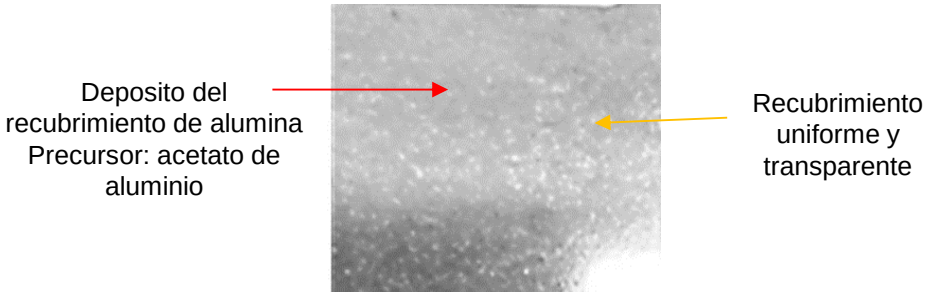


Figura IV. 18. Fotografía óptica del recubrimiento de alúmina utilizando como precursor acetato de aluminio.

3.2 Evaluación de la reflectividad de la plata con recubrimiento inorgánico

Para los recubrimientos inorgánicos de SiO_2 y Al_2O_3. El espesor obtenido de cada uno es de 0.7 y 0.5 μm, respectivamente. Los espectros de reflectividad de estos se encuentran en la Figura IV. 19. Para los recubrimientos de Al_2O_3 se obtuvo una reflectividad promedio de 89%, para el SiO_2, la reflectividad es de 91.5%; lo que reduce 4 y 1.6% respectivamente la reflectividad de la plata sin recubrir.

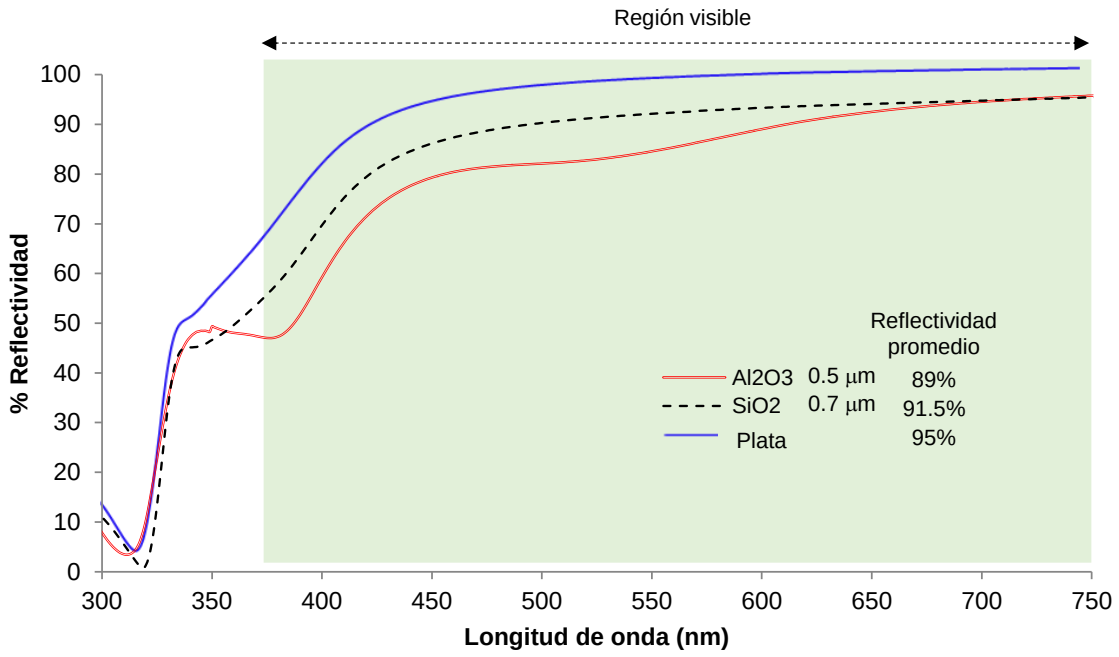


Figura IV. 19. Reflectividad de la plata a diferentes longitudes de onda utilizando recubrimientos inorgánicos: SiO_2 y Al_2O_3

Se constata que el SiO_2, a pesar de tener un espesor más importante que la alúmina, presenta un mayor valor de reflectividad promedio.

3.3 Evaluación de la durabilidad de los recubrimientos inorgánicos

3.3.1 Pruebas de adherencia y delaminación

En cuanto al recubrimiento inorgánico de alúmina amorfa tuvo una adherencia clasificada como 0B, ya que el recubrimiento se desprendió de la plata, desprendiéndose al mismo tiempo la plata del sustrato de policarbonato. Por otro lado, el recubrimiento inorgánico

SiO_2, tuvo una mejor adherencia, 1B, donde se desprendió aproximadamente el 65% del recubrimiento.

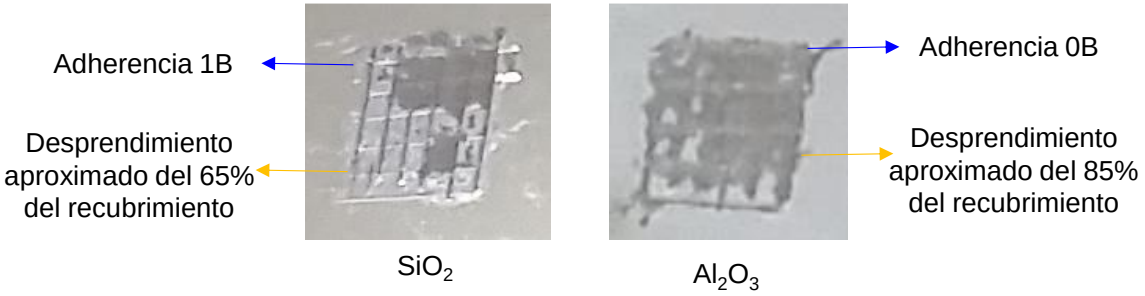


Figura IV. 20. Pruebas de adherencia de los recubrimientos sobre una placa de PET metalizada con la formulación R3.

Con esto, encontramos que para los recubrimientos inorgánicos la adherencia a la película de plata es insuficiente.

Por otro lado, también se evaluó la delaminación del recubrimiento. Para esto se realizó un depósito de una película de agua sobre los recubrimientos. Como resultado, tenemos que en cuanto al recubrimiento de alumina amorfa, se desprendió después de 2 minutos de tener contacto con el agua. El recubrimiento inorgánico SiO_2, sufrió delaminación después de 4 minutos de tener la superficie completamente mojada. Este comportamiento se debe a un posible recubrimiento poroso, permitiendo que el agua permee la superficie de la plata y esto lleve a un desprendimiento de las capas.

3.3.2 Evaluación de la corrosión por impedancia

En la Figura IV. 21, se muestran los diagramas de Nyquist obtenidos para el sistema sustrato metalizado/recubrimiento inorgánico. En el diagrama se muestra que, para ambos casos (Al_2O_3 y SiO_2 xerogel), no se tiene un bucle completo relacionado a la transferencia de carga. Por el contrario, se observa un comportamiento lineal, el cual se refiere a una región controlada por difusión. Esto es un comportamiento típico de un electrodo poroso, cuyos poros presentarían una geometría de tipo cilíndrico, de acuerdo a lo reportado en literatura [13]. Estos recubrimientos, por lo tanto, no ofrecen una buena resistencia a la corrosión. Tal porosidad podría ser reducida mediante un sinterizado a 200°C.

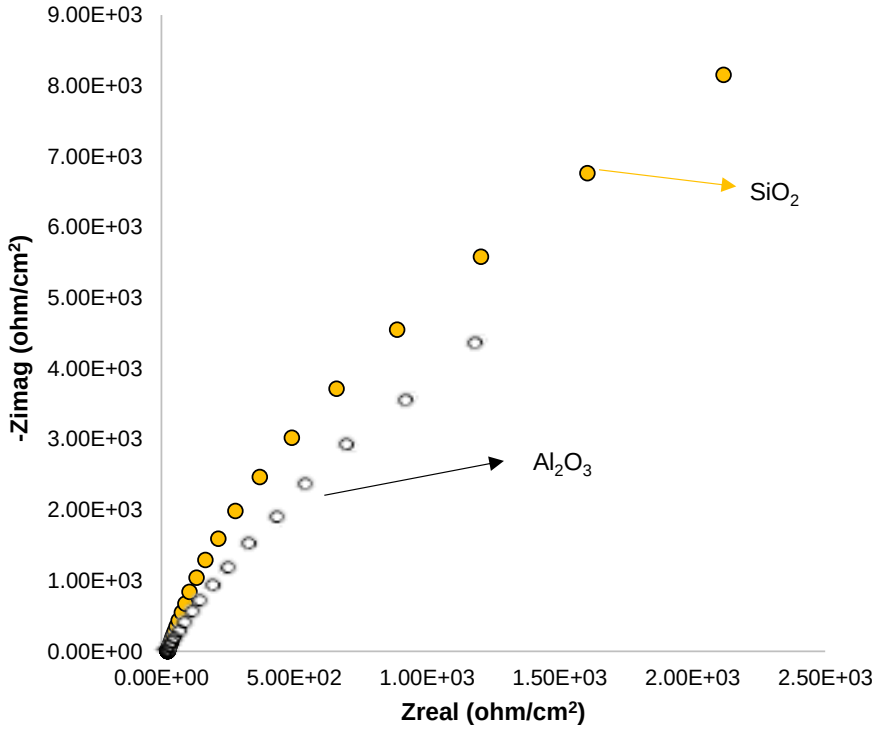


Figura IV. 21. Diagrama de Nyquist de los recubrimientos inorgánicos en el sistema policarbonato/plata/recubrimiento.

3.4 Conclusión de los recubrimientos inorgánicos

- Al analizar los recubrimientos sol-gel inorgánico, se tiene que es difícil proponerlos como buenos candidatos para protección en un concentrador solar, a causa de la fragilidad de las capas sobre todo en medio húmedo.
- Es indispensable un tratamiento térmico para obtener una densificación de la capa que permita reducir la porosidad y la aumentación de la resistencia a la corrosión.
- Para obtener un recubrimiento sol gel inorgánico que resulte compatible con un medio ambiente húmedo, parece necesario elaborar capas más espesas. Para este caso, la rigidez será un factor más importante, lo que provoca estrés y fracturas en las interfaces plata-recubrimiento.

4 Los recubrimientos híbridos

Para evitar las dificultades que presentan los recubrimientos inorgánicos (presentados en la sección anterior), se estudiará un recubrimiento híbrido de tipo orgánico inorgánico. En esta sección, se presentarán los resultados de los diferentes tipos de híbridos, esto es un híbrido con base de PMMA y SiO_2, después un híbrido a base de poliuretano SiO_2 y Al_2O_3.

4.1 Recubrimientos híbrido tipo PMMA/SiO_2

La elaboración de los recubrimientos híbridos con PMMA/SiO_2 se llevó a cabo por etapas, la primera consistió en la elaboración de la fase orgánica; la segunda, la preparación de la fase inorgánica; después, la incorporación de las fases; la cuarta etapa, el depósito del recubrimiento; y por último, el secado.

4.1.1 Elaboración de la fase orgánica

Para la fase orgánica, se utilizó polimetilmetacrilato de 350,000M_w (PMMA) Aldrich. Se debe recodar que es necesario obtener un recubrimiento con la mayor transmitancia posible, el solvente utilizado en la fase polimérica juega un papel importante en la incorporación de las fases orgánica-inorgánica. Además, el solvente empleado en la fase polimérica, no debe tener alguna reacción que pueda dañar con la plata o la capa reflejante. En primer lugar, se utilizó dietil oxalato [($C_6H_{10}O_4$) 99% Aldrich]; además, se probaron solventes grado industrial: acetona, acetato de butilo (AB), metil-isobutil-cetona (MiBK), metil-etil cetona (MEK). Para cada uno de los diferentes solventes se utilizó una razón polímero-solvente 1:10; La mezcla polímero-solvente se mantuvo en baño de agua durante aproximadamente 180 minutos a una temperatura controlada de 65°C y agitación constante obteniendo un polímero transparente para cada uno de los casos.

Por otro lado, para formar la integración de las fases usualmente es necesario el uso de agentes de acople. Comúnmente la fase dispersa es inorgánica, y el agente de acople respectivo consiste de un grupo funcional orgánico y un residuo inorgánico [6], [7]. El sitio activo orgánico es utilizado ya sea para formar un enlace químico real o al menos para asegurar una fuerte afinidad a él, mientras que la parte inorgánica reacciona con, o es adsorbido por, el refuerzo. Por lo que los agentes de acople se usan para reducir la separación de fases en la interfase orgánica e inorgánica.

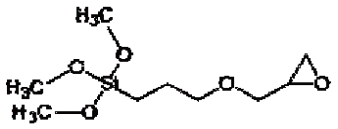
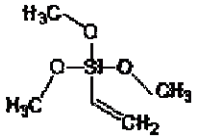
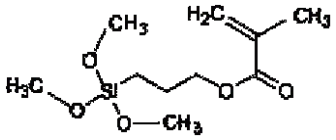
3-Glicidoxipropil-trimetoxisilano (GLYMOS)	Viniltrimetoxisilano (VTMS)	3-Mercaptopropil trimetoxisilano (MPTS)
		

Figura IV. 22. Agentes de acople utilizados de tipo silano.

En este estudio, para los casos necesarios, se utilizaron agentes de acople tipo silano, ya que estos tienen la habilidad de formar un doble enlace entre materiales orgánicos e inorgánicos. Por lo que a la fase orgánica se agregaron tres tipos de agentes de acople (Figura IV. 22): 3-Glicidoxipropil-trimetoxisilano (GLYMOS), 98% Aldrich; Viniltrimetoxisilano (VTMS), 97% Aldrich y (3-Mercaptopropil) trimetoxisilano) (MPTS) 95% Aldrich.

4.1.2 Preparación de la fase inorgánica

En cuanto a la fase inorgánica de SiO_2, se utilizó el precursor descrito anteriormente en la sección 3.1.1.

4.1.3 Incorporación de las fases

Para la elaboración del recubrimiento híbrido, se mezclaron los precursores orgánico e inorgánico en solución. Esto se realizó agregando la fase inorgánica gota a gota al polímero en agitación constante hasta obtener una solución transparente. Este procedimiento se realizó para cada PMMA con diferente solvente (MiBK, MEK, AB, DO).

Se variaron las relaciones molares entre la fase polimérica e inorgánica 1:0.5, 1:0.75, 1:1 y 1:1.5, después de varias pruebas se concluyó que la solución más estable, miscible, homogénea, de alta transparencia y sin separación de fases fue la 1:1, por lo que todos los experimentos continuaron con esta relación molar.

4.1.4 Elaboración del depósito híbrido

El solvente utilizado en la fase polimérica juega un papel importante en la incorporación de las fases orgánica-inorgánica, formando así depósitos híbridos con diferentes características. A continuación, se analizarán los depósitos obtenidos para los recubrimientos realizados con cada solvente empleado en la fase polimérica.

Es importante destacar que los resultados presentados, son de depósitos realizados con la técnica de inmersión. Para esto, en todos los casos, se empleó una velocidad de inmersión de 1.2 mm/s, sin tiempo de permanencia y una extracción de 1 mm/s.

4.1.4.1 PMMA/SiO_2 utilizando MiBK como solvente en la fase orgánica

Al utilizar metil-isobutil-cetona (MiBK), en primera instancia se realizó la etapa de incorporación de las fases sin el uso de agente de acople, como resultado se obtuvo una solución blanca con las fases separadas totalmente. Se continuó, añadiendo a la fase orgánica agente de acople GLYMO al 2%. Con esta adición, se obtiene un depósito uniforme que no tiene reacción con la plata. En los primeros minutos después de haber depositado el recubrimiento en el sustrato, el recubrimiento es transparente; una vez seco el recubrimiento (Figura IV. 23), se aprecia claramente que en la zona protegida con este recubrimiento comienza a perder la transparencia, por lo que la reflectividad se ve afectada. Las líneas reflejadas sobre la superficie metálica comienzan a verse difuminadas en la zona protegida. Esto puede deberse a un comienzo en la separación de las fases, lo que lleva a un cambio en la transparencia.

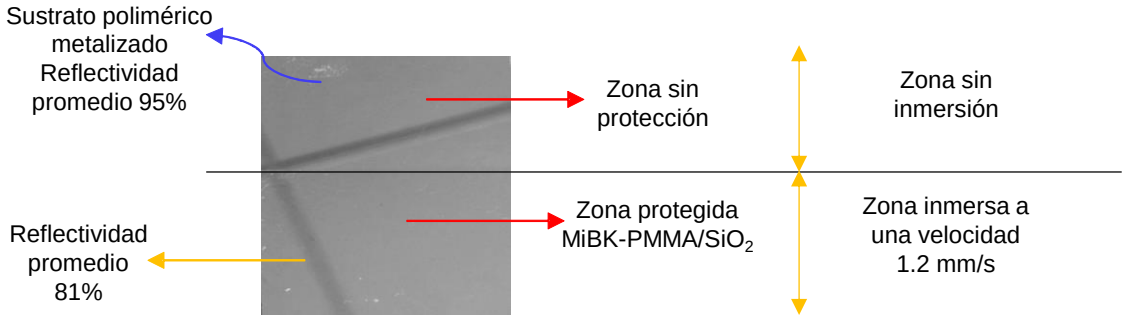


Figura IV. 23. Fotografía del sustrato metalizado por proyección con una zona protegida con recubrimiento híbrido MiBK-PMMA/SiO_2 (las figuras observadas son un reflejo de motivos del plafón del techo).

Al medir la reflectividad de la plata con este recubrimiento se obtuvo un porcentaje de pérdida reflectiva de 14%. El uso de este solvente no contribuye a una buena transparencia al integrar las fases, por lo que no se continuó con el estudio de este solvente en la fase orgánica.

4.1.4.2 PMMA/SiO_2 utilizando Metil-etil-cetona (MEK) como solvente en la fase orgánica

Se continuó con la metodología descrita anteriormente. Se inició la etapa de incorporación de las fases sin agente de acople y no fue posible la integración de las mismas, la

solución obtenida presenta una separación entre la fase orgánica e inorgánica. Al adicionar el agente de acople GLYMO al 2% a la fase polimérica, se obtuvo un depósito uniforme. Al utilizar este solvente, se tiene un resultado similar al obtenido con el MiBK, en los primeros minutos de haber realizado el depósito del recubrimiento en el sustrato, el recubrimiento es transparente; una vez seco el recubrimiento comienza a perder esta propiedad, lo cual puede deberse a una separación en las fases.

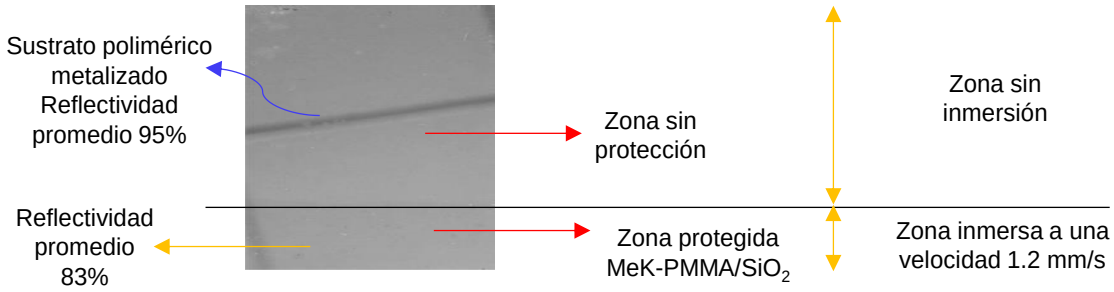


Figura IV. 24. Fotografía del sustrato metalizado por proyección con una zona protegida con recubrimiento híbrido MeK-PMMA/SiO_2.

Al observar la Figura IV. 24, se aprecia que la reflectividad se ve afectada en la zona protegida con el recubrimiento. Las líneas reflejadas sobre la superficie metálica comienzan a verse difuminadas en la zona protegida. El recubrimiento no presenta buenas condiciones de transparencia por lo que este solvente fue descartado para estudios posteriores.

4.1.4.3 PMMA/SiO_2 utilizando acetato de butilo (AB) como solvente en la fase orgánica

Elaboración del recubrimiento

Al utilizar acetato de butilo como solvente en la fase polimérica, se repitió la metodología utilizada anteriormente, donde se realizó la etapa de integración de las fases sin agente de acople, esto se realizó con el objetivo de analizar la importancia que representa la adición de este compuesto en la solución híbrida. Como resultado, no se obtuvo incorporación de las fases. Por el contrario, se obtuvo una solución totalmente blanca lo que indica que las fases se encuentran separadas; por este motivo, se agregó agente de acople GLYMO al 2% a la solución.

Caracterización óptica

Al utilizar acetato de butilo como solvente en la fase orgánica y agente de acople GLYMO, se presenta un depósito uniforme con una alta transparencia y que no reacciona con la plata Figura IV. 25. Además, la solución híbrida presenta una buena estabilidad, no se observa separación en las fases aun después de seis meses, por lo que el AB es un solvente que puede ser utilizado en la incorporación de soluciones híbridas de tipo PMMA/SiO_2.

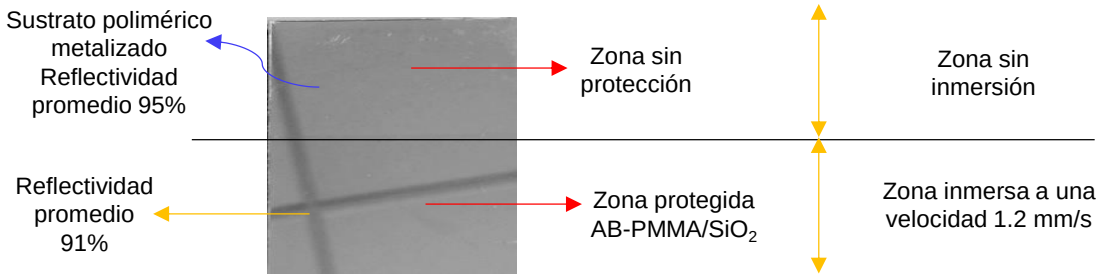


Figura IV. 25. Fotografía del sustrato metalizado por proyección con una zona protegida con recubrimiento híbrido AB-PMMA/SiO_2.

En la Figura IV. 25, se observa muy poca diferencia en la zona sin proteger con la zona con recubrimiento, las líneas reflejadas a simple vista no tienen una diferencia significativa apreciable. Una alta transparencia es símbolo de una buena incorporación en las fases.

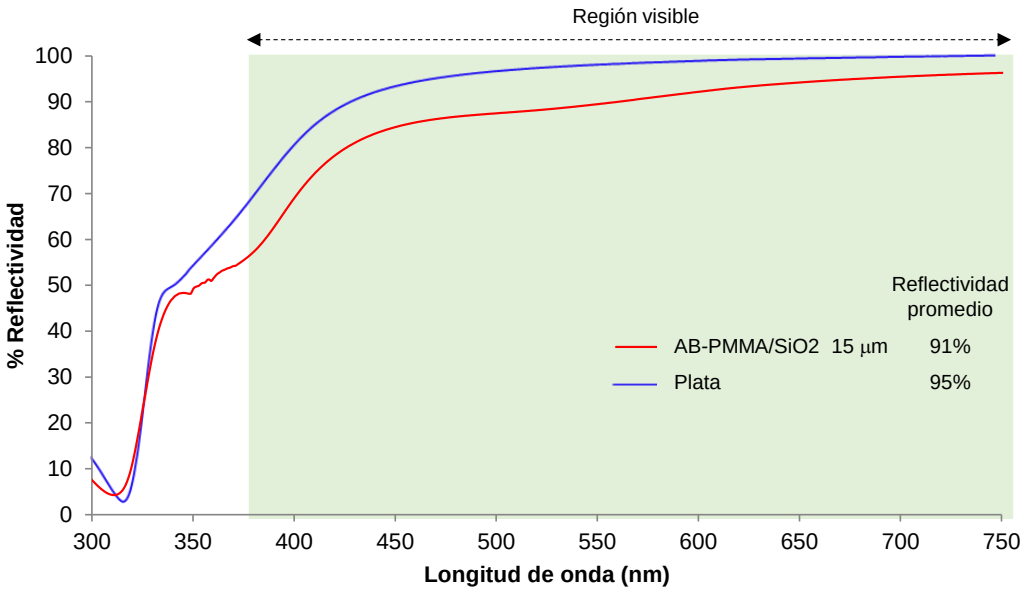


Figura IV. 26. Espectro de reflectividad de 300 a 750 nm para el sistema plata/AB-PMMA/SiO_2.

El espectro de la región protegida se muestra en la Figura IV. 26, al evaluar la reflectividad promedio, se tiene que la reflectividad perdida de la plata con este recubrimiento es de 4%, obteniendo un porcentaje de reflectividad total de 91%, lo cual representa un buen valor para la aplicación requerida.

Secado

Posteriormente, para fijar el tiempo de secado, se realizaron a diferentes velocidades de inmersión, de 0.4 a 2 mm/s. La Figura IV. 27, muestra que una vez transcurridos 500 s, la pérdida de solventes ha finalizado. Las variaciones obtenidas posteriormente pueden deberse a la precisión de la balanza, ya que los recubrimientos son obtenidos en muestras muy pequeñas donde la variación algunas veces es casi imperceptible a valores tan pequeños.

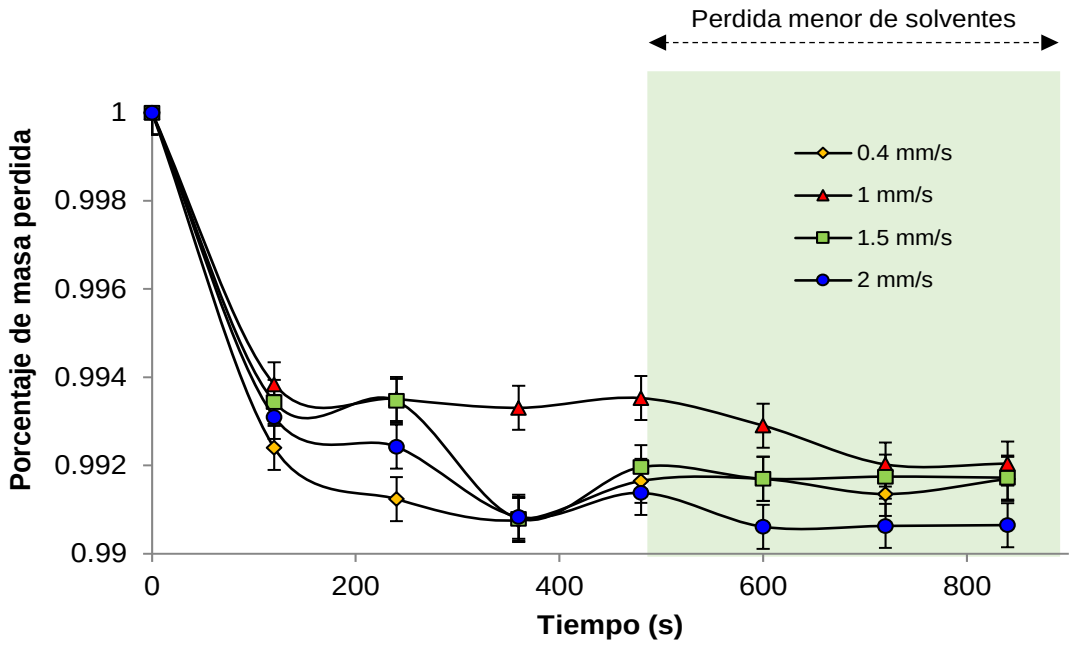


Figura IV. 27. Pérdida de masa de los recubrimientos híbridos PMMA/SiO_2, al someterlos a una T=120°.

Por lo que el tiempo de secado se fijó en 8.5 minutos. Finalmente, se realizó un proceso de recocido en un horno al vacío a una temperatura de 250°C por 15 segundos.

Influencia de la humedad

Algunos autores han mencionado la influencia de la humedad en los procedimientos sol-gel [8], por lo que se estudió el efecto que tiene en la transmitancia del recubrimiento al incorporar las fases.

Para evaluar la influencia de la húmedad, esta se varió de 30 hasta 60%. En la Figura IV. 28, se muestran los resultados obtenidos de transmitancia, donde se obtuvo una transmitancia constante para el rango evaluado.

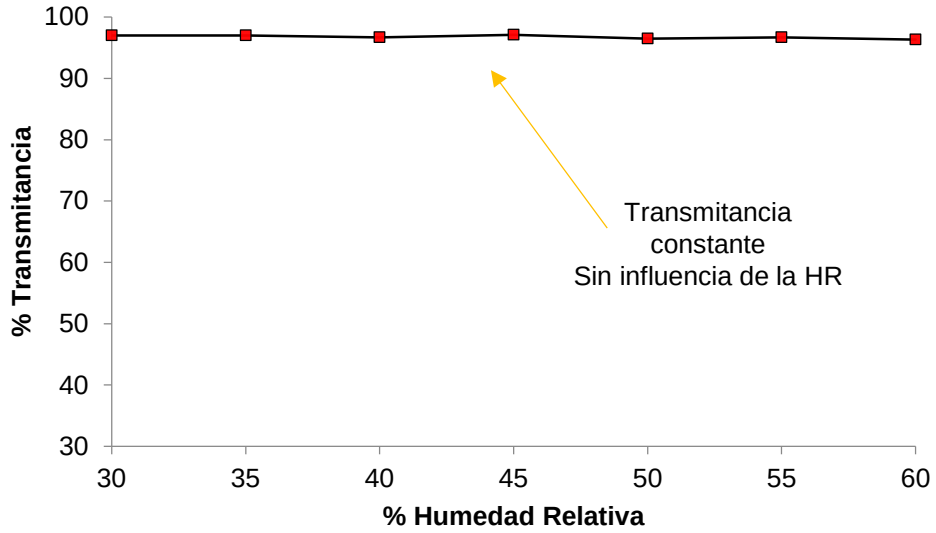


Figura IV. 28. Influencia de la humedad en la transmitancia del recubrimiento híbrido AB- PMMA/SiO_2

En el sistema AB-PMMA/SiO_2, la humedad no juega un papel importante en la transmitancia del recubrimiento.

Caracterización morfológica

Posteriormente, para observar la integridad de las fases se caracterizó el recubrimiento por SEM. La imagen obtenida se muestra en la Figura IV. 29, donde se observa un recubrimiento bien integrado sin separación de las fases.

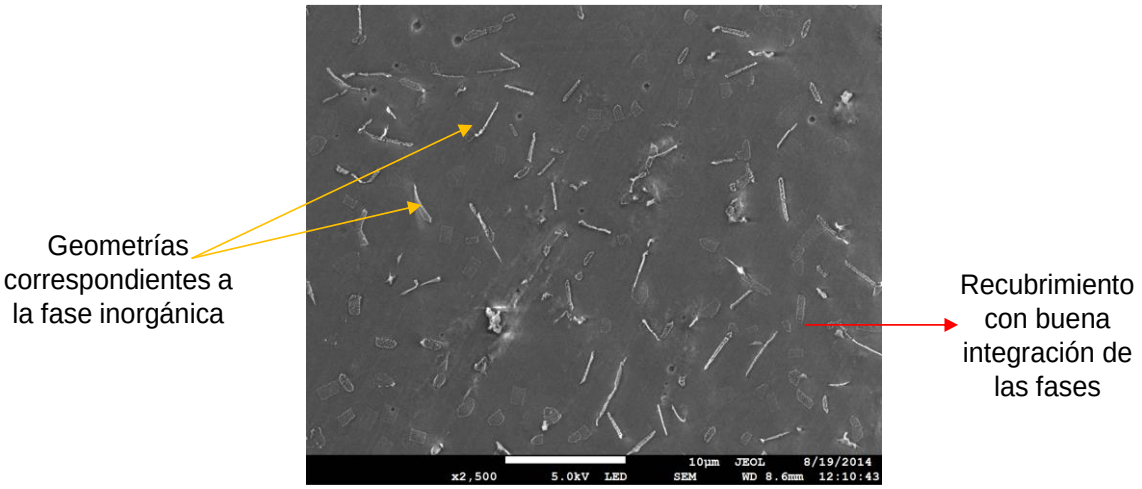


Figura IV. 29. Imagen obtenida por SEM para el recubrimiento híbrido AB-PMMA/SiO_2.

En la misma figura se puede observar la presencia de algunas geometrías que posiblemente pudieran corresponder a la fase inorgánica, lo cual sugiere que la matriz del recubrimiento híbrido está compuesta por el polímero.

Adherencia y delaminación

Al realizar las pruebas de adherencia Figura IV. 30, tenemos que el recubrimiento presenta una adherencia tipo 3B, la cual corresponde a un desprendimiento menor del 15%.

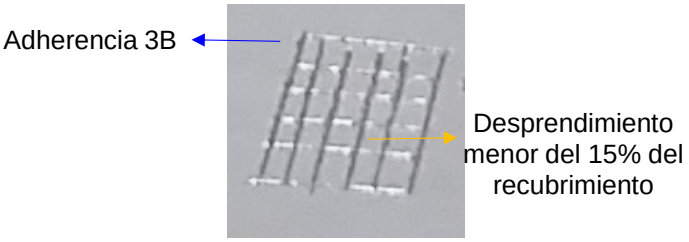


Figura IV. 30. Prueba de adherencia al recubrimiento híbrido tipo AB-PMMA/SiO_2.

Posteriormente, se procedió con la prueba de delaminación, en la cual se realizó un depósito de una película de agua sobre el sistema. El recubrimiento inorgánico AB-PMMA/SiO_2, se desprendió 5 minutos después de tener contacto con agua. Al tener la matriz polimérica, una vez más se presenta el fenómeno explicado anteriormente para el caso de delaminación del recubrimiento orgánico de PMMA, en donde el grupo acrilato o bien a la interacción del sustrato con el agua, el cual sufre una hidroxilación lo que da lugar a una apertura en línea de la capa molecular que esta con contacto con el sustrato.

Protección contra la corrosión

En la Figura IV. 31, se muestra el diagrama de Nyquist obtenido para el sistema sustrato metalizado/barniz de protección. En el diagrama se muestra, para el rango de frecuencias analizado, un primer bucle en donde se aprecia la región controlada por la transferencia de carga (semicírculo) el cual engloba las interfases plata/recubrimiento y recubrimiento/electrolito. Conectado en serie a este, se observa un comportamiento que difusivo, que puede corroborarse con el diagrama de Bode fase (Figura IV. 32).

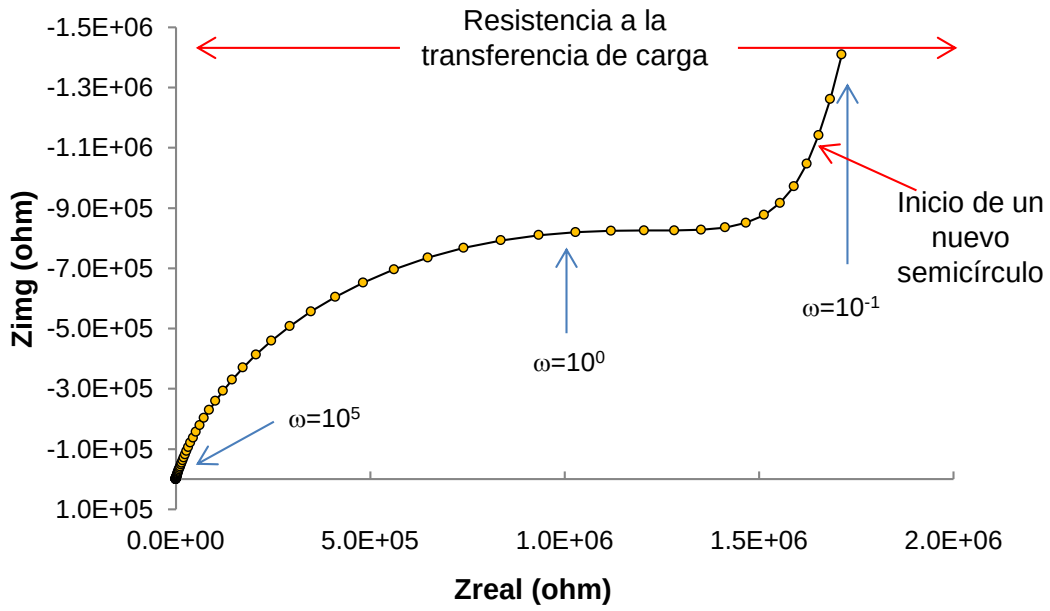


Figura IV. 31. Diagrama de Nyquist del sistema policarbonato/plata/recubrimiento híbrido PMMA-AB/SiO_2.

En la Figura IV. 32 se observa que en las frecuencias cercanas a 10^{-1}, el ángulo de fase se aproxima a 45°, lo que corrobora el comportamiento difusivo supuesto con el diagrama de Nyquist. Por otro lado, se aprecia un ángulo constante para el intervalo de frecuencias de 10^5 a 10^1, un rango tan amplio corresponde a la superposición de dos curvas Gaussianas, la cual representa a las interfases del sistema.

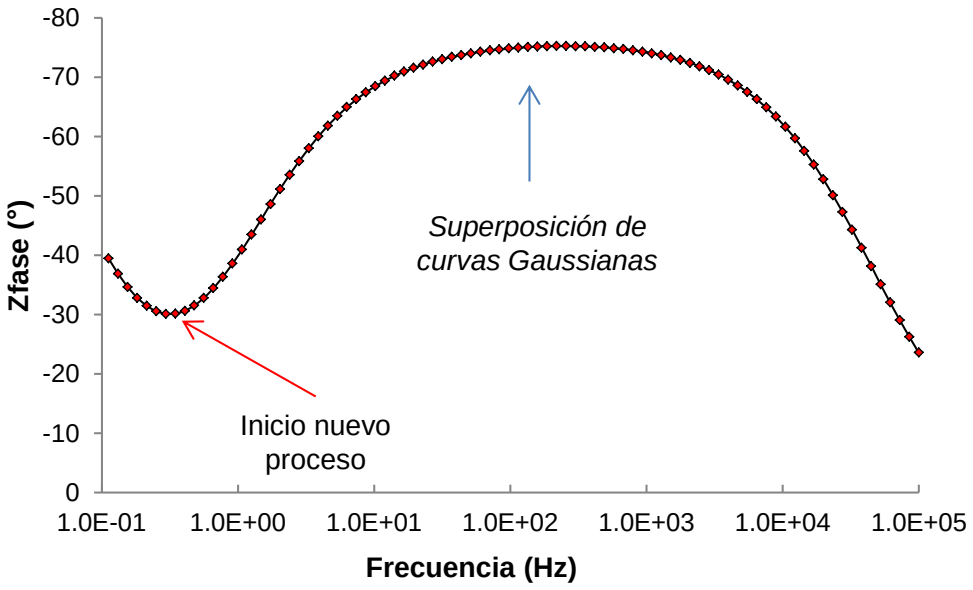


Figura IV. 32. Diagrama de Bode fase del sistema policarbonato/plata/recubrimiento híbrido PMMA-AB/SiO_2.

El circuito equivalente que describe el sistema analizado, se representa en la Figura IV. 33 donde *Rs* representa la resistencia de la solución; *Rt1* y *CPE1* corresponden respectivamente a la resistencia a la transferencia de carga y al elemento de fase constante de la interfase recubrimiento/electrolito, asi como a la capa plata/recubrimiento. Conectado en serie se tiene *CPE2* y *Rt2* que corresponden a la formación de un nuevo proceso, que podría corresponder a una adsorción.

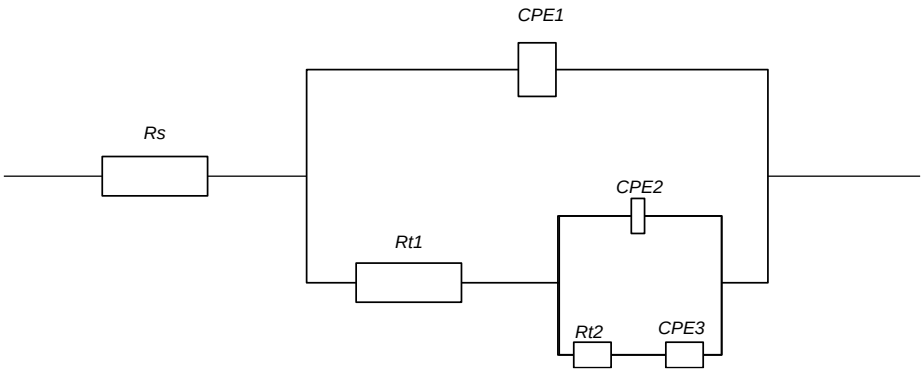


Figura IV. 33. Representación del circuito equivalente del sistema policarbonato/plata/recubrimiento híbrido PMMA-AB/SiO_2.

Los valores encontrados mediante el circuito equivalente del sistema se muestran en la Tabla IV.4.

Tabla IV. 4. Parámetros del circuito equivalente obtenidos mediante la modelación de los espectros de impedancia.

Muestra	Rs (ohm)	CPE1	Rt1 (ohm)	CPE2	Rt2
Plata sin protección	*9.75*	*$9.1x10^{-5}$*	*$1.51x10^{3}$*	--	--
Plata protegida con AB-PMMA/SiO_2	*237.8*	*$1.3x10^{-6}$*	*$1.47x10^{3}$*	*$4.8x10^{-7}$*	*$2x10^{6}$*

Los valores obtenidos mediante el ajuste, muestran que el recubrimiento incrementa la resistencia a la transferencia de carga en tres órdenes de magnitud.

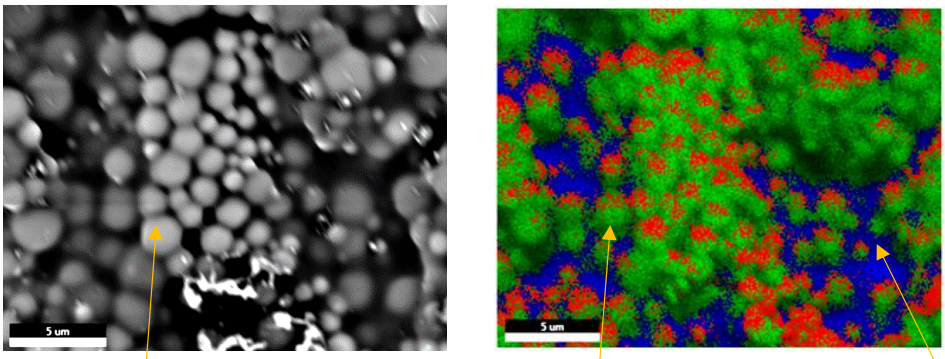
4.1.4.4 PMMA/SiO_2 utilizando dietiloxalato (DO) como solvente en la fase orgánica

Elaboración del recubrimiento

También se probó dietiloxalato por las propiedades de transparencia mencionadas por otros autores [9]. En primer lugar, se procedió con la metodología utilizada anteriormente, al incorporar las fases sin la adición de agente de acople, se obtuvo una perfecta integración de las fases, obteniendo una solución transparente.

Recubrimiento PMMA-DO/SiO_2 sin agente de acople

Se realizó la caracterización por SEM para conocer la morfología del recubrimiento. En la imagen obtenida (Figura IV. 34), se observa una incorporación de las fases, con la formación de esferas. Al realizar un estudio EDS, se observa la presencia de carbono, en todos los lugares sin esferas, este elemento corresponde al polímero, por lo que existe una matriz polimérica que envuelve a las esferas. Por el otro lado, en las esferas se observa oxígeno y silicio, lo que corresponde a la parte inorgánica, con lo que es posible confirmar que las esferas están compuestas con la fase inorgánica (SiO_2).



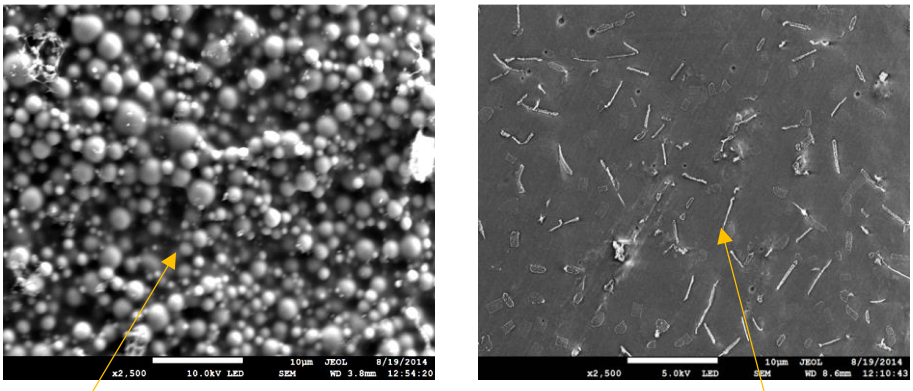
Formación de esferas en el recubrimiento híbrido al utilizar DO como solvente para el polímero

O Esferas de SiO_2
Si

C Matriz polimérica que envuelve a las esferas

Figura IV. 34. Lado izquierdo imagen obtenida por SEM del recubrimiento híbrido DO-PMMA/SiO2 sin adicionar agente de acople. Lado derecho, imagen EDS.

Para constatar que la formación de esferas se atribuye al dietiloxalato, se caracterizó de la misma manera por SEM el recubrimiento obtenido al utilizar acetato de butilo como solvente en la fase orgánica. En la imagen obtenida (Figura IV. 35), se observa que el recubrimiento formado con otro solvente mantiene una buena incorporación de las fases orgánica e inorgánica, sin formar esferas.



Formación de esferas al utilizar DO como solvente para el polímero

Incorporación de las fases sin presencia de esferas al utilizar acetato de butilo

Figura IV. 35. Imágenes SEM de los recubrimientos híbridos. Lado derecho, utilizando DO como solvente en la fase polimérica. Lado izquierdo, acetato de butilo como solvente en la fase polimérica.

Recubrimiento PMMA-DO/SiO_2 con agente de acople

Una vez corroborada la atribución de las esferas al solvente, se procedió con el análisis de la influencia del agente de acople. Al realizar la caracterización por SEM (Figura IV. 36) del recubrimiento realizado con y sin la añadidura del mismo, se observan esferas de diferentes tamaños, no se observa uniformidad en el tamaño de estas. Por el contrario, al aplicar un agente de acople (en este caso GLYMOS), las esferas se ven mucho más uniformes; para este caso las esferas observadas son aproximadamente de 1.5 μm, también se observan algunas otras más pequeñas de un tamaño aproximado de 0.5 μm, estas últimas se encuentran por debajo de una capa semitransparente "a electrones".

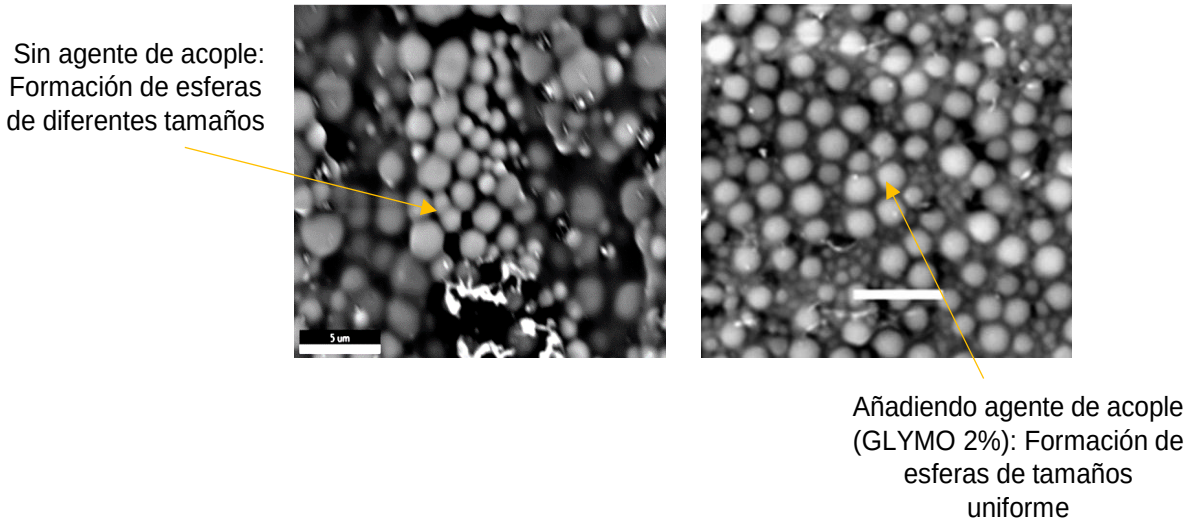


Figura IV. 36. Imágenes SEM 3500X del recubrimiento híbrido PMMA-DO/SiO_2 con y sin agente de acople.

Con el fin de observar y corroborar que las esferas no existen solo superficialmente y, que el recubrimiento está constituido de la manera propuesta anteriormente, se realizó un corte en el recubrimiento con la ayuda de SEM-FIB. La Figura IV. 37, muestra la superficie del recubrimiento, en donde se observa la presencia de las esferas compuestas por la parte inorgánica. Justo después de la superficie, se observa un metal que se deposita de antes de realizar el corte transversal, esto es para proteger el material de un daño causado por el haz cortante. Una vez que se realizó el corte, se puede observar el interior del recubrimiento, en el cual se tiene una formación homogénea de las esferas rodeadas por la matriz polimérica. Con esto se constata la formación de esferas no solo en la superficie, sino en el recubrimiento completo.

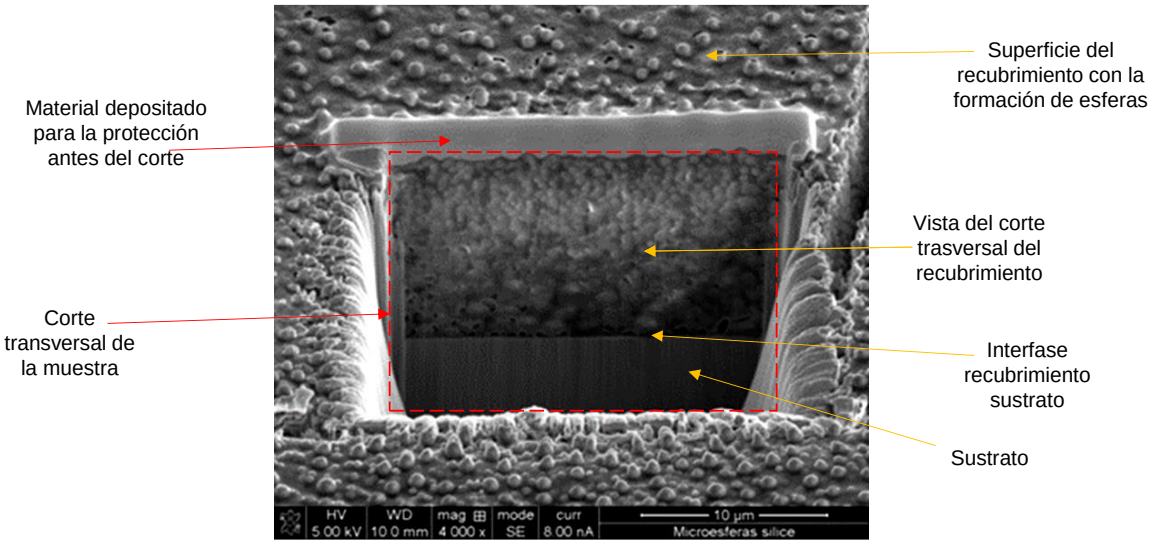


Figura IV. 37. Imagen obtenida por SEM-FIB 4000X al realizar un corte transversal con haz de galio sobre polímero metalizado con recubrimiento híbrido DO-PMMA/SiO_2.

Como parte final, se variaron los agentes de acople tipo silano, utilizando 2% de Viniltrimetoxisilano (VTMS), y 2% de (3-Mercaptopropil) trimetoxisilano) (MPTS). Como resultado (Figura IV. 38), también se presenta la formación de esferas y estas presentan un tamaño uniforme para cualquiera de los dos casos del agente de acople.

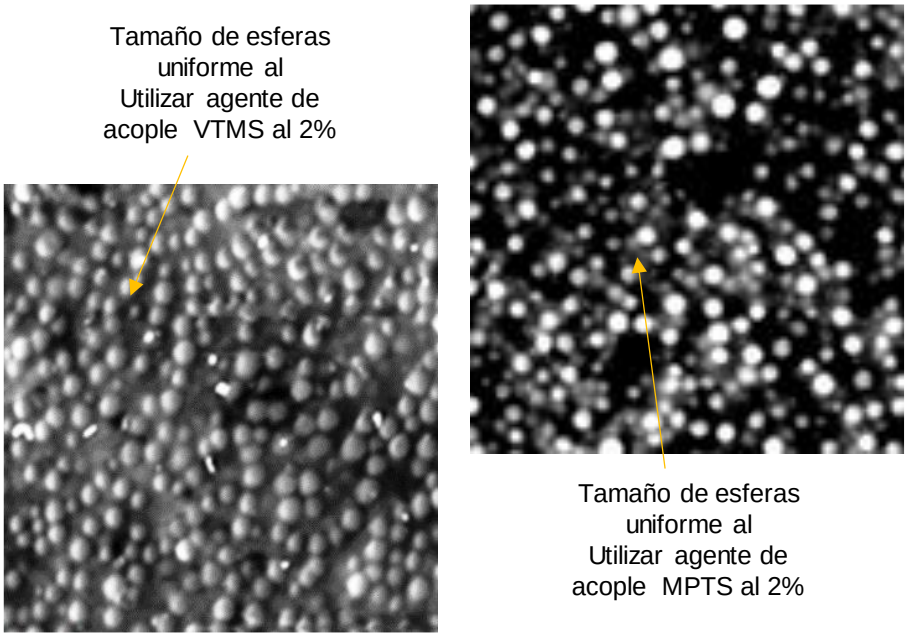


Figura IV. 38. Imágenes SEM del recubrimiento híbrido PMMA-DO/SiO_2. Lado izquierdo, utilizando 2% de VTMS como agente de acople. Lado derecho, utilizando 2% de MPTS como agente de acople.

Otros autores han encontrado la formación de las esferas [9], en donde al variar las concentraciones de los agentes de acople, es posible modificar el tamaño de las esferas, permitiendo de esta manera modificar las propiedades ópticas del mismo.

Determinación de la temperatura de secado

Se ha observado en trabajos anteriores [9], para temperaturas mayores a 250°C, que la intensidad de enlaces *C-C* correspondientes al polímero comienza a perderse; por lo que la componente orgánica comienza a descomponerse (Figura IV. 39). Por otro lado, los enlaces correspondientes a *Si-O-Si* en el rango de temperatura de 150-250°C se ven intensificados, lo que se resume en un proceso de sinterizado en la fase orgánica y por consiguiente una mayor formación de enlaces de este tipo.

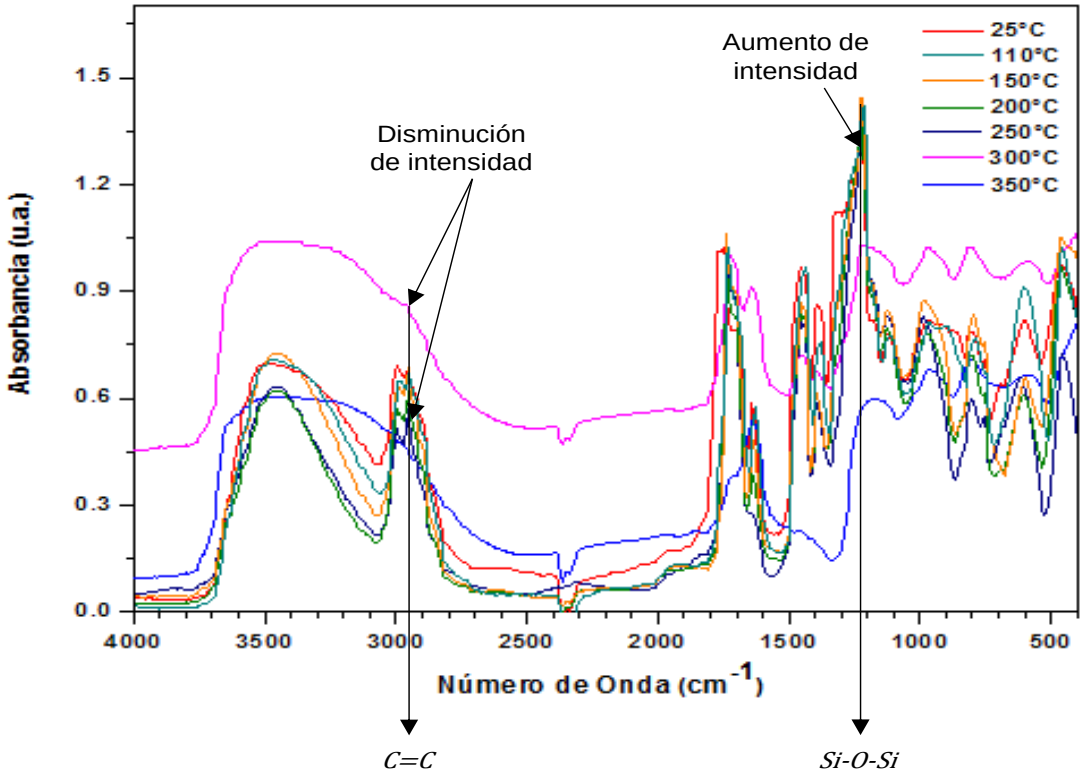


Figura IV. 39. Espectro IR de recubrimiento híbrido DO-PMMA/SiO_2 con un rango de temperatura 25-350°C.

Por lo que para garantizar un proceso de secado sin descomposición de la fase orgánica se fijó la temperatura de secado en 120°C, por un tiempo de 1 hora.

Influencia de la humedad

Para evaluar la influencia de la humedad en la transmitancia en el recubrimiento, se varió el porcentaje de humedad relativa (HR) desde un 30 hasta un 60% (Figura IV. 40). En

este caso, DO-PMMA/SiO_2, se observa una afectación significativa en la transmitancia al aumentar la humedad. El cambio más repentino, se tiene al aumentar la humedad relativa de 35 a 45%, donde se tiene una perdida en la transmitancia cercana 30%. Para valores de humedad relativa mayores a 45%, el valor de transmitancia se mantiene constante en valores aproximados de 60%.

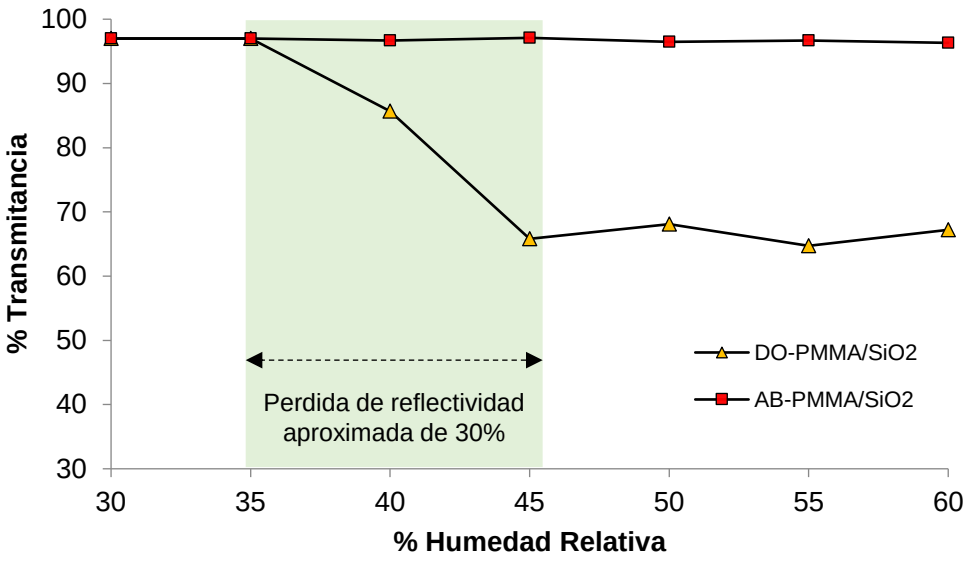


Figura IV. 40. Porcentaje de transmitancia obtenido al variar la humedad relativa.

Recordando el sistema AB-PMMA/SiO_2, (Figura IV. 40), no se tiene influencia de la humedad por lo que puede esta afectación atribuirse a la presencia de esferas en el recubrimiento DO-PMMA/SiO_2, en donde la humedad podría influir en el tamaño de las esferas, llevándolas a diámetros de partículas que corresponden a valores mayores que la longitud de onda, lo que lleva a una dispersión de la luz, y con esto un recubrimiento sin transparencia (Figura IV. 41).

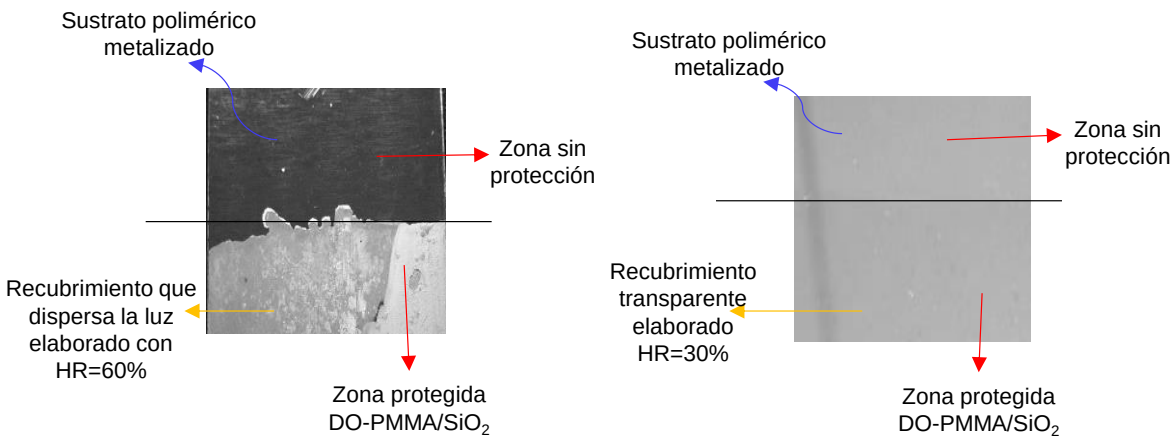


Figura IV. 41. Recubrimientos híbridos realizados a diferentes porcentajes de humedad relativa. Lado izquierdo, a 60% de HR. Lado derecho, 30% de HR.

Caracterización óptica

Al realizar el depósito del recubrimiento con dietiloxalato y GLYMO 2% en la fase orgánica con una humedad relativa de 30%, en efecto, se obtiene un recubrimiento uniforme que presenta una buena transparencia, no se observa separación de las fases en el recubrimiento depositado, así como la solución híbrida se mantuvo estable hasta por 6 meses.

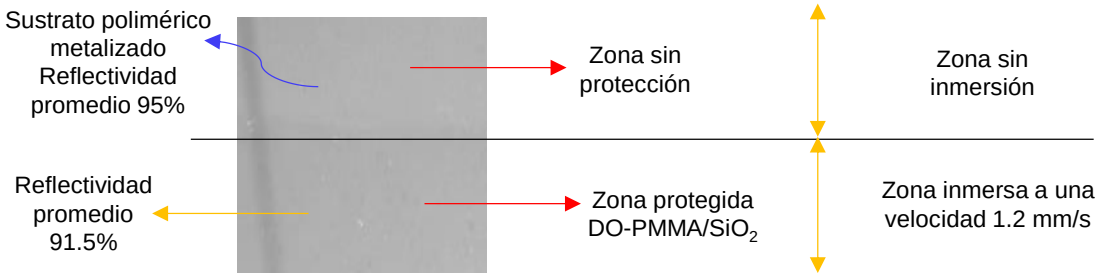


Figura IV. 42. Fotografía del sustrato metalizado por proyección con una zona protegida con recubrimiento híbrido DO-PMMA/SiO_2.

En la Figura IV. 42, se observa muy poca diferencia entre la zona protegida y sin proteger. En la Figura IV. 43, se muestra el espectro para un rango de longitudes de onda entre 300 y 750 nm, en donde se observan valores muy cercanos a los obtenidos con la plata sin protección.

.

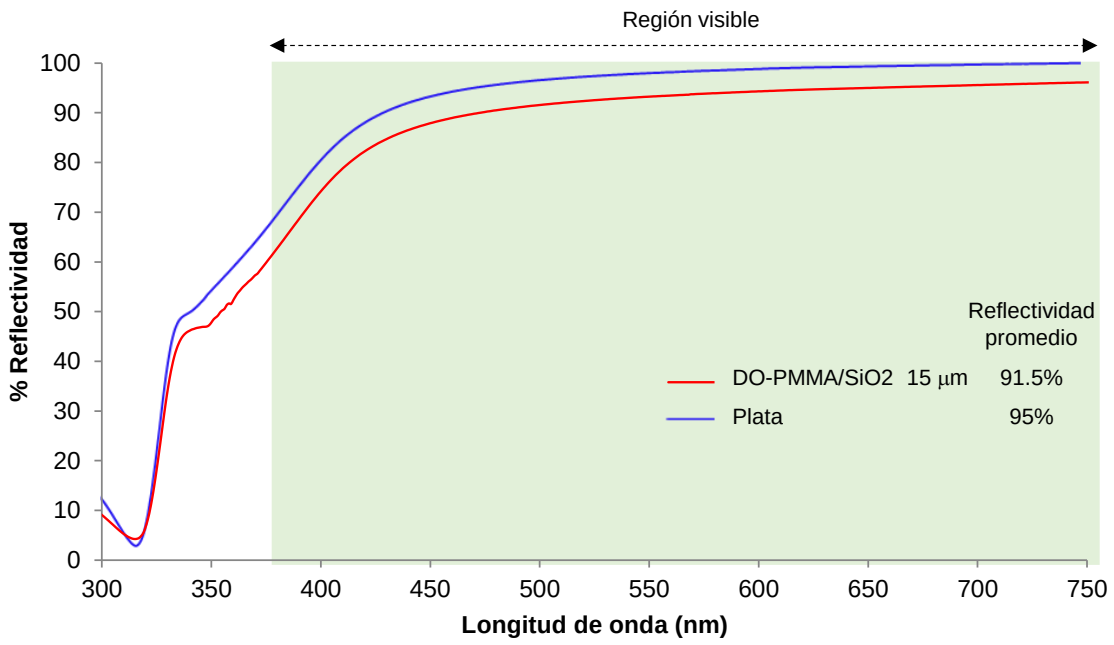


Figura IV. 43 Espectro de reflectividad de 300 a 750 nm para el sistema plata/DO-PMMA/SiO_2.

Al obtener el valor de reflectividad promedio obtenido del recubrimiento es de 91.5%, lo que representa una pérdida del 3.5%, por lo que cumple con el valor de reflectividad requerido para concentradores solares,

Adherencia y delaminación

Al realizar las pruebas de adherencia, se tiene que el recubrimiento presenta una adherencia de tipo 3B (Figura IV. 44), lo que significa un desprendimiento menor del 15%.

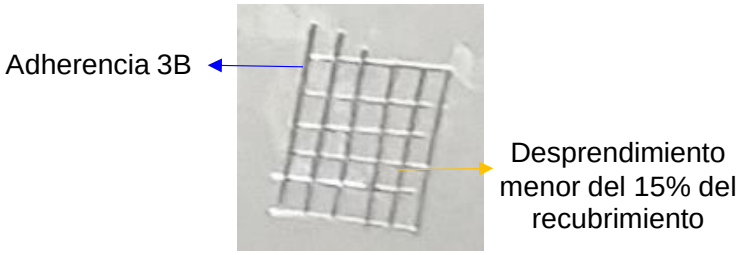


Figura IV. 44. Prueba de adherencia al recubrimiento híbrido tipo DO-PMMA/SiO_2.

Por otro lado, se realizó el depósito de una película de agua sobre el recubrimiento para determinar si éste presentaba algún tipo de delaminación. Al tener contacto con el agua, el recubrimiento se desprendió aproximadamente después de 5 minutos. Esta condición es debida a que la matriz del recubrimiento está compuesta por PMMA, por lo que

presenta algunas de sus propiedades (como lo es en este caso). El acrilato sufre una hidroxilación lo que da lugar a una apertura en línea de la capa molecular que esta con contacto con el sustrato.

Protección contra la corrosión

En la Figura IV. 45, se muestra el diagrama de Nyquist obtenido para el sistema plata/ DO-PMMA/SiO_2. Donde es posible observar en el rango de frecuencias de 10^{-1} a 10^{5} la presencia de un semicírculo con un diámetro del orden de 10^{6}, el cual se debe a la transferencia de carga.

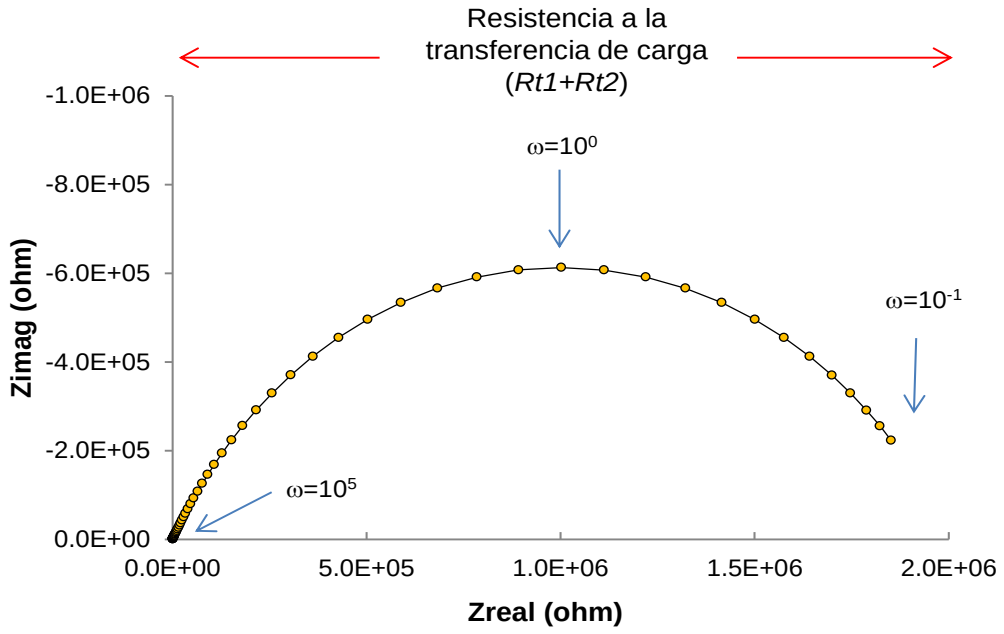


Figura IV. 45. Diagrama de Nyquist del recubrimiento híbrido DO-PMMA/SiO2 policarbonato/plata/recubrimiento.

Recordando que el sistema tiene dos interfases (plata/recubrimiento y recubrimiento/electrolito), el comportamiento esperado sería de dos semicírculos. En este caso, el semicírculo observado, engloba la transferencia de carga de las dos interfases. Esta suposición se puede evidenciar en el diagrama de Bode módulo presentado en la Figura IV. 46 donde se observan superposición de dos curvas Gaussianas.

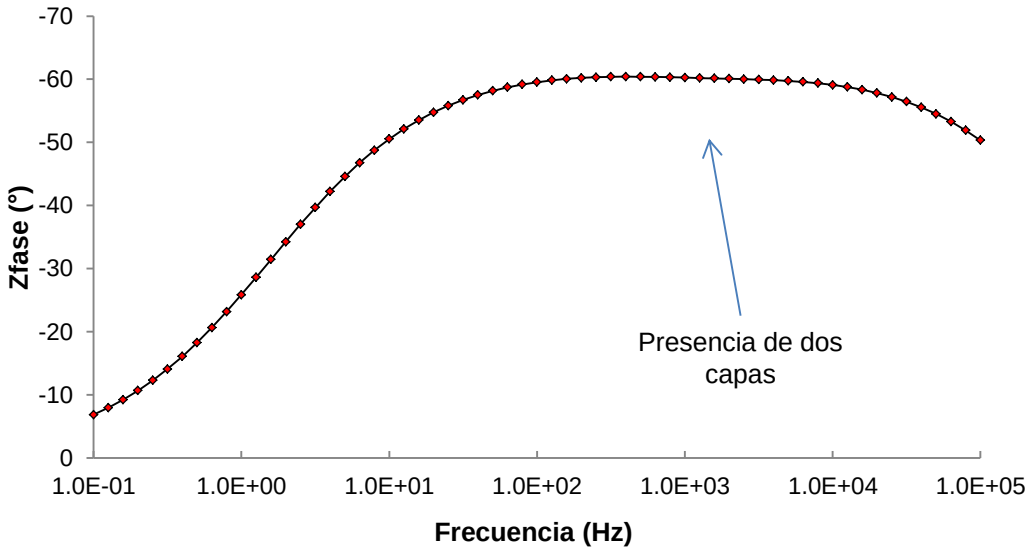


Figura IV. 46. Diagrama de Bode modulo del recubrimiento híbrido DO-PMMA/SiO2 policarbonato/plata/recubrimiento.

Una vez analizado el sistema, se propuso el circuito equivalente mostrado en la Figura IV. 47, donde *Rs* representa la resistencia de la solución; *Rt1* y *CPE1* corresponden respectivamente a la resistencia a la transferencia de carga y al elemento de fase constante de la interfase recubrimiento/electrolito. Conectado en serie se tiene *CPE2* y *Rt2* que corresponden a la interfase plata/recubrimiento.

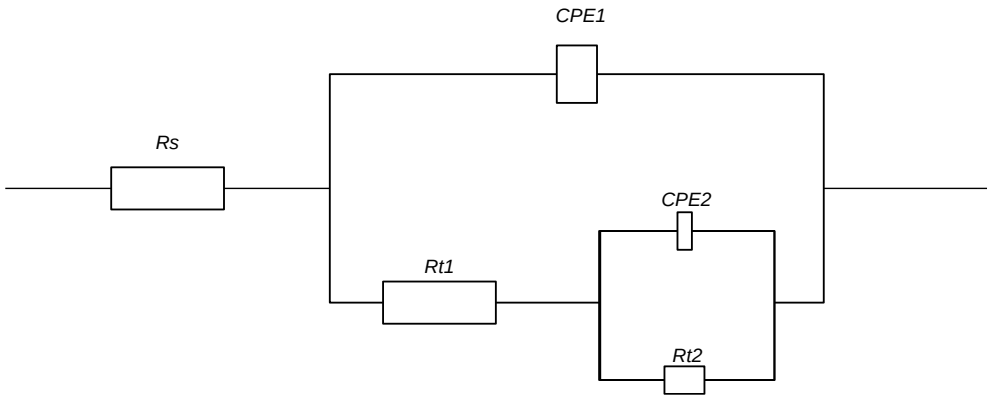


Figura IV. 47. Circuito equivalente propuesto para el sistema DO-PMMA/SiO_2 policarbonato/plata/recubrimiento.

Los resultados del circuito equivalente se presentan en la Tabla IV. 5, donde al observar los resultados del valor a la transferencia de carga, se observa que el valor de Rt2 obtenido corresponde al valor encontrado de resistencia de la plata sin proteger, y que la resistencia del recubrimiento es de un orden de magnitud de 10^6.

Tabla IV. 5. Parámetros del circuito equivalente obtenidos mediante la modelación de los espectros de impedancia.

Muestra	***Rs (ohm)***	***CPE1***	***Rt1 (ohm)***	***CPE2***	***Rt2***
Plata sin protección	*9.75*	*$9.1x10^{-5}$*	*$1.51x10^{3}$*	--	--
Plata protegida con DO-PMMA/SiO_2	*267.24*	*$1x10^{-10}$*	*$2x10^{6}$*	*$2.7x10^{-9}$*	*$1.47x10^{3}$*

4.2 Recubrimientos híbrido tipo poliuretano (PU)/SiO_2, PU/Al_2O_3

4.2.1 Elaboración de los recubrimientos

Para la parte orgánica de los recubrimientos, se realizó con poliuretano transparente protector de UV de la marca Sayer®. Para este tipo de recubrimientos híbridos, es necesaria la incorporación de agentes de acople. Por lo que a esta fase polimérica se le agregó agente de acople 3-Glicidoxipropil-trimetoxisilano (GLYMOS), 98% Aldrich.

En cuanto a la fase inorgánica de SiO_2 y Al_2O_3, se utilizaron los precursores sol descritos anteriormente en la sección 3.1.1 y 3.1.2.

Para la elaboración del recubrimiento híbrido, se mezclaron los precursores orgánico e inorgánico en solución. Esto se realizó agregando la fase inorgánica gota a gota al polímero en agitación constante hasta obtener una solución transparente.

Para su depósito sobre el polímero metalizado, se empleó una velocidad de inmersión de 1.2 mm/s, sin tiempo de permanencia y una extracción de 1 mm/s, esto con el fin de obtener un recubrimiento con un espesor de 15 μm.

Para el proceso de secado, las muestras se mantuvieron en un horno convencional a una temperatura constante de 120°C por una hora

4.2.2 Evaluación de la reflectividad de la plata con recubrimientos híbridos

Los recubrimientos de matriz polimérica de poliuretano son: PU/SiO_2 y PU/Al_2O_3, el espesor alcanzado para estos casos fue de 16 μm. Los espectros obtenidos, al igual que para los recubrimientos híbridos de PMMA, se encuentran en la Figura IV. 48. Para estos, también se observa una clara absorción en las longitudes de onda de 360 a 450 nm, por lo que, de la misma manera, se atribuye este comportamiento al polímero. Las reflectividades promedio obtenidas son: para PU/Al_2O_3 89% y para PU/SiO_2 de 90%; reduciendo la reflectividad inicial 4.4 y 3.1% respectivamente.

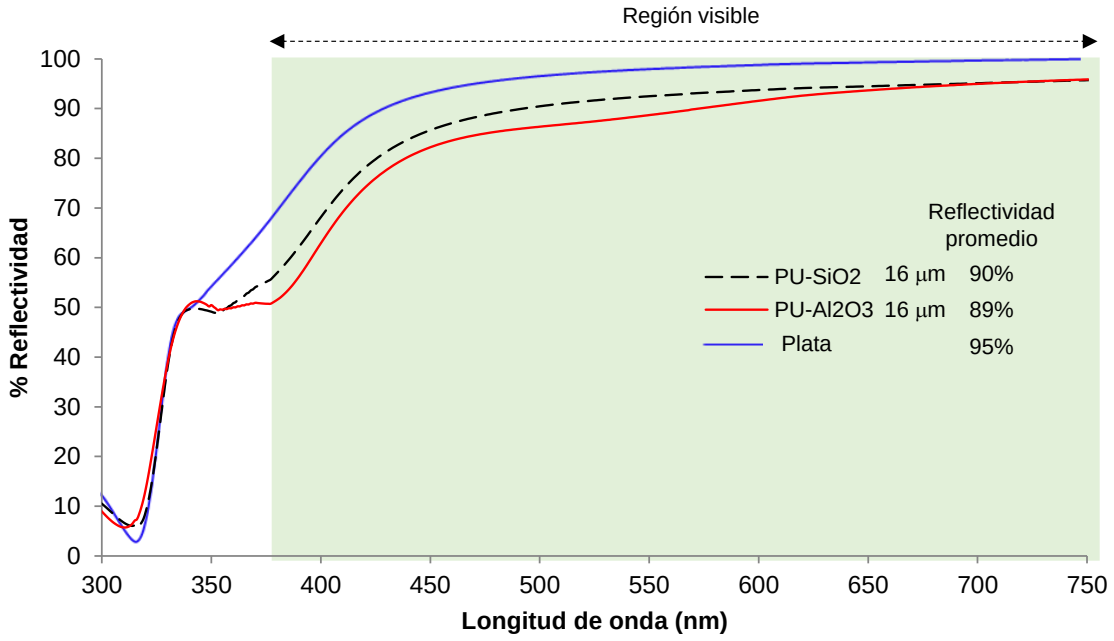


Figura IV. 48. Reflectividad de la plata a diferentes longitudes de onda utilizando recubrimientos híbridos.

4.2.3 Evaluación de la durabilidad de los recubrimientos inorgánicos

4.2.3.1 Pruebas de adherencia y delaminación

En cuanto a las pruebas de adherencia, en la Figura IV. 49 se observa que el recubrimiento de PU/Al_2O_3 tuvo una adherencia tipo 2B, donde se desprende una cantidad menor al 25%. Por otro lado, en la misma figura, se aprecia que el recubrimiento PU/SiO_2 cuenta con una adherencia 4B, lo que significa un desprendimiento mínimo (menor del 5%).

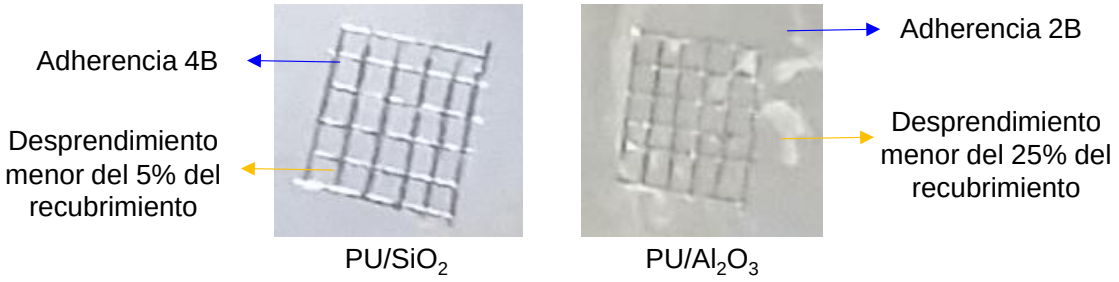


Figura IV. 49. Pruebas de adherencia de los recubrimientos sobre una placa de PET metalizada con la formulación R3.

Al agregar la película de agua a la superficie del recubrimiento, se tiene que para los dos casos (PU/Al_2O_3 y PU/SiO_2), los recubrimientos no sufrieron delaminación, no se observó desprendimiento.

4.2.3.2 Evaluación de la corrosión por impedancia

En la Figura IV. 50, se muestra el diagrama de Nyquist obtenido para el sistema plata/recubrimiento híbrido PU/SiO_2. En el diagrama se observa que, en el rango de frecuencias analizado, la presencia de dos bucles.

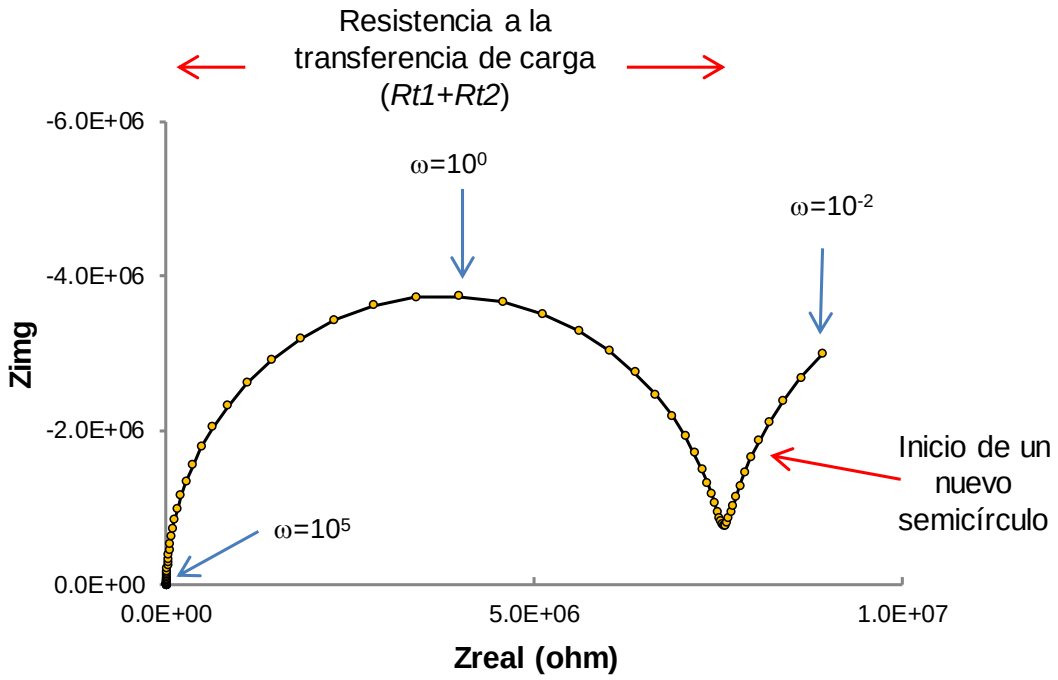


Figura IV. 50. Diagrama de Nyquist del sistema policarbonato/plata/recubrimiento PU/SiO_2.

Para analizar el primer bucle, nos apoyaremos en diagrama de Bode fase del sistema (Figura IV. 51), en donde se puede apreciar la superposición de dos curvas Gaussianas en el rango de frecuencias (altas) en el que aparece este primer semicírculo. Esta observación, corresponde las dos interfases presentes del sistema recubrimiento/electrolito y recubrimiento/plata.

El segundo de ellos, podría corresponder a un nuevo proceso en serie que puede estar relacionado con procesos de adsorción.

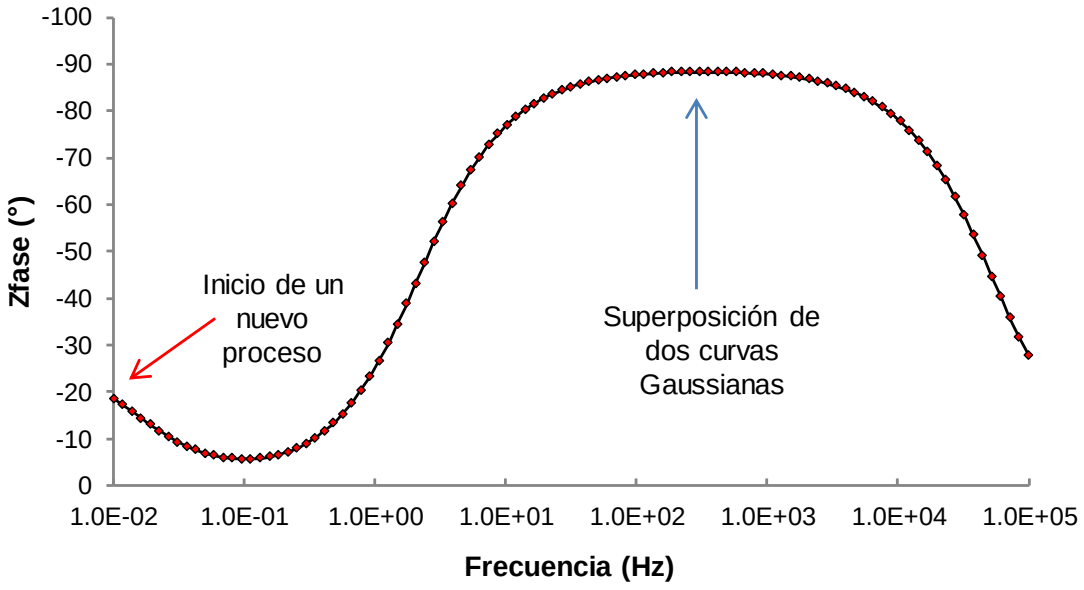


Figura IV. 51. Diagrama de Bode fase del sistema policarbonato/plata/recubrimiento PU/SiO_2.

Para describir los procesos analizados anteriormente, se propuso el circuito equivalente mostrado en la Figura IV. 52, donde *Rs* representa la resistencia de la solución; *Rt1* y *CPE1* corresponden respectivamente a la resistencia a la transferencia de carga y al elemento de fase constante de las interfases del sistema. Conectado en serie se tiene *CPE2* y *Rt2* que corresponden a la interfase del posible proceso de adsorción.

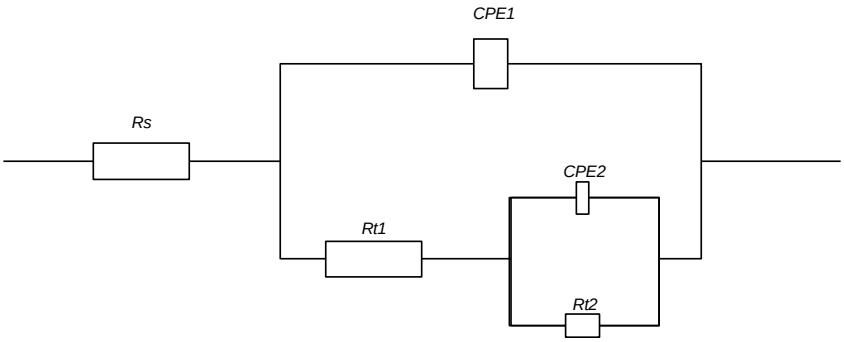


Figura IV. 52. Circuito equivalente del sistema policarbonato/plata/recubrimiento PU/SiO_2.

Los parámetros del circuito equivalente fueron obtenidos mediante el uso del software Gamry Analysis y son presentados en la Tabla IV. 6. Por fines comparativos, en la misma tabla, se presentan los resultados de los parámetros obtenidos para el depósito de plata sobre un sustrato polimérico sin protección.

Tabla IV. 6. Parámetros del circuito equivalente obtenidos mediante la modelación de los espectros de impedancia.

Muestra	**Rs (ohm)**	**CPE1**	**Rt1 (ohm)**	**CPE2**	**Rt2**
Plata sin protección	*9.75*	*$9.1x10^{-5}$*	*$1.51x10^{3}$*	--	--
Plata protegida con PU/SiO_2	*342*	*$8.3x10^{-9}$*	*$7.6x10^{6}$*	*$2.4x10^{-6}$*	*$9x10^{6}$*

Los datos obtenidos mediante el ajuste muestran un incremento a la resistencia de carga de tres órdenes de magnitud comparado con la plata sin protección.

Por otro lado, el diagrama de Nyquist obtenido para el recubrimiento PU/Al_2O_3, en el sistema plata/recubrimiento, se muestra en la Figura IV. 53. En este diagrama se observa a frecuencias altas un primer proceso que se asocia a la interfase plata/recubrimiento. A las frecuencias comprendidas entre 10^0 y 10^{-2}, se observa la formación de un semicírculo que es atribuido a la interfase recubrimiento/electrolito, que como se aprecia aporta la mayor resistencia en el sistema (10^6 ohms)

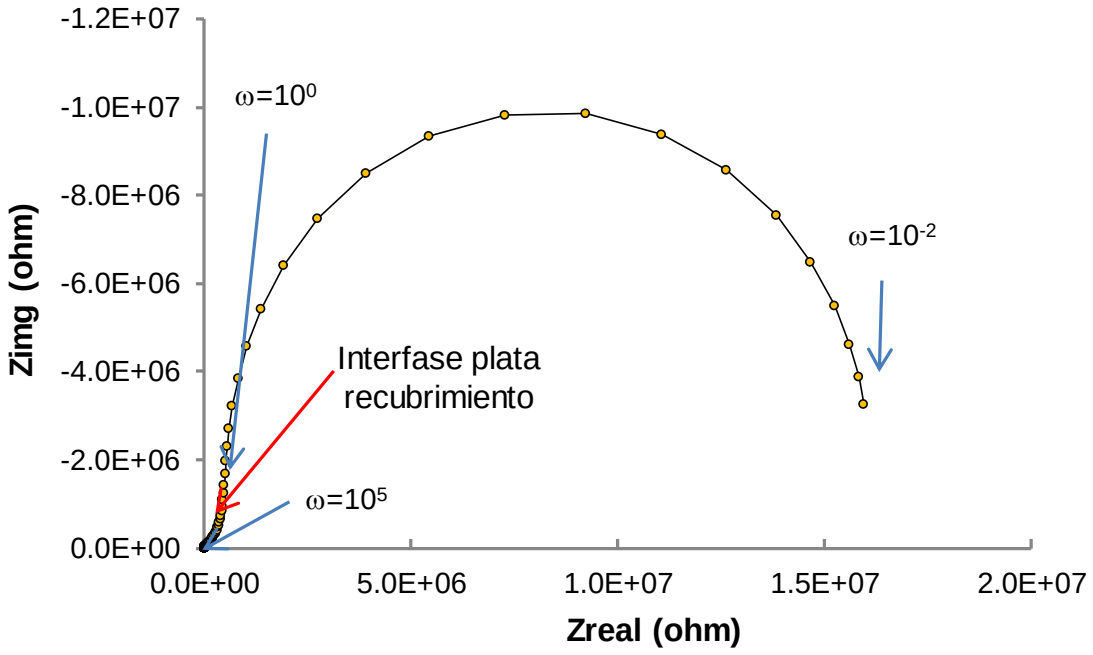


Figura IV. 53. Diagrama de Nyquist del sistema policarbonato/plata/recubrimiento PU/Al_2O_3.

En el diagrama de Bode fase (Figura IV. 54), es posible apreciar el sistema resistencia-elemento de fase constante en paralelo que se atribuye a la interfase recubrimiento electrolito.

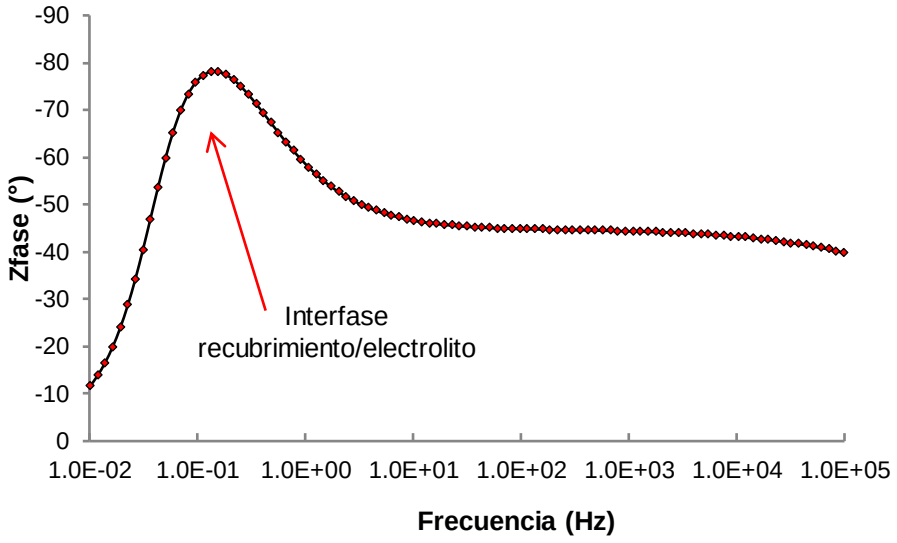


Figura IV. 54. Diagrama de Bode fase en el sistema policarbonato/plata/recubrimiento PU/Al_2O_3.

Para el sistema descrito, se propuso el circuito equivalente mostrado en la Figura IV. 55, donde *Rs* representa la resistencia de la solución; *Rt1* y *CPE1* corresponden respectivamente a la resistencia a la transferencia de carga y al elemento de fase constante de la interfase plata/recubrimiento. Conectado en serie se tiene *CPE2* y *Rt2* que corresponden a la interfase recubrimiento/electrolito.

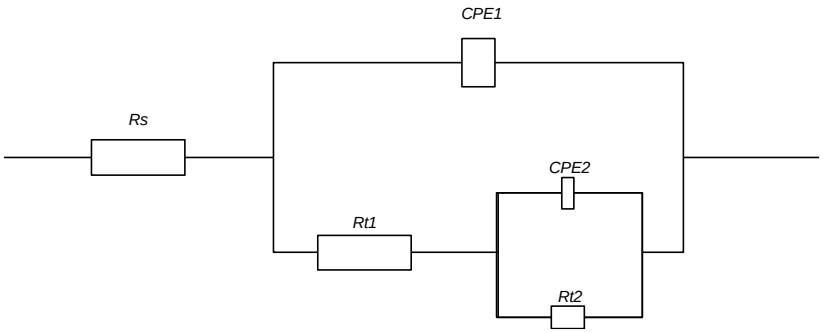


Figura IV. 55. Diagrama de Bode fase en el sistema policarbonato/plata/recubrimiento PU/Al_2O_3.

Los resultados obtenidos mediante el ajuste (Tabla IV. 6), muestran un claro incremento a la resistencia de carga en comparación con los valores obtenidos para la plata sin protección.

4.3 Conclusión de los recubrimientos híbridos

- Al tener un recubrimiento híbrido, existe la posibilidad de obtener espesores más importantes para proteger la plata.
- Además, los recubrimientos híbridos presentan una mayor flexibilidad; desafortunadamente, no se tuvo el tiempo necesario para realizar las pruebas de estrés ligadas a la flexibilidad de las multicapas.
- Para el recubrimiento híbrido PMMA/SiO_2, la reflectividad promedio con una película protectora de alrededor 15 μm, es del orden de 90%.
- Debido a que el control de la humedad atmosférica exige el uso de instalación industrial costosa, el hibrido PMMA/SiO_2 con el solvente acetato de butilo parece ser más fácil de poner en marcha.
- Por otro lado, el híbrido PU/Al_2O_3 es más simple de utilizar para esta aplicación, la reflectividad promedio es del orden del 90%, además de presentar una mejor resistencia a la corrosión y al medio húmedo que el recubrimiento híbrido PMMA/SiO_2.

5 Conclusión del Capítulo IV

En este capítulo se presentan los resultados ligados a los recubrimientos transparentes protectores de la película reflejante de plata.

Sabiendo que las películas protectoras orgánicas de tipo barniz son fáciles de llevar a cabo en nivel industrial y utilizan las mismas herramientas con sistema de proyección spray que el proceso JetMetal, primero fueron estudiados los barnices protectores a base de poliuretano. Considerando que la reflectividad plata-recubrimiento obtenida fue menor a 90% y la alteración de la misma a causa de los rayos UV a través del tiempo, se buscó estudiar un recubrimiento orgánico de tipo PMMA. Aunque la reflectividad plata-PMMA obtenida es del orden de 90%, este recubrimiento no puede ser utilizado considerando su degradación en ambiente húmedo.

Con el fin de mejorar la resistencia mecánica, se presentaron resultados concernientes a películas inorgánicas a base de SiO_2 y Al_2O_3. Aunque para estas películas de naturaleza inorgánica la reflectividad es superior a 90%, la porosidad de la capa exige la elaboración de un tratamiento térmico, lo cual resulta difícil de realizar a nivel industrial.

A fin de encontrar un compromiso entre las películas elaboradas por sol gel inorgánicas y orgánicas, se presentan los resultados de los recubrimientos híbridos. El híbrido PU/SiO_2, permite lograr una reflectividad plata-híbrido del orden de 90%, que no es sensible al medio acuoso y su resistencia a la transferencia de carga y por lo tanto a la corrosión es mayor que con el híbrido PMMA/SiO_2.

6 Referencias

[1] J. . Pérez-Bueno, R. Ramírez-Bon, Y. . Vorobiev, F. Espinoza-Beltrán, and J. González-Hernández, “Oxygen diffusion in silicon oxide films produced by different methods,” Thin Solid Films, vol. 379, no. 1–2, pp. 57–63, Dec. 2000.

[2] B. Holubová, Z. Z. Cílová, I. Kučerová, and M. Zlámal, “Weatherability of hybrid organic–inorganic silica protective coatings on glass,” Prog. Org. Coatings, vol. 88, pp. 172–180, Nov. 2015.

[3] R. Zandi-Zand, A. Ershad-Langroudi, and A. Rahimi, “Silica based organic-inorganic hybrid nanocomposite coatings for corrosion protection,” Prog. Org. Coatings, vol. 53, no. 4, pp. 286–291, 2005.

[4] P. Schissel, C. Kennedy, and R. Goggin, “Role of inorganic oxide interlayers in improving the adhesion of sputtered silver film on PMMA,” J. Adhes. Sci. Technol., vol. 9, pp. 413–424, 1995.

[5] H. Keiser, K. D. Beccu, and M. A. Gutjahr, “Abschätzung der porenstruktur poröser elektroden aus impedanzmessungen,” Electrochim. Acta, vol. 21, no. 8, pp. 539–543, Aug. 1976.

[6] Y.-L. Leung, “XPS studies of adhesion at organosilane/aluminum interfaces,” University of British Columbia, 2008.

[7] R. A. Gledhill, S. J. Shaw, and D. A. Tod, “Durability of adhesive-bonded joints employing organosilane coupling agents,” Int. J. Adhes. Adhes., vol. 10, no. 3, pp. 192–198, Jul. 1990.

[8] F. Leal Maranhño, A. Just da Costa e Silva, and E. Sichieri, “La influencia de la humedad en el comportamiento del adhesivo,” Cerámica Inf., vol. 31, no. 368–369, pp. 77–84, 2009.

[9] D. Morales Acosta, “Materiales Híbridos versátiles PMMA-SiO2 para el desarrollo de recubrimientos,” Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica, 2007.

Conclusión general y perspectivas

==========

Conclusion Générale et perspectives

Conclusión general y perspectivas

Conclusión general

La principal problemática que presenta la central térmica solar, reside en la elaboración de un concentrador con una reflectividad igual o mayor a 90% que mantenga bajos costos, resistente a los rayos solares y al medio ambiente, con una vida útil de 10 a 20 años.

Es por esto que el principal objetivo de esta tesis corresponde a la elaboración de un concentrador solar flexible. Para esto se realizaron dos propuestas en la configuración del concentrador. La primera, consiste en un sustrato de alta transparencia polimérico sobre el cual se depositará una capa reflejante de plata; este polímero servirá de protección para la plata teniéndolo en la cara delantera. La segunda configuración, es un sustrato polimérico opaco con una película reflejante de plata sobre la cual se deposita un recubrimiento protector de la misma, teniendo a éste último en la cara delantera.

En el capítulo I, se describió el funcionamiento de la energía solar por concentración, así como las diferentes tecnologías existentes del mismo. También se describieron los tipos de concentradores más utilizados hasta el momento, los diferentes materiales reflectivos así como los materiales utilizados para proteger al material reflejante.

En el capítulo II, se detallaron las propiedades fisicoquímicas de los materiales elegidos como sustratos, así como el principio de las técnicas utilizadas para la fabricación de la capa reflejante y de la película protectora de la misma. Por otro lado, se describieron las técnicas empleadas para caracterización de las multicapas.

En el tercer capítulo, en la primera parte, se realizó una descripción detallada de las etapas que involucra el proceso de metalizado de plata por la técnica de depósito químico dinámico creada por JetMetal®, utilizando dos tipos de formulaciones reductoras; la primera elaborada con un contenido formaldehído y la segunda que contiene azúcar. También se realizó la caracterización óptica y morfológica de la película reflejante obtenida por cada formulación. En la segunda parte del capítulo III, se realizó la caracterización óptica del sistema plata-polímero (cara delantera), para los polímeros transparentes policarbonato, PMMA y PET, concluyendo que la plata protegida con PET y

PC ofrece los mejores resultados de reflectividad, no obstante, es necesario obtener espesores más finos para obtener valores de reflectividad más altos.

En el capítulo IV, se elaboraron diferentes tipos de recubrimientos protectores; por lo que se caracterizó el sistema sustrato/película reflejante/recubrimiento protector (cara delantera). Se evaluó en primer lugar, un recubrimiento de poliuretano desarrollado por JetMetal Tecnologies®, el cual mostró una buena adherencia a la película de plata; aunque no se obtuvieron buenos resultados en la prueba de envejecimiento acelerado. En segundo lugar, se evaluó un recubrimiento polimérico de PMMA por sol gel de 15 μm, el cual mostro valores de reflectividad mayores al 90%, la desventaja principal de este recubrimiento es la fragilidad que presenta en medios húmedos.

También, por la técnica sol gel, se elaboraron recubrimientos inorgánicos de SiO_2 y Al_2O_3. Con los cuales se obtuvieron valores altos de reflectividad, la problemática con este tipo de recubrimientos es la necesidad de un tratamiento térmico para la densificación del recubrimiento. Es por esto que se elaboraron recubrimientos híbridos de tipo PMMA/SiO_2, con los que se presentaron valores de reflectividad mayores al 90%. Por otro lado, se evaluaron recubrimientos híbridos PU/SiO_2 y PU/Al_2O_3 los cuales presentan buenas características ópticas y protectoras de la plata. La síntesis de las propiedades de cada uno de los recubrimientos analizados, se presentan en la Tabla de conclusión.

Tabla de conclusión. Síntesis de las propiedades de los elementos de protección presentados.

Tipo de recubrimiento	Reflectividad	Adherencia	Delaminación	Influencia de la humedad	Resistencia a la transferencia de carga [ohm/cm^2]
Lámina de PMMA	84%	1B			
Lámina de PC (1 mm)	82%	5B			
Lámina de PET (1 mm)	89%	5B			
Poliuretano por proyección (5 μm)	89%	5B	No	No	3.1×10^5
PMMA por sol gel (15 μm)	91%	3B	Si	No	1.12×10^4
SiO_2 (0.7 μm)	91.5%	1B	Si	No	
Al_2O_3 (0.5 μm)	89%	0B	Si	No	
DO-PMMA/SiO_2 (15 μm)	91.5%	3B	Si	Si	2.4×10^6
AB-PMMA/SiO_2 (15 μm)	91.5%	3B	Si	No	2.31×10^6
PU/SiO_2 (16 μm)	90%	4B	No	No	7.45×10^6
PU/Al_2O_3 (16 μm)	89%	2B	No	No	1.45×10^7

Perspectivas

Casi al final del desarrollo experimental de este trabajo de tesis, surgió un material nuevo que consiste en un vidrio flexible, por lo que presenta valores altos de transmitancia y se puede obtener en espesores entre 100 y 300 μm (Corning®). Este material, podría representar un sustrato protector de la plata, por lo que se comenzaron a realizar depósitos metálicos sobre el mismo por la técnica de depósito químico dinámico, con lo que se obtuvieron valores de reflectividad medidas a través del vidrio de 96.7% para espesores de plata de 90 nm y 95.7% para un espesor de plata de 150 nm (espectro solar de 400 a 800 nm). Se debe mencionar, que este valor fue obtenido mediante esfera de integración y está avalado por la comisaria de la energía atómica (CEA).

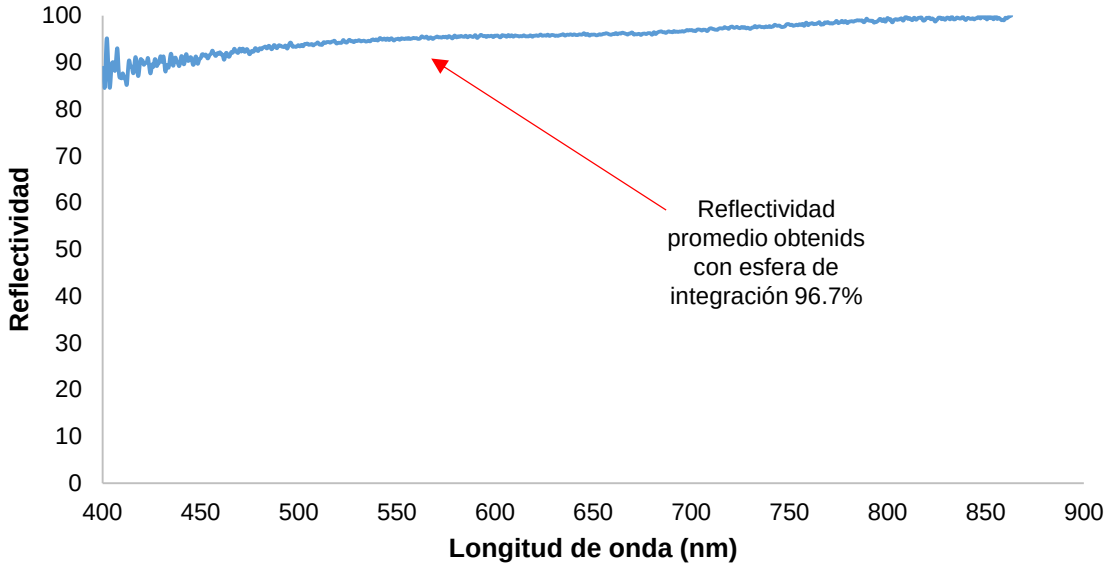


Figura de perspectivas 1. Grafica de reflectividad a diferentes longitudes de onda. La reflectividad de plata (90 nm) medida a través del vidrio flexible de 100 μm.

Ya que el vidrio flexible puede encontrarse en rollos de un metro de ancho y además la tecnología DCP, permite la metalización continua de superficies, se propone elaborar un espejo solar utilizando el vidrio flexible de manera continua (Figura de perspectivas 1). Metalizando como primera etapa; como segunda etapa es posible proyectar la pintura de protección, después se tiene un corte del sistema y se fija en un sustrato flexible.

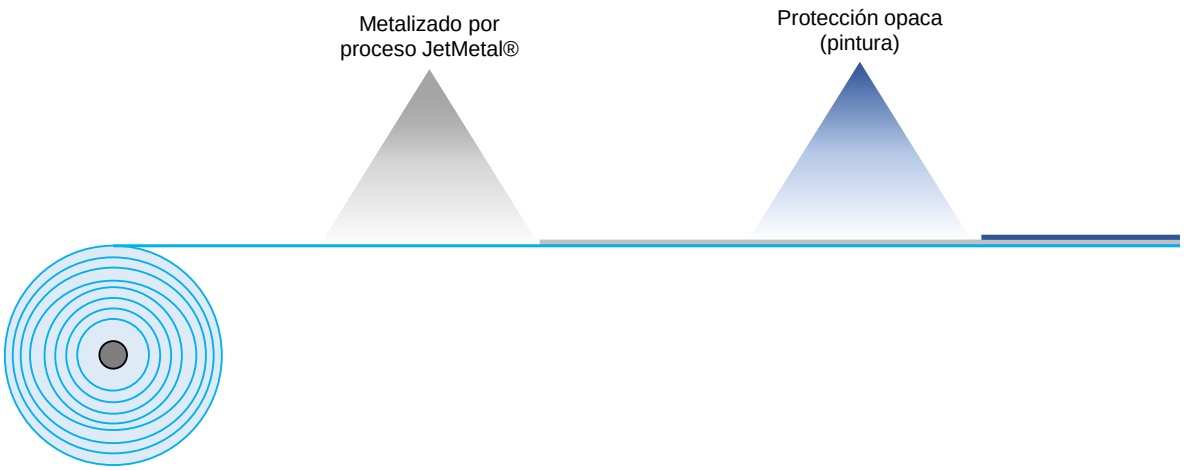


Figura de perspectivas 2. Proceso industrial propuesto para la elaboración de un concentrador solar con protección de vidrio flexible.

Por lo que, en síntesis, el sistema tiene una configuración de vidrio flexible con una capa de depósito de plata que se protege con una pintura opaca fijado sobre una superficie flexible (Figura de perspectivas 2).

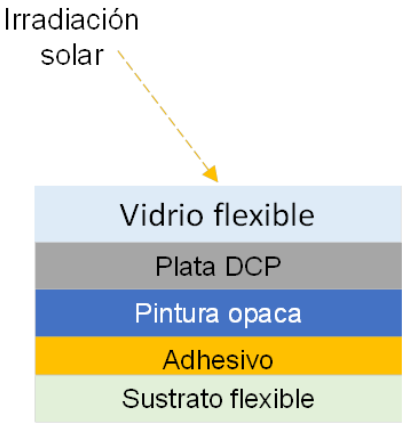


Figura de perspectivas 3. Configuración del concentrador solar propuesto con protección de vidrio flexible.

Con base en el trabajo realizado con vidrio flexible y tomando en consideración los requerimientos de la aplicación se puede considerar que este sistema puede constituir una tecnología prometedora para la elaboración de espejos solares.