



UNIVERSIDAD DE SONORA
DIVISIÓN DE INGENIERÍA

**SÍNTESIS Y EVALUACIÓN DE CARBURO DE SILICIO
PARA APLICACIONES EN RECEPTORES SOLARES
VOLUMÉTRICOS**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

DOCTOR EN CIENCIAS DE LA INGENIERIA

PRESENTA:

LAURA GUADALUPE CEBALLOS MENDIVIL

HERMOSILLO, SONORA

ENERO 2015

Universidad de Sonora

Repositorio Institucional UNISON



"El saber de mis hijos
hará mi grandeza"



Excepto si se señala otra cosa, la licencia del ítem se describe como openAccess

RESUMEN

Para el mejor aprovechamiento de la energía solar se encuentran en desarrollo tecnologías que buscan operar a las temperaturas más altas posibles. El uso de concentradores ópticos de la radiación solar es un factor común en dichas tecnologías. Una de las tecnologías de concentración solar con amplio potencial tanto en la generación de energía eléctrica como de calor de proceso es la conocida como Torre Central. Los Sistemas de Torre Central poseen un receptor solar colocado en la parte alta de una torre donde recibe la radiación reflejada por un campo de heliostatos. Los receptores son los dispositivos encargados de recibir la radiación solar concentrada y transformarla en calor disponible para ser usada por un fluido de trabajo. Dadas las condiciones de operación de estos sistemas los materiales de los receptores son una parte crucial de la eficiencia y desempeño de los mismos. El uso de superficies cerámicas para receptores solares en Sistemas de Torre Central presenta ventajas que otros materiales carecen. En este trabajo se realizó un extenso análisis del estado del arte, de los materiales utilizados en la construcción de receptores de Torre Central con la finalidad de identificar las principales alternativas, ventajas y desventajas de diferentes materiales. Es conocido que el carburo de silicio es un material cerámico que presenta una buena estabilidad y durabilidad a temperaturas altas, sus propiedades termo-mecánicas y de absorción espectral a la radiación solar, lo coloca como uno de los materiales más prometedores para estas aplicaciones. En este estudio se evaluó el SiC sintetizado por dos métodos buscando contar un material homogéneo y de propiedades controladas para ser evaluado en aplicaciones de receptores solares operados a altas temperaturas. Dos métodos de síntesis de SiC fueron utilizadas en este estudio: el método de reducción magnesiotérmica y el de reducción carbotérmica, siendo el primero a relativamente bajas temperaturas (650°C) y el segundo a altas temperaturas (1500°C), ambos en atmósferas inertes. En ambos métodos se ha utilizado sacarosa como precursor de carbón, siendo un material de bajo costo y fácil disposición, y sílice sintetizada como precursor de silicio,

que además de ser también de bajo costo, se obtiene de manera rápida y sencilla. En el método de reducción magnesiotérmica se han utilizado además, otros dos precursores de silicio: sílice comercial y SBA-15.

Finalmente se realiza una comparación entre los SiC obtenidos por los dos métodos y el SiC comercial por medio de la caracterización de estos materiales, así como la medición de dos propiedades esenciales en los receptores solares: la absorptancia espectral a la radiación solar y la porosidad, mostrando en ambos casos valores sustancialmente mejores en los SiC sintetizados que en el comercial, lo que abona a la finalidad de este estudio de usarse en receptores solares en altas temperaturas en Sistemas de Torre Central.

ABSTRACT

To operate at the highest possible temperatures, solar energy technologies are being developed. The use of optical concentrators of solar radiation is a common factor in these technologies. Solar concentrating technology with great potential in the generation of electricity and process heat is known as Central Tower. Central Tower Systems have a solar receiver at the top of a tower, which receives radiation reflected by a heliostat field. The receivers are devices responsible for receiving concentrated solar radiation to convert it into heat, which would be available for use by a working fluid. Due to the operating conditions of these systems, receiver materials are a crucial part of the efficiency and performance. The use of ceramic surfaces for solar receivers for Central Tower Systems offers advantages that other materials do not present. In this study, an extensive analysis of the state of the art was performed. The study of the materials used for Central Tower receptors highlights the alternatives, advantages and disadvantages of different materials. It is well known that silicon carbide is a ceramic, which has good stability and durability at high temperatures, remarkable thermo-mechanical properties and spectral absorptance of solar radiation. Positioning SiC as one of the most promising materials for these applications. This study evaluated the SiC synthesized by two methods aiming to obtain a homogenous material with controlled properties, evaluated for applications operated at a high temperature solar receiver.

In this work, two methods of synthesis of SiC were performed; magnesiothermic reduction and carbothermal reduction. The first is carried out at relatively low temperatures (650°C) and the second at high temperatures (1500°C), both in inert atmospheres. In both methods, sucrose was used as carbon precursor due to its low cost and its availability. Silica was synthesized as a silicon precursor, which can be inexpensively, quick and easily obtained. In the magnesiothermic reduction, method two other silicon precursors were used (commercial silica and SBA-15).

Finally, a comparison between the obtained SiC and commercial SiC is performed through the description of these materials. Two essential properties were measured in solar receivers: spectral absorptance of solar radiation and porosity. These properties showed better values in both synthesized SiC. This enhances the purpose of this study, which is to be used in high temperature solar receivers in Systems Central Tower Systems.

DEDICATORIA

Dedico esta tesis con todo mi amor:

A Dios, por darme la fuerza y sabiduría para seguir adelante y cumplir mis metas, que su infinita bondad y su amor sigan tocando mi vida.

A mis amados hijos, Jonathan y Gerardo, motor de mi vida, a quienes amo y protegeré siempre, por ser mi fuerza, fuente de inspiración y motivación, que me impulsa a superarme día a día.

A mis padres, por su infinito amor y comprensión y que desde el cielo me colman de bendiciones día a día.

TABLA DE CONTENIDO

	Página
RESUMEN	v
ABSTRACT	vii
TABLA DE CONTENIDO	x
LISTA DE FIGURAS	xiii
NOMENCLATURA Y ABREVIACIONES	xvii
AGRADECIMIENTOS	xix
CAPÍTULO 1	1
INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS	
1.1. Introducción.	1
1.2. Objetivos	5
1.2.1 Objetivo General.....	5
1.2.2 Objetivos Específicos	5
CAPÍTULO 2	
REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	8
2.1 Introducción.	8
2.2 Receptores Solares en Tecnología de Torre Central	9
2.3 Materiales Utilizados en Receptores Solares de Tecnología de Torre Central.	11
2.3.1 Metales.....	15
2.3.2 Cermets	17
2.3.3 Cerámicos	18
2.4 Carburo de Silicio en Aplicaciones de Receptores Solares de Sistemas de Torre Central.....	21

2.5	Síntesis de Carburo de Silicio	23
2.5.1	Síntesis de Materiales y Carburo de Silicio en Hornos Solares.....	24
2.6.	Conclusión.	25
CAPÍTULO 3		
METODOLOGÍA.....		27
3.1.	Materiales.....	27
3.2.	Síntesis de Sílice, como Precursor de Silicio (Sol-Gel).....	28
3.3.	Metodología de Síntesis de Carburo de Silicio en Horno Tubular.	28
3.3.1	Procedimiento experimental.	28
3.3.2	Síntesis de composito SiO ₂ /C.	30
3.3.3	Síntesis de SiC.	31
3.4.	Metodología de Síntesis de Carburo de Silicio en Horno Solar (HoSIER).	35
3.4.1.	Procedimiento experimental.	35
3.4.2.	Configuración experimental en el horno solar.....	35
3.4.3.	Síntesis del composito Si ₂ O/C.	41
3.4.4.	Síntesis de SiC	43
3.5.	Caracterización.....	46
CAPÍTULO 4		
RESULTADOS Y DISCUSIÓN		47
4.1.	Análisis de Resultados de la Caracterización de SiO ₂ sintetizada y SiC comercial.....	47
4.1.1.	Caracterización de SiO ₂	48
4.1.2.	Caracterización del carburo de silicio comercial.....	54
4.2.	Análisis de Resultados de Síntesis de Carburo de Silicio en Horno Tubular. ..	58

4.2.1.	Caracterización del composito SiO ₂ /C.	58
4.2.2.	Caracterización de SiC.....	71
4.3.	Análisis de Resultados de Síntesis de Carburo de Silicio en Horno Solar HoSIER.....	95
4.3.1.	Caracterización de SiO ₂ /C.	95
4.3.2.	Caracterización de SiC.....	102
CAPÍTULO 5		
CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....		113
5.1.	Precusores utilizados y SiC comercial.....	113
5.2.	Síntesis de SiC a bajas temperaturas (método reducción magnesiotérmica): horno tubular.....	114
5.3.	Síntesis de SiC a altas temperaturas (método reducción carbotérmica): horno solar HoSIER.	116
5.4.	Conclusión general.....	117
5.5.	Recomendaciones.....	117
REFERENCIAS.....		119
ANEXOS.....		134
	Lista de Publicaciones generadas por el presente trabajo.....	134
	Participación en Congresos para la difusión del presente trabajo	134
	Internacionales	134
	Nacionales.....	135
	Estancias académicas realizadas.....	135

LISTA DE FIGURAS

Figura	Página
Figura 1.1. Principales politipos de SiC	4
Figura 2.2. Espectro de un absorbedor selectivo ideal ²¹	12
Figura 3.3. Síntesis de SiO ₂ por sol-gel.	29
Figura 3.4. Etapas del procedimiento de síntesis de SiC por el método magnesiotérmico en horno tubular.	29
Figura 3.5. Montaje para la síntesis del compuesto SiO ₂ /C, en la etapa 4	32
Figura 3.6. Etapa 5 para la síntesis de SiC. Arriba: SiO ₂ /C con Mg. Abajo: Después de 650°C por 6 horas.	32
Figura 3.7. Etapa 6: ataque con HF/HNO ₃ para la eliminación de impurezas.	32
Figura 3.8. Etapa 7: lavado de la muestra para la obtención de SiC	32
Figura 3.9. Horno tubular Carbolite, con tubo de cuarzo en CIMAV.	34
Figura 3.10. Horno tubular Thermo Scientific Lindberg Blue M, con tubo de alúmina en la UNISON	34
Figura 3.11. Etapas del procedimiento experimental de la síntesis de SiC en horno solar	37
Figura 3.12. Componentes del HoSIER: (a) Concentrador, (b) Atenuador (visto desde el interior del HoSIER), (c) Heliostato y, (d) Mesa de trabajo con movimiento en tres ejes	37
Figura 3.13. Instalaciones del HoSIER, puesto en operación para la síntesis de SiC a una temperatura de 1500°C.	38
Figura 3.14. Esquema de la Cámara Inerte Esférica de Vidrio Pyrex® (CIEViP)	38
Figura 3.15. Montaje experimental en el horno solar HoSIER para la síntesis de carburo de silicio.	40
Figura 3.16. Montaje en la síntesis de SiO ₂ /C	42
Figura 3.17. Síntesis de SiO ₂ /C mediante energía solar concentrada.	42
Figura 3.18. Control de temperaturas para la formación del compuesto SiO ₂ /C.	42
Figura 3.19. Montaje para la síntesis de SiC.	44

Figura 3.20. Inconvenientes en la CIEViP con el montaje mostrado en la Figura 3.18..	44
Figura 3.21. Montaje en la síntesis de “SiC solar”.	44
Figura 3.22. Imagen CCD de la zona focal irradiada a una temperatura de 1500°C para la obtención de “SiC solar”.	45
Figura 3.23. Obtención de “SiC solar”.	45
Figura 4.24. DRX de sílice sintetizada por sol-gel.	49
Figura 4.25. FTIR de sílice sintetizada.	49
Figura 4.26. FTIR de SBA-15.	49
Figura 4.27. Micrografía de TEM de partículas de sílice sintetizada.	51
Figura 4.28. HRTEM de sílice sintetizada.	51
Figura 4.29. Imágenes TEM de SBA-15	51
Figura 4.30. EDS sílice sintetizada.	53
Figura 4.31. EDS SBA-15.	53
Figura 4.32. DRX SiC comercial.	56
Figura 4.33. FTIR de SiC comercial.	56
Figura 4.34. Micrografía SEM de SiC comercial.	57
Figura 4.35. EDS de SiC comercial.	57
Figura 4.36. Isotermas de adsorción y desorción de SiC comercial.	57
Figura 4.37. Etapas 2 y 3 utilizando SiO ₂ comercial.	60
Figura 4.38. Etapas 2 y 3 utilizando sílice sintetizada.	60
Figura 4.39. Etapas 2 y 3 utilizando SBA-15.	60
Figura 4.40. Composito SiO ₂ /C obtenido con sílice comercial.	62
Figura 4.41. Composito SiO ₂ /C obtenido con sílice sintetizada.	62
Figura 4.42. Composito obtenido con SiO ₂ /C con SBA-15	62
Figura 4.43. DRX de composito SiO ₂ /C con sílice comercial.	64
Figura 4.44. DRX de composito SiO ₂ /C con sílice sintetizada.	64
Figura 4.45. FTIR de SiO ₂ /C con sílice comercial y sílice sintetizada.	64
Figura 4.46 Imágenes TEM de composito SiO ₂ /C de sílice sintetizada.	66
Figura 4.47. Imágenes TEM de composito SiO ₂ /C de SBA-15.	66
Figura 4.48. EDS de composito SiO ₂ /C con sílice sintetizada.	68

Figura 4.49. EDS de compuesto SiO ₂ /C con SBA-15.....	68
Figura 4.50. Isotermas de adsorción-desorción del compuesto SiO ₂ /C.	70
Figura 4.51. Distribución del tamaño de poro (adsorción) del compuesto SiO ₂ /C.	70
Figura 4.52. Distribución del tamaño de poro (desorción) del compuesto SiO ₂ /C.	70
Figura 4.53. Polvo de SiC obtenido con sílice sintetizada.....	72
Figura 4.54. Patrón de DRX de SiC obtenido con sílice comercial.....	74
Figura 4.55. Patrón de DRX de SiC obtenido con sílice sintetizada.	74
Figura 4.56. Patrón de DRX de SiC obtenido con SBA-15.....	74
Figura 4.57. Espectro FTIR de SiC con sílice comercial (izquierda) y sílice sintetizada (derecha).	77
Figura 4.58. Espectro FTIR de SiC con SBA-15.....	77
Figura 4.59. Curvas de TGA/DSC de SiC con sílice comercial.	79
Figura 4.60. Curvas TGA/DSC de SiC con sílice sintetizada.	79
Figura 4.61. Imágenes SEM de SiC con sílice comercial.....	81
Figura 4.62. Micrografía SEM a detalle de SiC con sílice comercial.	81
Figura 4.63. Imágenes SEM de SiC obtenido con sílice sintetizada.	81
Figura 4.64. Micrografía SEM a detalle de SiC con sílice sintetizada.	81
Figura 4.65. Micrografías TEM de SiC obtenido con sílice comercial.	83
Figura 4.66. HRTEM de SiC obtenido con sílice comercial.	83
Figura 4.67. Imágenes TEM de conglomerados de SiC obtenido con sílice sintetizada, a escala de 0.5 μm.	83
Figura 4.68. Micrografías TEM de SiC obtenido con sílice sintetizada.....	85
Figura 4.69. HRTEM de SiC obtenido con sílice sintetizada mostrando su gran cristalinidad.....	85
Figura 4.70. HRTEM de SiC obtenido con sílice sintetizada.....	85
Figura 4.71. Imágenes TEM de SiC obtenido con SBA-15.....	87
Figura 4.72. HRTEM de SiC obtenido con SBA-15.	87
Figura 4.73. EDS de SiC obtenido con sílice comercial.....	89
Figura 4.74. EDS de SiC obtenido con sílice sintetizada	89
Figura 4.75. EDS de SiC obtenido con SBA-15.....	89

Figura 4.76. Isotermas de adsorción-desorción de N ₂ de SiC.	92
Figura 4.77. Distribución del tamaño de poro (adsorción) de la muestra de SiC.	92
Figura 4.78. Distribución del tamaño de poro (desorción) de la muestra de SiC.	92
Figura 4.79. Reflectancia de SiC sintetizados comparados con el SiC comercial.	94
Figura 4.80. Patrón DRX del composito SiO ₂ /C.	97
Figura 4.81. Patrones DRX de varios compositos SiO ₂ /C obtenidos.	97
Figura 4.82. Espectro FTIR del composito SiO ₂ /C, mostrando las bandas características de la sílice.	99
Figura 4.83. Micrografías TEM de SiO ₂ /C.	99
Figura 4.84. Imágenes HRTEM del composito SiO ₂ /C.	99
Figura 4.85. Isotermas de adsorción-desorción de N ₂ del composito SiO ₂ /C solar.	101
Figura 4.86. Distribución del tamaño de poro (adsorción) del composito SiO ₂ /C solar.	101
Figura 4.87. Distribución del tamaño de poro (desorción) del composito SiO ₂ /C solar	101
Figura 4.88. Enfriamiento de la muestra de SiC.	103
Figura 4.89. SiC obtenido con energía solar concentrada.	103
Figura 4.90. Patrón DRX de SiC solar sintetizado.	105
Figura 4.91. Espectro FTIR de SiC solar sintetizado.	105
Figura 4.92. Imágenes TEM de SiC solar.	107
Figura 4.93. Micrografía TEM de SiC solar con partícula de forma hexagonal.	107
Figura 4.94. HRTEM de SiC.	108
Figura 4.95. Imágenes de HRTEM de una región de la muestra de SiC solar (izquierda) y FFT (derecha).	108
Figura 4.96. EDS de SiC solar.	110
Figura 4.97. Isotermas de adsorción-desorción de N ₂ del SiC solar.	112
Figura 4.98. Distribución del tamaño de poro (adsorción) del SiC solar.	112
Figura 4.99. Distribución del tamaño de poro (desorción) del SiC solar.	112

NOMENCLATURA Y ABREVIACIONES

BDDT	Brunauer -Deming-Deming-Teller
BET	Brunauer-Emmett-Teller
CIEViP	Cámara Inerte Esférica de Vidrio Pyrex®
CPH	Campo de Pruebas de Heliostatos
DIAPR	Directly Irradiated Annular Pressurized Receiver
DNI	Irradiación Normal Directa
DRX	Difracción de Rayos X
DSC	Calorimetría Diferencial de Barrido
EDS	Espectroscopía de Energía Dispersiva
FTIR	Espectroscopia Infrarroja con Transformadas de Fourier
HoSIER	Horno Solar del Instituto de Energías Renovables
HRTEM	Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución
IER-UNAM	Instituto de Energías Renovables de la Universidad Nacional Autónoma de México
JCPDS	Joint Committe on Powder Diffraction Standars
LACYQS	Laboratorio Nacional de Sistemas de Concentración y Química Solar
PSA	Plataforma Solar de Almería
PVLR	Pressure Loaded Volumetric Ceramic Receiver
SBA-15	Sílice mesoporosa
SEM	Microscopía Electrónica de Barrido
SiC	Carburo de Silicio
SiO ₂ /C	Sílice/carbono
SiSiC	Silicio infiltrado en carburo de silicio
TEM	Microscopía Electrónica de Transmisión
TEOS	Tetraetilortosilicato
TGA	Análisis Termo-Gravimétrico
UHTC	Cerámicos de Ultra-Alta Temperatura

UV-ViS-NIR Ultravioleta-Visible-Infrarrojo Cercano (región)

Letras griegas:

α Absortancia

ε Emisividad

ρ Reflectancia

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad de Sonora, a través de la División de Ingeniería, el Departamento de Ingeniería Química y Metalurgia y el Posgrado en Ciencias de la Ingeniería, por brindarme el apoyo a congresos nacionales/internacionales y estancias académicas.

A la Universidad Autónoma de Sinaloa, a través de la Facultad de Ingeniería Mochis, por la beca otorgada durante mis estudios de doctorado.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la beca otorgada durante mis estudios de doctorado.

Al Centro de Investigación en Materiales Avanzados (CIMA), en especial, al Dr. Roberto Martínez Sánchez, por el apoyo en la realización de una estancia académica en sus instalaciones y llevar a cabo parte de la síntesis y caracterización de las muestras.

A la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), a través del Instituto de Energías Renovables (IER), en especial, al Dr. Claudio A. Estrada Gasca, por el apoyo en la realización de una estancia académica en sus instalaciones y llevar a cabo parte de la síntesis y caracterización de las muestras.

Al Laboratorio Nacional de Sistemas de Concentración Solar y Química Solar (LACYQS), Segunda Etapa, proyecto CONACyT 123767, por el apoyo en la realización de la síntesis de carburo de silicio (SiC) usando energía solar concentrada por medio del horno solar de alto flujo radiativo (HoSIER).

Al Dr. Rafal Enrique Cabanillas López, por ser mi director de tesis, invitarme a participar en su proyecto de investigación, por todo su tiempo y dedicación con su asesoría durante el experimento, caracterización, análisis de resultados y la escritura de la tesis.

Al Dr. Camilo A. Arancibia Bulnes, por aceptar ser mi sinodal externo y apoyarme en sus acertadas aportaciones en mi trabajo de investigación.

A la Dra. Judith C. Tánori Córdova, que además de ser mi sinodal, ha sido un gran apoyo incondicional en cada una de las etapas del desarrollo del presente trabajo de investigación con su acertada asesoría.

A Dra. Sandra Preciado Flores y Dr. Paúl Zavala Rivera, mis sinodales, quienes intervinieron con su asesoría y revisiones de este trabajo.

A la Dra. Heidi I. Villafán Vidales, por su apoyo incondicional y asesoría durante la estancia realizada en el IER-UNAM.

Al M.C. Rafael Murrieta Yescas, gran compañero, por su ayuda en el presente proyecto

A Dr. Ramón Iñiguez Palomares y Dr. Eduardo Larios Rodríguez por la atención brindada en el laboratorio MET-UNISON en la caracterización de muestras.

Al M.C. Marco A. Vizcarra Pacheco, técnico del laboratorio de Óptica de la Facultad de Ingeniería Mochis, de la Universidad Autónoma de Sinaloa, por la atención brindada en la caracterización de muestras.

Al Dr. Carlos A. Pérez-Rábago e Ing. Jesús Quiñones, técnicos del IER-UNAM, por la atención brindada en la asesoría y uso del horno solar HoSIER.

A M.C. María Luisa Ramón García, M.C. Patricia Altuzar Coello, M.C. Óscar Gómez Daza, técnicos del IER-UNAM, por la atención brindada en la caracterización de las muestras.

Al M.C. Wilber Antúnez Flores, M.C. Daniel Lardizábal Gutiérrez, M.C. Enrique Torres Moye y Luis de la Torre Sáenz, técnicos de los laboratorios del CIMAV, por la atención brindada en la caracterización de muestras.

A mis hijos, Jonathan y Gerardo, por su gran paciencia y apoyo incondicional para la realización de la presente investigación.

A todos y cada una de las personas que tuvieron alguna aportación en este trabajo de investigación.

CAPÍTULO 1 INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

1.1. Introducción.

La energía solar es uno de los principales recursos para la producción de combustibles, ya que limita emisiones de CO₂ causadas por la producción y consumo de petróleo [1]. Con el aumento de la crisis energética y contaminación ambiental, la utilización de la energía solar ha tomado más importancia en el mundo en la generación de energía eléctrica por su ventaja de abundancia, amplia distribución, no contaminante y fuente renovable [2]. Existen dos formas básicas para producir energía eléctrica a partir de la energía solar: fotovoltaica y fototérmica, las cuales utilizan procesos distintos para generar electricidad; la fotovoltaica utiliza el fenómeno conocido como fotoeléctrico, donde electrones de materiales semiconductores son energizados por fotones solares y pasan de la banda de valencia a la banda de conducción, lo cual permite generar una corriente eléctrica; la forma fototérmica convierte a los fotones solares en calor para aprovechar este en algún proceso termodinámico y convertirlo en energía mecánica y de esta forma mover un generador eléctrico [3].

Diferentes tecnologías de energía solar han sido estudiadas con el fin de resolver problemas tales como la escasez de proyectos de energía, cambios climáticos y otras amenazas ambientales, siendo la tecnología de Concentración de Energía Solar un prometedor candidato para la generación de electricidad [4]. Esta tecnología se divide en cuatro categorías: Canal Parabólico, Disco Parabólico, Lineal Fresnel y Torre Central [5-6]. Las Plantas Termosolares de Torre Central son muy prometedoras como tecnologías usadas en la producción de electricidad, debido a su gran capacidad para concentrar energía solar en altas temperaturas [7]. La Tecnología de Torre Central tiene la ventaja del gran factor de concentración y alta temperatura de trabajo y consiste en enviar una gran cantidad de energía a un receptor fijo, utilizando heliostatos, que son dispositivos

mecánicos que soportan espejos y que siguen el movimiento solar para reflejar los rayos recibidos a un objetivo fijo que generalmente se encuentra a una altura determinada sobre una torre. Una planta de Torre Central cuenta con un campo de heliostatos que son controlados para estimar sus movimientos durante el tránsito solar. En el receptor solar colocado en la torre, se recibe la radiación solar y el calor es aprovechado para producir vapor y generar electricidad con un ciclo termodinámico [3].

El receptor solar, es la parte del sistema que transforma la radiación solar en calor, el cual transfiere a través de un fluido de trabajo; se han ensayado y desarrollado varias configuraciones de receptores. La configuración y material del receptor, así como el fluido empleado, condicionarán la temperatura máxima de operación alcanzable y el rendimiento con el que se convierte la radiación solar en potencia térmica útil del fluido de trabajo [8]. En un sistema de Torre Central, el receptor solar es uno de los equipos más importantes, convirtiendo la energía solar concentrada reflejada por heliostatos a energía térmica con el fin de realizar la generación de energía [9]. Se consideran como buena opción los receptores de aire como fluido de trabajo, ya que presenta ventajas como la disponibilidad del fluido, calentamiento necesario y no toxicidad, entre otras, quedando por resolver desafíos como mayor durabilidad de absorción, eficiencia del receptor y costo específico. Otras tecnologías, como Canal Parabólico o Fresnel Lineal tienen temperaturas de operación muy bajas, por lo que una condición ideal en el receptor sería mayor temperatura de operación, siendo en una Planta de Torre Central de 500-900°C, lo cual permite ciclos termodinámicos para producción de potencia eléctrica con mayor eficiencia, siendo un receptor de alta eficiencia el que pueda transformar la mayor cantidad de energía luminosa en calor para transferírsela al fluido de trabajo aumentando la absorción y disminuyendo las pérdidas, ya que el receptor estará recibiendo alta radiación concentrada a la intemperie, por lo que se desea una larga vida útil en el material [10].

Actualmente en la Universidad de Sonora se encuentra en construcción la segunda etapa del Campo de Pruebas de Heliostatos (CPH), donde se estudia la tecnología de Torre

Central. El CPH es uno de los tres subproyectos apoyados por CONACYT dentro del Laboratorio Nacional de Sistemas de Concentración y Química Solar (LACYQS). Este esfuerzo nacional se encuentra coordinado por el Instituto de Energías Renovables de la Universidad Nacional Autónoma de México (IER-UNAM). El CPH cual cuenta con 15 heliostatos, la torre central y un blanco lambertiano (pantalla blanca para la evaluación óptica de los heliostatos) y se tiene planeado llegar hasta 80 heliostatos y la construcción del receptor solar.

Para construir el receptor solar, se han analizado en la literatura diversos materiales utilizados en receptores solares de Plantas Solares de Torre Central, entre los que destacan: metales, cermets y cerámicos. Los metales son capaces de producir altas temperaturas en el aire de salida (800-1000°C), siendo las aleaciones las más utilizadas, pero están limitados por sus propiedades mecánicas, siendo menos duros comparados a los materiales cerámicos, teniendo además, baja resistencia química. Los cermets son una mezcla de compuestos cerámicos y metálicos, con una alta absorción y baja emisividad en altas temperaturas. Los materiales cerámicos son materiales con grandes ventajas, ya que son capaces de lograr altas temperaturas del aire de salida (1200-1500°C), las cuales se pueden clasificar en: espumas cerámicas, óxidos cerámicos, carburo de silicio y cerámicas de ultra alta temperatura, “UHTC”.

El SiC presenta varias ventajas para ser utilizado en dispositivos que impliquen trabajar en condiciones extremas de temperatura, voltaje y frecuencia, ya que puede soportar un gradiente de voltaje o de campo eléctrico hasta ocho veces mayor que el silicio o el arseniuro de galio sin que ocurra la ruptura, por lo que estas características lo hacen de gran utilidad en varias aplicaciones, tales como: sistemas eléctricos, soporte catalítico, producción de grafeno y acero, partículas de combustible nuclear, componente LEDs, industria automotriz, herramientas abrasivas, etc. Alrededor de 250 polimorfos de SiC son conocidos, siendo los más importantes: α -SiC (6 H-SiC y 4 H-SiC) y β -SiC (3C-SiC) con estructuras hexagonal y cúbica, respectivamente (Figura 1.1).

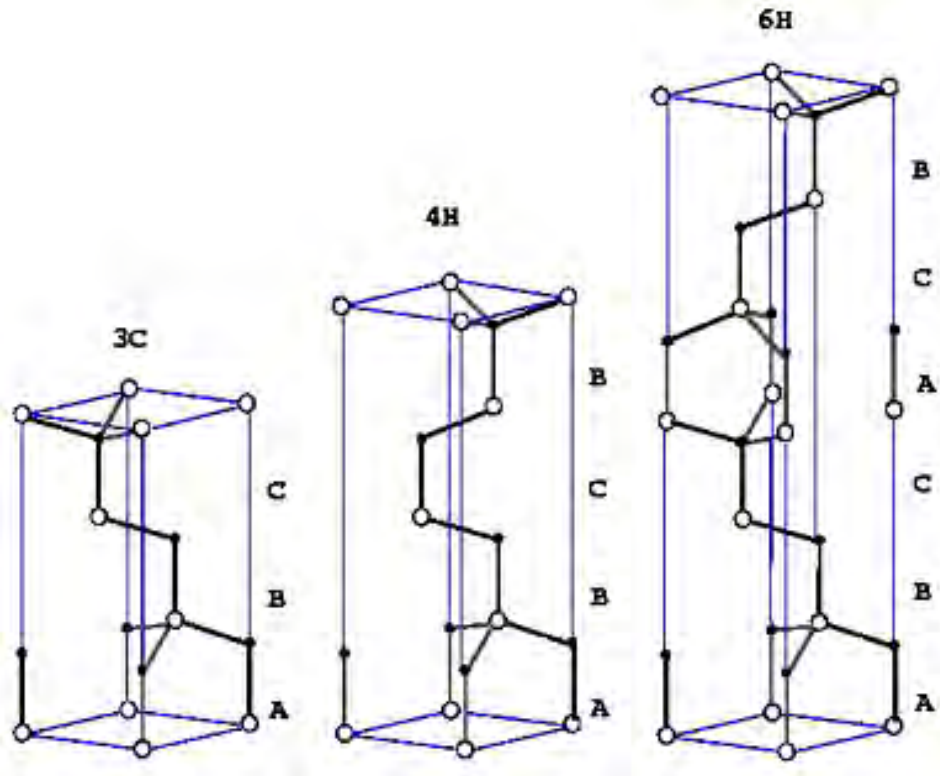


Figura 1.1. Principales politipos de SiC.

Debido a sus altos valores de absorción, punto de fusión y área superficial, así como sus buenas propiedades termo-mecánicas [11-13], el SiC presenta grandes ventajas para aplicaciones en receptores solares en Plantas de Torre Central, teniendo un impacto positivo en la eficiencia del proceso de la producción de energía eléctrica [14-15]. La síntesis y caracterización de SiC se realiza por diversos métodos, siendo los más utilizados el método de reducción carbotérmica a través de altas temperaturas (1100-1800°C) y el método de reducción magnesiotérmica para bajas temperaturas (650°C), los cuales utilizan diversos precursores de silicio (TEOS, polvo de silicio, sílice, etc.) y carbón (carbón activado, grafito, sacarosa, resinas, etc.).

Debido a esto, la presente tesis se enfoca al estudio de este compuesto, a través de su síntesis y caracterización para aplicaciones en receptores solares de Plantas de Torre Central.

1.2. Objetivos

1.2.1 Objetivo General

Sintetizar y evaluar el carburo de silicio para aplicaciones en receptores solares volumétricos utilizados en Sistemas de Torre Central.

1.2.2 Objetivos Específicos

- a. Realizar el estado de arte de materiales para receptores solares volumétricos de Sistemas de Torre Central, enfocando el estudio en el uso de carburo de silicio.
- b. Revisar sobre la síntesis de carburo de silicio y seleccionar los métodos factibles de realizar con la infraestructura disponible.

- c. Implementar un método de síntesis de carburo de silicio a baja temperatura, mediante el uso de un horno tubular.
- d. Implementar un método de síntesis de carburo de silicio utilizando energía solar concentrada.
- e. Determinar y realizar las pruebas de caracterización del carburo de silicio obtenido por ambos métodos.
- f. Realizar la evaluación de propiedades del carburo de silicio obtenido por ambos métodos.
- g. Analizar los resultados obtenidos entre ambos métodos y comparar con el carburo de silicio comercial.

Para cumplir los objetivos anteriores, en el presente trabajo de investigación, se realiza el análisis y discusión sobre la síntesis y caracterización del composito SiO_2/C y SiC por dos vías:

- Baja temperatura: por medio del método magnesiotérmico en un horno tubular a una temperatura de 650°C , utilizado tres precursores diferentes de silicio: sílice comercial, sílice sintetizada por sol gel y SBA-15.
- Alta temperatura: por medio del método de reducción carbotérmica en un horno solar de alto flujo radiativo a una temperatura de 1500°C , utilizado como precursor de silicio, solamente sílice sintetizada por sol gel.

En ambos métodos se ha utilizado sacarosa como precursor de carbón.

Se realiza la caracterización por medio del análisis de: Difracción de Rayos X (DRX), Espectroscopia Infrarroja con Transformadas de Fourier (FTIR), Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM), Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), Análisis Térmico por medio de Análisis TermoGravimétrico/Calorimetría Diferencial de Barrido (TGA/DSC), Isotermas de adsorción-desorción de N₂ (Método BET) y Espectroscopia UV-Vis-NIR. Con las técnicas de caracterización anteriores, se realiza la confirmación de la formación y evaluación del carburo de silicio en ambos métodos, llevando a cabo la discusión y análisis de la comparación entre ellos y de los compositos SiO₂/C obtenidos.

CAPÍTULO 2

REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

2.1 Introducción.

Los trabajos revisados en la bibliografía especializada, han reportado diversos materiales en aplicaciones de receptores solares en tecnologías de Sistemas de Torre Central, destacando principalmente: metales, cermets y cerámicos, enfocándose en nuestro caso, a los materiales cerámicos y muy particularmente al carburo de silicio. Los materiales cerámicos más relevantes en estas aplicaciones, se pueden clasificar como: espumas cerámicas, óxidos cerámicos, carburo de silicio, materiales reforzados con SiC y las cerámicas de ultra alta temperatura (UHTC). De la literatura analizada, se eligió al SiC como material de trabajo en la presente tesis, por ser el material cerámico más utilizado para estas aplicaciones, el cual ha sido sintetizado de manera convencional, en horno tubular eléctrico (bajas temperaturas) y además, en un horno solar (altas temperaturas). Por lo tanto, la revisión bibliográfica analizada en este capítulo se ha subdividido en cuatro secciones, los cuales se describen a continuación:

1. Receptores solares en tecnología de torre central
2. Materiales utilizados en receptores solares de tecnología de torre central: 1) Metales, 2) Cermets, 3) Cerámicos
3. Carburo de silicio en aplicaciones de receptores solares volumétricos.
4. Síntesis de carburo de silicio
 - Síntesis de materiales y carburo de silicio en hornos solares.

2.2 Receptores Solares en Tecnología de Torre Central

Las Plantas Termosolares de Torre Central se caracterizan porque el sistema colector está compuesto por un grupo de concentradores individuales llamados helióstatos, que dirigen la radiación solar concentrada hacia un receptor central, normalmente situado a una cierta altura sobre el suelo en una torre, operando eficientemente hasta elevadas temperaturas (por encima de 1000°C), siendo sus principales componentes: el sistema colector o campo de helióstatos, la torre, el receptor y el sistema de control, siendo el receptor el dispositivo donde se produce la conversión de la radiación solar concentrada en energía térmica [16-17]. Estas plantas son tecnologías muy prometedoras usadas para la producción de electricidad, debido a su gran capacidad para concentrar energía solar en altas temperaturas [5-6], donde el receptor solar es el encargado de transformar la radiación solar en calor, el cual transfiere a un fluido de trabajo [7]. La configuración y materiales del receptor y el fluido empleado condicionarán la temperatura máxima de operación alcanzable y el rendimiento en el que se convierte la radiación solar en potencia térmica útil del fluido.

García Casals [8] describe una clasificación de los receptores en sistemas termosolares de torre central de acuerdo a su configuración: exterior, cavidad, volumétrico y lecho fluido. En el receptor *exterior*, la radiación solar se absorbe en unos tubos situados en el ambiente exterior por los que circula el fluido de trabajo, implicando grandes pérdidas térmicas, por lo que no es posible trabajar con temperaturas elevadas. En el receptor de *cavidad*, la radiación solar se absorbe en tubos situados en el interior de una cavidad, estando más protegidos del ambiente exterior, lo cual permite trabajar a mayores temperaturas y su flujo solar en los tubos es menor que en la apertura. En el receptor *volumétrico*, la radiación solar se absorbe en una matriz porosa por la que circula el fluido de trabajo, reduciendo las temperaturas de trabajo de la pared sólida, ya que por un lado la potencia solar incidente se absorbe sobre una gran superficie (reduciendo el flujo solar) y por otro lado, el fluido de trabajo circula en contacto con la pared que recibe la radiación solar, trabajando con mayores relaciones de concentración y

alcanzando temperaturas de operación más elevadas; este receptor se adapta muy bien a funcionar con aire como fluido de trabajo. El receptor de *lecho fluido* busca reducir todavía más las limitaciones de operación por temperaturas elevadas de la superficie receptora, empleando partículas de un material refractario en contacto directo con el fluido caloportador; estos se aplican más en química solar. Tanto el receptor de cavidad, volumétrico y el de partículas pueden ser abiertos o cerrados (con una ventana, típicamente de cuarzo).

Zunft y col. [18] muestran en el Centro Aeroespacial Alemán (DLR) el desarrollo de estructuras absorbedoras de cerámica para ser utilizadas con radiación muy concentrada a altas temperaturas en una Torre Solar, lo cual surge a partir del impulso del receptor volumétrico de aire que empezó con una malla de alambre metálica como material absorbedor analizado a una potencia de 2.5 MWth en la Plataforma Solar de Almería (PSA) a principios de los 90's.

Fend [19] compara el receptor volumétrico con el receptor tubular, presentando más ventajas para el volumétrico: la porosidad del material, la radiación solar concentrada es absorbida en parte del volumen del material, debido a que el aire frío entra al material en parte frontal del absorbedor volumétrico, el material se puede mantener relativamente frío, minimizando las pérdidas de radiación térmica debido al nivel de baja temperatura en el frente; la distribución de temperatura en un absorbedor tubular simple tiene desventajas: el fluido calentado fluye dentro del tubo, por lo que calienta el tubo, siendo la temperatura exterior mayor provocando pérdidas radiativas más altas. Los materiales requeridos en absorbedores volumétricos deben resistir temperaturas mayores de 1000°C y tener una alta porosidad que permita la radiación solar concentrada para penetrar dentro del volumen del material; otros requerimientos es alta densidad celular que logre grandes áreas superficiales para transferir el calor del material al fluido y una alta conductividad térmica.

2.3 Materiales Utilizados en Receptores Solares de Tecnología de Torre Central

Varios autores estudian las superficies selectivas [20-24], por lo que un material ideal para un receptor solar, debe ser espectralmente selectivo, teniendo una baja reflectancia ($\rho=0$) en $\lambda \leq 3\mu\text{m}$ y una alta reflectancia ($\rho=1$) en $\lambda \geq 3\mu\text{m}$ (Figura 2.2). Por lo tanto, el material del receptor debe ser capaz de soportar altos flujos radiativos, grandes esfuerzos térmicos y mecánicos, así como soportar varias horas sin fallar, además, las superficies absorbedoras deben tener alta absorptancia (α) y baja emitancia (ε) a la temperatura de operación, para una eficiente conversión fototérmica solar. Las características selectivas en absorbedores solares son alta absorptancia solar α , baja emitancia térmica ε , alta resistencia a la humedad, adherencia, resistencia al rayado, bajo costo, simplicidad en las técnicas de producción, entre otras.

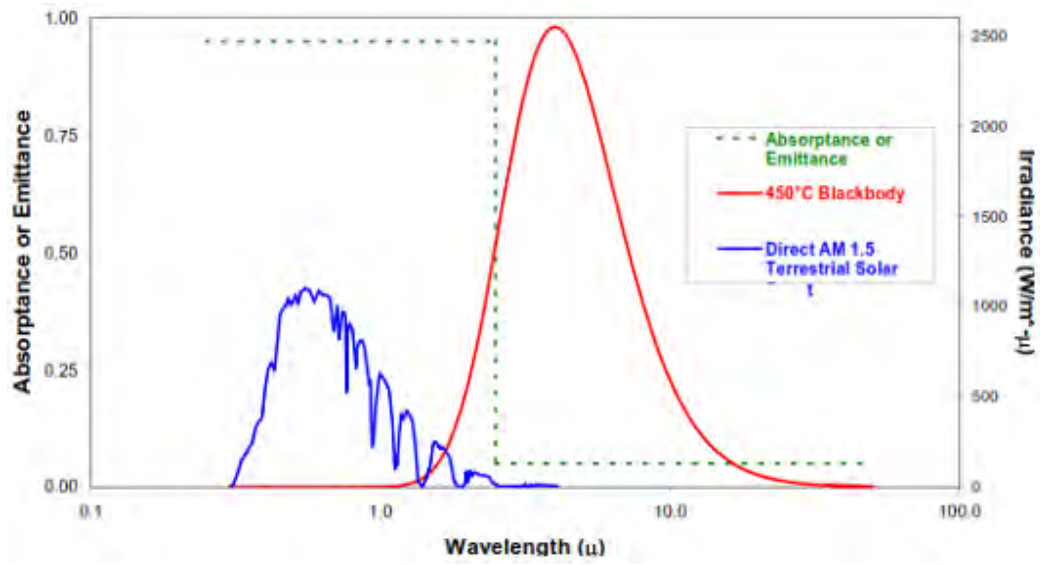


Figura 2.2. Espectro de un absorbedor selectivo ideal [21].

Ávila-Marín [10] reporta cronológicamente una revisión de receptores volumétricos más usados en Sistemas de Plantas Solares de Torre Central para la producción de electricidad, identificando sus diferentes configuraciones, materiales y resultados esperados, así como estabilidad de flujo y algunas cuestiones de diseños en receptores presurizados.

Kribus y col. [25] reporta experimentos de receptores volumétricos, obteniendo condiciones de flujo no uniforme y sobrecalentamiento local, lo cual conduce a la falla del absorbedor.

Fend [19] investigó el flujo de materiales porosos para receptores solares de aire, analizando que las propiedades del material como conductividad térmica y permeabilidad influyen en la ocurrencia de “hot spots”, concluyendo que las propiedades deseables de un receptor solar ideal serían las enfocadas a durabilidad, resistencia a la corrosión y simplicidad de manufactura para lograr bajos costos para el receptor.

Fend y col. [26] describen los requerimientos-propiedades deseados en un material usado en receptores solares a altas temperaturas, los cuales son: alta absorción (material negro), extinción óptica (alta porosidad), transferencia de calor superficial (alta densidad celular), altos flujos (resistencia a la temperatura), transporte de calor radial (conductividad térmica), alta permeabilidad (estructura 3-D).

Albanakis y col. [27] evaluaron el comportamiento de materiales metálicos y cerámicas porosas en absorbedores volumétricos bajo radiación solar concentrada, concluyendo que la porosidad del material aumenta con la disminución de la caída de presión. Cui y col. [28] obtuvieron simulaciones numéricas para seleccionar materiales absorbedores apropiados y optimizar el diseño de un receptor volumétrico presurizado, quedando pendiente algunos estudios en el proceso de la transferencia de calor y daño en el material debido a esfuerzo térmico en distribuciones de flujo de calor no uniforme. Becker y col. [29] reportaron experimentos teóricos y experimentales con el análisis de

materiales porosos aplicado a receptores volumétricos, investigando inestabilidades de flujo con la medición de la conductividad, permeabilidad, transferencia de calor y dispersión radial, para calificar un material como absorbente.

Romero y col. [30] estudiaron receptores volumétricos usando estructuras altamente porosas (malla metálica o monolito cerámico) para la absorción de la radiación solar concentrada, donde el medio de transferencia de calor (comúnmente aire) es forzado a través de las estructuras porosas y calentado por transferencia de calor convectiva con un diseño estrictamente modular.

Kennedy [21] realiza un revisión sobre materiales absorbedores de superficie selectiva solar, entre los cuales menciona los materiales denominados “cermet” (recubrimientos cerámico-metal), que tienen la gran ventaja de presentar excelentes propiedades ópticas espectralmente (alta absorción y baja emisividad), ofreciendo un alto grado de flexibilidad y selectividad solar que puede ser optimizada mediante la selección de sus constituyentes, espesor del recubrimiento, concentración de partículas, tamaño, forma y orientación, mostrando además, una gran protección a la degradación térmica de oxidación.

En base a los reportes analizados anteriormente, los materiales analizados que cumplen las características deseables para ser utilizados en receptores solares de Tecnología de Torre Central se describen a continuación:

1. Metales: hojas metálicas, mallas de alambre, espumas metálicas, recubrimientos metálicos y otros.
2. Cermets.
3. Cerámicos: espumas cerámicas, óxidos cerámicos, carburo de silicio, materiales reforzados de carburo de silicio, cerámicas de ultra alta temperatura (UHTCs).

2.3.1 Metales

Las aleaciones más utilizadas en receptores solares de torre central son Inconel y AISI; éstas muestran excepcionales propiedades de resistencia en altas temperaturas y excelente comportamiento corrosivo en caliente [31].

Pitz-Paal y col. [32] investigaron una malla de alambre, hecha de Inconel 601 ($\text{NiCr}_{23}\text{Fe}$) de una longitud de 42 mm, como una estructura de absorbedor volumétrico, con un diámetro de 0.12 mm, porosidad de 98.2% y un área superficial de $603 \text{ m}^2/\text{m}^3$; además reportaron la estructura de un absorbedor volumétrico tipo panel de hoja de metal corrugado ($\text{X}_5\text{CrAl}_2\text{O}_5+\text{Ce}$) de 0.05 mm de espesor y 87 mm de longitud, realizado por la compañía alemana EMITEC para el uso de convertidores catalíticos de carros, obteniendo una porosidad de 90.6% y área superficial de $1946 \text{ m}^2/\text{m}^3$, donde Fend y col. [33] investigaron que su flujo penetra por la parte más fría del receptor, lo cual es mejorado por las características del material y caída de presión, limitado a una temperatura media de salida del aire de 400°C , mostrando buenas propiedades geométricas (tamaño de poro de 0.6-0.9 mm) y termofísicas. Hellmuth y Matthews [34] estudiaron el rendimiento de una malla de alambre en un receptor volumétrico de aire en $310\text{-}790^\circ\text{C}$, con un flujo de $600 \text{ kW}/\text{m}^2$ y una eficiencia de 77-66%. Romero y col. [30] usaron un esquema llamado PHOEBUS, el cual se fundamentó en aire atmosférico calentado por medio de una malla de alambre en temperaturas de alrededor de 700°C , utilizado para producir vapor en $480\text{-}540^\circ\text{C}$, con un almacenamiento de calor restringido que lleva a un limitado número de horas (3-6 hrs).

Lefebvre y col. [35] estudiaron espumas metálicas obteniendo excelentes propiedades (esfuerzo mecánico, rigidez y absorción de energía), resultando térmicamente y eléctricamente conductivas, manteniendo sus propiedades mecánicas en altas temperaturas y a diferencia de materiales cerámicos, tienen la habilidad de deformar plásticamente y absorber energía, además de tener altas áreas superficiales. Contento y col. [36] estudiaron espumas metálicas “open-cell”, las cuales están siendo usadas en

absorbedores volumétricos en receptores de sistemas de concentradores solares, debido a su baja densidad, alta área superficial por unidad de volumen, alta conductividad y buena capacidad de mezcla de flujos. Albanakis y col. [27] evaluaron el comportamiento de metales porosos (Inconel y espumas de níquel), cuando son tratadas como receptores volumétricos bajo radiación solar concentrada, cuyos resultados revelaron que la espuma de níquel tiene una más alta caída de presión que la de Inconel.

Se reporta [37-38] un recubrimiento negro muy estable a altas temperaturas, con aleación de cobalto-cadmio, mostrando buenas propiedades ópticas selectivas ($\alpha=0.96$ y $\varepsilon=0.12$), alta resistencia a la corrosión y estabilidad térmica, siendo un candidato prometedor para una eficiente conversión térmica de energía solar, pero sólo para colectores tubulares. Recubrimientos de tungsteno con $\alpha=0.97$ y $\varepsilon=0.15$ han sido desarrollados por Erben y col. [39] para ser usados en Plantas de Torre Central pero en temperaturas de 400°C. Hang y col. [40] desarrollaron láminas multicapas de Au/Ni con una baja emisividad ($\varepsilon=0.06$) después de 200 horas de operación en 600°C. Cho y col. [41] estudiaron las características de transferencias de calor y pérdida de presión de materiales porosos para receptores volumétricos de aire, relacionadas experimentalmente con el material y espesor, cuyos resultados fueron que la malla laminada (Cr-Ni-C) es más conveniente que la tipo panel compuesta de Fe-Cr-Al debido a que la malla presenta mayor eficiencia y menor pérdida de presión. Lata y col. [42] reporta una aleación de níquel que fue probada en la planta solar SOLAR TRES con sales fundidas en 565°C, mostrando excelentes propiedades mecánicas, siendo adecuada para condiciones de operación y durabilidad. Superficies de cobre, acero inoxidable y níquel han sido estudiadas por Harding y Lake [43], mostrando absortancias de 0.92-0.93 y emitancias de 0.10-0.25 en 400°C, siendo la superficie de níquel menos estable en aire que la de acero inoxidable. Cao y col. [44] reportan aleaciones con alto contenido de cromo (IN 617 y acero inoxidable 316) muestran muy baja emisividad, mientras que con bajo contenido de cromo (SA508 y acero T22) muestran alta emisividad en temperatura de 500°C, desarrollando una capa de óxido después de 2 horas de exposición en aire ambiental. Kribus [45] también reporta Inconel 600 utilizado en tubos absorbedores

como precalentadores para el “Directly Irradiated Annular Pressurized Receiver” (DIAPR) para operar por arriba de 800°C.

En conclusión, las aleaciones metálicas para la construcción de absorbedores solares suponen una serie de ventajas pero tienen capacidad de formar fácilmente óxidos de color negro, siendo las aleaciones más utilizadas los aceros inoxidable con alto contenido de cromo y níquel. Los absorbedores volumétricos metálicos están limitados para un uso de temperaturas de 600-800°C.

2.3.2 Cermets

Berghanous y col. [46] estudiaron un cermet de W-Al₂O₃, obteniendo una $\alpha=0.85$ y $\epsilon=0.04$. Barshilia [47] y col. estudiaron un absorbedor de TiAlN/TiAlON/Si₃N₄ con $\alpha=0.95$ y $\epsilon=0.07$, estable en aire por arriba de 600°C por solo dos horas. Jaworske y Shumway [48] investigaron Ni/Al₂O₃, Ti/ Al₂O₃ y Pt/ Al₂O₃, resultando el Ti/ Al₂O₃ con $\alpha=0.93$ y $\epsilon=0.09$ y mejor resistencia por medio de su evaluación en temperatura ambiente y exposición a rampas de temperaturas de 460-700°C. Partículas de Co y Ni embebidas en alúmina y silicio han sido evaluadas teóricamente por Arancibia y col. [49] en cuanto a absorción solar y emitancia térmica, resultando un aumento de emitancia térmica con los espesores de los cermets, debido a sus bandas de absorción IR. Richie y Spitz [50] estudiaron tres tipos de cermets: electrolíticos de cromo negro, reactivamente dispersos y por co-deposición al vacío, mostrando propiedades selectivas de absorción, pero su estructura introduce otro mecanismo de degradación térmica, lo cual limita el tiempo útil del receptor solar.

A pesar de que los cermets son materiales que tienen aplicaciones en receptores solares debido a que presentan excelentes propiedades ópticas (alta absorción y baja emitancia), son poco utilizados en tecnologías de Torre Central debido a sus temperaturas de operación más bajas por lo que son más aprovechados en tecnología de Canal Parabólico.

2.3.3 Cerámicos

El SiC es una de las cerámicas más utilizadas en receptores solares en tecnologías de torre central, siendo el material en estudio en la presente tesis, por lo que se analizarán los estudios reportados de este compuesto por separado, en la sección 2.4. Kribus y col. [45] han probado exitosamente cerámicas con temperaturas de salida de gas de 1425°C. Las *espumas cerámicas* son materiales prometedores para receptores solares volumétricos ya que tienen buena dispersión tanto hidrodinámica como térmica y sus cargas mecánicas sobre la estructura del receptor son relativamente bajas, las cuales presentan una alta porosidad: 75-95% y baja caída de presión [51-54]. Becker y col. [55] reporta las pruebas realizadas en 1989 en un receptor (Sandia National Laboratory) con una espuma cerámica de alúmina, la cual fue recubierta de pintura negra Pyromak para aumentar la absorción, alcanzando una temperatura del aire salida de 730°C con una eficiencia de 54% y un densidad de flujo de 410 kW/m². Sano y col. [56] estudiaron la espuma cerámica de SiC, a la cual consideraron el mejor candidato como material en receptor solar volumétrico, ya que puede superar los puntos térmicos e inestabilidades de flujo, logrando una alta eficiencia en el receptor. Fend [19] probó 4 materiales en receptores solares: malla de alambre (Cerammat), SiSiC (material HITREC), espuma SiC de 20 ppi y espuma SiC de 80 ppi/, siendo la fibra de alambre y la espuma de 80 ppi los que mostraron mejor rendimiento, debido a su nivel de densidad de flujo, alta eficiencia y densidad celular y una mejor resistencia a la corrosión y durabilidad.

La principal ventaja de los *óxidos cerámicos* es la resistencia a la oxidación [57], siendo los más utilizados en receptores solares la alúmina y la zirconia. Estudios reportan [58-60] a la alúmina como una cerámica muy estable en altas temperaturas, teniendo propiedades como altos valores en área superficial, porosidad y baja actividad química, es mecánicamente fuerte a temperaturas moderadas, pero pierde su resistencia rápidamente por encima de 1000°C, teniendo pobre resistencia al choque térmico. El receptor DIAPR (Directly Irradiated Annular Pressurized Receiver) es reportado [61-63] como un absorbedor volumétrico cerámico “Porcupine”, hecho de alúmina-sílice (60%

Al_2O_3) y fue probado por cientos de horas en horno solar del Instituto Weizmann con 4 MW/m^2 en 940°C , usando diferentes configuraciones geométricas y flujos con diferentes condiciones de radiación; resultados mostraron que el “Porcupine” tuvo una alta relación para la transferencia de calor convectiva entre el absorbedor y el fluido de trabajo, pero los elementos de su matriz causaron un sobrecalentamiento local. Bayati y col. [24] desarrollaron un absorbedor poroso por medio de un composito solar selectivo de alúmina-titania con excelentes propiedades ópticas: $\alpha=0.99$ y $\varepsilon=0.06$. Kudirka y Smoak [57] describen varios óxidos cerámicos: BeO que tiene buena resistencia al choque térmico, es muy tóxico, aplicación limitada; MgO es muy estable en atmósferas oxidantes y tiene pobre resistencia al choque térmico y puede ser usado en temperaturas hasta de 950°C ; ZrO_2 tiene muy baja conductividad térmica y baja resistencia al choque térmico. Gianella y col. [60] describe a ZrO_2 como más expansiva que la alúmina, pero tiene excelente resistencia a la alta temperatura. Resultados teóricos y experimentales realizados por Manara y col. [64] sobre óxidos cerámicos con baja emitancia (HfO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , Y_2O_3) son comparados con las cerámicas convencionales, obteniendo $\varepsilon=0.02$ en 1100 K , lo cual llevó a disminuir la transferencia de calor en un 70% por medio de radiación térmica.

El *SiC* se ha utilizado como *reforzamiento* en algunos materiales en sus propiedades termo-mecánicas, tales como infiltrarlo con silicio o bien, utilizarse como aditivo con Si_3N_4 o ZrB_2 mejorando su resistencia a la oxidación y a la fractura principalmente, detallando a continuación, algunos estudios al respecto. Pitz-Paal [65] presenta un receptor volumétrico hecho de SiSiC (silicio infiltrado en SiC) cubierto con una matriz de vidrio de cuarzo, mejorando su eficiencia en 10% y minimizando pérdidas emisivas. Böhmer y Chaza ⁵³ y Carotenuto [66-67] también probaron un receptor volumétrico de SiSiC en la PSA mostrando una alta eficiencia en temperaturas de $800\text{-}1000^\circ\text{C}$, pero se observaron algunos “hot spots” en las esquinas de los canales de este material. Resultados de Wu y col. [68] muestran que $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ es apropiado para el uso de receptores volumétricos ya que no tuvo agrietamientos y reflejó buena resistencia al choque térmico, así como altos valores de porosidad y conductividad térmica. Estudios

de Pritzkow [69] mostraron que el receptor PLVCR (“Pressure Loaded Volumetric Ceramic Receiver”) hecho de espuma cerámica de Si_3N_4 (SIRCON) y cubierto de Pyromark en potencia de 5 kW, presentó temperaturas del aire de salida de 1050°C , alcanzando presiones de 4.2 bar y una eficiencia de 75%. Se reporta en la literatura [70-71] mejoras en resistencia a la fractura y oxidación con la adición de SiC en ZrB_2 ; así como también varios estudios [72-75] muestran que los composites de ZrB_2 -SiC son considerados como prometedores candidatos para el uso en altas temperaturas, con 20% SiC ya que presentan mejores propiedades mecánicas en temperaturas de 1200 - 1600°C , pero Meng y col. [76] muestra que con un 15% de SiC en ZrB_2 las propiedades radiativas y emisivas fueron probadas en 1100 - 1800°C , resultando valores de emitancia de 0.67-0.91, lo cual es atribuido a su composición óxido y rugosidad. La oxidación de ZrB_2 fue investigada por Silvestroni y Sciti [77] con diferentes cantidades de SiC (20-80%), resultando una capa continua de SiO_2 después de la oxidación en aire en 1773 K . Jin y col. [75] reportaron que cuando son combinados con SiC, los composites ZrB_2 y HfB_2 muestran excelente refractariedad y alta resistencia a la oxidación siendo un gran potencial en aplicaciones de receptores solares.

De acuerdo a la literatura reportada [78-80], las *UHTCs* muestran excelentes propiedades (alto punto de fusión, alta dureza, buena resistencia mecánica, estabilidad química y térmica, alta conductividad térmica) que las hacen buenos candidatos como materiales en absorbedores en plantas solares. Hu y Wang [71] concluyen que la resistencia a la oxidación en las *UHTCs* puede ser mejorada significativamente con la adición de SiC. Sani y col. [81] investigaron las *UHTCs* en absorbedores de plantas solares centrales, concluyendo que el ZrC tiene más baja emisividad que el SiC. Sciti y col. [78] investigaron la familia de diboruros, determinando que tienen alto rendimiento solar debido a su relación entre la absorción y emitancia, comparada con el SiC. Landi y col. [82] llevaron a cabo la sinterización de ZrB_2 por “freeze casting” con aplicaciones en absorbedores porosos volumétricos en alta temperatura para concentradores en sistemas solares de energía, mostrando buenas propiedades mecánicas. Algunos autores [78,83] han estudiado las *UHTCs* utilizando MoSi_2 como dopante, con el objetivo de

aumentar la resistencia a la oxidación por medio de la formación de una capa protectora de silicio, aumentando sus propiedades espectrales. La caracterización en la reflectancia espectral a temperatura ambiente es reportada por Sani y col. [79], así como la emitancia térmica en alta temperatura para algunos carburos y boruros de hafnio y zirconia (HfC , ZrC , HfB_2 , ZrB_2) evaluándolos como nuevos absorbedores solares, sus propiedades son comparadas con el SiC , resultando el SiC más prometedor en la absorción de la luz solar, mientras que las UHTCs son más prometedoras en sus propiedades de emitancia térmica.

En conclusión, la disponibilidad y selección correcta de los materiales para la construcción de receptores solares en Plantas de Torre Central dependerá de aspectos como la degradación que puede sufrir durante su vida estimada, así como el rango de temperatura en el que se quiera operar. En el caso de los materiales cerámicos, se presenta la ventaja que la temperatura de operación se encuentra de $900\text{-}1200^\circ\text{C}$ aproximadamente. La alúmina sería un material ideal en estas aplicaciones, por sus propiedades y bajo costo, pero tiene la desventaja de ser un material blanco, siendo sus características de absorptividad poco satisfactorias.

2.4 Carburo de Silicio en Aplicaciones de Receptores Solares de Sistemas de Torre Central.

La literatura reporta [14-15,84] al carburo de silicio con grandes ventajas para aplicaciones en receptores solares en Plantas de Torre Central, teniendo un impacto positivo en la eficiencia de los procesos de producción de energía eléctrica. Gianella y col. [60] estudian a espumas de SiC para ser usadas en receptores solares, debido a sus excelentes propiedades termo-físicas presentadas. Agrafiotis y col. [85] presentan la evaluación de materiales porosos monolíticos tipo panal de SiC relacionando su estructura porosa y propiedades termodinámicas para el uso en receptores solares volumétricos, que después de operar bajo la exposición de irradiación solar, se obtuvieron buenos resultados, tales como un mejoramiento en sus propiedades

mecánicas (alta resistencia a la flexión y compresión) en panales de SiSiC, además de tiempo de vida más largo.

Fend [26], Hoffchmidt [84] y Heller [86] han investigado el SiC como material cerámico poroso para aplicaciones en receptores solares volumétricos en altas temperaturas, mostrando desventajas en propiedades de permeabilidad y una mejor eficiencia en el material de doble capa cuando son comparados en una capa individual, requiriendo atención especial a su resistencia en altas temperaturas como su resistencia a la oxidación.

Se han realizado también, varios estudios teóricos de SiC en el uso de receptores volumétricos para predecir su transferencia de calor e inestabilidad de flujo. Villafán y col. [87] mostraron que la porosidad en el material afecta la distribución de la temperatura en el sólido cerca de la superficie frontal en los medios porosos y la longitud del receptor no afecta a la distribución de la temperatura en la fase sólida y el fluido; estudios de Yang y col. [88] indican posibles inestabilidades térmicas e hidrodinámicas; Xu y col. [89] proporciona una referencia para el diseño y manufactura del receptor; Bai [90] mostró con sus resultados analíticos que la resistencia al flujo del aire es aumentada conforme aumenta la temperatura de salida del aire, sugiriendo la existencia de un límite de flujo de entrada de energía solar para los sistemas no presurizados, lo cual lleva a una mejora en la capacidad de la potencia en la temperatura de salida del aire, concluyendo que un sistema presurizado podría ser una alternativa como técnica prometedora en receptores solares de aire en gran escala.

En conclusión, entre la familia de los carburos cerámicos, el SiC se encuentra como el mejor en aplicaciones de receptores solares, principalmente en receptores volumétricos, ya que posee una mayor conductividad térmica, así como mejores propiedades ópticas y de absorción que la alúmina.

2.5 Síntesis de Carburo de Silicio

Gerhard [91] muestra la descripción de una gran diversidad de procesos para obtener carburo de silicio, tales como deposición física de vapor (PVT), deposición química de vapor (CVD), sol-gel, sinterización de fase líquida (LPS) y aleación metálica (MA). El proceso tradicional para la manufactura de SiC es el inventado por E. Acheson [92] en 1892, conducido en gran medida a la comercialización de este compuesto y sintetizado a partir de coque y arena de cuarzo en altas temperaturas (superiores a 2000°C), está basado en un método convencional de reducción carbotérmica para la síntesis de polvos de SiC, sin embargo, este proceso requiere varias etapas y tiene una gran demanda de energía, proporcionando además, un material de calidad bastante pobre. Varios métodos alternativos han sido reportados para la producción de SiC.

Los procesos más comunes para obtener SiC se realizan en:

- Altas temperaturas (1150-1800°C), usando diferentes técnicas como “nanocasting” [93-94], sol-gel [95-96], sales fundidas [97], reducción carbotérmica [98-100], entre otros, y
- Bajas temperaturas (650-700°C), usando principalmente el método de reducción magnesiotérmico [101-104].

Los métodos anteriores usan diferentes materiales como precursores, en el caso de silicio se han utilizado: sílice [93,105], tetraetilortosilicato (TEOS) [95,96], etc. y en el caso de carbón se utilizan: grafito [100], resina fenólica [95-96], policarbonsilano [93], sacarosa [103], etc.

Para nuestro caso, en la presente tesis se realizó la síntesis de SiC por dos vías:

- En bajas temperaturas (650°C) por el método magnesiotérmico a través del uso de los hornos tubulares del Laboratorio de Aleado Mecánico en el Centro de Investigación de Materiales Avanzados (CIMAV) en la ciudad de Chihuahua, Chih. y en el Depto. de Química de la UNISON en la ciudad de Hermosillo, Son.
- En altas temperaturas (1500°C) por el método carbotérmico a través del uso del horno solar HoSIER del IER-UNAM, en la ciudad de Temixco, Mor.

En ambos casos se utilizaron sílice sintetizada por sol gel y sacarosa como precursores de silicio y carbón respectivamente. En el método magnesiotérmico se utilizó, además, dos precursores más de sílice: sílice comercial y SBA-15.

2.5.1 Síntesis de Materiales y Carburo de Silicio en Hornos Solares

El uso de energía solar concentrada con hornos solares se ha desarrollado en los últimos años con grandes aplicaciones en el procesamiento de materiales ya que se puede dar tratamientos térmicos a metales, sintetizar materiales cerámicos y nanomateriales, sinterizado y degradación de compuestos, entre otras cosas.

La producción de fulerenos es de los materiales más reportados [106-110] en síntesis con el uso de hornos solares. La literatura también reporta la síntesis de algunos carburos, tales como: carburo de tungsteno [111-112], carburo de molibdeno [113], carburos de titanio y zirconia [114], carburo de calcio [115], así como carburos del grupo del Vanadio: V, Nb y Ta ¹¹⁶, carburos del grupo de metales VIa [111] y carburos del grupo de metales de transición-*d* excluyendo el hafnio [117].

En el caso de la síntesis de carburo de silicio utilizando energía solar concentrada por medio de hornos solares, son muy pocas las pruebas experimentales que se han reportado [118-119], siendo escaso su análisis, ya que sólo se analizan por DRX, entre estos reportes podemos mencionar la síntesis de SiC por medio de mezcla de polvos de

silicio con carbón amorfo, otros como Gulamova y col. [120] reportan la síntesis mediante la mezcla de cuarcita con coque.

Por lo tanto, el horno solar HoSIER aparece como una alternativa en el desarrollo de nuevos procesos para la síntesis de materiales, en nuestro caso para la producción de SiC, cuyo objetivo es impulsar fuentes de energía con bajas emisiones de CO₂.

2.6. Conclusión.

Como se puede observar, se ha realizado una amplia revisión bibliográfica, la cual nos describe un panorama general del análisis de diversos reportes que existen en la actualidad sobre los materiales más usados en receptores solares en tecnología de Torre Central, concluyendo en esta revisión que los materiales más utilizados en estas aplicaciones serían los materiales cerámicos, donde sobresalen por sus propiedades a la resistencia en altas temperaturas (entre otras): carburo de silicio, alúmina y UHTC.

De estos materiales, se ha seleccionado al carburo de silicio como material más prometedor, debido a que ha sido más usado en dichas aplicaciones, de acuerdo a la literatura reportada. Sin embargo, no existen trabajos que analicen la síntesis de este compuesto para aplicaciones en receptores solares, ya que aún cuando existen varios artículos que mencionan el SiC como un material que ha sido evaluado en receptores solares, no indican de que manera se obtuvo, o bien, ni siquiera indican cómo o dónde fue adquirido. Asimismo, hay varios reportes de síntesis de SiC por diferentes métodos, pero en ninguno de ellos se da una aplicación en receptores solares.

Por otra parte, en cuanto a síntesis de SiC utilizando energía solar concentrada por medio de hornos solares, no existen reportes detallados sobre esto, ya que son muy pocos trabajos que hay en la literatura al respecto, siendo muy pobres en cuanto a su caracterización y análisis.

En base a lo anterior, el presente trabajo de investigación presenta la síntesis del carburo de silicio mediante dos técnicas (horno tubular y horno solar), con la finalidad de ser aplicado en receptores solares de Plantas de Torre Central, evaluando algunas propiedades fundamentales del material, tales como reflectancia y porosidad, las cuales se compararían con el SiC comercial, para su posterior discusión. Esto se realiza, en un primer plano como concepto de síntesis, considerando que es un gran avance en cuanto a su análisis de caracterización realizado con respecto a lo que está reportado, así como el enfoque a su aplicación, además del impulso de fuentes de energía con bajas emisiones de CO₂ en su síntesis, como es el caso del uso del horno solar para la obtención de este material.

CAPÍTULO 3

METODOLOGÍA

En este capítulo, se detallan los materiales y la metodología a seguir en la fase experimental para la síntesis primeramente, de la sílice mediante el proceso sol gel (utilizada como precursor de silicio en el SiC) y posteriormente, se describen los procedimientos experimentales sobre la síntesis del compuesto SiO₂/C y SiC mediante las dos vías (utilizando sacarosa como precursor de carbón) reportadas en el presente trabajo de investigación:

- Baja temperatura: por medio del método magnesiotérmico en un horno tubular a una temperatura de 650°C, utilizado tres precursores diferentes de silicio: sílice comercial, sílice sintetizada por sol gel y SBA-15.
- Alta temperatura: por medio del método de reducción carbotérmica en un horno solar de alto flujo radiativo a una temperatura de 1500°C, utilizado como precursor de silicio, solamente sílice sintetizada por sol gel.

Por último, se describe el equipo a utilizar para la caracterización de los compuestos sintetizados.

3.1. Materiales

En ambas síntesis de SiC (horno tubular y horno solar) se utilizaron los materiales que a continuación se detallan. En la síntesis de sílice por sol-gel se utilizaron: tetraetilortosilicato (TEOS, 99.98%), alcohol absoluto y HNO₃; para la síntesis del carburo de silicio, además de la sílice sintetizada, se utilizó: sacarosa (99.5%) como precursor de carbón, H₂SO₄ 65% wt, HF 10% wt, agua, magnesio. Para comparación de resultados se utilizó SiC comercial Aldrich (99.7%). Se utilizaron además dos

precursores diferentes de sílice: sílice mesoporosa comercial (nanopartículas de 70 nm) y sílice SBA-15 facilitada en el IER-UNAM, sintetizada de acuerdo a lo reportado [121].

3.2. Síntesis de Sílice, como Precursor de Silicio (Sol-Gel).

Para la realización de la síntesis de SiO_2 como precursor de silicio en el SiC, se llevó a cabo la mezcla y agitación de los reactivos siguientes: TEOS-etanol (1:2.5) y HNO_3 al 5% como catalizador, para después ser secados a temperatura ambiente, obteniendo finalmente SiO_2 , la cual es molida en un mortero de ágata. La Figura 3.3 muestra el vidrio sintetizado, siendo molido en un mortero, obteniendo polvo de color blanco como sílice.

3.3. Metodología de Síntesis de Carburo de Silicio en Horno Tubular.

3.3.1 Procedimiento experimental.

El procedimiento experimental de la síntesis de SiC por el método magnesiotérmico utilizando un horno tubular, consistió de 7 etapas, tal como se muestra en la Figura 3.4.



Figura 3.3. Síntesis de SiO₂ por sol-gel.



Figura 3.4. Etapas del procedimiento de síntesis de SiC por el método magnesiotérmico en horno tubular.

Las etapas anteriores se describen con más detalle a continuación:

1. La *etapa 1* consiste en la síntesis de sílice mediante el proceso sol-gel, tal como se describió en 3.2.
2. La *etapa 2* es la mezcla en un crisol de alúmina los precursores de silicio y carbón: la sílice obtenida en la etapa 1 y la sacarosa respectivamente, junto con ácido sulfúrico y agua destilada.
3. La *etapa 3* se realiza con la mezcla obtenida en la etapa 2 en una estufa de baja temperatura: primero a 100°C por 6 horas y posteriormente se sube la temperatura a 160°C por 6 horas más, moliendo el producto resultante.
4. La *etapa 4* sería la síntesis del composito SiO₂/C, la cual se describirá en 3.3.2.
5. Las *etapas 5, 6 y 7* se refieren a la síntesis de SiC, lo cual se detallará en 3.3.3.

3.3.2 Síntesis de composito SiO₂/C.

La *etapa 4* del procedimiento experimental se fundamenta en la síntesis del composito SiO₂/C, la cual consiste en lo siguiente: el polvo obtenido en la etapa 3, se coloca en un crisol tipo “chalupa” de alúmina (o bien, en un tubo de cuarzo de 15 cm de largo y 0.5 pulgadas de diámetro), el cual a su vez, se coloca dentro de un tubo de cuarzo de 25 cm de largo y 2 pulgadas de diámetro (con el fin de proteger al tubo de alúmina del horno de posibles contaminaciones), tal como se muestra en la Figura 3.5. El montaje anterior se introduce al horno tubular. Se realiza una purga en el tubo de alúmina del horno, dejando fluir el gas de nitrógeno, con el objetivo de eliminar el posible oxígeno que se encuentre dentro, manteniendo por lo tanto, una atmósfera inerte de nitrógeno, para después alcanzar una temperatura de 700°C por una hora, de tal manera que se lleva a cabo la carbonización de la muestra y se logra formar de ésta manera el composito SiO₂/C.

3.3.3 Síntesis de SiC.

La síntesis de SiC se realiza por medio del método magnesiotérmico, que consiste en utilizar magnesio como catalizador para sintetizar SiC a bajas temperaturas (650°C). El procedimiento para la síntesis de SiC se lleva a cabo mediante la realización de las etapas 5, 6 y 7 mostradas en la Figura 3.4, las cuales se describen a continuación.

En la *etapa 5*, en un crisol de alúmina tipo “chalupa” con el composito SiO₂/C, es agregado magnesio (SiO₂:Mg con una relación molar 1:2) y se mezclan ambos polvos, para luego introducir este crisol con la muestra en un tubo de cuarzo (25 cm de largo y 2 pulgadas de diámetro), ya que el magnesio hace reacción y pudiera contaminar el tubo de alúmina del horno tubular. Posteriormente, el tubo de cuarzo con el crisol con muestra dentro se introduce en el horno (dentro del tubo de alúmina) y se mantiene a una temperatura de 650°C por un tiempo de 6 horas en atmósfera inerte de argón (previamente se realizó una purga, dejando el flujo de argón, tratando de eliminar el posible oxígeno que pudiera quedar dentro). En la Figura 3.6 (arriba) se observa la mezcla del composito SiO₂/C con el magnesio en polvo y en la Figura 3.6 (abajo) el producto obtenido después del horneado a 650°C por 6 horas.

La *etapa 6* consiste en atacar con una mezcla de ácidos (HF 10% wt con HNO₃ 4M) la muestra resultante en la etapa 5, por un tiempo de 5 horas a temperatura ambiente. Cabe mencionar que al realizar el ataque con ácido, se presentan reacciones explosivas ocasionadas por el magnesio al reaccionar con los ácidos, tal como se observa en Figura 3.7. El ataque con ácido se realiza con el objetivo de eliminar impurezas tales como sílice que no logró reaccionar y óxidos de magnesio formados.

Por último, la *etapa 7* se lleva a cabo mediante varios lavados con agua destilada de la muestra atacada con ácido en la etapa 6, con la finalidad de eliminar el ácido, realizándose los lavados que sean necesarios, hasta obtener un pH neutro cercano a un valor de 7, obteniendo de esta manera, finalmente el carburo de silicio. El lavado de la muestra es observado en la Figura 3.8.



Figura 3.5. Montaje para la síntesis del compuesto SiO_2/C , en la etapa 4.

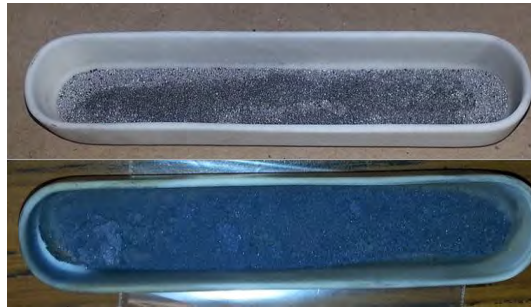


Figura 3.6. Etapa 5 para la síntesis de SiC . Arriba: SiO_2/C con Mg. Abajo: Después de 650°C por 6 horas.



Figura 3.7. Etapa 6: ataque con HF/HNO_3 para la eliminación de impurezas.



Figura 3.8. Etapa 7: lavado de la muestra para la obtención de SiC .

Las síntesis del composito SiO₂/C y SiC, se realizaron en dos hornos tubulares:

- Las primeras síntesis se realizaron en el horno tubular Carbolite, alcanza temperaturas hasta 1200°C y el material del tubo es cuarzo. Este horno se muestra en la Figura 3.9 y se encuentra en las instalaciones del Laboratorio de Aleado Mecánico del Centro de Investigación de Materiales Avanzados (CIMAV) en la Ciudad de Chihuahua, Chihuahua. Esto se llevó a cabo en una estancia académica en dicha institución, debido a que aún no se contaba con las instalaciones de tubería del horno tubular de la Universidad de Sonora.
- Las síntesis siguientes se realizaron en el horno tubular Thermo Scientific Lindberg Blue M, alcanza temperaturas hasta 1200°C y el material del tubo es alúmina. Este horno se muestra en la Figura 3.10 y se encuentra en las instalaciones del Laboratorio del Posgrado de Ciencias en la Ingeniería: Ingeniería Química, de la Universidad de Sonora.



Figura 3.9. Horno tubular Carbolite, con tubo de cuarzo en CIMAV.



Figura 3.10. Horno tubular Thermo Scientific Lindberg Blue M, con tubo de alúmina en la UNISON.

3.4. Metodología de Síntesis de Carburo de Silicio en Horno Solar (HoSIER).

3.4.1. Procedimiento experimental.

El procedimiento experimental de la síntesis de SiC en horno solar, se realiza a través de 5 etapas, tal como se muestra en la Figura 3.11, donde se puede observar que las etapas 1, 2 y 3 son las mismas que las descritas en 2, pero que respecta a las etapas 4 y 5, son las que se basan en la síntesis del composito SiO₂/C y SiC respectivamente, utilizando energía solar concentrada, mediante el uso del horno solar HoSIER y las cuales se describirán en los puntos 3.4.3 y 3.4.4.

3.4.2. Configuración experimental en el horno solar.

Las *etapas 4 y 5* en la síntesis del SiC fueron realizados en el HoSIER, el cual es un horno solar de alto flujo radiativo que forma parte del proyecto “Laboratorio Nacional de Sistemas de Concentración Solar y Química Solar” (LACYQS) y se encuentra en las instalaciones del Instituto de Energías Renovables de la Universidad Nacional Autónoma de México (IER-UNAM) en la ciudad de Temixco, Morelos. El horno solar tiene una potencia experimental de 25 kWt y una concentración máxima de 18000 soles (1 sol= 1 kW/m²), produciendo una imagen solar de 8 cm de diámetro [122]. Los principales componentes del HoSIER son cuatro [123-124], los cuales se muestran en la Figura 3.12 y se describen a continuación:

- Un *concentrador* de 409 espejos de primera superficie con aluminio depositado por evaporación, los espejos tiene una forma hexagonal de 20.00 cm de radio y superficie esférica. Estos espejos se encuentran montados en una estructura esférica de 6.72 m x 6.20 m. La ventaja de esta configuración es que cada espejo puede orientarse individualmente para corregir errores de aberración esférica. Alcanza altas temperaturas en la zona focal, cercanas a los 3000 K.

- Un *heliostato*, cuyas dimensiones son 9.00 m x 9.00 m y su superficie reflectora está conformada por 30 espejos planos de segunda superficie de 6 mm de espesor, con dos grupos de espejos con dimensiones diferentes: un grupo de 20 espejos de 1.80 m x 2.130 m y 10 espejos de 1.80 m x 1.90 m. La función del heliostato es la de seguir el aparente movimiento del sol a lo largo del día para reflejar la luz hacia el concentrador, el movimiento se realiza mediante las ecuaciones solares y sistema de control.
- Un *atenuador* que es una persiana (42.2 m²), localizada entre el heliostato y concentrador, que se abre y cierra parcialmente controlando la cantidad de radiación solar, y por lo tanto, la temperatura de la muestra; consta de 45 láminas de acero inoxidable colocadas de manera vertical en un marco de 6.29 m X 6.7 m. Otra función del atenuador es la de brindar seguridad durante la experimentación, es decir si se llegaran a presentar imprevistos durante un experimento, el atenuador cuenta con un paro de emergencia.
- Una *mesa de trabajo* que tiene desplazamiento en tres direcciones (ejes X, Y, Z) y sobre la cual se montan los dispositivos experimentales como receptores o reactores químicos, teniendo la capacidad de proporcionar un movimiento con precisión de una décima de milímetro en cualquiera de las tres direcciones, logrando tener el control en el posicionamiento de los receptores/reactores en la zona focal del HoSIER.

La Figura 3.13 muestra un panorama general de la operación del HoSIER en la síntesis de SiC a una temperatura de 1500°C, señalando sus componentes. La síntesis se llevó a cabo dentro de una Cámara Inerte Esférica de Vidrio Pyrex® (CIEViP), que consiste en un recipiente de vidrio Pyrex® de 25 litros de capacidad, permitiendo realizar experimentos a alta temperatura con una atmósfera de gases inertes. cuyo material es inerte a varios químicos, resistente a temperaturas hasta de 800°C y buena transmitancia a la radiación solar. La Figura 3.14 muestra un esquema de la CIEViP.



Figura 3.11. Etapas del procedimiento experimental de la síntesis de SiC en horno solar.

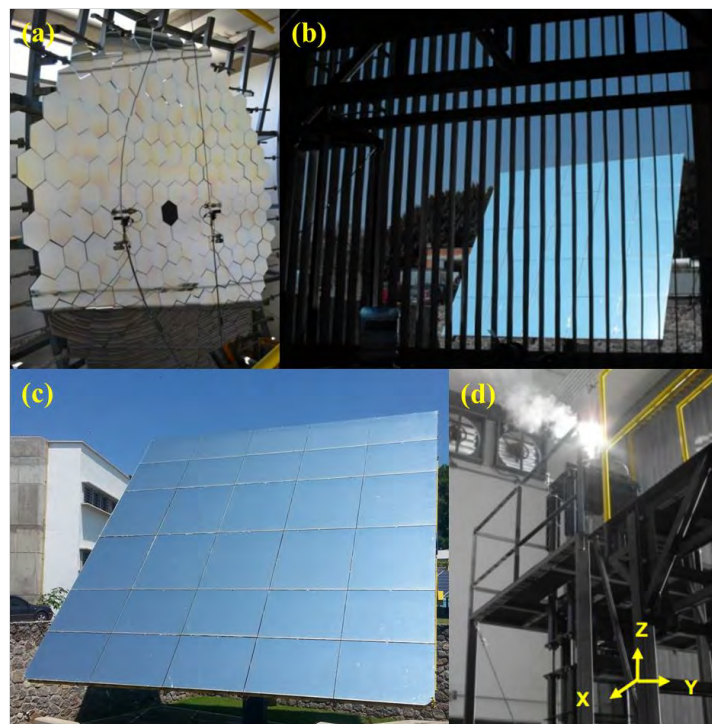


Figura 3.12. Componentes del HoSIER: (a) Concentrador, (b) Atenuador (visto desde el interior del HoSIER), (c) Heliostato y, (d) Mesa de trabajo con movimiento en tres ejes

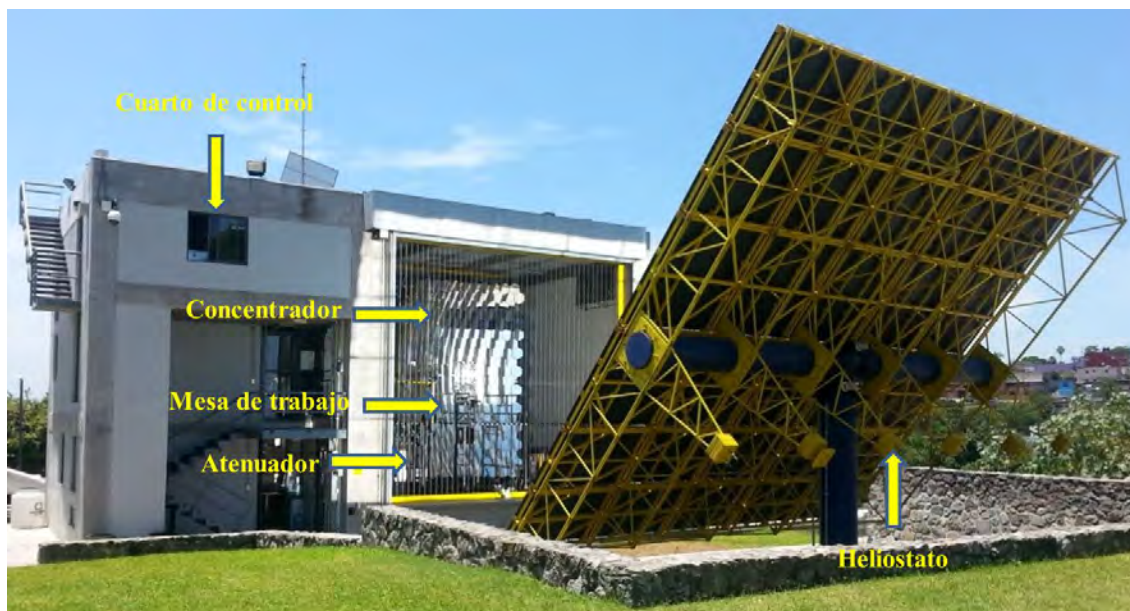


Figura 3.13. Instalaciones del HoSIER, puesto en operación para la síntesis de SiC a una temperatura de 1500°C.

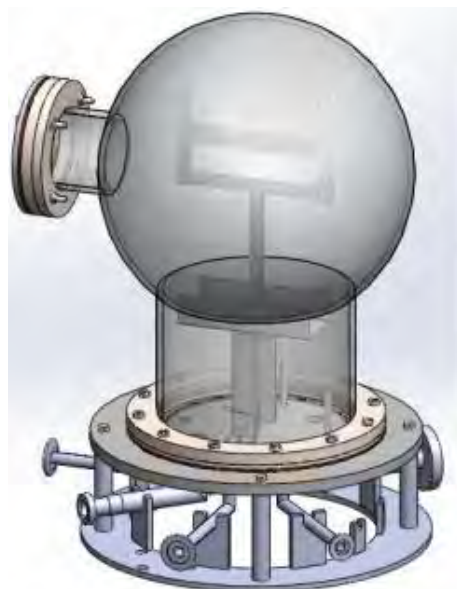


Figura 3.14. Esquema de la Cámara Inerte Esférica de Vidrio Pyrex® (CIEViP).

Dentro de la CIEViP se encuentra una montura de acero inoxidable, sobre la cual se colocan los crisoles y/o porta-muestras, colocando encima de ésta un papel o “colchoneta” cerámico para evitar choques térmicos debido a la diferencia de materiales. Los gases de nitrógeno y argón (pureza de 99.95%) se introducen para la síntesis de SiO₂/C y SiC respectivamente, por la parte inferior de la CIEViP para proporcionar una atmósfera inerte. Una bomba de vacío es conectada en la CIEViP para asegurar el flujo continuo de gas (1 lt/min) y controlar a su vez, la presión dentro de la cámara. Al inicio del experimento, se realiza vacío en la cámara (10⁻² Torr) y posteriormente se realiza una purga con el gas a utilizar (nitrógeno o argón) con el fin de eliminar el oxígeno que se encuentra dentro de la cámara. La presión es controlada con un MKS DualTrans vacuum transducer Mod. 910 (mediciones en el intervalo de 1x10⁻⁵ a 1500 Torr). La temperatura de la muestra es controlada con termopares tipo K (en la síntesis de SiO₂/C) y en el caso de la prueba de alta temperatura (síntesis de SiC), una cámara termográfica Flir Mod. SC2500N (temperaturas en intervalos de 400°C a 3000°C), que se coloca en el centro del concentrador solar. La Figura 3.15 muestra un esquema detallado del montaje experimental en el horno solar para la síntesis de SiC, observando los principales componentes involucrados.

El experimento es llevado a cabo con una Irradiación Normal Directa (DNI) de alrededor de 900 W/m², con una presión cercana a la atmosférica y temperaturas promedio de 700°C, para el nanocomposito SiO₂/C, y 1500°C para el SiC. Al final de cada síntesis (etapas 4 y 5) se recolecta el polvo para su posterior caracterización.

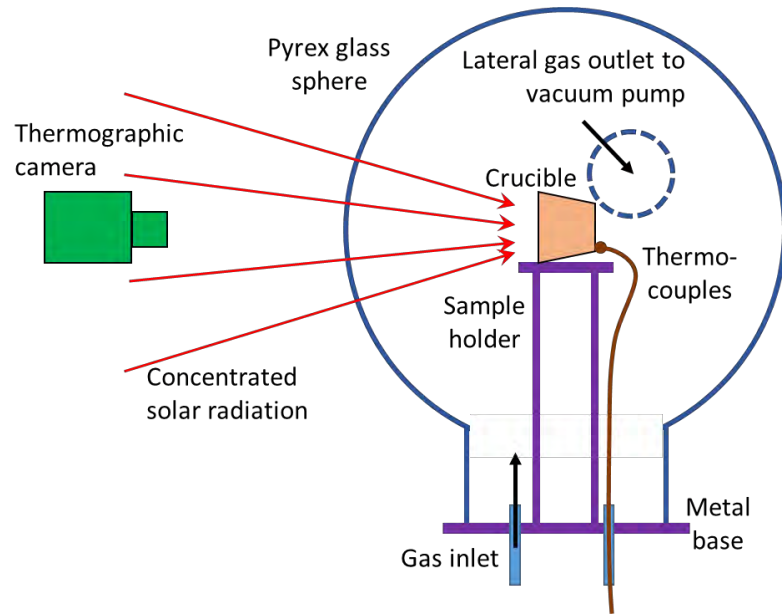


Figura 3.15. Montaje experimental en el horno solar HoSIER para la síntesis de carburo de silicio.

3.4.3. Síntesis del composito SiO₂/C.

La síntesis del composito SiO₂/C (*etapa 4*) es realizada a partir del polvo obtenido en la etapa 3, el cual es colocado en un disco de alúmina de 60 mm de diámetro, montado sobre una estructura de acero inoxidable dentro de la CIEViP, realizado bajo las condiciones de operación siguientes: 1) Atmósfera inerte: nitrógeno, 2) Temperatura: 700°C, 3) Monitoreo de la temperatura: por medio de dos termopares tipo K, colocándolos dentro y fuera de la muestra, así como como fuera de la esfera, como medida de seguridad, 4) Tiempo: una hora, 5) Atenuador: 5% (en un día soleado normal)

Por lo tanto, después de una hora en atmósfera de nitrógeno a 700°C por una hora, se obtiene finalmente el composito SiO₂/C. Las Figura 3.16 y Figura 3.17 muestran el montaje y síntesis del composito SiO₂/C mediante energía solar concentrada, respectivamente. En la Figura 3.18 se observa el control de la temperatura tanto de la muestra como de la esfera, donde para este caso, ha sido el termopar número 3 (T3) el tomado de referencia, para la medición de la temperatura de aproximadamente 700°C.



Figura 3.16. Montaje en la síntesis de SiO₂/C.

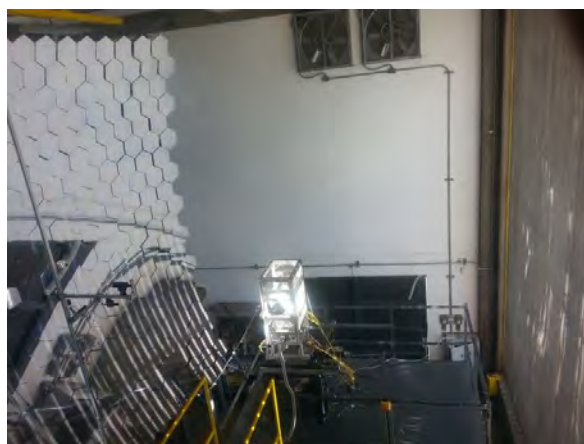


Figura 3.17. Síntesis de SiO₂/C mediante energía solar concentrada.

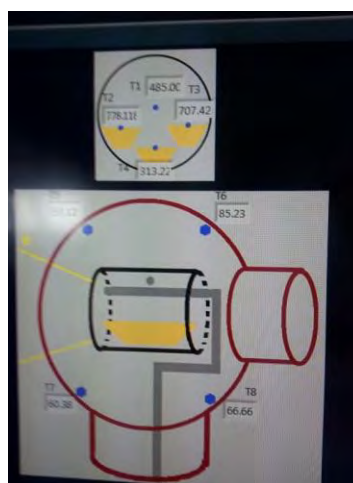


Figura 3.18. Control de temperaturas para la formación del compuesto SiO₂/C.

3.4.4. Síntesis de SiC

La síntesis de SiC (*etapa 5*) se realiza a partir del composito SiO₂/C (obtenido en la etapa 4), el cual se coloca en un disco de grafito de 40 mm de diámetro utilizado como porta-muestras, realizado bajo las condiciones de operación siguientes: 1) Atmósfera inerte: argón, 2) Temperatura: 1500°C, 3) Monitoreo de la temperatura: pirómetro y cámara termográfica; termopares fuera de la esfera, como medida de seguridad, 4) Tiempo: 2 horas, 5) Atenuación: 50% (en un día soleado normal).

La síntesis de SiC con las condiciones anteriores, se realizó con dos montajes diferentes, los cuales se detallan a continuación:

- *Montaje 1:* El disco de grafito con la muestra de SiO₂/C es colocado encima de la estructura de acero inoxidable, dentro de la CIEViP, tal como se muestra en Figura 3.19. Después de cumplir las condiciones de operación para su síntesis, se mostraron algunos inconvenientes, tal como se muestra en la Figura 3.20: la muestra es volatizada en su mayor parte dentro de la CIEViP, quedando la esfera cubierta de polvo de un color amarillento. Por lo tanto, este montaje fue descartado para posteriores síntesis.
- *Montaje 2:* El disco de grafito con la muestra de SiO₂/C es colocado dentro de un crisol de grafito (dimensiones: 79 mm la parte ancha, 48 mm la parte angosta y 82 mm de largo), el cual a su vez, se coloca encima de la estructura de acero inoxidable y todo esto en el interior de la CIEViP, tal como se observa en Figura 3.21. La Figura 3.22 muestra una imagen CCD en la zona focal irradiada para la formación de SiC a una temperatura de 1500°C, mientras que la Figura 3.23 presenta el SiC obtenido finalmente. Este es el montaje definitivo, con el cual se ha realizado la reproducción de SiC en su síntesis.



Figura 3.19. Montaje para la síntesis de SiC.



Figura 3.20. Inconvenientes en la CIEViP con el montaje mostrado en la Figura 3.19.



Figura 3.21. Montaje en la síntesis de "SiC solar".

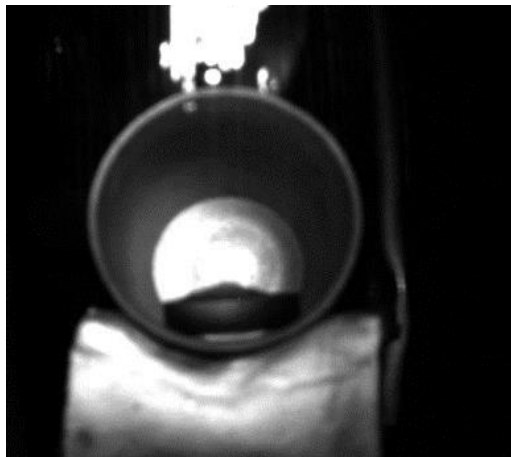


Figura 3.22. Imagen CCD de la zona focal irradiada a una temperatura de 1500°C para la obtención de “SiC solar”.



Figura 3.23. Obtención de “SiC solar”.

3.5.Caracterización

Los enlaces químicos se analizaron por medio del Espectrofotómetro de Infrarrojo de Transformadas de Fourier (FTIR), Tensor 27 Brucker, por medio de pastillas realizadas con pocos miligramos de muestra mezclada con KBr. La reflectancia se llevó a cabo con el espectrofotómetro UV-Vis-NIR Shimadzu UV-3101PC. La composición de fases y cristalinidad de los materiales fueron obtenidos con un difractómetro de rayos X (DRX) Model Dmax 2200, en temperatura ambiente $\lambda=1.54$ (radiación Cu $K\alpha$). La morfología y tamaño de partículas, así como la alta resolución para observar la cristalinidad se realizaron con el Microscopio Electrónico de Transmisión (TEM) usando campo de emisión JOEL JEM 2010F. La morfología de las partículas también fue investigada por el Microscopio Electrónico de Barrido (SEM) usando un campo de emisión JSM-7401F SEM. Las propiedades texturales, medición de Área superficial (BET), distribución de tamaño de poro y estudios de quimisorción se realizaron con el analizador Autosorb Quantachrome. Los análisis térmicos TGA/DSC se realizaron en atmósfera de aire con una rampa de temperatura de 10°C/min usando el TGA/DSC SDT Q600.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos en la caracterización tanto de la síntesis de la sílice sintetizada por sol gel (usada como precursor de silicio), como las síntesis de los compositos SiO₂/C y carburos de silicio (por ambos métodos: horno tubular y horno solar), realizando la discusión respectiva mediante la comparación de estos resultados por las dos vías analizadas, así como también se comparan con los resultados del SiC comercial y los reportados en la literatura. En base a estos análisis, este capítulo se ha subdividido en los siguientes puntos:

1. Análisis de resultados de la caracterización de SiO₂ sintetizada y SiC comercial.
2. Análisis de resultados de síntesis de carburo de silicio en horno tubular.
3. Análisis de resultados de síntesis de carburo de silicio en horno solar.

4.1. Análisis de Resultados de la Caracterización de SiO₂ sintetizada y SiC comercial

A continuación se presentan los resultados tanto de la SiO₂ sintetizada por sol-gel (descrita en 3.2) como del SiC comercial. La SiO₂ sintetizada se ha caracterizado por DRX, FTIR y TEM con la finalidad de conocer sus propiedades estructurales, enlaces químicos y morfología respectivamente, concluyendo que es una sílice sin impurezas y un tamaño de partícula de 1 µm aproximadamente. También se analiza la caracterización de SBA-15 proporcionada por IER-UNAM. El SiC comercial se ha analizado con el objetivo de ser comparado con los SiC sintetizados mediante las dos técnicas (horno tubular y horno solar): para corroborar su formación en la síntesis (así como también con los resultados reportados en la literatura), o bien, para distinguir las principales

diferencias (ventajas y/o desventajas) entre SiC comercial y SiC sintetizados en lo que respecta a aplicaciones en receptores solares.

4.1.1. Caracterización de SiO₂.

4.1.1.1. DRX

El difractograma mostrado en la Figura 4.24 corresponde a la sílice preparada por sol gel de acuerdo al punto 3.2, indica la presencia de dos bandas centradas en valores aproximados de $2\theta=8^\circ$ y $2\theta=22^\circ$, siendo el pico característico $2\theta=22^\circ$ con una distancia interplanar $d=4 \text{ \AA}$ para estructuras cristalinas de sílice, tal como la cristobalita. En la gran mayoría de los casos, la síntesis de sílice por sol gel se obtiene una estructura amorfa, pero en el difractograma mostrado, se puede deducir la presencia de una sílice con un pequeño grado de cristalinidad, a lo que le podríamos llamar “nanocristalinidad”, debido a que sus bandas son angostas e intensas, en vez de resultar bandas anchas y menos intensas. La estructura de la SBA-15, aunque no se presenta a través de su DRX en este trabajo, ha sido reportada [121] amorfa de cuyos autores fue proporcionada y sintetizada, presentando una muy amplia y poca intensa banda en su difractograma.

4.1.1.2. FTIR

La Figura 4.25 es un espectro FTIR que muestra la banda de intensa absorción característico de la sílice en 1081 cm^{-1} y una amplia banda entre 3100 y 3600 cm^{-1} , asociados con la absorción de los grupos Si-O-Si y Si-OH de estiramiento asimétrico transversal e hidroxilo respectivamente. Adicionalmente, algunas débiles bandas se han observado en 580 y 794 cm^{-1} , relacionadas a la absorción del enlace Si-O-Si y en 943 y 1639 cm^{-1} para la absorción de enlaces Si-OH. La Figura 4.26 muestra el espectro FTIR de la sílice SBA-15. Como puede observarse, el espectro presenta las mismas bandas de absorción detalladas de la Figura 4.25.

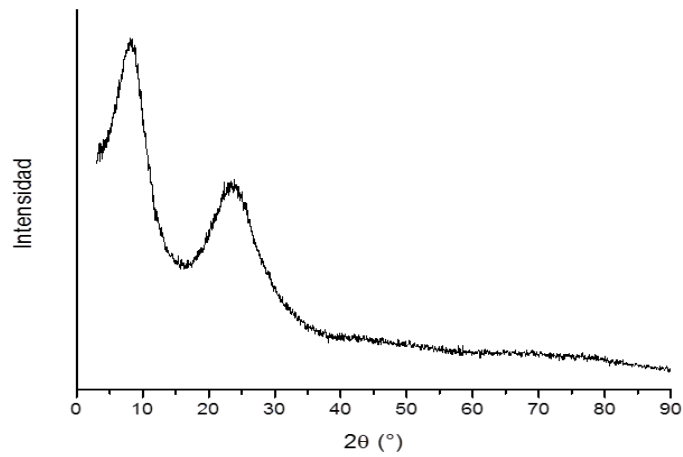


Figura 4.24. DRX de sílice sintetizada por sol-gel.

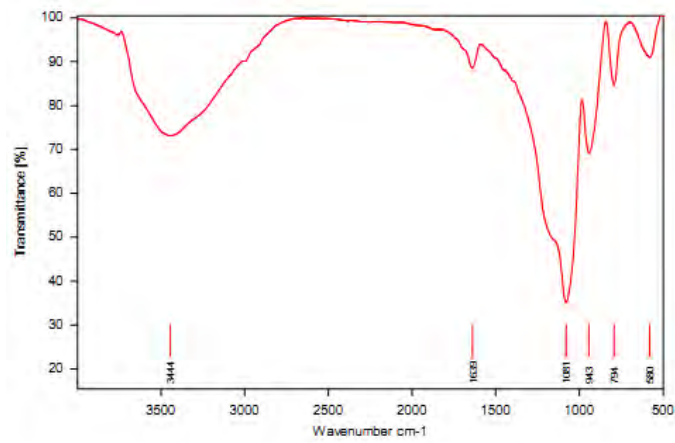


Figura 4.25. FTIR de sílice sintetizada.

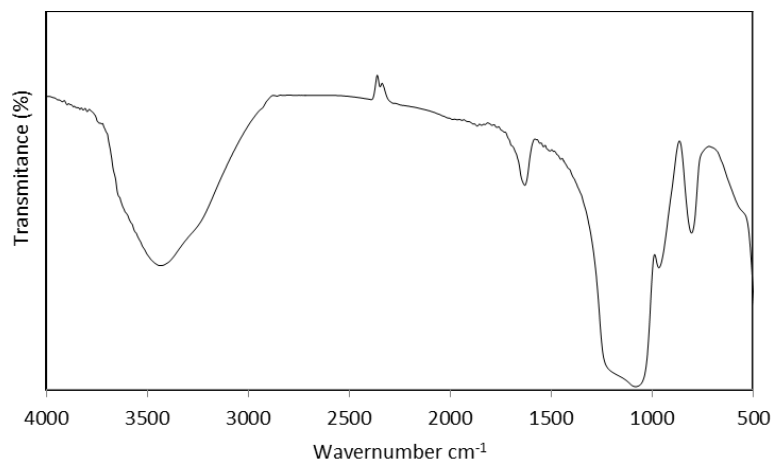


Figura 4.26. FTIR de SBA-15.

4.1.1.3. TEM

En la micrografía realizada por TEM mostrada de la Figura 4.27 se observa la morfología y tamaño de las partículas de sílice sintetizada por sol gel. La imagen presenta una morfología de las partículas, mostrando una forma casi esférica y presentando además, el tamaño de las partículas las cuales son del orden de 1 μm aproximadamente.

La Figura 4.28 presenta una imagen de Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (HRTEM), en la que se observa una mínima cristalinidad en la sílice sintetizada, lo cual corrobora la aparición de picos algo angostos en el DRX mostrado en la Figura 4.24, es decir, se deduce una mínima cristalinidad en el compuesto.

Sin embargo, la SBA-15, a pesar de ser sílice también, presenta una morfología muy diferente a la sílice sintetizada por sol gel, como se puede apreciar en la Figura 4.29, la cual muestra un arreglo hexagonal mesoporoso interconectado por una especie de canales (o tubos) que unen estos arreglos, presentando una estructura altamente ordenada, aunque no a nivel atómico.

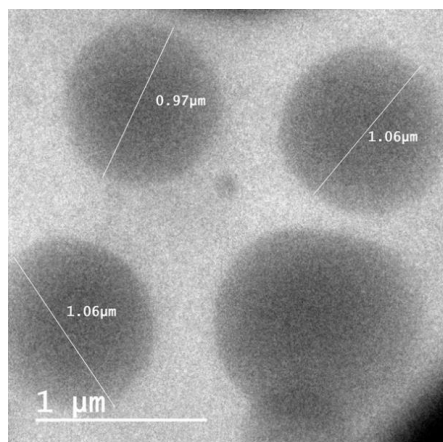


Figura 4.27. Micrografía de TEM de partículas de sílice sintetizada.

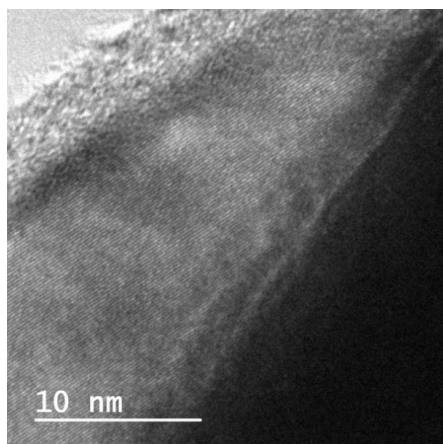


Figura 4.28. HRTEM de sílice sintetizada

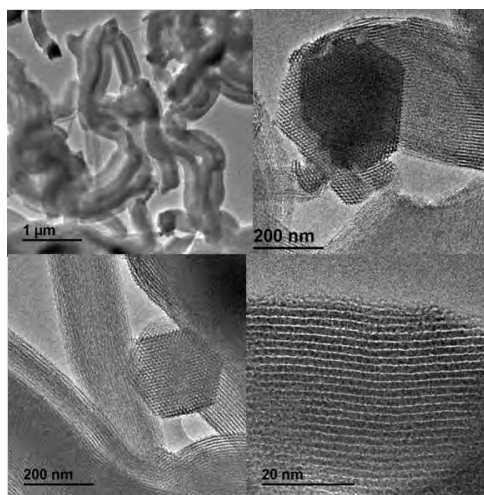


Figura 4.29. Imágenes TEM de SBA-15.

EDS obtenidos por TEM.

Por último, en lo referente al análisis de sílice, se han realizado también análisis de Espectroscopía de Energía Dispersiva (EDS) para obtener su composición porcentual. Las Figura 4.30 y Figura 4.31 muestran los EDS de la sílice sintetizada y SBA-15 respectivamente. En cuanto al análisis de EDS, se puede concluir que ambas sílices tienen una composición muy semejante, en cuanto a proporción de silicio y oxígeno y además, dicha proporción en su composición coincide con lo reportado en la literatura [125].

Por lo tanto, en lo referente a la caracterización de la sílice usada como precursor de silicio en la síntesis de SiC, se puede concluir que aun cuando la sílice sintetizada y la SBA-15 son de morfología muy diferente, ambas tienen una aproximada composición en cuanto a la proporción de sus componentes. Por lo tanto, las dos sílices descritas, así como también una sílice comercial, se utilizarán para la síntesis de SiC a baja temperatura mediante un horno tubular, así como para el análisis de los resultados obtenidos.

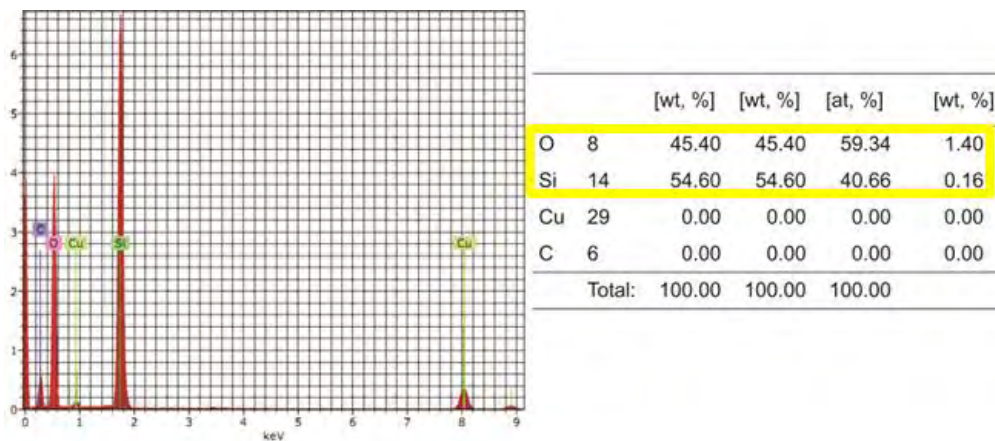


Figura 4.30. EDS sílice sintetizada.

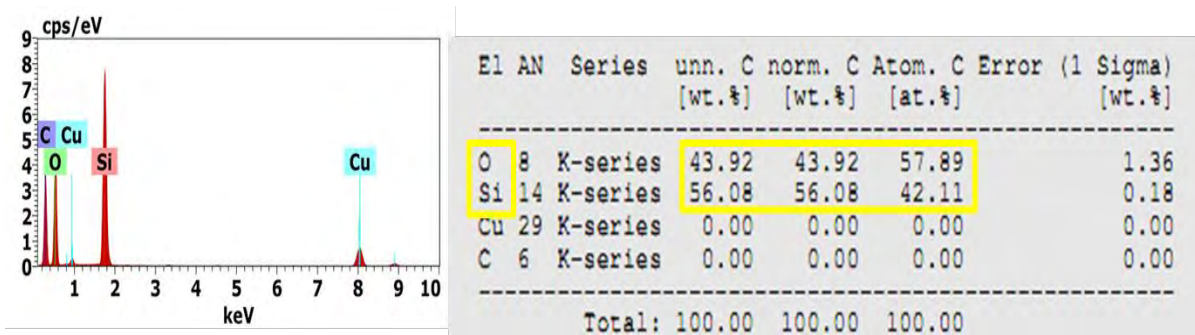


Figura 4.31. EDS SBA-15.

4.1.2. Caracterización del carburo de silicio comercial

4.1.2.1. DRX

La Figura 4.32 muestra un difractograma del SiC comercial, donde se puede apreciar que tiene una estructura cristalina pero no se relaciona con exactitud a ningún padrón o tarjeta JCPDS alguno, por lo que no tiene una estructura definida.

4.1.2.2. FTIR

En el espectro FTIR que se muestra en la Figura 4.33 del carburo de silicio comercial, se observa la banda de absorción característica del enlace Si-C, localizado en 810 cm^{-1} aproximadamente.

4.1.2.3. SEM

La Figura 4.34 muestra una micrografía de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) del SiC comercial, mostrando su morfología a escala micrométrica, observando conglomerados de sus partículas de forma y tamaño irregular.

EDS obtenidos por SEM

La Figura 4.35 muestra la composición del SiC comercial mediante EDS por medio de SEM. Se observa que hay oxígeno en la composición, por lo que se pudiera estimar que contiene SiO₂. También se observa una mínima cantidad de Fe, la cual se deba quizá a una pequeña contaminación en el portamuestras o del mismo SiC comercial, por lo que es despreciable por su pequeño porcentaje.

4.1.2.4. Isothermas de absorción-desorción de N₂ (método BET)

La Figura 4.36 muestra las isothermas de adsorción-desorción del SiC comercial, el cual presenta una muy baja área superficial, con un valor de 0.32 m²/g. No se presenta distribución del tamaño de poro del SiC comercial, debido a que no presenta porosidad alguna.

En conclusión, el SiC comercial presenta una estructura cristalina no definida y una morfología irregular de acuerdo a su análisis de DRX y SEM respectivamente. En su composición se observa que además de SiC, hay también oxígeno, por lo que se supone la posible existencia de SiO₂, aun cuando en el espectro FTIR no se aprecia la sílice. El SiC comercial tiene muy baja área superficial y no es poroso.

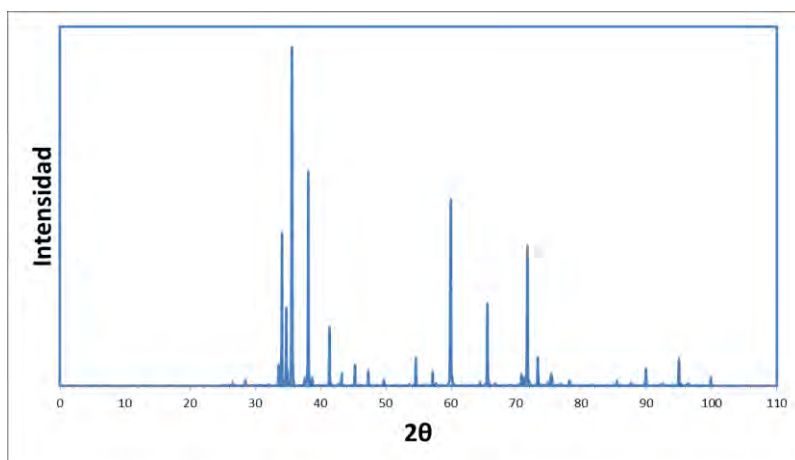


Figura 4.32. DRX SiC comercial.

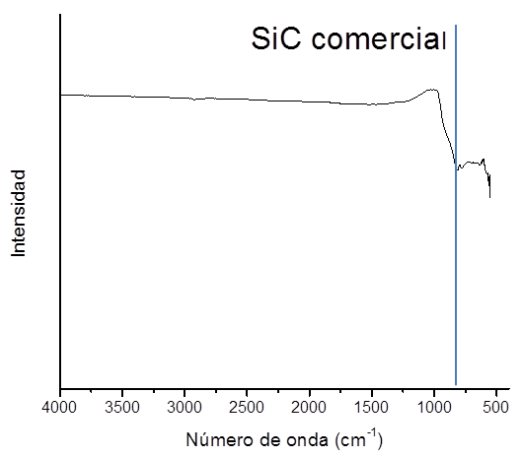


Figura 4.33. FTIR de SiC comercial.

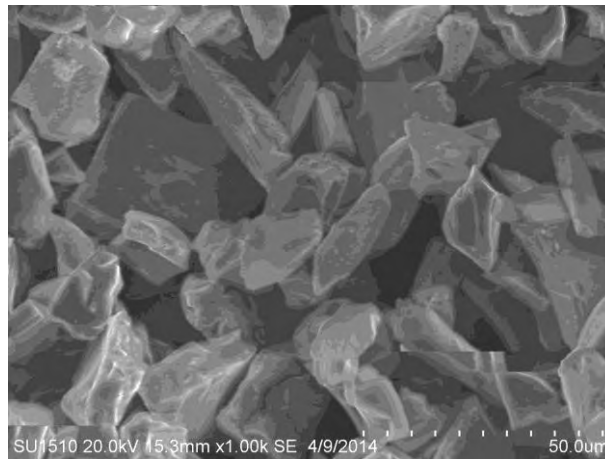


Figura 4.34. Micrografía SEM de SiC comercial.

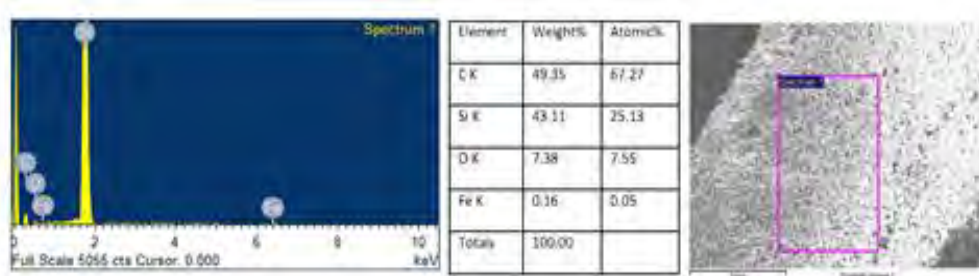


Figura 4.35. EDS de SiC comercial.

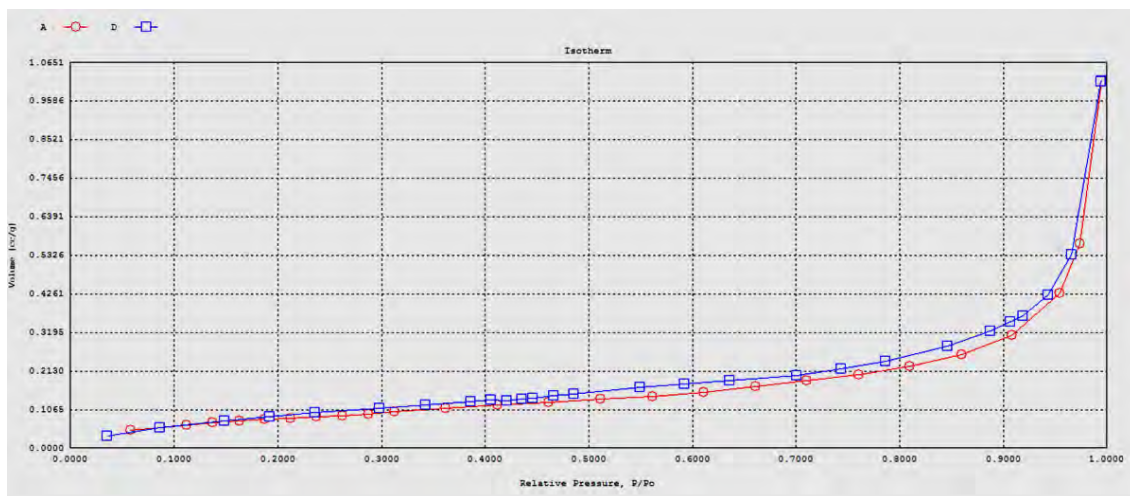


Figura 4.36. Isotermas de adsorción y desorción de SiC comercial.

4.2. Análisis de Resultados de Síntesis de Carburo de Silicio en Horno Tubular.

La síntesis de SiC se realizó de acuerdo al procedimiento descrito en el punto 2, llevado a cabo a baja temperatura (650°C) por el método magnesiotérmico, utilizando un horno tubular. Los resultados en este análisis se han realizado mediante la caracterización desarrollada tanto del composito SiO₂/C como del SiC, corroborando los resultados obtenidos de ambas síntesis, con los resultados reportados en la literatura. Además, se han analizado y relacionado los resultados obtenidos con los diferentes precursores de silicio utilizados: 1) Sílice comercial, 2) Sílice sintetizada por sol gel, 3) SBA-15.

4.2.1. Caracterización del composito SiO₂/C.

Como se describió en el capítulo anterior, la síntesis del composito SiO₂/C se realizó a partir de la etapa 3 del procedimiento experimental (Figura 3.4). Los resultados obtenidos en las etapas 2 y 3 (mezcla y horneado a bajas temperaturas de los precursores), muestran aspectos físicos muy diferentes, de acuerdo al precursor de silicio utilizado, tal como se describe a continuación:

- Cuando se utiliza SiO₂ comercial, la mezcla de los precursores (etapa 2), muestra una fase sólida a base de un polvo con grumos, algo “esponjoso” (Figura 4.37 izquierda), mientras que después de la horneada a baja temperatura (etapa 3) se tiene una muestra de polvo de color negro, con grumos “esponjosos” fáciles de desmoronarse (Figura 4.37 derecha).
- Cuando se utiliza SiO₂ sintetizada por sol gel, la mezcla de los precursores muestra una fase líquida muy homogénea (Figura 4.38 izquierda), mientras que en el resultado de la etapa 3 se tiene un resultado de una muestra de color negro, algo compacta, pero fácil de ser molida en un mortero (Figura 4.38 derecha).

- Por último, cuando se utiliza SBA-15, la mezcla de los precursores muestra una fase espesa, entre líquida y sólida, tipo “tapioca” (Figura 4.39 izquierda), mientras que el resultado de la etapa 3 es un polvo compacto, pero fácil de moler, de color café oscuro (Figura 4.39 derecha).



Figura 4.37. Etapas 2 y 3 utilizando SiO₂ comercial.



Figura 4.38. Etapas 2 y 3 utilizando sílice sintetizada.

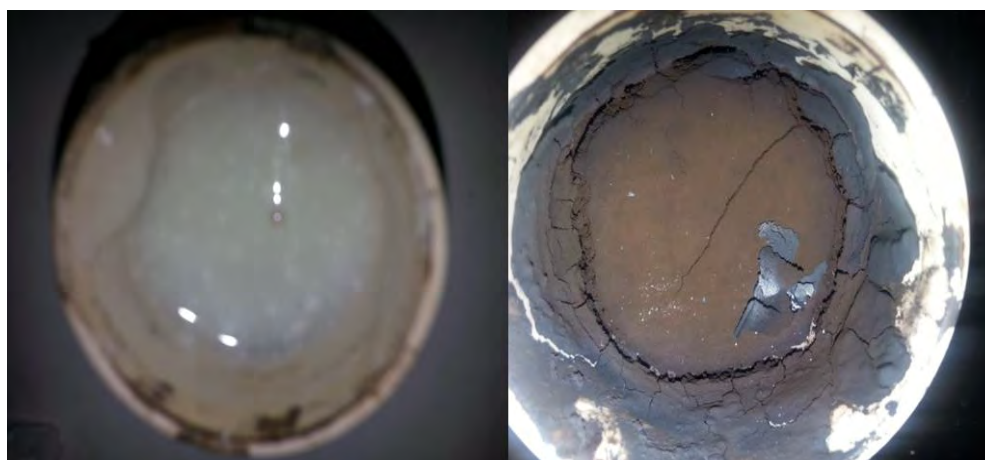


Figura 4.39. Etapas 2 y 3 utilizando SBA-15.

Los resultados obtenidos de los compositos SiO_2/C sintetizados con los diferentes precursores de silicio utilizados, en cuanto a su textura se refiere, se pueden apreciar en las siguientes figuras:

- La Figura 4.40 corresponde al composito SiO_2/C sintetizado con sílice comercial, mostrando un polvo fino de color negro.
- La Figura 4.41 corresponde al composito SiO_2/C sintetizado con sílice por sol gel, mostrando un polvo fino de color gris oscuro
- Por último, la Figura 4.42 muestra el composito SiO_2/C sintetizado con SBA-15, mostrando un polvo muy fino de color café, pero encima se observan conglomerados más gruesos, pero fáciles de ser molidos en un mortero.

A continuación se analizarán los resultados de la caracterización del composito SiO_2/C : DRX, FTIR, TEM y BET.

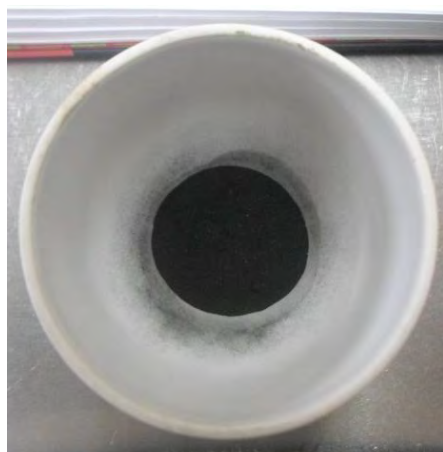


Figura 4.40. Composito SiO₂/C obtenido con sílice comercial.



Figura 4.41. Composito SiO₂/C obtenido con sílice sintetizada.



Figura 4.42. Composito obtenido con SiO₂/C con SBA-15.

4.2.1.1. DRX

La Figura 4.43 muestra la microestructura del composito SiO_2/C obtenido con sílice comercial a través de DRX, resultando una banda centrada en $2\theta=22^\circ$ correspondiente a la sílice, debido a que el carbono no está enlazado, por lo que se observa el pico característico de la sílice, tal como se ha analizado en 4.1.1.1 y como también es reportado en la literatura [126-128]. Como puede apreciarse, el pico es ancho y poco intenso, característico de materiales amorfos.

La microestructura del composito SiO_2/C obtenido con sílice sintetizada a través de DRX (Figura 4.44) muestra la misma banda centrada en $2\theta=22^\circ$ correspondiente a la sílice pero se observa que el pico es menos ancho y más intenso que el mostrado en la Figura 4.43, por lo que se considera, que este composito presenta cierta “nanocristalinidad”.

En el caso del resultado de la microestructura a través de DRX del composito SiO_2/C sintetizado con SBA-15, es semejante a la Figura 4.44, con el mismo tipo de banda centrada en $2\theta=22^\circ$, por lo que no se muestra, para no duplicar el mismo tipo de figura.

4.2.1.2. FTIR

El espectro FTIR de los compositos SiO_2/C que se muestran en la Figura 4.45, corresponden a los SiO_2/C que se han realizado con sílice comercial y con sílice sol gel, en los cuales se observan las bandas características de la sílice, sobresaliendo las bandas cercanas en 1100 y 800 cm^{-1} , correspondientes a la absorción de los grupos Si-O-Si, resultados que se encuentran relacionados con la información mostrada en los resultados de XRD (4.1.1.1), corroborando que la red de sílice se encuentra entrecruzada con otra de base de carbón. Estos resultados son congruentes con lo reportado para el espectro FTIR de este composito [126].

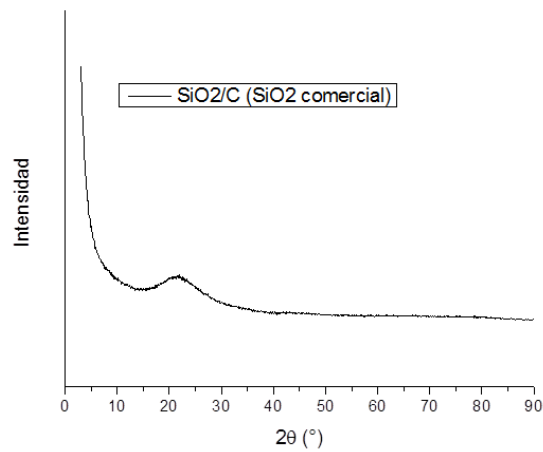


Figura 4.43. DRX de compuesto SiO_2/C con sílice comercial.

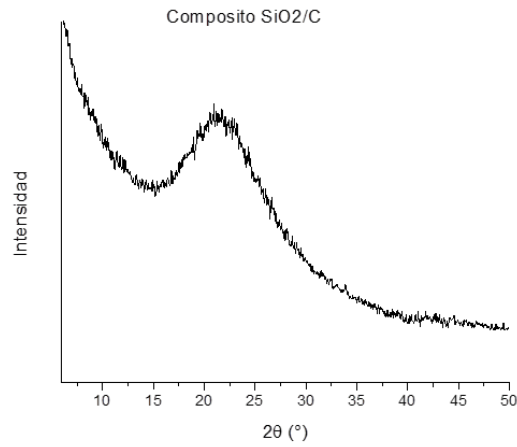


Figura 4.44. DRX de compuesto SiO_2/C con sílice sintetizada.

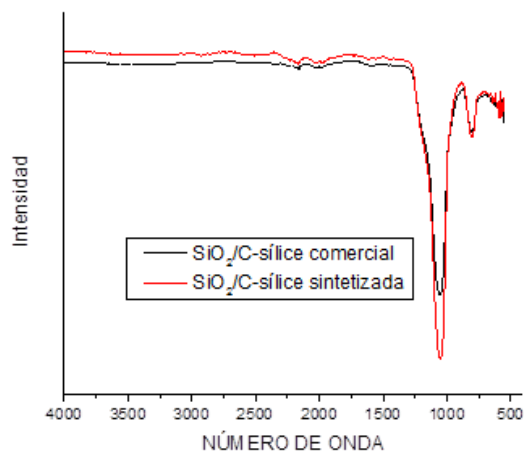


Figura 4.45. FTIR de SiO_2/C con sílice comercial y sílice sintetizada.

4.2.1.3. TEM

Los compositos SiO_2/C se han analizado por TEM. La Figura 4.46 presenta 4 imágenes TEM del composito SiO_2/C obtenido con sílice sintetizada, en las que se observan micrografías de alta resolución (abajo a la derecha) mostrando una nula cristalinidad, mientras que en las micrografías de baja resolución (las tres restantes) no se puede observar una forma definida en las partículas del composito y no es posible apreciar el tamaño de partícula, debido a la formación de conglomerados.

La Figura 4.47 presenta 6 micrografías TEM del composito SiO_2/C realizado con SBA-15, mostrando el resultado referente a morfología, lo cual coincide con la mostrada en la micrografía TEM de su precursor SBA-15, analizado en el punto 4.1.1.3. Se presentan, al igual que en su precursor de silicio SBA-15 el mismo arreglo hexagonal mesoporoso interconectado por canales o tubos, observando de manera muy semejante, una estructura muy ordenada. Se puede concluir, que en el caso del composito SiO_2/C realizado con sílice sintetizada, no se conserva la morfología de su sílice precursora, ya que se obtienen morfologías muy diferentes, mientras que el composito SiO_2/C con SBA-15 si conserva su morfología con su sílice precursora.

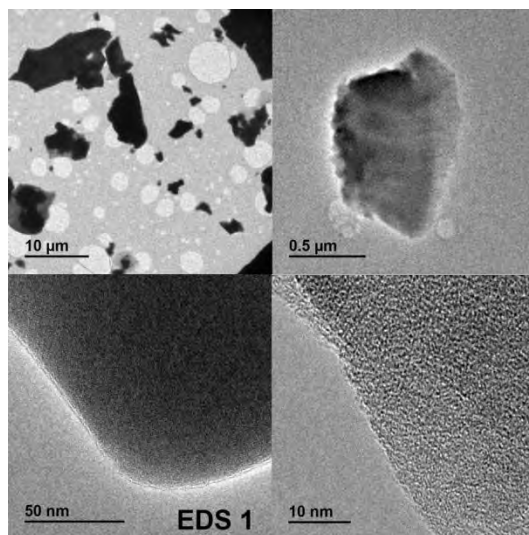


Figura 4.46 Imágenes TEM de compuesto SiO₂/C de sílice sintetizada.

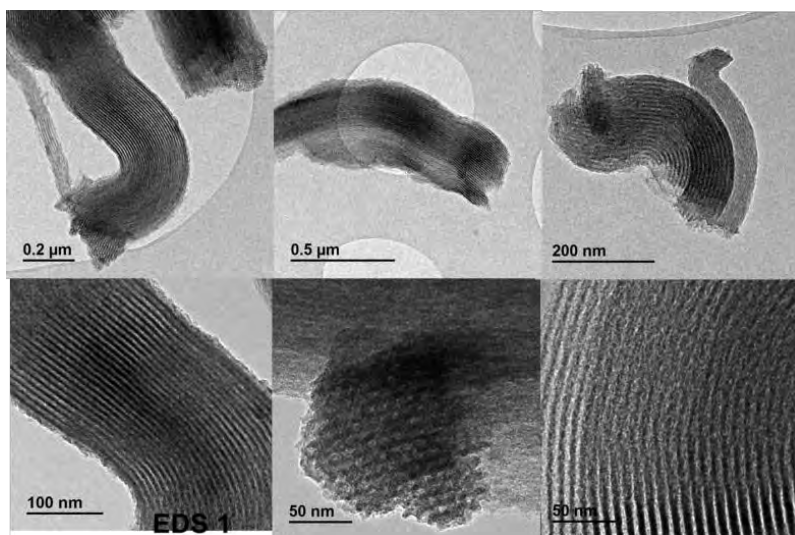


Figura 4.47. Imágenes TEM de compuesto SiO₂/C de SBA-15.

Se han analizado también por medio de TEM, el Espectro de Energía Dispersiva (EDS) en algunas muestras de compositos SiO_2/C obtenidos, las cuales se detallan a continuación:

- EDS de SiO_2/C obtenido con sílice sintetizada.

La Figura 4.48 indica la gráfica y composición porcentual de los elementos del composito SiO_2/C realizado con sílice sintetizada, sólo que no se aprecia en la tabla el porcentaje de carbono, debido que ha sido eliminado por el técnico, por realizar el análisis en rejillas de cobre recubiertas con carbono (eliminando el Cu y C de la tabla), pero si se observa el C y Cu en la gráfica.

- EDS de SiO_2/C obtenido con SBA-15

La Figura 4.49 indica la gráfica y composición porcentual de los elementos del composito SiO_2/C realizado con SBA-15, observando aproximadamente las mismas proporciones de la gráfica de la Figura 4.48. En esta figura si se pueden apreciar en la tabla todos los componentes, incluyendo carbono del composito SiO_2/C .

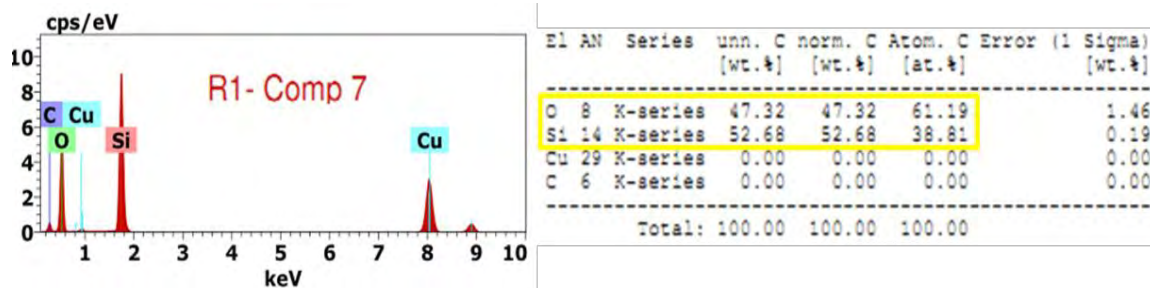


Figura 4.48. EDS de compuesto SiO₂/C con sílice sintetizada.

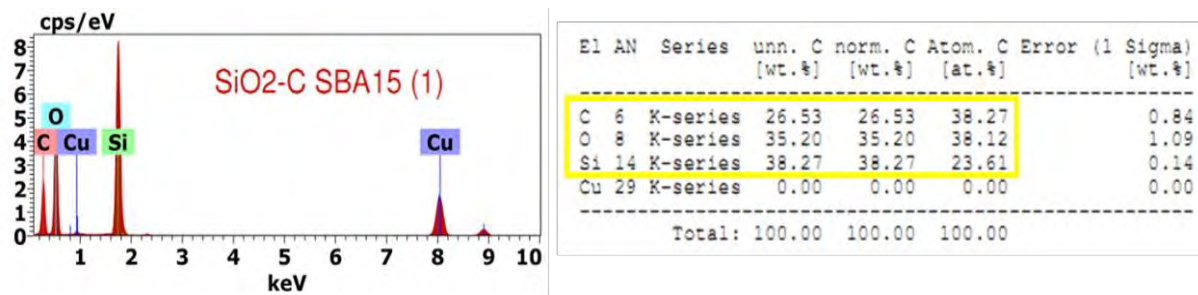


Figura 4.49. EDS de compuesto SiO₂/C con SBA-15.

4.2.1.4. Isotermas de absorción-desorción de N₂ (método BET)

La Figura 4.50 muestra las isotermas de adsorción-desorción para el compuesto SiO₂/C sintetizado con SBA-15, las cuales corresponden al tipo IV de acuerdo a la clasificación Braunauer-Deming-Deming-Teller (BDDT) en la que se basa la nomenclatura de la IUPAC, característica de materiales mesoporosos. El compuesto SiO₂/C presenta una gran área superficial específica de 506 m²/g, valor considerado alto, debido a que áreas superficiales más bajas se reportan en la literatura [126,129-130]. Además el compuesto SiO₂/C también presenta un alto volumen de poro (0.79 cm³/g).

El método BJH fue empleado para calcular la distribución del tamaño de poro del compuesto SiO₂/C de adsorción y desorción y el resultado se muestra en las Figura 4.51 y Figura 4.52; la distribución de adsorción (Figura 4.51) muestra un tamaño de diámetro de poro de 7.7 nm mientras que la distribución de desorción (Figura 4.52) presenta 3.6 nm. El diámetro promedio de poro de poro es de 6.3 nm. Estos tamaños de poro obtenidos confirman la mesoporosidad del material.

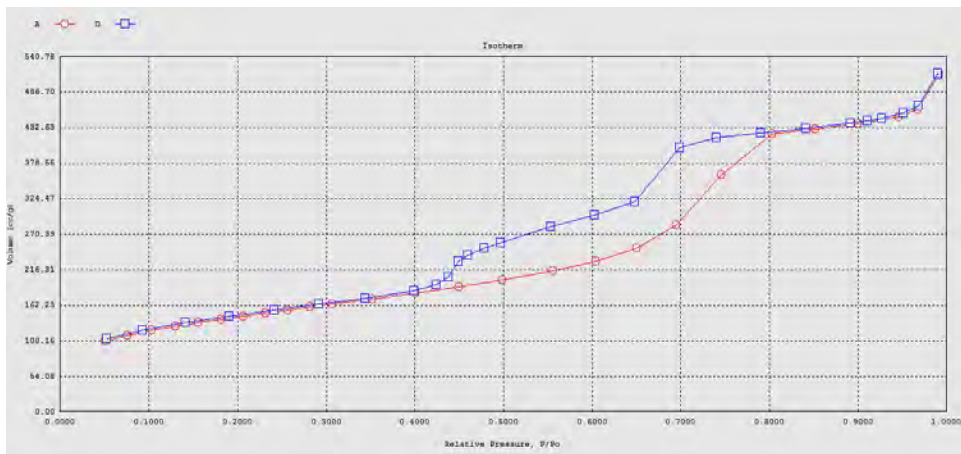


Figura 4.50. Isothermas de adsorción-desorción del compuesto SiO₂/C.

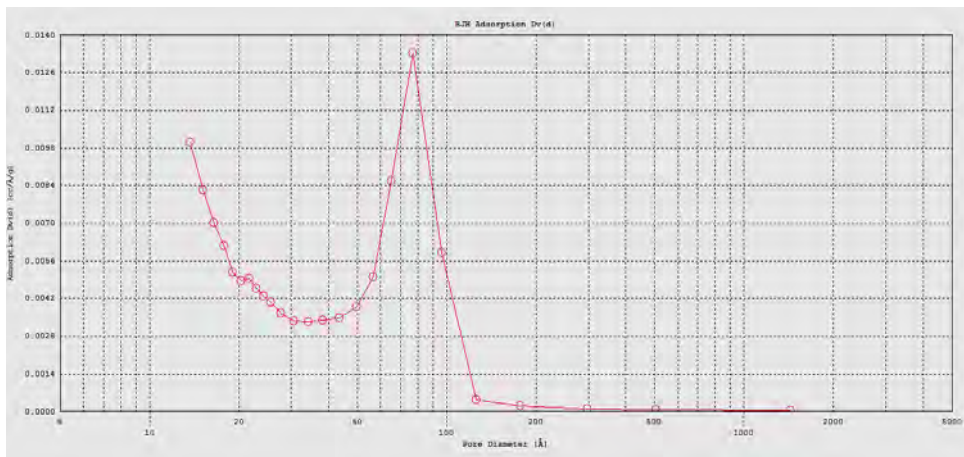


Figura 4.51. Distribución del tamaño de poro (adsorción) del compuesto SiO₂/C.

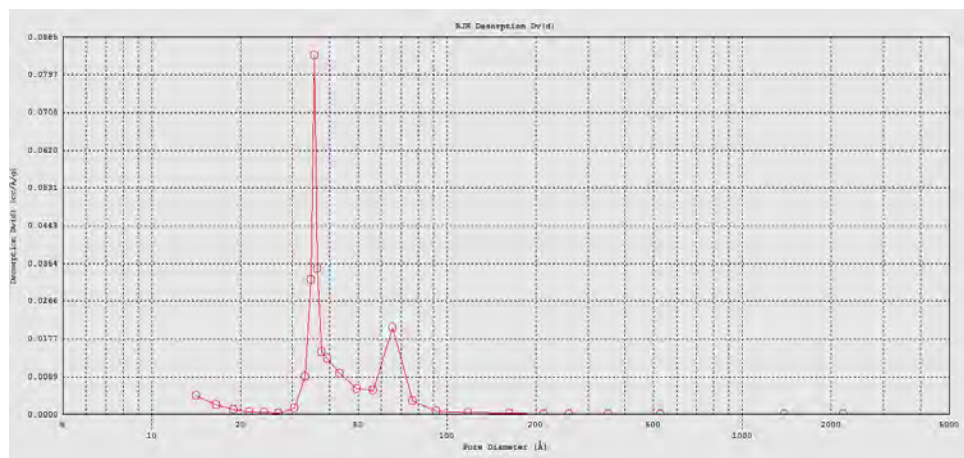


Figura 4.52. Distribución del tamaño de poro (desorción) del compuesto SiO₂/C.

En conclusión, en el análisis del composito SiO_2/C se ha podido observar que hay bastante similitud utilizando los diferentes precursores de silicio, en los resultados obtenidos, ya sea en DRX (un mismo pico característico en $2\theta=22^\circ$), FTIR (mismas bandas de absorción características de la sílice) o en composición (EDS), a excepción de su morfología mostrada en los resultados de TEM, ya que se ha observado que el SiO_2/C con sílice sintetizada no conserva la morfología del precursor, mientras que en el SiO_2/C con SBA-15 si se conserva. En el caso del análisis por DRX se observa menos amorfo el SiO_2/C con sílice sintetizada que el SiO_2/C con sílice comercial, similar a lo mostrado en su precursor de silicio. Debido a la facilidad para producir la sílice por sol gel, por la sencillez de su método de síntesis, así como el bajo costo para obtenerlo, además de lograr buenos resultados en el análisis de la síntesis de SiO_2/C , se ha preferido utilizar ésta sílice sintetizada en vez de la comercial, por lo que se enfatiza más en el uso de la sílice sol-gel, incluso, en la síntesis de SiC en horno solar, se ha llevado a cabo sólo con ésta sílice. Se ha utilizado además, la SBA-15 en algunas síntesis, debido a su interesantes resultados obtenidos, principalmente, en cuanto a su morfología.

4.2.2. Caracterización de SiC.

La síntesis de SiC se ha realizado a partir del composito SiO_2/C , mediante las etapas 5, 6 y 7, de acuerdo al procedimiento experimental (Figura 3.4). Los polvos de SiC obtenidos finalmente han mostrado los siguientes colores: color negro usando sílice comercial, color gris oscuro usando sílice sintetizada y un polvo café oscuro usando SBA-15; éstos colores han sido muy semejantes a los obtenidos en los compositos SiO_2/C , mostrados en las Figura 4.40, Figura 4.41 y Figura 4.42. La Figura 4.53 muestra el polvo de SiC obtenido con sílice sintetizada. Se ha llevado a cabo la síntesis de SiC, utilizando los tres precursores de silicio antes mencionados para la producción del composito SiO_2/C (a partir del cual se sintetiza el SiC): SiO_2 sintetizado, SiO_2 comercial y SBA-15, mostrando a continuación los resultados a través de diferentes técnicas.

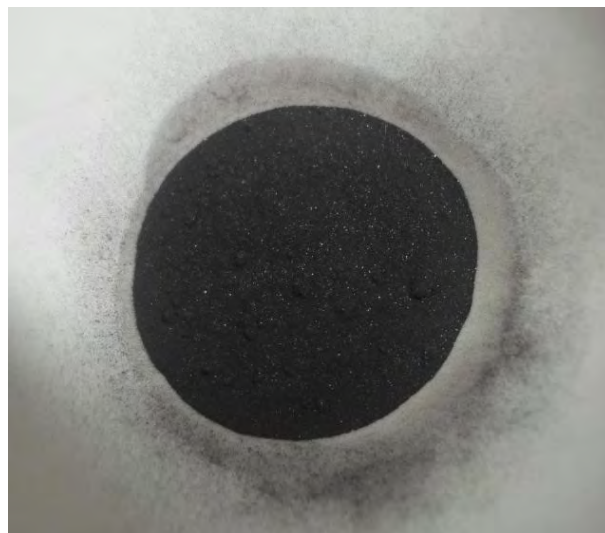


Figura 4.53. Polvo de SiC obtenido con sílice sintetizada.

4.2.2.1. DRX

Se ha realizado la caracterización por medio de DRX con la finalidad de conocer la estructura cristalina formada en el SiC, ya que sus resultados son comparados con bases de datos o patrones de difracción (JCPDS) para saber si se trata de una estructura cúbica (β -SiC) o bien, una estructura hexagonal (α -SiC).

La Figura 4.54 presenta el patrón DRX del carburo de silicio obtenido con sílice comercial. Los valores de 2θ de 35.6° , 41° , 60° y 72° corresponden a los planos (111), (200), (220) y (311), obteniendo una estructura cristalina cúbica β -SiC con distancias interplanares 2.52, 2.18, 1.54 y 1.31 Å respectivamente, de acuerdo al JCPDS número 00-29-1129. Se observa además, algunas impurezas, tales como fases de sílice ($2\theta=22^\circ$), carbón ($2\theta=26^\circ$) y otras en 2θ en 42° , 54° y 67° , relacionadas con MgO, Mg₂SiO₄ y Mg₂Si respectivamente, tal como es reportado en la literatura [103-104]. Las impurezas son debidas quizá por un mal ataque con ácido o mal lavado, dejando residuos del magnesio. La Figura 4.55 muestra el patrón de DRX de SiC obtenido con sílice sintetizada. Los valores para 2θ de 34° , 35.7° , 38.2° , 41.4° , 60° , 65.6° , 71.8° , 73.6° y 75.5° corresponden a los planos (101), (102), (103), (104), (110), (109), (202), (203) y (204), obteniendo una estructura hexagonal α -SiC con distancias interplanares de 2.76, 2.51, 2.32, 1.89, 1.54, 1.42, 1.31, 1.29 y 1.26 Å respectivamente, de acuerdo al JCPDS número 00-29-1128. Sólo algunas fases de sílice y carbón pueden ser observadas en valores de 2θ de 22° y 26° respectivamente, no mostrando impurezas ocasionadas por el magnesio. La Figura 4.56 muestra el patrón de DRX de SiC obtenido con SBA-15. Los valores para 2θ de 35.7° , 41.5° , 60° , y 71.8° , corresponden a los planos (111), (200), (220) y (311), obteniendo una estructura cristalina cúbica β -SiC con distancias interplanares 2.52, 2.18, 1.54 y 1.31 Å respectivamente, de acuerdo al JCPDS número 00-29-1129. Se observa un carburo de silicio de alta pureza, ya que otras fases cristalinas de sílice, carbón y otras impurezas no han sido detectadas, tal como se reporta en la literatura [97,103,132].

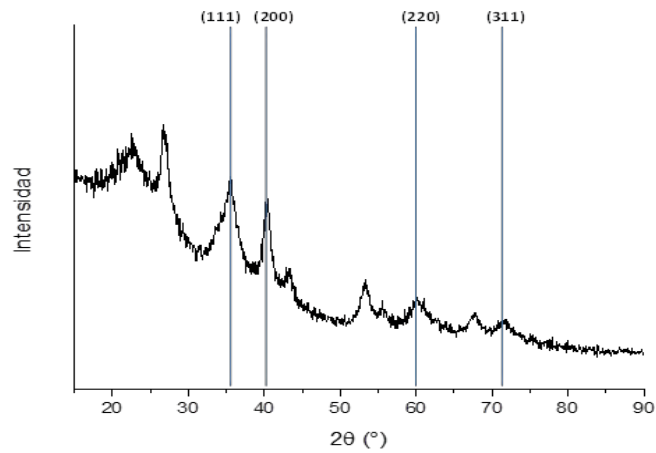


Figura 4.54. Patrón de DRX de SiC obtenido con sílice comercial.

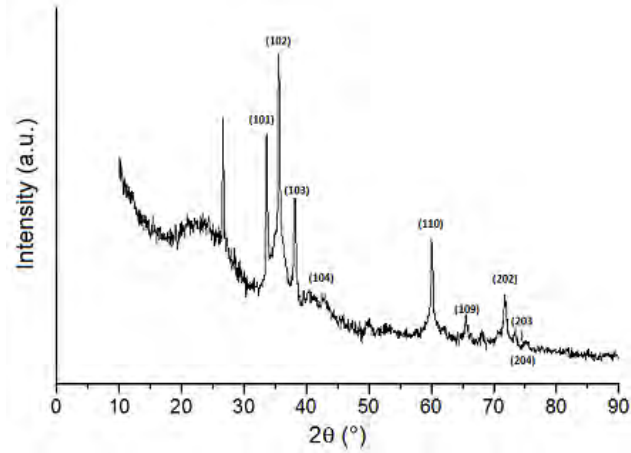


Figura 4.55. Patrón de DRX de SiC obtenido con sílice sintetizada.

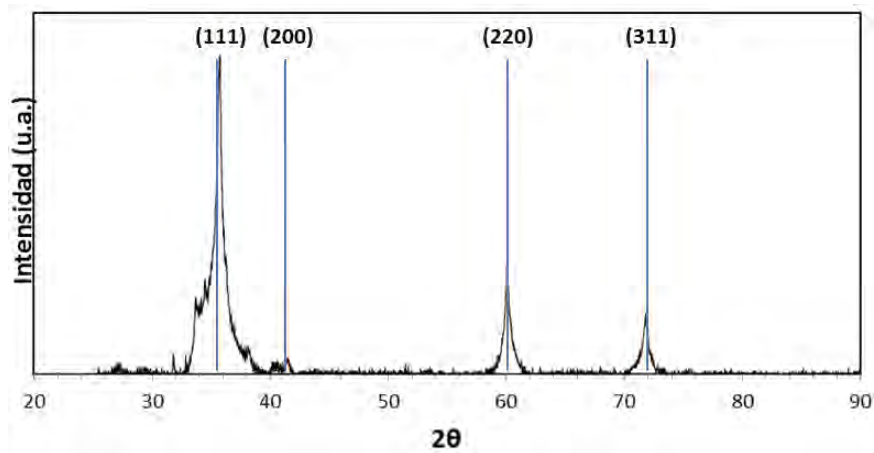


Figura 4.56. Patrón de DRX de SiC obtenido con SBA-15.

Como se ha observado en los resultados de los patrones de DRX, se ha confirmado la formación de carburo de silicio, mostrando diferentes fases cristalinas en función al precursor utilizado durante la síntesis:

- Cuando se utiliza sílice comercial como precursor, se forma una estructura cúbica de SiC (β -SiC), detectando impurezas, por lo que resulta difícil al parecer, realizar un ataque adecuado con ácido y/o lavado de la muestra ya que presenta además de fases de silicio y carbón, presenta impurezas ocasionadas por el magnesio. Este resultado con impurezas, ha sido más difícil de ser controlado, motivo por el cual, se descarta con mayor fundamento la sílice comercial como precursor de silicio en la síntesis de SiC.
- Cuando se utiliza sílice sintetizada como precursor, se forma una estructura hexagonal de SiC (α -SiC), detectando sólo fases de silicio y carbón, lo cual resultan normal estos residuos, de acuerdo a lo reportado en la literatura en algunas síntesis.
- Cuando se utiliza SBA-15 como precursor, se forma una estructura cúbica de SiC (β -SiC), sin ser detectada impureza alguna, con la observación que el análisis se realizó a partir de $2\theta=26^\circ$.

4.2.2.2. FTIR

El análisis de resultados por medio de FTIR ha permitido corroborar los análisis realizados en DRX, ya que con ésta técnica se pueden distinguir los enlaces de los compuestos formados. El espectro mostrado en la Figura 4.57, corresponde al SiC obtenido con sílice comercial (izquierda) y sílice sintetizada (derecha), donde se observa la banda característica se encuentra aproximadamente en 810 cm^{-1} , característico del enlace Si-C. En el espectro se puede observar ciertas bandas de sílice como lo es la amplia banda detectada entre $3100\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$ y una banda muy débil cercana a los 1600

cm^{-1} , ambas correspondientes al enlace Si-OH, así como una débil banda cercana a los 1100 cm^{-1} correspondiente al enlace Si-O-Si. Estos mismos resultados han sido reportados en varias referencias sobre síntesis de SiC [133-136]. Además, como se puede observar, las bandas correspondientes a los enlaces de la sílice, son mostradas más débiles en el SiC con sílice sintetizada que en el SiC de sílice comercial, por lo que se podría deducir, sea ocasionado quizá porque en el SiC con sílice comercial presente más cantidad de sílice residual. El equipo en el cual se realizó este espectro, presentaba cierta falla, reflejado en el intervalo de $1900\text{-}2250 \text{ cm}^{-1}$ aproximadamente, el cual se señala con dos líneas verticales en el espectro.

La Figura 4.58 muestra el espectro FTIR para el SiC con SBA-15 de manera más detallada, ya que en este caso se observa más nítidamente las bandas relacionadas con los enlaces formados. En este SiC podemos deducir la presencia de la banda 822 cm^{-1} correspondiente al enlace Si-C, cuyo valor coincide con algunos reportes de la literatura [97,137]. También se detectan algunas bandas características de la sílice como son la de 1631 y 3443 cm^{-1} correspondientes a los enlaces Si-OH.

En conclusión, la banda de absorción característica del enlace Si-C se puede encontrar por medio de espectroscopía FTIR en el intervalo de $790\text{-}830 \text{ cm}^{-1}$ de acuerdo a lo reportado en la literatura mencionada en este análisis. Los resultados discutidos de las Figura 4.57 y Figura 4.58 corroboran los resultados en el DRX, ya que en ambos se observa la presencia de sílice residual.

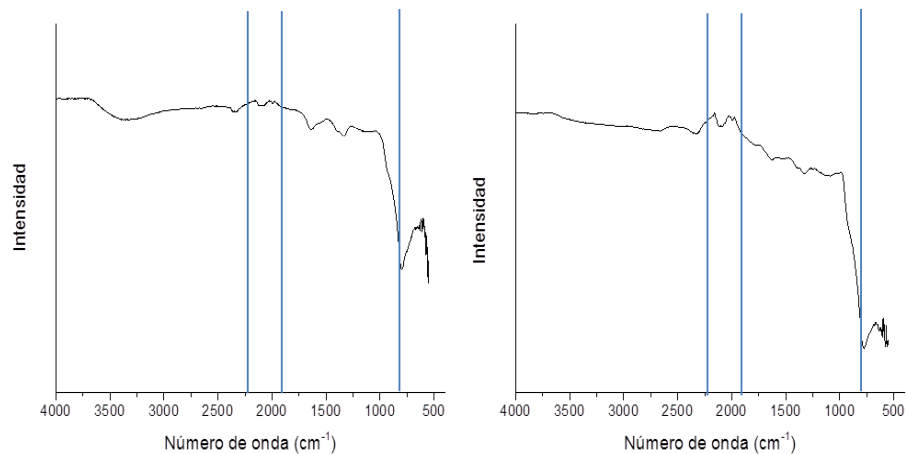


Figura 4.57. Espectro FTIR de SiC con sílice comercial (izquierda) y sílice sintetizada (derecha).

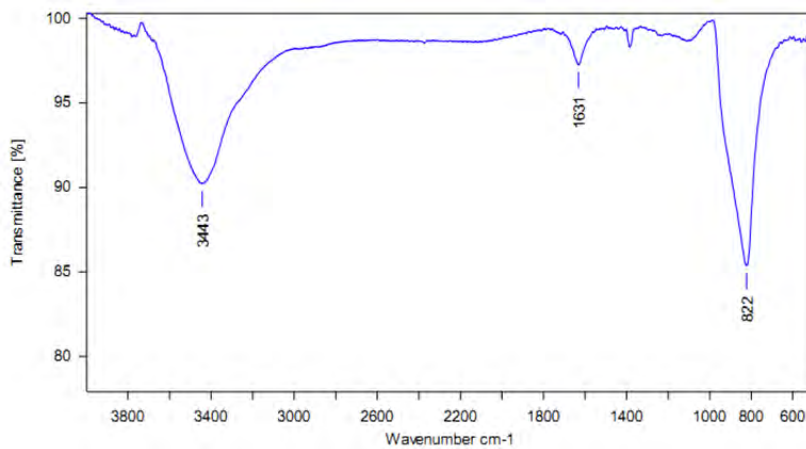


Figura 4.58. Espectro FTIR de SiC con SBA-15.

4.2.2.3. Análisis térmico del SiC.

El análisis térmico de las muestras de SiC ha sido realizado por Análisis Térmico Gravimétrico (TGA) y Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC), de manera simultánea (TGA/DSC).

La Figura 4.59 muestra las curvas TGA/DSC realizadas en atmósfera de aire en un rango de temperaturas de 30-850°C del SiC obtenido con sílice comercial. El DSC muestra un pico exotérmico aproximadamente en 560°C (por debajo del punto de fusión del magnesio) resultado de la reducción de la sílice por el magnesio, tal como es reportado en la literatura [104]. La curva TGA muestra una pérdida de masa cercana al 7.5% en una temperatura menor de 150°C, debido a la liberación de humedad y casi 32% en una temperatura de 150°C-650°C debido a la combustión del carbón residual, dejando un residuo de casi 60% correspondiente al SiC después de 850°C.

La Figura 4.60 muestra las curvas TGA/DSC realizadas en atmósfera aire en un rango de temperaturas de 30-700°C del SiC obtenido con sílice sintetizada. El DSC muestra un pico exotérmico en 525°C, resultado de la reducción de la sílice por el magnesio aproximadamente. La curva TGA muestra una pérdida de masa cercana al 7% en una temperatura menor de 100°C, debido a la liberación de humedad y una pérdida de masa 11.95% en una temperatura menor de 650°C debido a la combustión de carbón residual, dejando un residuo de casi 81% correspondiente al SiC después de 700°C.

Como puede analizarse en las Figura 4.59 y Figura 4.60, el SiC con sílice sintetizada hay mayor estabilidad térmica, ya que en esta muestra se obtiene una menor pérdida de masa (con respecto al SiC con sílice comercial), es decir se tiene un mayor residuo de muestra después de ser sometidas hasta 700°C, resultando una diferencia entre ellos de 20% aproximadamente en los residuos obtenidos, lo cual corrobora que el SiC con sílice comercial presenta más impurezas.

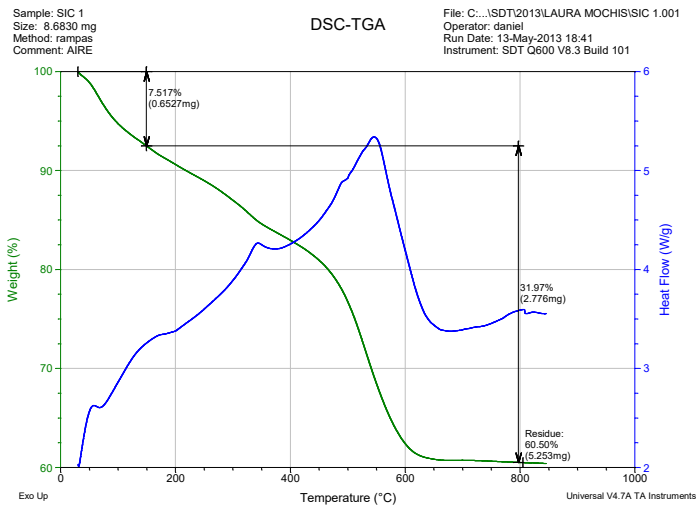


Figura 4.59. Curvas de TGA/DSC de SiC con sílice comercial.

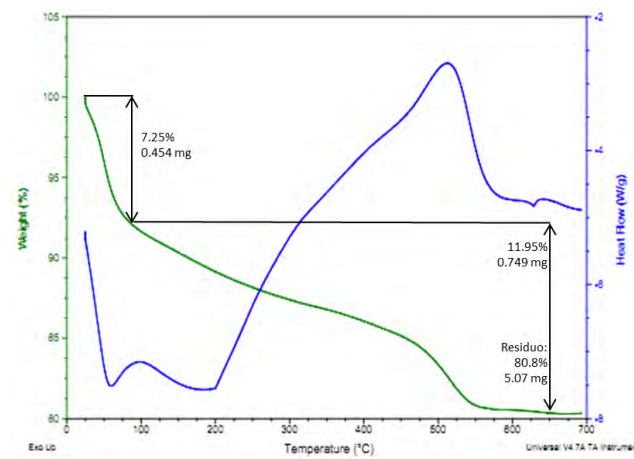


Figura 4.60. Curvas TGA/DSC de SiC con sílice sintetizada.

4.2.2.4. Microscopía Electrónica

Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

- SiC obtenido con sílice comercial.

Las imágenes de la Figura 4.61 muestran un panorama general SiC obtenido con sílice comercial por medio de micrografías SEM, observando en una escala micrométrica, una morfología muy irregular con apariencia de esponja. La Figura 4.62 muestra una micrografía SEM más a detalle de la misma muestra (Figura 4.61), pero en escala nanométrica del compuesto poroso.

- SiC obtenido con sílice sintetizada.

Las imágenes de la Figura 4.63 muestran un panorama general del SiC obtenido con sílice sintetizada por medio de micrografías SEM, observando en una escala micrométrica, una morfología muy definida y ordenada, de forma hexagonal. En la Figura 4.64 se observa una micrografía SEM, más detallada de la misma muestra (Figura 4.63), logrando distinguir cristales de forma hexagonal.

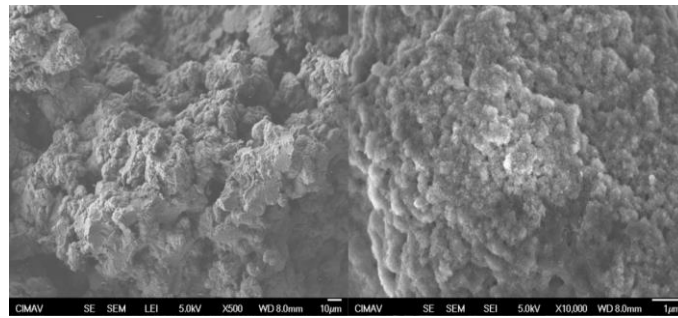


Figura 4.61. Imágenes SEM de SiC con sílice comercial.

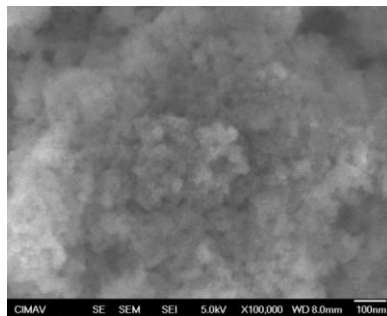


Figura 4.62. Micrografía SEM a detalle de SiC con sílice comercial.

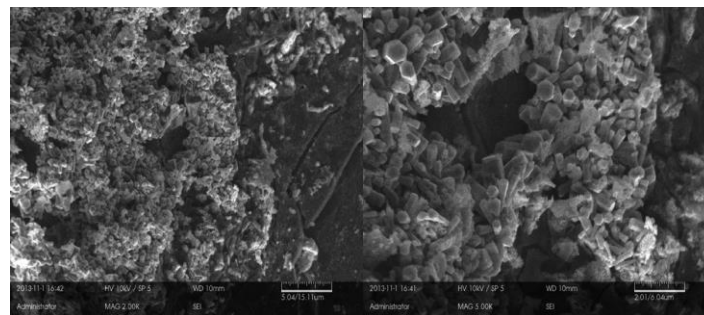


Figura 4.63. Imágenes SEM de SiC obtenido con sílice sintetizada.

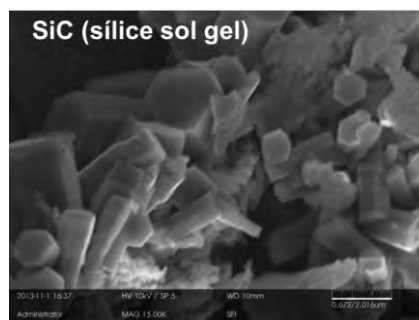


Figura 4.64. Micrografía SEM a detalle de SiC con sílice sintetizada.

Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).

- SiC obtenido con sílice comercial.

Las imágenes mostradas en Figura 4.65 corresponden al SiC obtenido con sílice comercial mostrando una morfología de esponja y porosa, coincidiendo con las mostradas por SEM de la misma muestra.

La Figura 4.66 (izquierda) presenta una micrografía de Alta Resolución (HRTEM) del SiC obtenido con sílice comercial, en la cual se observa la cristalinidad del SiC, mostrando su principal plano (111) con una correspondiente distancia interplanar de 0.25 nm, relacionándose con el valor de $2\theta=36^\circ$ en el DRX de la Figura 4.54. La Figura 4.66 (derecha) muestra las Transformadas Rápidas de Fourier (FFT) de una región de la Figura 4.66 (izquierda) con las distancias interplanares observadas, de las cuales, sólo dos planos corresponden al SiC: (111) y (222) con distancias interplanares de 2.57 y 1.248 Å, relacionados a 2θ de 36° y 75.9° respectivamente, del JCPDS número 00-29-1129. Los dos planos restantes en la figura, se relacionen quizá con algún plano cristalino de las impurezas mostradas en ésta muestra.

- SiC obtenido con sílice sintetizada.

La Figura 4.67 muestra micrografías de TEM del SiC obtenido con sílice sintetizada, a una escala de 0.5 μm , donde se aprecian conglomerados de partículas, estimando que éstas serían de un tamaño del orden nanométrico. En estas imágenes no se logra apreciar la forma ni el tamaño de sus partículas a con precisión.

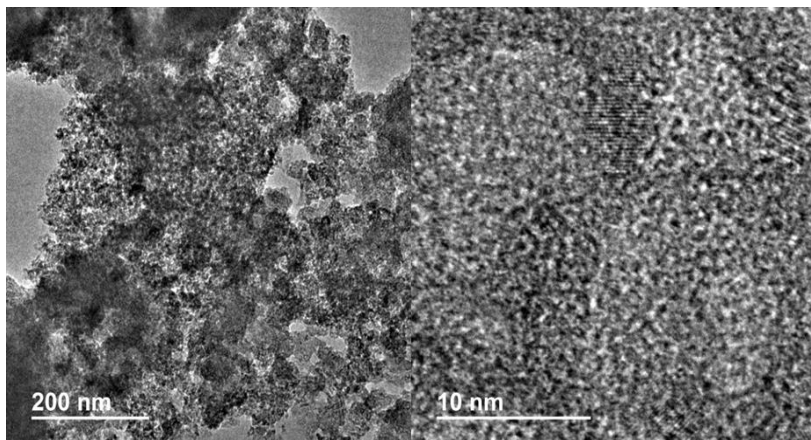


Figura 4.65. Micrografías TEM de SiC obtenido con sílice comercial.

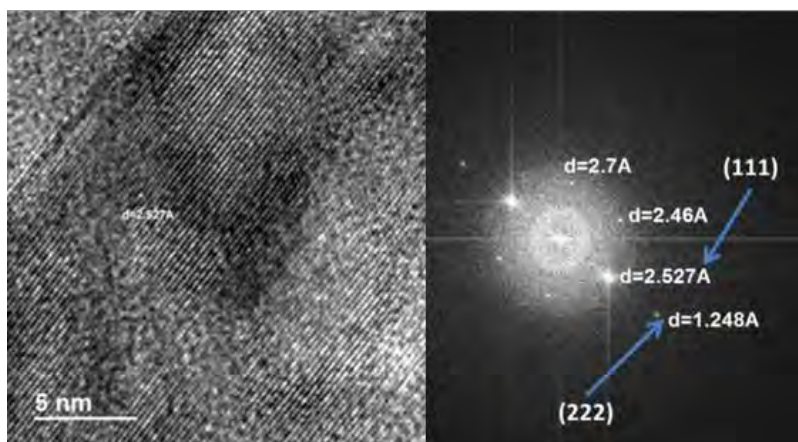


Figura 4.66. HRTEM de SiC obtenido con sílice comercial.

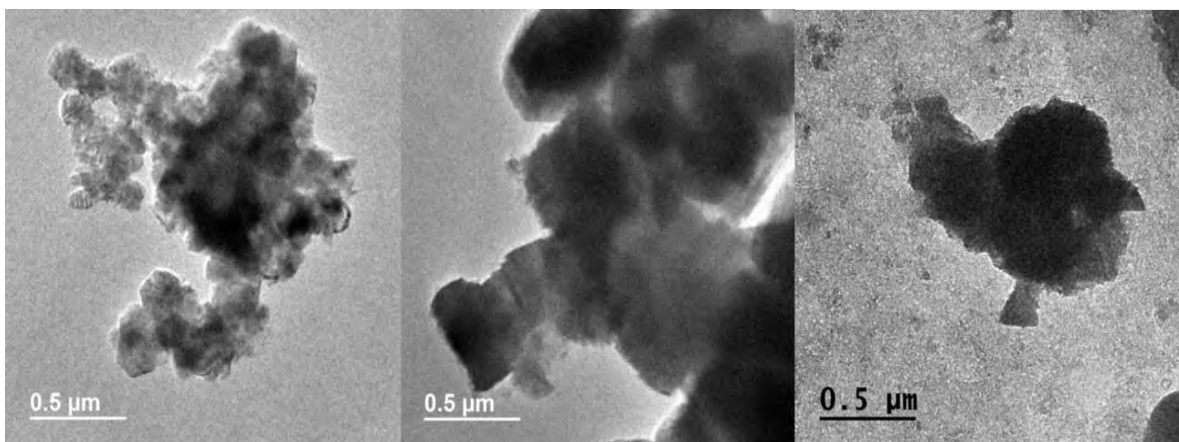


Figura 4.67. Imágenes TEM de conglomerados de SiC obtenido con sílice sintetizada, a escala de 0.5 μm.

En la Figura 4.68, se observa más a detalle algunas partículas del SiC mostrado en los conglomerados de la Figura 4.67, analizando que la forma de las partículas son casi hexagonales, morfología que coincide con lo mostrado en las micrografías SEM del SiC sintetizado con el mismo precursor de silicio (Figura 4.64).

La Figura 4.69 muestra 4 micrografías de HRTEM de SiC, observando la gran cristalinidad presentada en la muestra.

La Figura 4.70 (izquierda) presenta una micrografía HRTEM del SiC obtenido con sílice sintetizada, en la cual se observa la cristalinidad del SiC, mostrando el plano característico (103) con una correspondiente distancia interplanar de 0.232 nm, relacionándose con el valor de $2\theta=38.2^\circ$ en el DRX de la Figura 4.55. La Figura 4.70 (derecha) muestra las FFT con las distancias interplanares observados, analizando que todos sus planos corresponden al SiC: (101), (102), (103) y (104) con distancias interplanares de 2.76, 2.506, 2.32 y 1.89 Å, relacionados a 2θ de 34° , 35.6° , 38° y 41.4° respectivamente, del JCPDS número 00-29-1128. La no existencia de planos que no correspondan al SiC indica la pureza del compuesto obtenido.

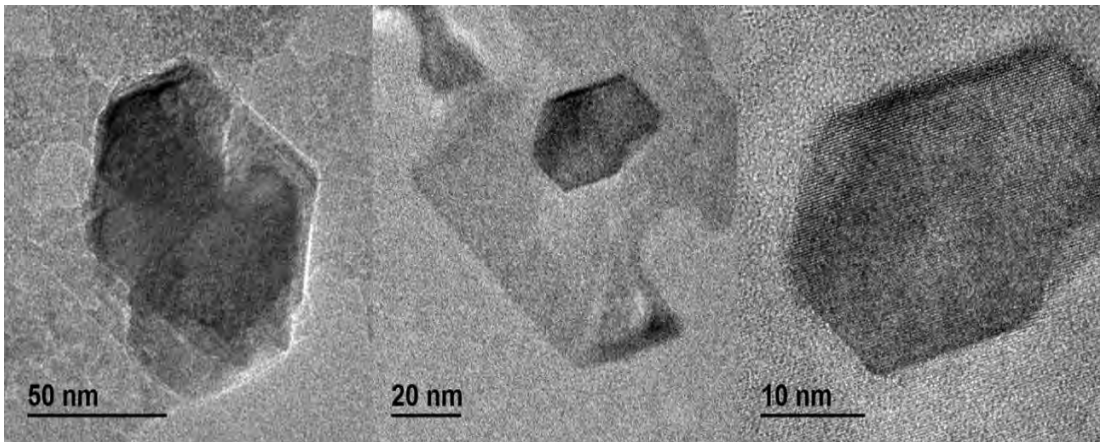


Figura 4.68. Micrografías TEM de SiC obtenido con sílice sintetizada.

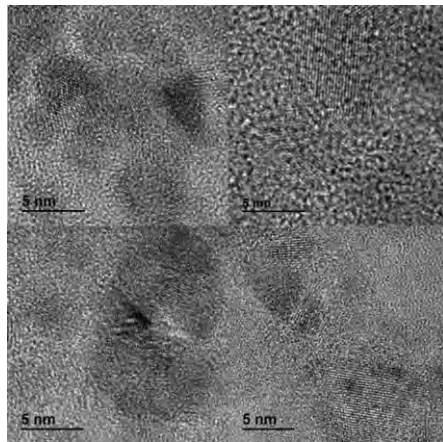


Figura 4.69. HRTEM de SiC obtenido con sílice sintetizada mostrando su gran cristalinidad.

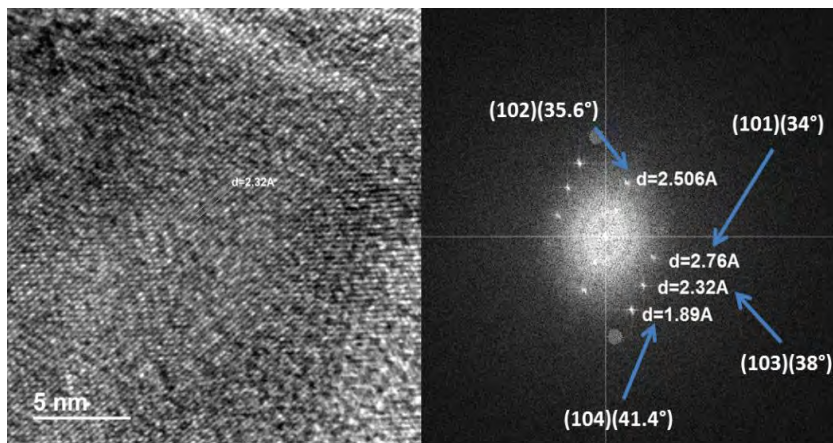


Figura 4.70. HRTEM de SiC obtenido con sílice sintetizada.

- SiC obtenido con SBA-15.

La Figura 4.71 muestra algunas imágenes TEM de SiC obtenido con SBA-15, observando las partículas de las que está formado, siendo polidispersas y morfología irregular (no conservando la morfología del precursor SBA-15 y del composito SiO₂/C), pero son de un tamaño del orden nanométrico.

La Figura 4.72 muestra la gran cristalinidad del SiC sintetizado con SBA-15 a través de imágenes de alta resolución (HRTEM).

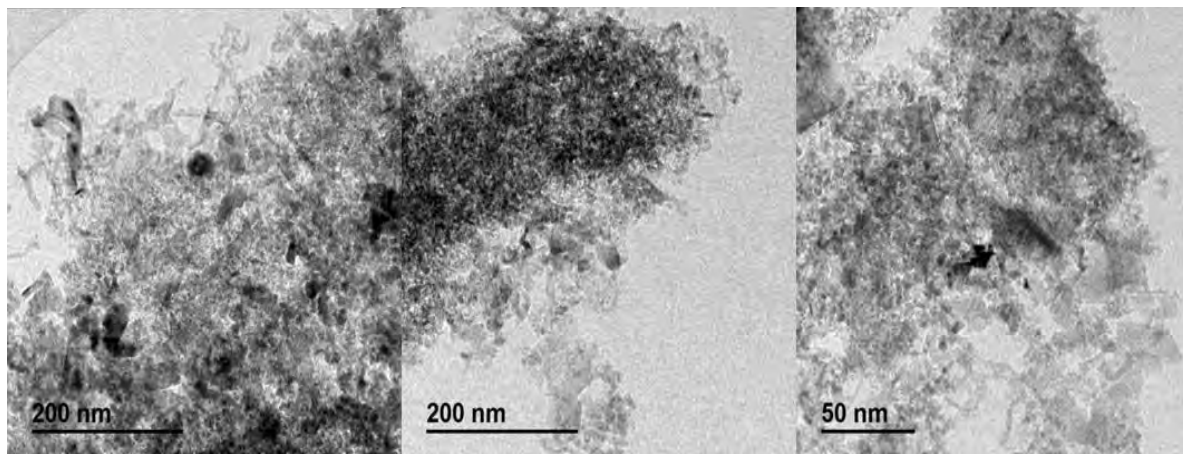


Figura 4.71. Imágenes TEM de SiC obtenido con SBA-15.

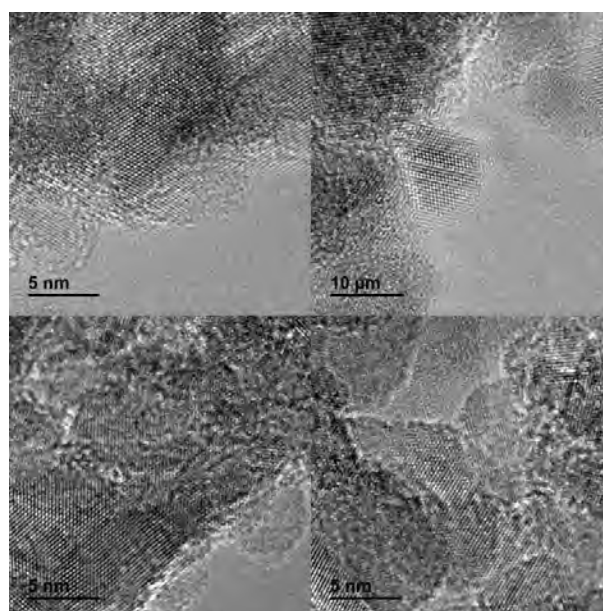


Figura 4.72. HRTEM de SiC obtenido con SBA-15.

EDS obtenidos por TEM.

- EDS de SiC obtenido con sílice comercial

La Figura 4.73 presenta la composición porcentual por medio de EDS del SiC obtenido con sílice comercial, observando que está formado principalmente de silicio y oxígeno, pero además presenta un porcentaje “considerable” de magnesio y flúor como impurezas, residuos que queda después del lavado de la muestra (después de ser atacada con ácido HF/HNO₃), lo cual no se ha logrado ser limpiado por completo; el Mg es producto del magnesio utilizado para la síntesis de SiC y el flúor como producto del ataque con HF. También se observa un mínimo porcentaje de contenido de oxígeno.

- EDS de SiC obtenido con sílice sintetizada.

La Figura 4.74 presenta la composición porcentual por medio de EDS del SiC obtenido con sílice sintetizada, observando que está formado principalmente de silicio y oxígeno con una mínima cantidad de magnesio como impureza (no apareciendo flúor), así como también se observa una mínima cantidad de oxígeno.

- EDS de SiC obtenido con SBA-15

La Figura 4.75 presenta la composición porcentual por medio de EDS del SiC obtenido con SBA-15, observando que está formado principalmente de silicio y oxígeno, también con una mínima cantidad de Mg y oxígeno como impurezas, igual que el SiC con sílice sintetizada y con los porcentajes de Si y C muy semejantes también.

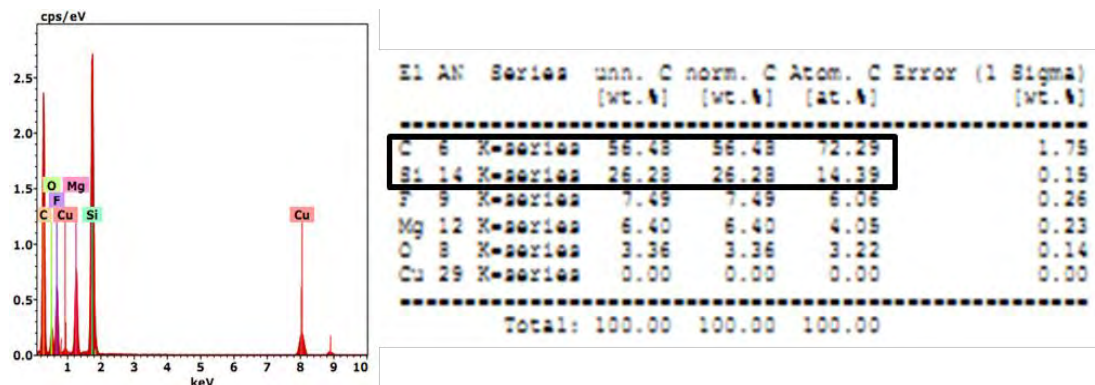


Figura 4.73. EDS de SiC obtenido con sílice comercial.

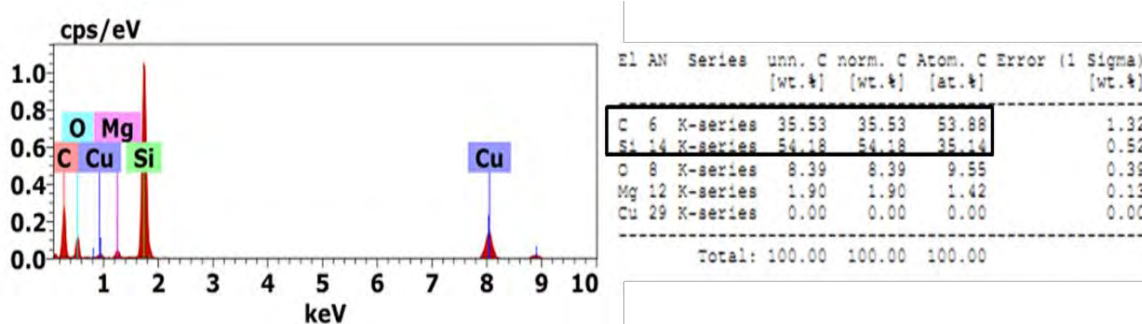


Figura 4.74. EDS de SiC obtenido con sílice sintetizada.

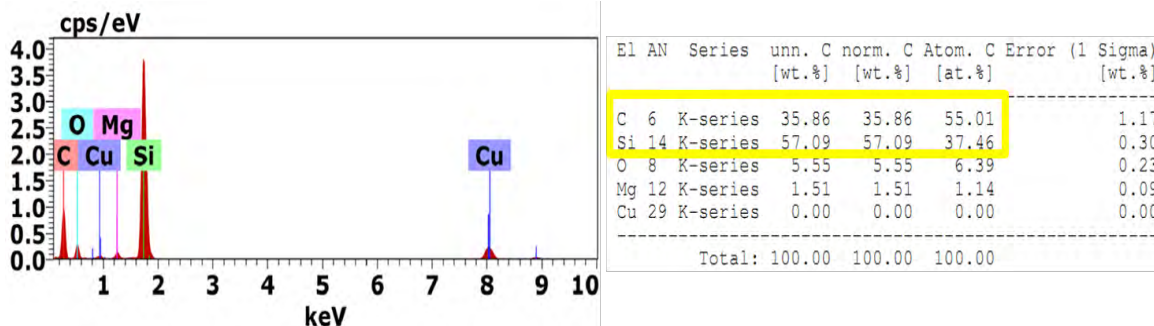


Figura 4.75. EDS de SiC obtenido con SBA-15.

Los EDS analizados de SiC obtenidos con sílice sintetizada y SBA-15 muestran una similitud en cuanto a su composición (porcentajes e impurezas), mientras que el EDS del SiC obtenido con sílice comercial, presenta un mayor porcentaje de impurezas, lo cual es consistente con el análisis de DRX para este SiC.

4.2.2.5. Isotermas de absorción-desorción de N₂ (método BET)

Se presenta el análisis de las isotermas de absorción-desorción, para conocer el área superficial específica y la porosidad sólo del SiC obtenido con SBA-15. La Figura 4.76 muestra las isotermas de adsorción-desorción del SiC sintetizado con SBA-15. Las isotermas correspondientes del SiC fueron del tipo IV, de acuerdo a la clasificación Braunauer-Deming-Deming-Teller (BDDT). Las isotermas de absorción y desorción presentan cambios abruptos cuando la presión relativa está en el rango de 0.4 a 0.9, lo cual es una relevante característica de materiales mesoporosos [138-139], por lo que el SiC analizado presenta una estructura mesoporosa.

El rango de presión de $0.4 < P/P_0 < 0.9$ es asociado con finos poros dentro del agregado entre las partículas primarias del conglomerado, mientras que el rango de presión de $0.9 < P/P_0 < 1$ es relacionado a grandes poros dentro del agregado entre las partículas secundarias del conglomerado [139]. La gráfica BET reporta que la muestra analizada de SiC tiene una alta área superficial de 313 m²/g y un gran volumen de poro de 0.78 cm³/g, valores muy cercanos a algunos reportes [104] y muy altos para otros [140].

El método BJH fue empleado para calcular la distribución del tamaño de poro y el resultado se muestra en las Figura 4.77 y Figura 4.78; la distribución de adsorción (Figura 4.77) muestra un tamaño de poro de 1.38 nm mientras que la distribución de desorción (Figura 4.78) presenta un tamaño de poro de 3.7 nm. El diámetro promedio de poro es de 9.96 nm, lo cual confirma que la muestra de SiC obtenida con SBA-15 es un material mesoporoso.

Los resultados obtenidos referente al área superficial, tamaño de poro y volumen total de poro con el SiC sintetizado con SBA-15 son muy superiores a los obtenidos en 4.1.2.4 con el SiC comercial, debido principalmente que ésta no es porosa y presenta un valor muy bajo de área superficial, lo cual hace más ideal el SiC sintetizado para aplicaciones en receptores solares volumétricos (que el SiC comercial).

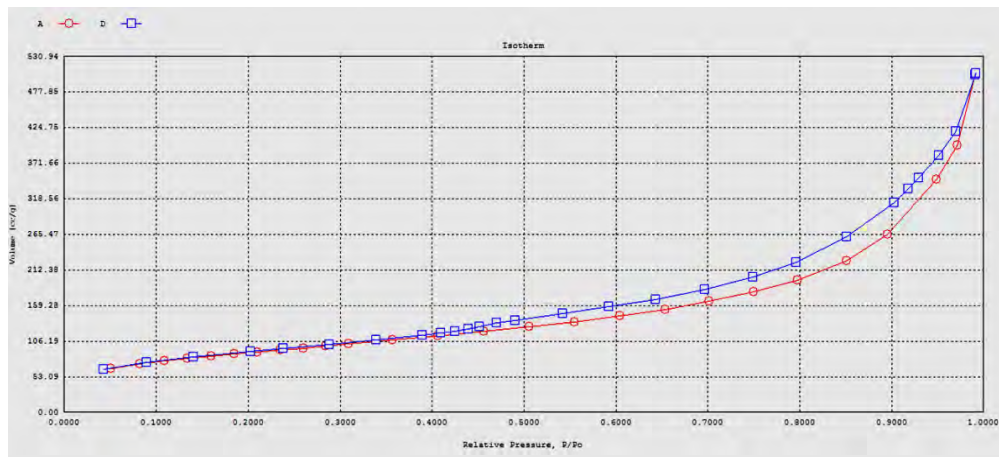


Figura 4.76. Isotermas de adsorción-desorción de N₂ de SiC.

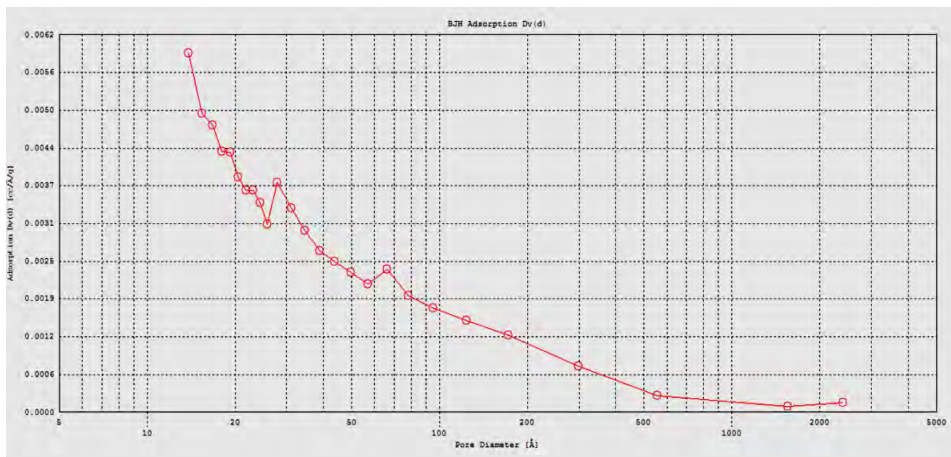


Figura 4.77. Distribución del tamaño de poro (adsorción) de la muestra de SiC.

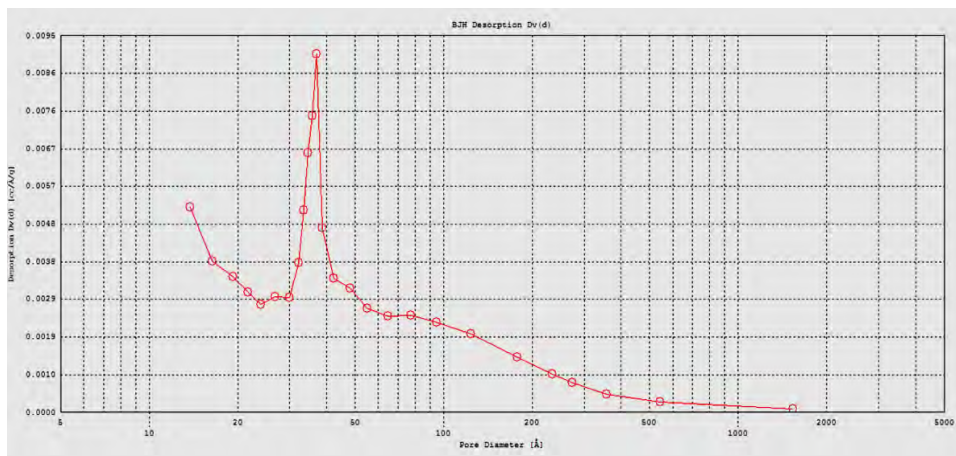


Figura 4.78. Distribución del tamaño de poro (desorción) de la muestra de SiC.

4.2.2.6. Espectroscopía UV-Vis-NIR (Reflectancia).

La Figura 4.79 muestra los resultados obtenidos de la medición de reflectancia de las muestras de carburo de silicio en el intervalo de UV-Vis-NIR ($30\text{-}2500\text{ cm}^{-1}$). Se analizaron las muestras de SiC sintetizadas con los diferentes precursores de silicio utilizados: sílice sintetizada por sol gel, sílice comercial y SBA-15, las cuales se compararon con el SiC comercial. Los resultados de las 3 muestras de SiC sintetizadas mostraron un comportamiento de reflectancia UN ÁREA muy similar:

- Región UV-Vis: $R \approx 5\%$
- Región NIR: $R \approx 5\text{-}8\%$ en la región NIR

Sin embargo, el SiC comercial alcanza hasta una $R \approx 24\%$ en la región UV-Vis y una $R \approx 15\%$ en la región NIR.

La literatura reporta [141-142] valores de reflectancia del SiC cercanos alrededor del 20%, tal como se muestra en el resultado del SiC comercial. Xu y col. [143] muestran una gráfica con un pico en $\lambda = 0.425\text{ }\mu\text{m}$ del SiC dopado con cordierita (90% SiC, 10% coridierita), similar al mostrado en el SiC comercial de la Figura 4.79, lo cual lo atribuyen a la baja reflectividad y alta absorción en la región $\lambda = 0.3\text{-}0.8\text{ }\mu\text{m}$, sin embargo, obtienen una absorción de 0.788 y una emisividad 0.648 para este compuesto, valor de absorción que sigue estando por debajo comparado al obtenido en los carburos de silicio sintetizados, con cualquiera de los precursores de silicio utilizados (aproximadamente 0.935 de absorción).

Para el intervalo de $30\mu\text{m} \leq \lambda \leq 2500\mu\text{m}$, se han obtenido los valores de reflectancia promedio (R_p) siguientes: SiC comercial: 15.3 %, SiC con sílice comercial: 6.7 %, SiC con sílice sintetizada: 6.4%, SiC con SBA-15: 5.9%.

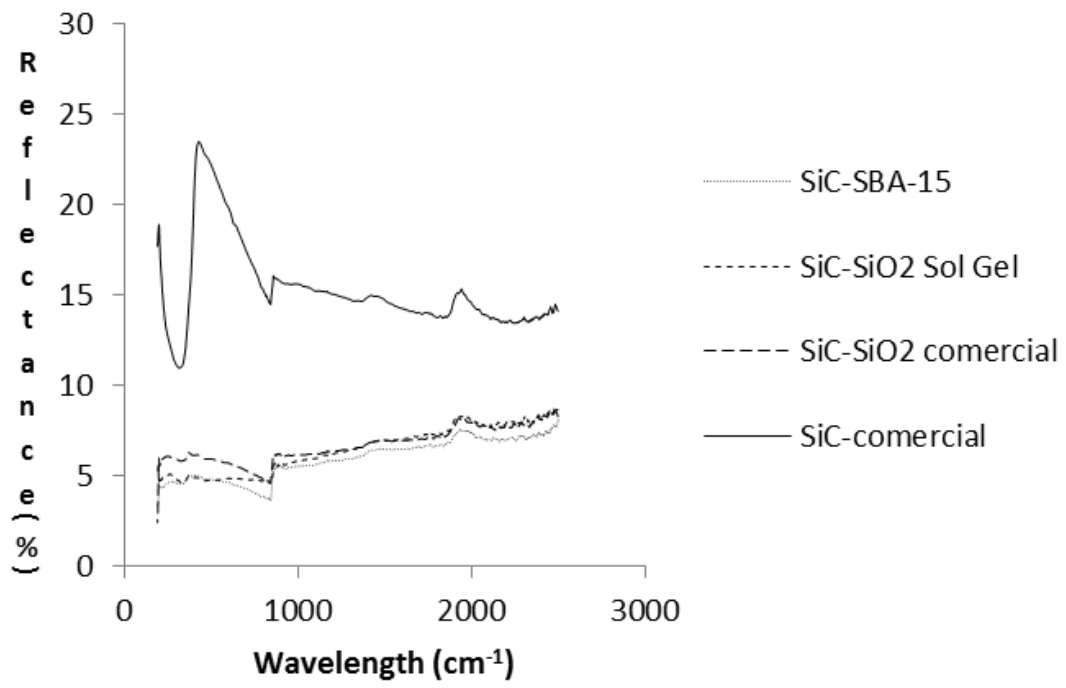


Figura 4.79. Reflectancia de SiC sintetizados comparados con el SiC comercial.

Aunque los tres SiC sintetizados muestran buena absorción comparado al SiC comercial, el SiC con SBA-15 y sílice sintetizada muestran valores menores de reflectancia (por lo tanto, mayor absorción). En base a los resultados anteriores, se deduce, que los carburos de silicio sintetizados con cualquiera de los diferentes precursores de silicio utilizados, presenta una mayor absorción que el SiC comercial, ya que hay una diferencia de reflectividad del 9% aproximadamente, característica óptica que es más conveniente para aplicaciones de absorbentes solares.

4.3. Análisis de Resultados de Síntesis de Carburo de Silicio en Horno Solar HoSIER.

La síntesis de SiC se realizó de acuerdo al procedimiento descrito en el punto 3.4.1, llevada a cabo a alta temperatura (1500°C) a través de un horno solar. Los resultados de este análisis se ha realizado mediante la caracterización desarrollada del compuesto SiO₂/C y SiC, corroborando los resultados obtenidos de ambas síntesis tanto con los resultados en la síntesis de estos compuestos en horno tubular (ver 4.2) como los reportados en la literatura. En este caso, se han analizado los resultados obtenidos utilizando la sílice sintetizada (punto 3.2) como precursor de silicio.

4.3.1. Caracterización de SiO₂/C.

Como se describió en el capítulo anterior, la síntesis del compuesto SiO₂/C se realizó a partir del polvo obtenido en la etapa 3 del procedimiento experimental (Figura 3.11), el cual, mediante energía solar concentrada utilizando el horno solar HoSIER, se alcanzó una temperatura de 700°C y con atmósfera inerte de nitrógeno, logrando la formación del compuesto SiO₂/C. A continuación se describe el análisis de los resultados obtenidos en este compuesto, mediante diversas técnicas de caracterización, así como la discusión de éstos con la comparación de los resultados obtenidos en la síntesis del mismo compuesto pero en el horno tubular y con lo reportado en la literatura.

4.3.1.1. DRX

La Figura 4.80 muestra la microestructura del composito SiO₂/C, observada a través de DRX, mostrando un amplio y ancho pico de difracción localizado en $2\theta=21.9^\circ$ (4.05 Å) asociado con sílice amorfa tal como es reportado para este composito [126-128] y tal como se ha discutido en 4.2.1.1.

Este análisis se ha realizado en varias muestras resultado de la síntesis de SiO₂/C, algunas se muestran en la Figura 4.81, obteniendo en todas tal como se observa, el mismo resultado: un amplio pico en $2\theta\approx 22^\circ$.

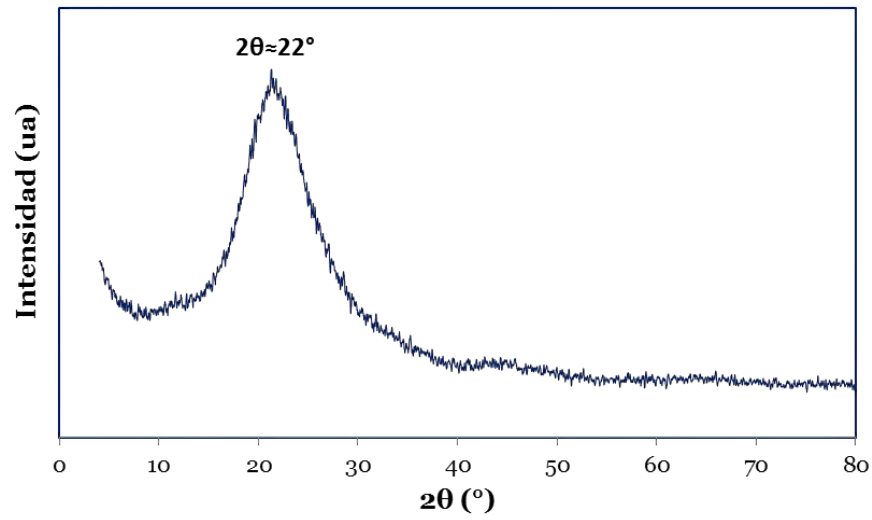


Figura 4.80. Patrón DRX del compuesto SiO_2/C .

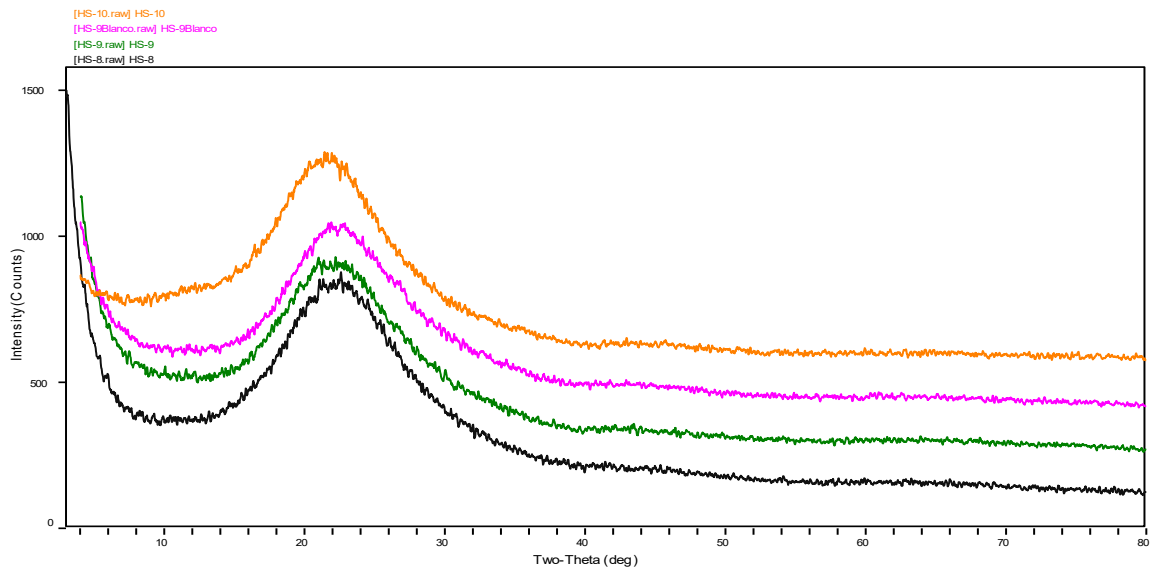


Figura 4.81. Patrones DRX de varios compuestos SiO_2/C obtenidos.

4.3.1.2. FTIR

Los resultados del análisis de FTIR de la muestra de SiO₂/C que se observan en la Figura 4.82 están relacionados con los analizados en el DRX (Figura 4.80), ya que muestra sólo las bandas características correspondientes a la sílice [126]: dos bandas de absorción en 1097 y 799 cm⁻¹ asociados con el enlace Si-O de la sílice [103] y dos bandas en 3045 y 1628 cm⁻¹ asociadas con el enlace Si-OH [140]. Estos resultados son muy similares a los obtenidos en el composito SiO₂/C sintetizado en horno tubular mostrados en la Figura 4.45.

4.3.1.3. TEM

La Figura 4.83 muestra dos micrografías TEM, donde se observan conglomerados de las partículas que conforman el composito SiO₂/C, no logrando distinguir con precisión la forma y tamaño de las partículas.

La Figura 4.84 muestra imágenes HRTEM del composito SiO₂/C, no presentando cristalinidad alguna, concluyendo que el composito es amorfo.

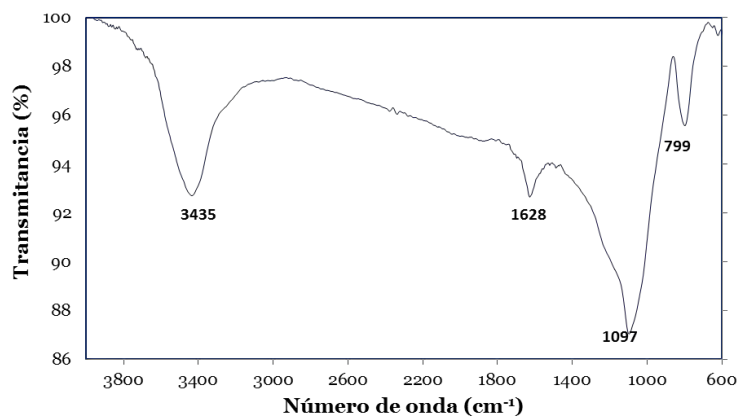


Figura 4.82. Espectro FTIR del compuesto SiO₂/C, mostrando las bandas características de la sílice.

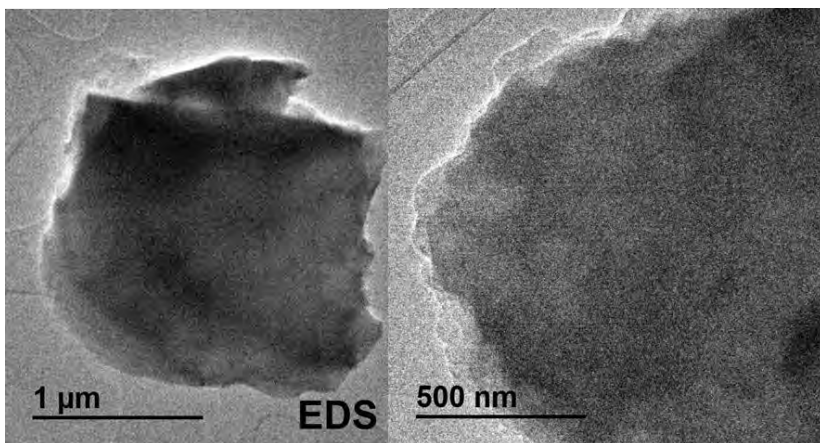


Figura 4.83. Micrografías TEM de SiO₂/C.

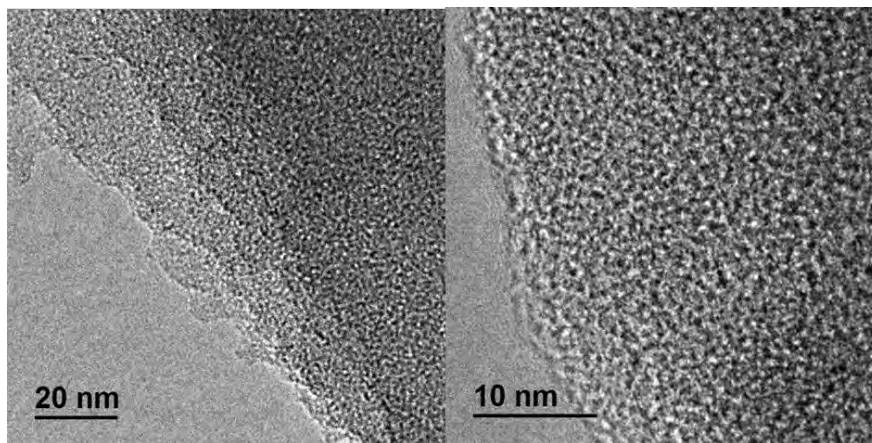


Figura 4.84. Imágenes HRTEM del compuesto SiO₂/C.

4.3.1.4. Isotermas de absorción-desorción de N₂ (método BET).

La Figura 4.85 muestra las isotermas de adsorción-desorción del composito SiO₂/C solar, las cuales corresponden al tipo I de acuerdo a la clasificación Braunauer-Deming-Deming-Teller (BDDT) en la que se basa la nomenclatura de la IUPAC, característica de materiales microporosos. El composito SiO₂/C presenta un área superficial de 64.09 m²/g y un volumen de poro de 0.34 cm³/g.

El método BJH fue empleado para calcular la distribución del tamaño de poro y el resultado se muestra en las Figura 4.86 y Figura 4.87; la distribución de adsorción (Figura 4.86) muestra un tamaño de poro de 1.34 nm mientras que la distribución de desorción (Figura 4.87) presenta un tamaño de poro de 1.38 nm. El diámetro promedio de poro es de 2.14 nm, lo cual confirma la microporosidad de este composito.

Por lo tanto, los resultados obtenidos en la caracterización del composito SiO₂/C sintetizado en horno solar, usando energía solar concentrada, son muy similares a las obtenidas en el SiO₂/C sintetizado en horno tubular y coincide con lo que reporta la literatura para éste, resultado sólo diferente en sus propiedades obtenidas en su textura, ya que su área superficial específica y volumen de poro tienen valores más pequeños. Sin embargo, el diámetro de poro promedio del SiO₂/C solar es más pequeño, considerándolo como material microporoso y no mesoporoso como el SiO₂/C obtenido en horno tubular.

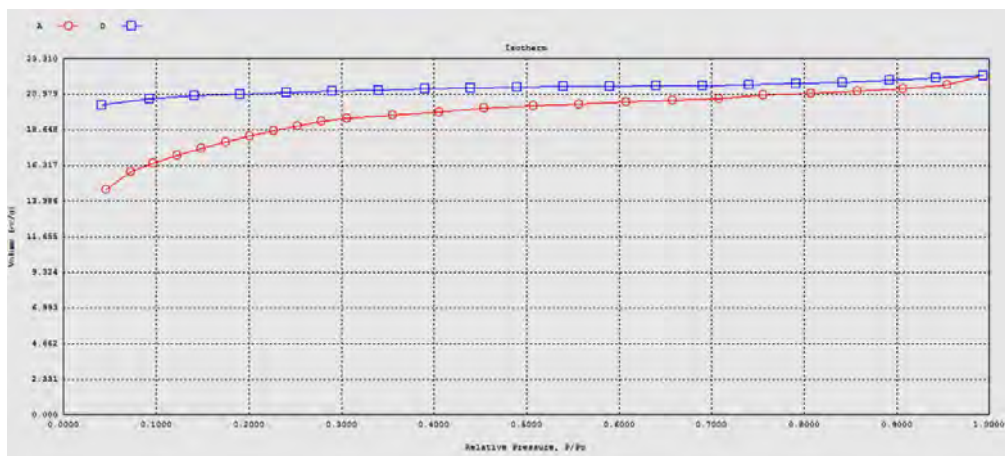


Figura 4.85. Isothermas de adsorción-desorción de N₂ del compuesto SiO₂/C solar.

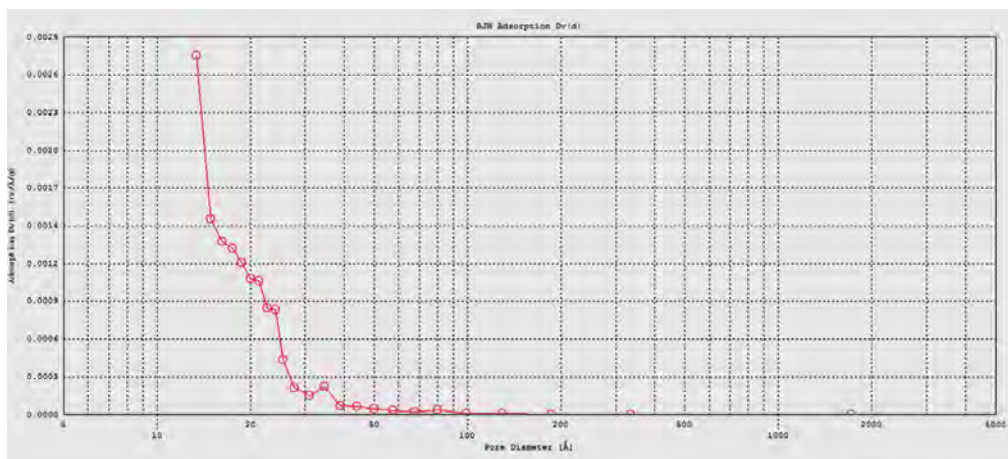


Figura 4.86. Distribución del tamaño de poro (adsorción) del compuesto SiO₂/C solar.

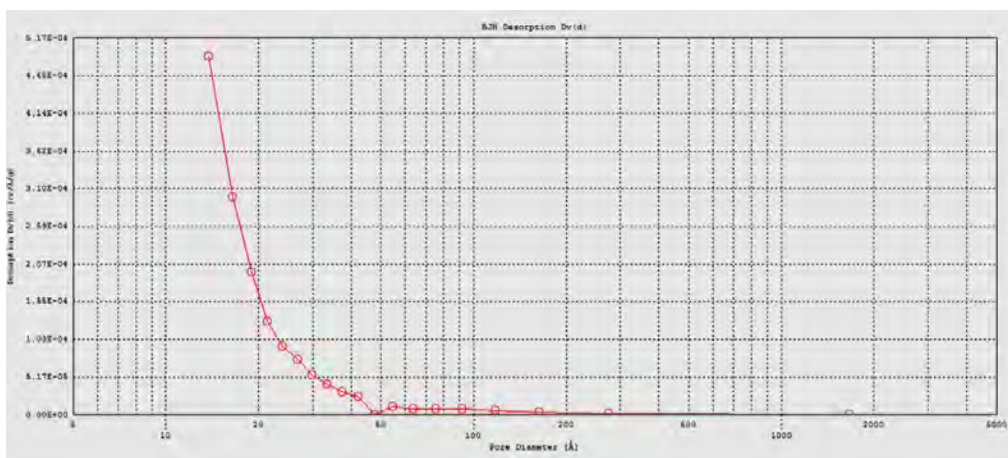


Figura 4.87. Distribución del tamaño de poro (desorción) del compuesto SiO₂/C solar.

4.3.2. Caracterización de SiC.

La síntesis de carburo de silicio se ha realizado a partir del compuesto SiO_2/C , mediante la etapa 5, de acuerdo al procedimiento experimental (Figura 3.11). Después de mantener la radiación concentrada con una temperatura de 1500°C por dos horas en atmósfera inerte de argón, para la síntesis de SiC, se procede al enfriamiento de la muestra obtenida. Cuando la muestra es irradiada con energía solar concentrada, la región focal toma un color blanquecino, pero en los primeros minutos posteriores a su enfriamiento (al cerrar la persiana), toma un color rojo vivo, tal como se observa en la Figura 4.88.

Los polvos del SiC solar obtenidos finalmente han mostrado un color gris oscuro, tal como se observa en la Figura 4.89.



Figura 4.88. Enfriamiento de la muestra de SiC.



Figura 4.89. SiC obtenido con energía solar concentrada.

4.3.2.1. DRX

Los resultados obtenidos del patrón DRX son mostrados en Figura 4.90, en la cual se observan picos que pueden ser indexados a una estructura cristalina cúbica β -SiC (JCPDS número 029-1129) con tres de sus picos característicos de 2θ en 33.6° , 60° y 71.8° , correspondientes a los planos (111), (220) y (311) respectivamente, detectando además un pico adicional de baja intensidad en $2\theta=33.5^\circ$ ($d=2.67 \text{ \AA}$), el cual es característico del politipo hexagonal de SiC usualmente representado por α -SiC. Por lo tanto, se puede concluir que el SiC sintetizado con energía solar concentrada está constituido principalmente por SiC tipo cúbico (β -SiC) con una mínima cantidad de α -SiC, resultados que son consistentes con literatura reportada [144-147]. Además, un amplio y ancho pico presentado en $2\theta=22^\circ$, se le atribuye a una fase de sílice amorfa que no reaccionó o sílice residual, tal como se reporta también [97,148], lo cual fue revelado en el espectro FTIR, con la aparición de los enlaces Si-O-Si.

4.3.2.2. FTIR

Las mediciones de FTIR del SiC obtenido (Figura 4.91) mostraron una banda de absorción en 805 cm^{-1} correspondientes al enlace SiC tal como se reportan en la literatura para este compuesto [133-135], así como una banda de absorción en 1102 cm^{-1} debida a la vibración de estiramiento asimétrico del enlace Si-O-Si [97].

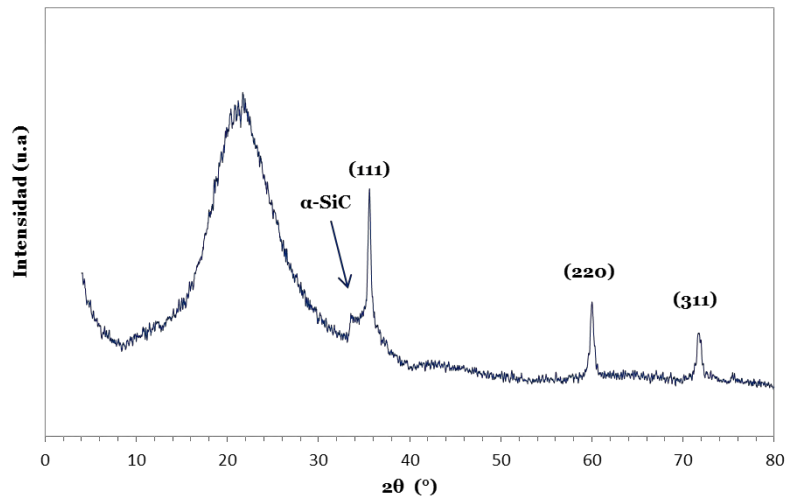


Figura 4.90. Patrón DRX de SiC solar sintetizado.

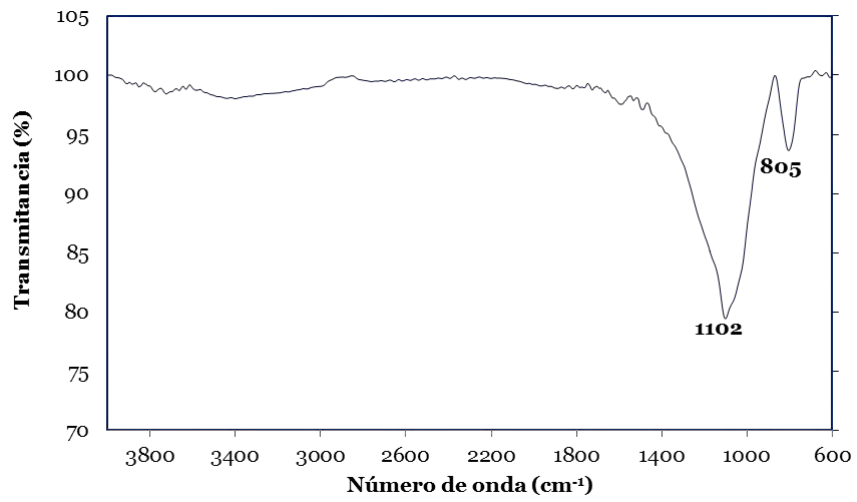


Figura 4.91. Espectro FTIR de SiC solar sintetizado.

4.3.2.3. TEM

La Figura 4.92 muestra cuatro imágenes TEM de baja resolución, en las cuales se aprecian algunos conglomerados (micrografías superiores), así como algunas partículas (micrografías inferiores) de tamaño menor de 100 nm con una morfología irregular.

Sin embargo, en la micrografía que se muestra en la Figura 4.93, se logra observar una partícula con una forma casi hexagonal. Se podría suponer, que aun cuando la morfología de las partículas de SiC sintetizado con energía solar concentrada tienen una forma irregular, algunas son de forma casi esférica y otras (mínimas) de forma casi hexagonal, algo similar a lo que ocurre en cuanto a su estructura, ya que de acuerdo a 4.3.2.1, la estructura cristalina del SiC presenta una mezcla de fases, formada de β -SiC (cúbica) y una mínima cantidad de α -SiC (hexagonal).

La Figura 4.94 muestra cuatro imágenes de HRTEM del SiC, para analizar la estructura del SiC, observando un alto orden de cristalinidad que presenta este compuesto.

En la Figura 4.95 (izquierda) se observan las distancias interplanares 2.36 Å y 2.56 Å, correspondientes a los planos (103) y (220) relacionados con $2\theta=38.2^\circ$ y $2\theta=60^\circ$ de las estructuras α -SiC y β -SiC respectivamente, de acuerdo a los JCPDS 29-1126 y JCPDS 29-1129. Los resultados de DRX y HRTEM son consistentes con el patrón FFT (Transformadas Rápidas de Fourier) mostrado en la Figura 4.95 (derecha), ya que se observan los anillos de difracción, coincidentes con los planos (400), (220) y (200) con distancias interplanares 1.16 Å, 1.56 Å y 2.07 Å correspondientes a 2θ en 90° , 60° y 41° respectivamente de acuerdo al β -SiC con JCPDS número 029-1129. También se observa el plano (103) con distancia interplanar de 1.46 Å con $2\theta=66^\circ$ correspondiente al α -SiC con JCPDS número 29-1126 y, por último se observa el plano (101) con una distancia de 4 Å para un $2\theta=22^\circ$ correspondiente a la sílice con JCPDS número 39-1425.

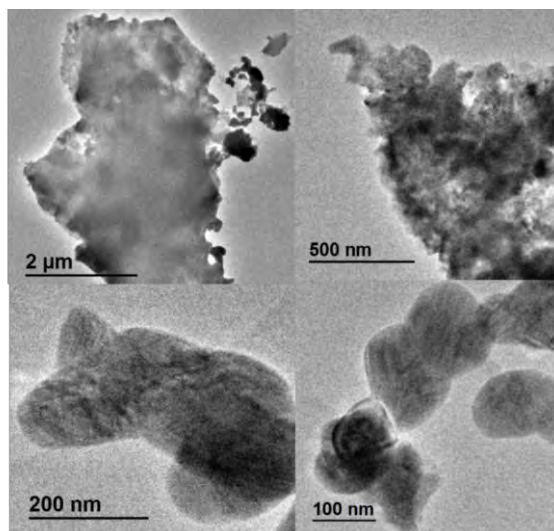


Figura 4.92. Imágenes TEM de SiC solar.

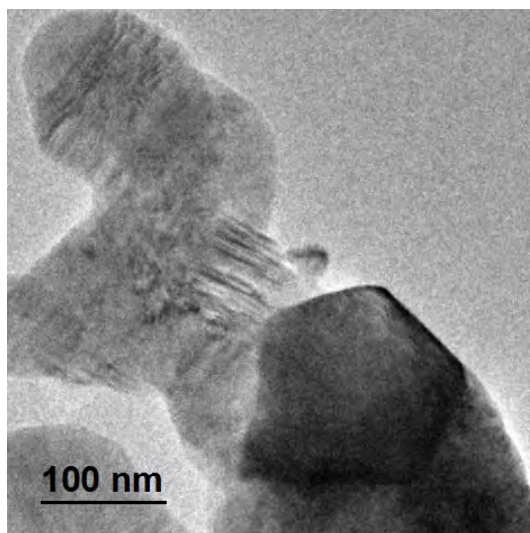


Figura 4.93. Micrografía TEM de SiC solar con partícula de forma hexagonal.

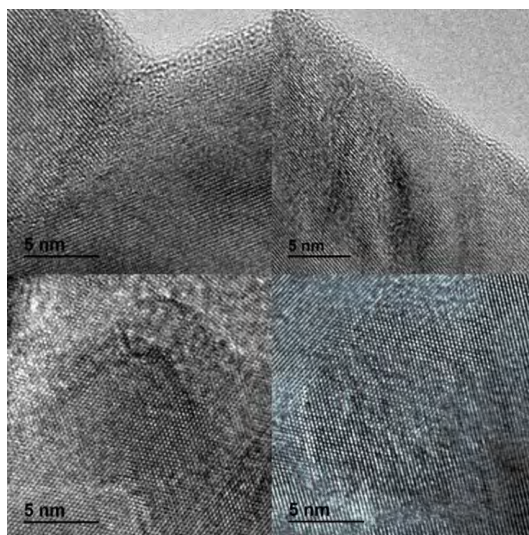


Figura 4.94. HRTEM de SiC.

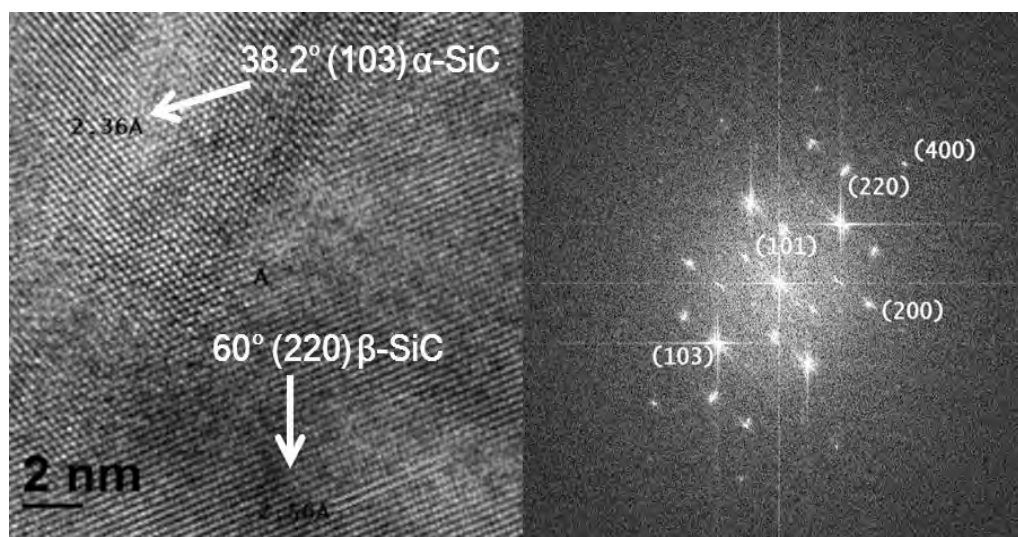


Figura 4.95. Imágenes de HRTEM de una región de la muestra de SiC solar (izquierda) y FFT (derecha).

EDS de SiC.

En la Figura 4.96 se puede observar la composición porcentual del SiC por medio de EDS, después de ser atacado con una mezcla de ácidos (HF/HNO₃) y posteriormente ser lavado en varias ocasiones (hasta lograr un pH neutro), logrando desaparecer casi por completo la sílice residual presente como impurezas.

Por lo tanto, de acuerdo a los resultados mostrados en TEM, se puede concluir que estos análisis son congruentes, ya que coincide con los resultados de DRX y FTIR analizados en 4.3.2.1 y 4.3.2.2, observando que el SiC sintetizado en el horno solar por medio de energía solar concentrada es una mezcla de fases, formado por β -SiC y una mínima cantidad de α -SiC, con sílice residual que no reaccionó. La sílice residual se elimina después del ataque con la mezcla de ácidos HF/HNO₃, lo cual es confirmado con el EDS analizado.

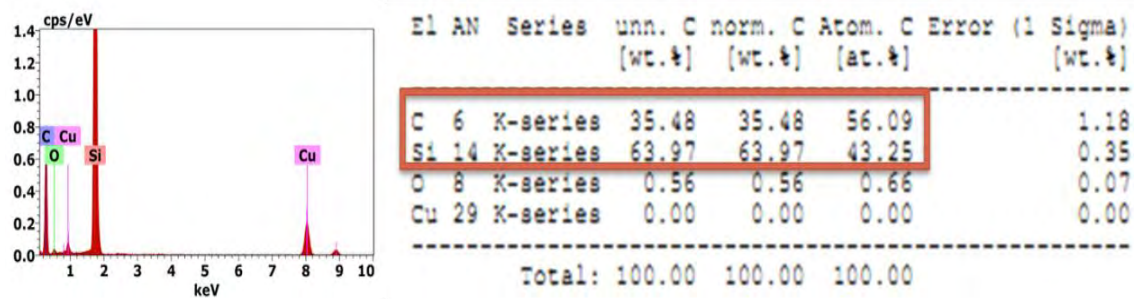


Figura 4.96. EDS de SiC solar.

4.3.2.4. Isotermas de absorción-desorción de N₂ (método BET).

La Figura 4.97 muestra las isotermas de adsorción-desorción del SiC solar. Las isotermas correspondientes del SiC fueron del tipo IV, de acuerdo a la clasificación Braunauer-Deming-Deming-Teller (BDDT), la cual es característica de un material mesoporoso. En el SiC solar se presenta un área superficial con valor de 33.27 m²/g y un volumen total de poro de 0.26 cm³/g, valores que si bien no son muy grandes, se pueden considerar no pequeños, ya que son cercanos a algunos valores reportados para SiC sintetizado de manera convencional (horno no solar) [96,149].

El método BJH fue empleado para calcular la distribución del tamaño de poro y el resultado se muestra en las Figura 4.98 y Figura 4.99; la distribución de adsorción (Figura 4.98) muestra un tamaño de poro de 2.44 nm mientras que la distribución de desorción (Figura 4.99) presenta un tamaño de poro de 1.88 nm. El diámetro promedio de poro es de 3.15 nm. Estos valores indican confirman al SiC solar como material mesoporoso.

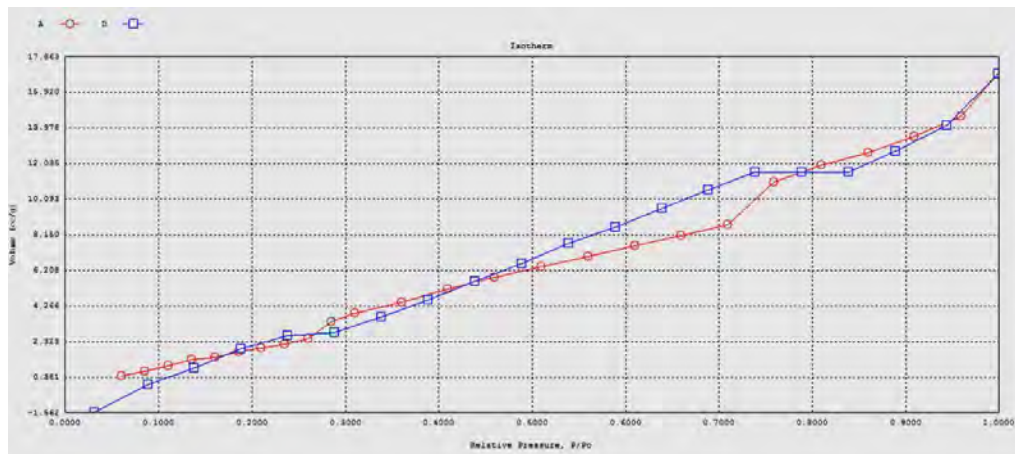


Figura 4.97. Isothermas de adsorción-desorción de N₂ del SiC solar.

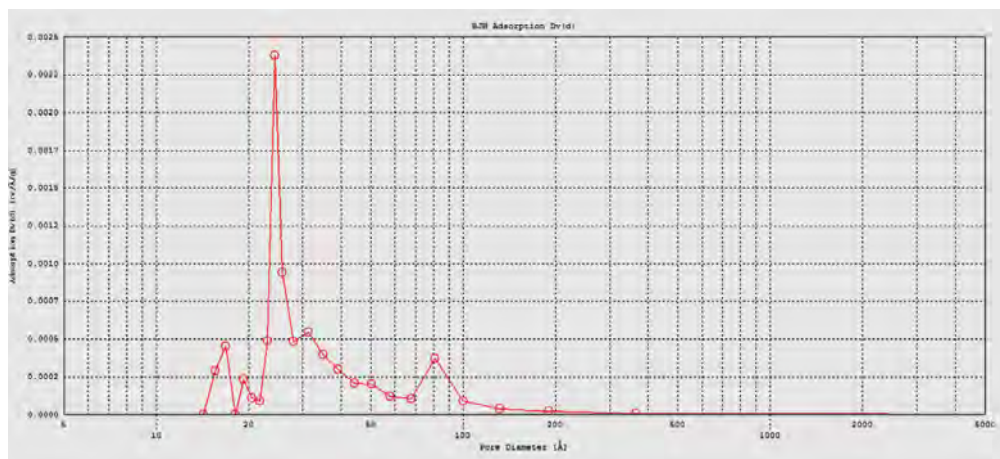


Figura 4.98. Distribución del tamaño de poro (adsorción) del SiC solar.

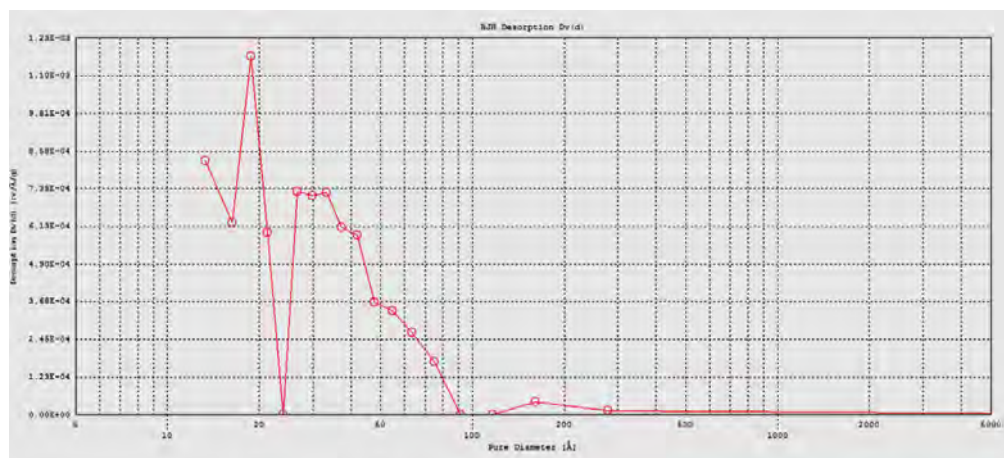


Figura 4.99. Distribución del tamaño de poro (desorción) del SiC solar.

CAPÍTULO 5

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Después de realizar una amplia revisión bibliográfica, se concluye que los materiales más utilizados en receptores solares de tecnología de Torre Central son los cerámicos, por sus cualidades de estabilidad térmica a altas temperaturas, entre estos sobresalen: el carburo de silicio (SiC), la alúmina (Al_2O_3) y las cerámicas de ultra alta temperatura (UHTC). A diferencia de los otros cerámicos el SiC presenta altos valores de absorción a la radiación solar por lo cual fue seleccionado como material de estudio para el presente trabajo.

Existe un vacío de información sobre la obtención de SiC para esta aplicación, por lo que gran parte del presente trabajo se enfocó a la síntesis, caracterización y evaluación de sus propiedades.

Se obtuvo SiC utilizando dos métodos, uno a baja temperatura (650°C) y otro a alta temperatura ($1,500^\circ\text{C}$), este último en horno solar de alto flujo radiativo.

5.1. Precursores utilizados y SiC comercial.

Se observó que el precursor de silicio juega un papel importante en la morfología y estructura del SiC obtenido, seleccionando a la sílice sintetizada por sol gel para su uso en ambos métodos. Al respecto se determinó que:

1. Una sílice sin impurezas, morfología casi esférica ($\sim 1 \mu\text{m}$ de diámetro de partícula) y con cierta “nanocristalidad”, fue obtenida con un proceso rápido, sencillo y de bajo costo.

2. Algunas ventajas pueden observarse al utilizar la SBA-15 ya que presenta una morfología con arreglos hexagonales mesoporosos interconectados por canales y con una estructura muy ordenada, lo que podría mejorar algunas propiedades como el área superficial y porosidad. Más estudios serán necesarios para evaluar con mayor certeza sus ventajas en la obtención de SiC esponjoso.
3. El SiC comercial analizado muestra una morfología irregular y con una cristalinidad que no corresponde a ningún patrón de difracción. Además, presenta valores muy bajos de área superficial específica y no es un material poroso.

5.2.Síntesis de SiC a bajas temperaturas (método reducción magnesiotérmica): horno tubular

Con el método de bajas temperaturas se llegó a las siguientes conclusiones:

1. En los resultados de las etapas 2 y 3 (mezcla y horneado a bajas temperaturas en Figura 3.4) se observan aspectos físicos muy diferentes que dependen del precursor de silicio utilizado.
2. Se ha obtenido el composito SiO₂/C, como etapa intermedia en la formación de SiC, utilizando 3 precursores de silicio diferentes, con resultados muy similares, resaltando cierta “nanocristalinidad” usando la sílice sintetizada.
3. El SiO₂/C con SBA-15 es un material mesoporoso que muestra una alta área superficial específica (506 m²/g), un alto volumen de poro (0.79 cm³/g) y un tamaño promedio de diámetro de poro de 6.3 nm.

4. Se ha obtenido SiC utilizando tres precursores de sílice diferentes, con una composición muy similar, independientemente de su precursor, obteniendo algunas diferencias en su pureza y estructura cristalina:
 - a. Con sílice comercial: se obtiene un SiC con estructura cristalina cúbica (β -SiC), con varias impurezas, tales como sílice residual, carbón y otras relacionadas con magnesio (MgO , Mg_2SiO_4 y Mg_2Si).
 - b. Con sílice sintetizada: se obtiene un SiC con estructura cristalina hexagonal (α -SiC), con sólo impurezas de sílice residual, lo cual es reportado de manera similar en la mayoría de las publicaciones referentes a la síntesis de SiC.
 - c. Con SBA-15: se obtiene un SiC con estructura cristalina cúbica (β -SiC) sin detectarse impureza alguna.
5. El SiC con SBA-15 es un material mesoporoso que muestra un área superficial específico alto ($313 \text{ m}^2/\text{g}$), un alto volumen de poro ($0.78 \text{ cm}^3/\text{g}$) y un tamaño promedio de diámetro de poro de 9.96 nm .
6. Por medio del análisis TGA/DSC se llega a la conclusión que el SiC obtenido con sílice sintetizada presenta una mayor estabilidad térmica con respecto al SiC obtenido con sílice comercial en una temperatura de 850°C en atmósfera de aire.
7. De acuerdo a los resultados de la reflectancia obtenida con los SiC usando los diferentes precursores para la comparación entre ellos y el SiC comercial, se llega a la conclusión que los SiC sintetizados (con cualquiera de los precursores utilizados) muestran una mayor absorptancia que el SiC comercial, debido a que el SiC comercial presenta una mayor reflectancia ($R_p=15.3\%$) comparada la reflectancia promedio de los tres carburos de silicio sintetizados ($R_p=6.3\%$).

8. Por lo tanto, en base a estos resultados, se concluye que la sílice sintetizada por sol gel es la mejor opción como precursor de silicio en la síntesis de SiO_2/C y SiC .

5.3.Síntesis de SiC a altas temperaturas (método reducción carbotérmica): horno solar HoSIER.

Con el método de altas temperaturas en horno solar se llegó a las siguientes conclusiones:

1. Se obtuvo el compuesto SiO_2/C como fase intermedia en la formación de SiC , en el horno HoSIER, con resultados similares a procedimiento con bajas temperaturas y los reportados en la literatura.
2. El compuesto SiO_2/C solar es un material microporoso, con valores de área superficial específica y volumen de poro más pequeños comparados a los obtenidos en horno tubular: $64.09 \text{ m}^2/\text{g}$ y $0.34 \text{ cm}^3/\text{g}$ respectivamente, así como un tamaño promedio de poro de 2.14 nm .
3. El “ SiC solar” presenta sílice residual y una mezcla de fases, ya que está formado principalmente de $\beta\text{-SiC}$ (estructura cúbica) con una mínima cantidad de $\alpha\text{-SiC}$ (estructura hexagonal).
4. El “ SiC solar” es un material mesoporoso que muestra un área superficial específica de $33.27 \text{ m}^2/\text{g}$, un volumen de poro de $0.26 \text{ cm}^3/\text{g}$ y un tamaño promedio de diámetro de poro de 3.15 nm .
5. La composición porcentual de SiC es muy similar con la obtenida en horno tubular.

5.4. Conclusión general

Se puede concluir que de acuerdo a los resultados obtenidos en los análisis de caracterización en la presente investigación, se ha logrado sintetizar SiC mediante dos vías:

- Baja temperatura: método reducción magnesiotérmica, mediante el uso un horno tubular.
- Alta temperatura: método reducción carbotérmica, mediante el uso de un horno solar.

Los carburos de silicio obtenidos en ambos métodos, han sido evaluados en sus propiedades ópticas (reflectancia), texturales (área superficial y porosidad) y térmicas (análisis termogravimétricos), mostrando excelentes resultados, que lo hacen un material ideal para aplicaciones en receptores solares volumétricos en sistemas termosolares de Torre Central.

Con el uso del horno solar HoSIER por primera vez para síntesis de SiC se mejoran sustancialmente los tiempos de elaboración lo que permite vislumbrar una vía de síntesis muy prometedora para el escalamiento a nivel de producción industrial.

5.5.Recomendaciones

Como continuación de esta investigación se pueden sugerir las siguientes líneas específicas de investigación:

- Realizar cambios en los parámetros en la síntesis de SiC, tales como:

- Probar con otros precursores de silicio y carbón (por ejemplo, una combinación de SBA-15 con carbón activando), omitiendo quizá la formación del composito SiO_2/C .
- Aumentar temperaturas en hornos tubulares con mayor límite de temperatura.
- Evaluar el SiC en las temperaturas de operación del receptor (determinando su emisividad).
- Proponer estudios para aumentar la cantidad de material y pasar de nivel laboratorio a una planta piloto, escalando los principales parámetros de operación para el diseño de reactores solares continuos.
- Dopar el SiC (por ejemplo, con tungsteno) para reducir la emisividad del material.
- Sintetizar nanovarillas de SiC con la finalidad de aumentar absorción del material.
- Recubrir de SiC una base de alúmina con el objetivo de obtener superficies selectivas.

REFERENCIAS

- [1] Säck, J.-P.; Roeb, M.; Sattler, C.; Pitz-Paal, R.; Heinzl, A. Development of a system model for a hydrogen production process on a solar tower. *Sol. Energy*. **2012**, 86, 99–111.
- [2] Naito, H.; Kohsaka, Y.; Cooke, D.; Arashi, H. Development of a solar receiver for a high-efficiency thermionic/thermoelectric conversion system. *Sol. Energy*. **1996**, 58, 191–195.
- [3] Cabanillas, R. E. *Perspectivas de la Tecnología de Concentración Solar en México (Torres Centrales)*. **2008**.
- [4] Zhang, M.; Wang, Z.; Xu, C.; Jiang, H. Embodied energy and emergy analyses of a concentrating solar power (CSP) system. *Energy Policy*. **2012**, 42, 232–238.
- [5] Py, X.; Azoumah, Y.; Olives, R. Concentrated solar power: Current technologies, major innovative issues and applicability to West African countries. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2013**, 18, 306–315.
- [6] Zhang, H. L.; Baeyens, J.; Degève, J.; Cacères, G. Concentrated solar power plants: Review and design methodology. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2013**, 22, 466–481.
- [7] Behar, O.; Khellaf, A.; Mohammedi, K. A review of studies on central receiver solar thermal power plants. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2013**, 23, 12–39.
- [8] García Casals, X. La energía solar térmica de alta temperatura como alternativa a las centrales térmicas convencional y nuclear. **2001**.
- [9] Zhilin, F.; Yaoming, Z.; Deyou, L.; Jun, W.; Wei, L.; Materials, N. Discussion of Mechanical Design for Pressured Cavity-Air-Receiver in Solar Power Tower System. *Proceedings of ISES World Congress*. **2009**, 1-5, 1868-1872.
- [10] Ávila-Marín, A. L. Volumetric receivers in Solar Thermal Power Plants with Central Receiver System technology: A review. *Sol. Energy*. **2011**, 85, 891–910.

- [11] Lee, H.-J.; Kim, J.-K.; Lee, S.-N.; Kang, Y.-H. Consistent heat transfer analysis for performance evaluation of multichannel solar absorbers. *Sol. Energy*. **2012**, 86, 1576–1585.
- [12] Amaral-Labat, G.; Zollfrank, C.; Ortona, A.; Pusterla, S.; Pizzi, A.; Fierro, V.; Celzard, A. Structure and oxidation resistance of micro-cellular Si–SiC foams derived from natural resins. *Ceram. Int.* **2013**, 39, 1841–1851.
- [13] Bai, F. One dimensional thermal analysis of silicon carbide ceramic foam used for solar air receiver. *Int. J. Therm. Sci.* **2010**, 49, 2400–2404.
- [14] Guo, W.; Xiao, H.; Xie, W.; Hu, J.; Li, Q.; Gao, P. A new design for preparation of high performance recrystallized silicon carbide. *Ceram. Int.* **2012**, 38, 2475–2481.
- [15] Menigault, T.; Flamant, G.; Rivoire, B. Advanced high-temperature two-slab selective volumetric receiver. *Solar Energy Materials*. **1991**, 24, 192–203.
- [16] Müller-Steinhagen, H.; Trieb, F. Concentrating solar power: A review of the technology. *Ingenia-Energy*. 43-50.
- [17] Silva Pérez, M. Aprovechamiento de la energía solar en media y alta temperatura. *Sistemas termosolares de concentración*. **2004**.
- [18] Henneke, K.; Schawarbözl, P.; Hoffschmidt, B.; Götttsche, J.; Koll, G.; Beutter, M.; Hartz, T. The solar power tower Jülich-a solar thermal power plant for test and demonstration of air receiver technology. *Proceedings of ISES World Congress*. **2007**. 1749-1753.
- [19] Fend, T. High porosity materials as volumetric receivers for solar energetics. *Optica Applicata*. **2010**, Vol. XL, No. 2, 271-284
- [20] Sciti, D.; Silvestroni, L.; Mercatelli, L.; Sans, J.-L.; Sani, E. Suitability of ultra-refractory diboride ceramics as absorbers for solar energy applications. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. **2013**, 109, 8–16.
- [21] Kennedy, C. E. Review of Mid-to High-Temperature Solar Selective Absorber Materials Review. *National Renewable Energy Laboratory (NREL)*. **2002**.

- [22] Manara, J.; Reidinger, M.; Korder, S.; Arduini-Schuster, M.; Fricke, J. Development and Characterization of Low-Emitting Ceramics. *Int. J. Thermophys.* **2007**, 28, 1628–1645.
- [23] Sai, H.; Yugami, H.; Kanamori, Y.; Hane, K. Solar selective absorbers based on two-dimensional W surface gratings with submicron periods for high-temperature photothermal conversion. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* **2003**, 79, 35–49.
- [24] Bayati, M. R.; Zargar, H. R.; Talimian, A.; Ziaee, A.; Molaei, R. Characterization of Al₂O₃–TiO₂ nano porous solar absorbers derived via MAO/sol-gel hybrid process. *Surf. Coatings Technol.* **2010**, 205, 2483–2489.
- [25] Kribus, A.; Ries, H.; Spirkel, W. Inherent limitations of volumetric solar receivers. *J. Sol. Energy Eng.* **1996**, 118, 151-155.
- [26] Fend, T.; Pitz-Paal, R.; Reutter, O.; Bauer, J.; Hoffschmidt, B. Two novel high-porosity materials as volumetric receivers for concentrated solar radiation. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* **2004**, 84, 291–304.
- [27] Albanakis, C.; Missirlis, D.; Michailidis, N.; Yakinthos, K.; Goulas, a.; Omar, H.; Tsiapas, D.; Granier, B. Experimental analysis of the pressure drop and heat transfer through metal foams used as volumetric receivers under concentrated solar radiation. *Exp. Therm. Fluid Sci.* **2009**, 33, 246–252.
- [28] Cui, F. Q.; He, Y. L.; Cheng, Z. D.; Li, D.; Tao, Y. B. Numerical simulations of the solar transmission process for a pressurized volumetric receiver. *Energy.* **2012**, 46, 618–628.
- [29] Becker, M.; Fend, T.; Hoffschmidt, B.; Pitz-Paal, R.; Reutter, O.; Stamatov, V.; Steven, M.; Trimis, D. Theoretical and numerical investigation of flow stability in porous materials applied as volumetric solar receivers. *Sol. Energy.* **2006**, 80, 1241–1248.
- [30] Romero, M.; Buck, R.; Pacheco, J. E. An Update on Solar Central Receiver Systems, Projects, and Technologies. *J. Sol. Energy Eng.* **2002**, 124, 98-108.

- [31] Shah Hosseini, H.; Shamanian, M.; Kermanpur, A. Characterization of microstructures and mechanical properties of Inconel 617/310 stainless steel dissimilar welds. *Mater. Charact.* **2011**, 62, 425–431.
- [32] Pitz-Paal, R.; Hoffschmidt, B.; Böhmer, M.; Becker, M. *Sol. Energy.* **1997**, 60, 135–150.
- [33] Fend, T.; Hoffschmidt, B.; Pitz-Paal, R.; Reutter, O.; Rietbrock, P. Porous materials as open volumetric solar receivers: Experimental determination of thermophysical and heat transfer properties. *Energy.* **2004**, 29, 823–833.
- [34] Hellmuth, T.; Matthews, L. Characterization of a High-Temperature, High-Flux, Solar Volumetric Receiver. *Exp. Heat Trans.* **1997**, 10, 141-163.
- [35] Lefebvre, L.-P.; Banhart, J.; Dunand, D. C. Porous Metals and Metallic Foams: Current Status and Recent Developments. *Adv. Eng. Mater.* **2008**, 10, 775–787.
- [36] Contento, G.; Oliviero, M.; Bianco, N.; Naso, V. Prediction of radiative heat transfer in metallic foams. *Int. J. Therm. Sci.* **2014**, 76, 147–154.
- [37] Cindrella, L.; Sooriamorthy, C. E.; John, S. Black cobalt—cadmium alloy solar selective coating. *Sol. Energy Mater.* **1991**, 22, 249–258.
- [38] John, S.; Nagarani, N.; Rajendran, S. Black cobalt solar absorber coatings. *Sol. Energy Mater.* **1991**, 22, 293–302.
- [39] Erben, E.; Muehlatzer, A.; Tihanyi, B.; Cornils, B. Development of new selective absorber coatings for high-temperature applications. *Sol. Energy Mat.* **1983**, 9, 281–292.
- [40] Huang, Z.; Zhou, W.; Tang, X.; Luo, F.; Zhu, D. High-temperature application of the low-emissivity Au/Ni films on alloys. *Appl. Surf. Sci.* **2010**, 256, 6893–6898.
- [41] Cho, J. H.; Lee, J. H.; Kim, Y.; Seo, T. B. Characteristics of heat transfer and pressure loss of the porous materials for a solar volumetric air receiver. *Proceedings of ISES World Congress.* **2007**, 1-5, 1889-1893.
- [42] Lata, J. M.; Rodríguez, M.; de Lara, M. A. High Flux Central Receivers of Molten Salts for the New Generation of Commercial Stand-Alone Solar Power Plants. *J. Sol. Energy Eng.* **2008**, 130, 021002.

- [43] Harding, G.L.; Lake, M.R. Sputter etched metal solar selective absorbing surfaces for high temperature thermal collectors. *Sol. Energy Mat.* **1981**, 5, 445–464.
- [44] Cao, G.; Weber, S. J.; Martin, S. O.; Anderson, M. H.; Sridharan, K.; Allen, T. R. Spectral emissivity measurements of candidate materials for very high temperature reactors. *Nucl. Eng. Des.* **2012**, 251, 78–83.
- [45] Kribus, A.; Doron, P.; Rubin, R.; Karni, J.; Reuven, R.; Duchan, S.; Taragan, E. A multistage solar receiver : the route to high temperature. *Sol. Energy.* **1999**, 67, 1-3, 3–11.
- [46] Berghaus, a; Djahanbakhsh, a; Thomas, L. Characterisation of CVD-tungsten–alumina cermets for high-temperature selective absorbers. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* **1998**, 54, 19–26.
- [47] Barshilia, H.C.; Selvakumar, N.; Rajam, K.S.; Sridhara Rao, D.V.; Muraleedharan, K.; Biswas, A. TiAlN/TiAlON/Si₃N₄ tandem absorber for high temperature solar selective applications. *Appl. Phys. Lett.* **2006**, 89, 191909.
- [48] Shumway, A.; Jaworske, A. Solar Selective Coatings for High Temperature Applications. *Space Technology and Applications International Forum-STAIF.* **2003**, 65–70.
- [49] Arancibia-Bulnes, C.A.; Estrada, C.A.; Ruiz-Suárez, J.C. Solar absorptance and thermal emittance of cermets with large. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2000**, 33, 2489–2496.
- [50] Ritchie, I.T.; Spitz, J. Thermal Degradation of Cermet Solar Selective Absorbers. *J. Phys. Colloq.* **1981**, 42, C1–301–C1–307.
- [51] Wu, Z.; Caliot, C.; Flamant, G.; Wang, Z. Coupled radiation and flow modeling in ceramic foam volumetric solar air receivers. *Sol. Energy.* **2011**, 85, 2374–2385.
- [52] Sano, Y.; Iwase, S. Optimal Design of a Silicon Carbide Ceramic Foam Solar Volumetric Receiver. *HMMT.* **2013**, 1(1), 1–12.
- [53] Böhmer, M.; Chaza, C. The ceramic foil volumetric receiver. *Sol. Energy Mater.* **1991**, 24, 182–191.

- [54] Lacroix, M.; Nguyen, P.; Schweich, D.; Pham Huu, C.; Savin-Poncet, S.; Edouard, D. Pressure drop measurements and modeling on SiC foams. *Chem. Eng. Sci.* **2007**, 62, 3259–3267.
- [55] Becker, M.; Meinecke, W.; Geyer, M.; Trieb, F.; Blanco, M.; Romero, M.; Ferriere, A. Solar Thermal Power Plants. **2000**, 1–20.
- [56] Sano, Y.; Iwase, S.; Nakayama, A. A Local Thermal Nonequilibrium Analysis of Silicon Carbide Ceramic Foam as a Solar Volumetric Receiver. *J. Sol. Energy Eng.* **2012**, 134, 021006.
- [57] Kudirka, A.A.; Smoak, R.H. Ceramic Technology for Solar Thermal Receivers. *J. Sol. Energy Eng.* **2014**, 105, 73-79.
- [58] López-Honorato, E.; Boshoven, J.; Meadows, P. J.; Manara, D.; Guillermier, P.; Jühe, S.; Xiao, P.; Somers, J. Characterisation of the anisotropy of pyrolytic carbon coatings and the graphite matrix in fuel compacts by two modulator generalised ellipsometry and selected area electron diffraction. *Carbon.* **2012**, 50, 680–688.
- [59] Kim, S.-M.; Lee, Y.-J.; Jun, K.-W.; Park, J.-Y.; Potdar, H.-S. Synthesis of thermo-stable high surface area alumina powder from sol–gel derived boehmite. *Mater. Chem. Phys.* **2007**, 104, 56–61.
- [60] Gianella, S.; Gaia, D.; Ortona, A. High Temperature Applications of SiSiC Cellular Ceramics. *Adv. Eng. Mater.* **2012**, 14, 1074–1081.
- [61] Karni, J.; Kribus, A.; Rubin, R.; Doron, P. The “Porcupine”: A Novel High-Flux Absorber for Volumetric Solar Receivers. *J. Sol. Energy Eng.* **1998**, 120, 85.
- [62] Kribus, a.; Doron, P.; Rubin, R.; Reuven, R.; Taragan, E.; Duchan, S.; Karni, J. Performance of the Directly-Irradiated Annular Pressurized Receiver (DIAPR) Operating at 20 Bar and 1,200°C. *J. Sol. Energy Eng.* **2001**, 123, 10-17.
- [63] Kribus, A.; Zaibel, R.; Carey, D.; Segal, A.; Karni, J. A solar-driven combined cycle power plant. *Sol. Energy.* **1998**, 62, 121–129.

- [64] Manara, J.; Reidinger, M.; Korder, S.; Arduini-Schuster, M.; Fricke, J. Development and Characterization of Low-Emitting Ceramics. *Int. J. Thermophys.* **2007**, 28, 1628–1645.
- [65] Pitz-Paal, R.; Morhenne, J.; Fiebig, M. A new concept of a selective solar receiver for high temperature applications. *Sol. Energy Mat.* **1991**, 24, 293–306.
- [66] Carotenuto, A.; Nocera, U.; Tecchio, P. Thermal behaviour of a multi-cavity volumetric solar receiver: design and tests results. *Sol. Energy.* **1993**, 50(2), 113–121.
- [67] Carotenuto, A.; Ruocco, G.; Reale, F.; Tecchio, P. Heat exchange in a multi-cavity volumetric solar receiver. *Sol. Energy.* **1991**, 46(4), 241–248.
- [68] Wu, J.; Liu, M.; Xu, X.; Zhang, Y.; Lao, X. A Novel Si₃N₄-SiC Ceramic Used for Volumetric Receivers. *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* **2013**, 1-8.
- [69] Pritzkow, W.E.C. Pressure loaded volumetric ceramic receiver. *Sol. Energy Mat.* **1991**, 24, 498–507.
- [70] Zimmermann, J.W.; Hilmas, G.E.; Fahrenholtz, W.G.; Dinwiddie, R.B.; Porter, W.D.; Wang, H. Thermophysical Properties of ZrB₂ and ZrB₂-SiC. *Ceramics. J. Am. Ceram. Soc.* **2008**, 91, 1405–1411.
- [71] Hu, P.; Wang, Z. Flexural strength and fracture behavior of ZrB₂-SiC ultra-high temperature ceramic composites at 1800°C. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2010**, 30, 1021–1026.
- [72] Zou, J.; Zhang, G.-J.; Vleugels, J.; Van der Biest, O. High temperature strength of hot pressed ZrB₂-20vol% SiC ceramics based on ZrB₂ starting powders prepared by different carbo/boro-thermal reduction routes. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2013**, 33, 1609–1614.
- [73] Ghosh, D.; Subhash, G. Recent Progress in Zr(Hf)B₂ Based Ultrahigh Temperature Ceramics; Second Edith.; *Elsevier Inc.*, **2013**; pp. 267–299.
- [74] Watts, J.; Hilmas, G.; Fahrenholtz, W.G. Mechanical Characterization of Annealed ZrB₂-SiC Composites. *J. Am. Ceram. Soc.* **2013**, 96, 845–851.
- [75] Jin, X.; He, R.; Zhang, X.; Hu, P. Ablation behavior of ZrB₂-SiC sharp leading edges. *J. Alloys Compd.* **2013**, 566, 125–130.

- [76] Meng, S.; Chen, H.; Hu, J.; Wang, Z. Radiative properties characterization of ZrB₂-SiC-based ultrahigh temperature ceramic at high temperature. *Mater. Des.* **2011**, 32, 377–381.
- [77] Silvestroni, L.; Sciti, D. Oxidation of ZrB₂ Ceramics Containing SiC as Particles, Whiskers, or Short Fibers. *J. Am. Ceram. Soc.* **2011**, 94, 2796–2799.
- [78] Sciti, D.; Silvestroni, L.; Mercatelli, L.; Sans, J.-L.; Sani, E. Suitability of ultra-refractory diboride ceramics as absorbers for solar energy applications. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* **2013**, 109, 8–16.
- [79] Sani, E.; Jafrancesco, D.; Sans, J. L. Ultra-High Temperature Ceramics for solar receivers: spectral and high-temperature emittance characterization. *J. Europ. Opt. Soc. Rap. Public.* **2012**, 7, 12052.
- [80] Sani, E.; Mercatelli, L.; Fontani, D.; Sans, J.-L.; Sciti, D. Hafnium and tantalum carbides for high temperature solar receivers. *J. Renew. Sustain. Energy.* **2011**, 3, 063107.
- [81] Sani, E.; Mercatelli, L.; Sansoni, P.; Silvestroni, L.; Sciti, D. Spectrally selective ultra-high temperature ceramic absorbers for high-temperature solar plants. *J. Renew. Sustain. Energy.* **2012**, 4, 033104.
- [82] Landi, E.; Sciti, D.; Melandri, C.; Medri, V. Ice templating of ZrB₂ porous architectures. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2013**, 33, 1599–1607.
- [83] Pierrat, B.; Balat-Pichelin, M.; Silvestroni, L.; Sciti, D. High temperature oxidation of ZrC–20%MoSi₂ in air for future solar receivers. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* **2011**, 95, 2228–2237.
- [84] Hoffschmidt, B.; Téllez Félix, M.; Valverde, A.; Fernández, J.; Fernández, V. Performance Evaluation of the 200-kW_{th} HiTRec-II Open Volumetric Air Receiver. *J. Sol. Energy Eng.* **2003**, 125, 87-94.
- [85] Agrafiotis, C.; Mavroidis, I.; Konstandopoulos, a; Hoffschmidt, B.; Stobbe, P.; Romero, M.; Fernandez-Quero, V. Evaluation of porous silicon carbide monolithic honeycombs as volumetric receivers/collectors of concentrated solar radiation. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* **2007**, 91, 474–488.

- [86] Heller, P.; Pfänder, M.; Denk, T.; Tellez, F.; Valverde, A.; Fernandez, J.; Ring, A. Test and evaluation of a solar powered gas turbine system. *Sol. Energy*. **2006**, 80, 1225–1230.
- [87] Villafán-Vidales, H.I.; Abanades, S.; Caliot, C.; Romero-Paredes, H. Heat transfer simulation in a thermochemical solar reactor based on a volumetric porous receiver. *Appl. Therm. Eng.* **2011**, 31, 3377–3386.
- [88] Yang, C.; Sano, Y.; Iwase, S.; Nakayama, A. Turbulent heat transfer analysis of silicon carbide ceramic foam as a solar volumetric receiver. *AIP Conf. Proc.* **2012**, 1453, 115–120.
- [89] Xu, C.; Song, Z.; Chen, L.; Zhen, Y. Numerical investigation on porous media heat transfer in a solar tower receiver. *Renew. Energy*. **2011**, 36, 1138–1144.
- [90] Bai, F. One dimensional thermal analysis of silicon carbide ceramic foam used for solar air receiver. *Int. J. Therm. Sci.* **2010**, 49, 2400–2404.
- [91] Gerhardt, R. Silicon Carbide : Synthesis and Properties. *Intech*. **2008**, 361–389.
- [92] Krstic, V.D. Production of Fine, High-Purity Beta Silicon Carbide Powders. *J. Am. Ceram. Soc.* **1992**, 75, 170–174.
- [93] Yuan, X.; Lü, J.; Yan, X.; Hu, L.; Xue, Q. Preparation of ordered mesoporous silicon carbide monoliths via preceramic polymer nanocasting. *Microporous Mesoporous Mater.* **2011**, 142, 754–758.
- [94] Wang, J.; Oschatz, M.; Biemelt, T.; Lohe, M.R.; Borchardt, L.; Kaskel, S. Preparation of cubic ordered mesoporous silicon carbide monoliths by pressure assisted preceramic polymer nanocasting. *Microporous Mesoporous Mater.* **2013**, 168, 142–147.
- [95] Najafi, A.; Rezaie, H. R.; Ehsani, N. A study on sol–gel synthesis and characterization of SiC nano powder. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2011**, 59, 205–214.
- [96] Jin, G.-Q.; Guo, X.-Y. Synthesis and characterization of mesoporous silicon carbide. *Microporous Mesoporous Mater.* **2003**, 60, 207–212.
- [97] Ye, J.; Zhang, S.; Lee, W.E. Novel low temperature synthesis and characterisation of hollow silicon carbide spheres. *Microporous Mesoporous Mater.* **2012**, 152, 25–30.

- [98] Babić, B.; Bučevac, D.; Radosavljević-Mihajlović, A.; Došen, A.; Zagorac, J.; Pantić, J.; Matović, B. New manufacturing process for nanometric SiC. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2012**, 32, 1901–1906.
- [99] Yao, J.; Wang, H.; Zhang, X.; Zhu, W.; Wei, J.; Cheng, Y. Role of Pores in the Carbothermal Reduction of Carbon - Silica Nanocomposites into Silicon Carbide Nanostructures. *J. Phys. Chem. C.* **2007**, 111, 636–641.
- [100] Moshtaghioun, B. M.; Monshi, a.; Abbasi, M. H.; Karimzadeh, F. A study on the effects of silica particle size and milling time on synthesis of silicon carbide nanoparticles by carbothermic reduction. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* **2011**, 29, 645–650.
- [101] Chen, K.; Bao, Z.; Du, A.; Zhu, X.; Wu, G.; Shen, J.; Zhou, B. Synthesis of resorcinol–formaldehyde/silica composite aerogels and their low-temperature conversion to mesoporous silicon carbide. *Microporous Mesoporous Mater.* **2012**, 149, 16–24.
- [102] Kong, Y.; Zhong, Y.; Shen, X.; Gu, L.; Cui, S.; Yang, M. Synthesis of monolithic mesoporous silicon carbide from resorcinol–formaldehyde/silica composites. *Mater. Lett.* **2013**, 99, 108–110.
- [103] Zhao, B.; Zhang, H.; Tao, H.; Tan, Z.; Jiao, Z.; Wu, M. Low temperature synthesis of mesoporous silicon carbide via magnesiothermic reduction. *Mater. Lett.* **2011**, 65, 1552–1555.
- [104] Saeedifar, Z.; Nourbakhsh, A.A.; Kalbasi, R.J.; Karamian, E. Low-temperature Magnesiothermic Synthesis of Mesoporous Silicon Carbide from an MCM-48/Polyacrylamide Nanocomposite Precursor. *J. Mater. Sci. Technol.* **2013**, 29, 255–260.
- [105] Luo, X.; Goel, S.; Reuben, R.L. A quantitative assessment of nanometric machinability of major polytypes of single crystal silicon carbide. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2012**, 32, 3423–3434.
- [106] Katz, E.A.. Potential of fullerene-based materials for the utilization of solar energy. *Phys. Solid State.* **2002**, 44, 647–651.

- [107] Flamant, G.; Luxembourg, D.; Robert, J.F.; Laplaze, D. Optimizing fullerene synthesis in a 50 kW solar reactor. *Sol. Energy*. **2004**, 77, 73–80.
- [108] Fields, C.L.; Pitts, J.R.; Hale, M.J.; Bingham, C.; Lewandowski, A.; King, D.E. Formation of Fullerenes in Highly Concentrated Solar Flux. *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 8701–8702.
- [109] Tbesse, A.; Alford, J.M.; Diener, M.D.; Smalley, R.E. Solar Generation of the Fullerenes. *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 8696–8700.
- [110] Laplaze, D.; Bernier, P.; Flamant, G.; Lebrun, M.; Brunelle, A.; Della-Negra, S. Solar energy : application to the production of fullerenes. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **1996**, 29, 4943-4954.
- [111] Shohoji, N.; Guerra Rosa, L.; Cruz, J.; Martínez, J.; Rodríguez, J. Catalytic Graphitisation of Amorphous Carbon during solar carbide synthesis of Cr-Mo-W. *Mater. Chem. Phys.* **1999**, 58, 172-176.
- [112] Almeida, F.; Oliveira, C.; Cruz, J.; Badie, J.; Granier, B.; Guerra, L.; Shohoji, N. High meta-stability of tungsten sub-carbide W_2C formed from tungsten/carbon powder mixture during eruptive heating in a solar furnace. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* **2007**, 25, 101–106.
- [113] Cruz, J.; Miguel, P.; Mart, D.; Shohoji, N. Photochemically promoted formation of higher carbide of molybdenum through reaction between metallic molybdenum powders and graphite powders in a solar furnace. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* **1999**, 17, 351-355.
- [114] Cruz, J.; Miguel, P.; Mart, D.; Shohoji, N. X-ray diffraction characterisation of carbide and carbonitride of Ti and Zr prepared through reaction between metal powders and carbon powders (graphitic or amorphous) in a solar furnace. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* **2000**, 17, 437–443.
- [115] Paizullakhanov, M.S.; Faiziev, S.A. Calcium Carbide Synthesis Using a Solar Furnace. *Tech. Phys. Lett.* **2006**, 32(3), 211–212.
- [116] Miguel, P.; Cruz, J.; Mart, D.; Shohoji, N. Carbide formation of Va-group metals (V , Nb and Ta) in a solar furnace. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* **2000**, 18, 47–53.

- [117] Rodríguez, J.; Martínez, D.; Rosa, L. G.; Fernandes, J. C.; Amaral, P. M.; Shohoji, N. Photochemical Effects in Carbide Synthesis of d-group Transition Metals (Ti, Zr; V, Nb, Ta; Cr, Mo, W) in a Solar Furnace at PSA (Plataforma Solar de Almería). *J. Sol. Energy Eng.* **2001**, 123, 109-116.
- [118] Cruz, J.; Guerra, L.; Martinez, D.; Rodriguez, J.; Shohoji, N. Influence of gas environment on synthesis of silicon carbide through reaction between silicon and amorphous carbon in a solar furnace at P.S.A. (Plataforma Solar de Almería). *J. Phys. IV France.* **1999**. 106, 839–841.
- [119] Cañadas, I.; Martínez, D.; Rodríguez, J. Tratamiento térmico de materiales en el Horno Solar de la PSA : líneas actuales de actividad. *Cerámica y Vidrio.* **2004**, 42(2), 591–595.
- [120] Gulamova, D.D.; Uskenbaev, D.E.; Turdiev, Z.S.; Toshmurodov, Y.K.; Bobokulov, S.H. Synthesis of Silicon Carbide by Exposure to Solar Radiation. *App. Sol. Energy.* **2009**, 45(2), 105–108.
- [121] Barrera-A., J.M.; García-M, J.A.; Jiménez-G., A.E.; Zanella-S, R.; Gelover-S., L.S.; Durán-D., M.C. *J. Adv. Oxid. Technol.* **2014**, 17(1), 152-158.
- [122] Riveros-Rosas, D.; Herrera-Vázquez, J.; Pérez-Rábago, C.A.; Arancibia-Bulnes, C.A.; Vázquez-Montiel, S.; Sánchez-González, M.; Granados-Agustín, F.; Jaramillo, O.A.; Estrada, C.A. Optical design of a high radiative flux solar furnace for Mexico. *Sol. Energy.* **2010**, 84, 792–800.
- [123] Pérez-Enciso, R.; Brito-Bazan, E.; Pérez-Rábago, C.A.; Arancibia-Bulnes, C.A.; Riveros-Rosas, D.; Estrada, C.A. Correction of the concentrated sunlight spot's drift of the IER-UNAM's solar furnace. *Appl. Therm. Eng.* **2014**, 2, 1–5.
- [124] Estrada, C.A.; Arancibia-Bulnes, C.A.; Vazquez, S.; Pérez-Rábago, C.A.; Perez-Enciso, R.; Quiñones, J.; Castrejón, R.; Montiel, M.; Granados, F. A New High-Flux Solar Furnace at CIE-UNAM in Temixco. *SolarPaces Congress, Granada, España.* **2011**.
- [125] Musante, L. Variables de síntesis en la obtención de nanosílices mediante sol-gel. *CONAMET/SAM.* **2008**.
- [126] Scian, A.N.; Volzone, C. *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidrio.* **2001**.40(4), 279–284.

- [127] Lv, P.; Zhao, H.; Wang, J.; Liu, X.; Zhang, T.; Xia, Q. Facile preparation and electrochemical properties of amorphous SiO₂/C composite as anode material for lithium ion batteries. *J. Power Sources*. **2013**, 237, 291–294.
- [128] Wang, K.; Wang, H.; Cheng, Y.-B. Synthesis of nanostructured silicon carbide spheres from mesoporous C-SiO₂ nanocomposites. *Chem. Commun. (Camb)*. **2010**, 46, 303–305.
- [129] Yoon, S.B.; Choi, B.-S.; Lee, K.-W.; Moon, J.-K.; Choi, Y.S.; Kim, J.-Y.; Cho, H.; Kim, J.H.; Kim, M.-S.; Yu, J.-S. New mesoporous silica/carbon composites by in situ transformation of silica template in carbon/silica nanocomposite. *J. Exp. Nanosci*. **2014**, 9, 221–229.
- [130] Pol, V.G.; Pol, S.V.; George, P.P.; Markovsky, B.; Gedanken, A. Synthesis of a conducting SiO₂-carbon composite from commercial silicone grease and its conversion to paramagnetic SiO₂ particles. *J. Phys. Chem. B*. **2006**, 110, 13420–13424.
- [131] Zhao, B.; Zhang, H.; Tao, H.; Tan, Z.; Jiao, Z.; Wu, M. Low temperature synthesis of mesoporous silicon carbide via magnesiothermic reduction. *Mater. Lett*. **2011**, 65, 1552–1555.
- [132] Lacroix, M.; Dreibine, L.; de Tymowski, B.; Vigneron, F.; Edouard, D.; Bégin, D.; Nguyen, P.; Pham, C.; Savin-Poncet, S.; Luck, F.; et al. Silicon carbide foam composite containing cobalt as a highly selective and re-usable Fischer–Tropsch synthesis catalyst. *Appl. Catal. A Gen*. **2011**, 397, 62–72.
- [133] Rajarao, R.; Ferreira, R.; Sadi, S. H. F.; Khanna, R.; Sahajwalla, V. Synthesis of silicon carbide nanoparticles by using electronic waste as a carbon source. *Mater. Lett*. **2014**, 120, 65–68.
- [134] Guo, Y.P.; Zheng, J.C.; Wee, A.T.S.; Huan, C.H.A.; Li, K.; Pan, J.S. Photoluminescence studies of SiC nanocrystals embedded in a SiO₂ matrix. *Chem. Phys. Lett*. **2001**, 339, 319–322.
- [135] Chung, C.K.; Chen, T.Y.; Lai, C.W. Low-temperature formation of nanocrystalline SiC particles and composite from three-layer Si/C/Si film for the

- novel enhanced white photoluminescence. *J. Nanoparticle Res.* **2011**, 13, 4821–4828.
- [136] Lin, H.; Gerbec, J.A.; Sushchikh, M.; McFarland, E.W. Synthesis of amorphous silicon carbide nanoparticles in a low temperature low pressure plasma reactor. *Nanotechnology.* **2008**, 19, 325601.
- [137] Parmentier, J.; Patarin, J.; Dentzer, J.; Vix-Guterl, C. Formation of SiC via carbothermal reduction of a carbon-containing mesoporous MCM-48 silica phase: a new route to produce high surface area SiC. *Ceram. Int.* **2002**, 28, 1–7.
- [138] Chen, D.; Huang, F.; Cheng, Y.-B.; Caruso, R.A. Mesoporous Anatase TiO₂ Beads with High Surface Areas and Controllable Pore Sizes: A Superior Candidate for High-Performance Dye-Sensitized Solar Cells. *Adv. Mater.* **2009**, 21, 2206–2210.
- [139] Teng, Z.; Han, Y.; Li, J.; Yan, F.; Yang, W. Preparation of hollow mesoporous silica spheres by a sol–gel/emulsion approach. *Microporous Mesoporous Mater.* **2010**, 127, 67–72.
- [140] Liu, Z.; Shen, W.; Bu, W.; Chen, H.; Hua, Z.; Zhang, L.; Li, L.; Shi, J.; Tan, S. Low-temperature formation of nanocrystalline β -SiC with high surface area and mesoporosity via reaction of mesoporous carbon and silicon powder. *Microporous Mesoporous Mater.* **2005**, 82, 137–145.
- [141] Modest, M.F. Radiative Heat Transfer. Trith Edition. *AP.* **2012**. 61–128.
- [142] Spitzer, W.G.; Kleinman, D.; Walsh, D. Infrared Properties of Hexagonal Silicon Carbide. *Pyysical Review.* **1959**, 113(1), 127-132.
- [143] Xu, X.; Rao, Z.; Wu, J.; Li, Y.; Zhang, Y.; Lao, X. In-situ synthesis and thermal shock resistance of cordierite/silicon carbide composites used for solar absorber coating. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* **2014**, 130, 257–263.
- [144] Ding, J.; Deng, C.; Yuan, W.; Zhu, H.; Zhang, X. Novel synthesis and characterization of silicon carbide nanowires on graphite flakes. *Ceram. Int.* **2014**, 40, 4001–4007.

- [145] Qian, J.; Wang, J.; Qiao, G.; Jin, Z. Preparation of porous SiC ceramic with a woodlike microstructure by sol-gel and carbothermal reduction processing. *J. Eur. Cer. Soc.* **2004**, 24, 3251–3259.
- [146] Shen, X.-N.; Zheng, Y.; Zhan, Y.-Y.; Cai, G.-H.; Xiao, Y.-H. Synthesis of porous SiC and application in the CO oxidation reaction. *Mater. Lett.* **2007**, 61, 4766–4768.
- [147] Preiss, H. Formation of black glasses and silicon carbide from binary carbonaceous/silica. *Carbon.* **1995**, 33(12), 1739–1746.
- [148] Zhokhov, A.A.; Masalov, V.M.; Matveev, D.V.; Maksimuk, M.Y.; Zver'kova, I.I.; Khasanov, S.S.; Shmurak, S.Z.; Kiselev, A.P.; Bazhenov, A.V.; Emel'chenko, G.A. Synthesis of α -SiC nanocrystals by carbothermal reduction of spherical nanoparticles of amorphous silicon dioxide. *Phys. Solid State.* **2009**, 51, 1723–1729.
- [149] Zheng, Y.; Zheng, Y.; Wang, R.; Wei, K. Synthesis and characterization of high surface area silicon carbide by dynamic vacuum carbothermal reduction. *J. Mater. Sci.* **2008**, 43, 5331–5335.

ANEXOS

Lista de Publicaciones generadas por el presente trabajo

- **L.G. Ceballos-Mendivil**, R.E. Cabanillas-López, J.C. Tánori-Córdova, R. Murrieta-Yescas, P. Zavala-Rivera, J.H. Castorena-González. **Synthesis and Characterization of Silicon Carbide in the Application of High Temperature Solar Surface Receptors**. *Energy Procedia*, 57 533-540 (2014).
- **L.G. Ceballos-Mendivil**, R.E. Cabanillas-López, J.C. Tánori-Córdova, R. Murrieta-Yescas, C.A. Pérez-Rábago, H.I. Villafán-Vidales, C.A. Arancibia-Bulnes, C.A. Estrada. **Synthesis of silicon carbide using concentrated solar energy**. *Solar Energy*. (enviada y en revisión).
- **L.G. Ceballos-Mendivil**, R.E. Cabanillas-López, J.C. Tánori-Córdova, R. Murrieta-Yescas, H.I. Villafán-Vidales. **“Materials used in volumetric receiver in central tower thermo-solar plants; a review”** (en proceso)

Participación en Congresos para la difusión del presente trabajo

Internacionales

- 2do. Simposio Internacional sobre Energías Renovables y Sustentabilidad: “Materiales para receptores solares de altas temperaturas, revisión” (19-21 Marzo 2013, Temixco, Mor.)
- SolarPACES 2013: “Materials used in solar receptors in Central tower thermo-solar plants; a review” (17-20 Sept. 2013, Las Vegas, NV).

- International Solar Energy Society (ISES): “Synthesis and characterization of silicon carbide in the application of high temperature solar surface receptors” (3-7 Nov. 2013, Cancún, Q.R.).
- XXXVII Semana Nacional de Energía Solar-XI Congreso Iberoamericano: “Síntesis de carburo de silicio con energía solar concentrada en el horno solar HoSIER (8-10 Oct. 2014, Querétaro, Qro.)

Nacionales

- RUIM 2011: “Materiales de construcción de receptores solares en sistemas de torre central”
- RUIM 2013: “Estado del arte de materiales usados en receptores solares para plantas de torre central”, “Síntesis y caracterización de carburo de silicio en aplicaciones en receptores solares de altas temperaturas”.
- RUIM 2014: “Síntesis de carburo de silicio usando energía solar concentrada”, “Síntesis de carburo de silicio mesoporoso”

Estancias académicas realizadas

- Centro de Investigación en Materiales Avanzados (CIMAV), Chihuahua, Chihuahua; 6-22 Mayo 2013.
- Instituto de Energías Renovables de la Universidad Nacional Autónoma de México (IER-UNAM), Temixco, Morelos:
 - 10 Marzo-2 Abril 2014
 - 12-29 Agosto 2014