

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL DE PIGMENTOS ABSORBEDORES BASADOS EN ÓXIDOS MIXTOS PARA USO EN RECUBRIMIENTOS SELECTIVOS

Sánchez C.E.*, Ríos U.E.*, Sánchez L.D.*, Constantino V.S.*, Saavedra L.C.*

* Ingeniería en Energías Renovables, Tecnológico Nacional de México Campus Chicoloapan, Camino al Monte s/n, esquina con Camino a Tlalmimilolpan, Loma de Guadalupe, Chicoloapan, México. C.P. 56380, elisa.sanchez@teschic.edu.mx

<https://doi.org/10.34637/cies2020.1.2073>

RESUMEN

En este artículo se describe la síntesis mediante el método de coprecipitación química, caracterización óptica y estructural de diferentes óxidos mixtos basados en hierro (Fe_2O_3 , hematita) y manganeso (Mn_2O_3 , bixbita) como pigmentos con alta absorción solar y baja emittancia térmica. En total 6 muestras fueron sintetizadas en diferentes proporciones molares y analizadas por medio de difracción de rayos X (DRX). Para identificar las fases presentes en cada muestra, se realizó un refinamiento por el método de Rietveld usando el software FullProf. Los resultados del análisis de refinamiento indican que la adición de pequeñas proporciones de manganeso en el óxido puro Fe_2O_3 provoca la formación de una solución sólida hasta la relación molar 85:15 en donde se observa una segregación de fases. La fase cristalina Fe_2O_3 tiene un grupo espacial R3-ch y la fase Mn_2O_3 un grupo espacial Ia-3. Los difractogramas de las muestras confirman la presencia de estas dos fases indicados por los picos de difracción e índices de Miller característicos para estas fases. Los picos correspondientes a los índices $(h\ k\ l) = (1\ 0\ 4)$ y $(2\ 2\ 2)$ en la fase hematita y bixbita respectivamente fueron claves en el análisis de la evolución de fases en cada muestra de acuerdo a la incorporación de manganeso en el sistema. En la muestra M1 (%Fe:%Mn; 85:15) se obtuvo una solución sólida y en las muestras $x = 0.85, 0.80, 0.50$ y 0.35 se tienen las dos fases coexistiendo. La caracterización estructural es una actividad indispensable para especificar la composición óptima de los óxidos sintetizados, el valor de absorción y emittancia de los óxidos tienen una relación estrecha con la concentración cuantitativa de Fe y Mn.

PALABRAS CLAVE

Hematita, Bixbita, superficies selectivas, absorción solar, emittancia térmica

ABSTRACT

This article describes the synthesis through the chemical coprecipitation method, optical and structural characterization of different mixed oxides based on iron (Fe_2O_3 , hematite) and manganese (Mn_2O_3 , bixbite) as pigments with high solar absorbency and low thermal emittance. In total six samples were synthesized in different molar ratios and analyzed by means of X-ray diffraction (XRD). To identify the phases present in each sample, a refinement was carried out by the Rietveld method using the FullProf software. The results of the refinement analysis indicate that the addition of small proportions of manganese in the pure oxide Fe_2O_3 causes the formation of a solid solution up to the 85:15 molar ratio, where a phase segregation is observed. The Fe_2O_3 crystalline phase has a space group R3-ch and the Mn_2O_3 phase a space group Ia-3. The diffractograms of the samples confirm the presence of these two phases indicated by the diffraction peaks and Miller indices characteristic for these phases. The peaks corresponding to the indices $(hkl) = (1\ 0\ 4)$ and $(2\ 2\ 2)$ in the hematite and bixbite phase respectively were key in the analysis of the evolution of phases in each sample according to the incorporation of manganese in the system. In sample M1 (% Fe:% Mn; 85:15) a solid solution was obtained and in samples $x = 0.85, 0.80, 0.50$ and 0.35 the two phases coexist. The structural characterization is an essential activity to specify the optimal composition of the synthesized oxides, the absorptivity and emittance value of the oxides have a close relationship with the quantitative concentration of Fe and Mn.

KEY WORDS

Hematite, bixbite, selective coating, solar absorptance, thermal emittance

INTRODUCCION

El absorbedor de un colector solar es uno de los componentes más importantes para conseguir la conversión eficiente de la energía solar en energía térmica (Tiwari et al., 2016). Diversos autores se han enfocado en investigar nuevos materiales en cada uno de los componentes del colector solar (Belessiotis, V., Delyannis, n.d.), así como métodos y técnicas para lograr aumentar la absorptancia solar y disminuir la emittancia térmica. El primer absorbedor usado para un calentador solar fue una pintura negra aplicada en un sustrato (Mall et al., 2017). Desde la decada de los 80's, se reportó un absorbedor basado en pintura negra llamado TSSS (Thickness Sensitive Spectrally Selective) que por sus constituyentes tales como pigmentos y resinas diferentes, representaba una opción apropiada para la producción de absorbedores solares (Orel et al., 1988). Desde entonces, se han realizado multiples investigaciones en diferentes aspectos como: tamaño de partícula (pigmento), concentración y dispersión del pigmento (Perera, 2004), entre otros Existen métodos para obtener óxidos que puedan usarse como pigmentos. Por ejemplo, a través de síntesis mediante sol-gel, se han sintetizado películas de óxidos mixtos de Co (Barrera et al., 1999), de $CoCuMnO_x$ (Vince et al., 2003) y a base de titanio (Japelj et al., 2008). Además de obtener los pigmentos, algunos autores han desarrollado pinturas selectivas a partir de pigmentos de $FeCuMnO_x$ (Crnjak Orel et al., 2001) y Co_3O_4 (OR Van Buskirk - US Patent 4 & 1982, n.d.). En el presente trabajo de investigación se sintetizan pigmentos para usarlos en recubrimiento para absorbedores que le otorguen la selectividad espectral óptima al recubrimiento.

El hierro y manganeso son dos de los metales de transición más abundantes en la tierra. Cuando se forman compuestos basados en ellos, ambos se ubican en diferentes posiciones cristalográficas de acuerdo con su estabilidad energética. De esta forma se crean compuestos con propiedades ópticas, magnéticas y eléctricas particulares que los hacen funcionales para diferentes aplicaciones. Entre los óxidos más comunes se encuentran el Fe_2O_3 y el Mn_2O_3 . Estructuralmente, la hematita (Fe_2O_3), cristaliza en el grupo espacial R-3c (Fig. 1) (Böhland et al., 2005), tienen un sistema romboédrico que representado en una base romboédrica posee parámetros aproximados de red $a=b=5.0342 \text{ \AA}$ y $c=13.7483 \text{ \AA}$ y físicamente presenta un característico color rojo. El Mn_2O_3 cristaliza en dos fases y aunque ambas fases son de color negro en este trabajo se utiliza la fase α con estructura una tipo bixbita como se presenta en la Fig. 2.

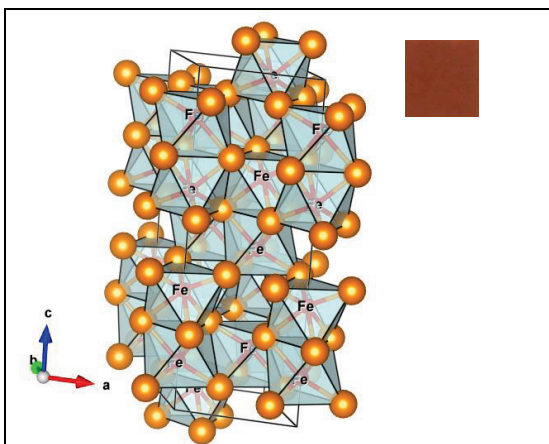


Fig. 1 Celda unidad de la fase hematita, los iones de hierro (azul) están rodeados de seis oxígenos (rojo), formando un octaedro.

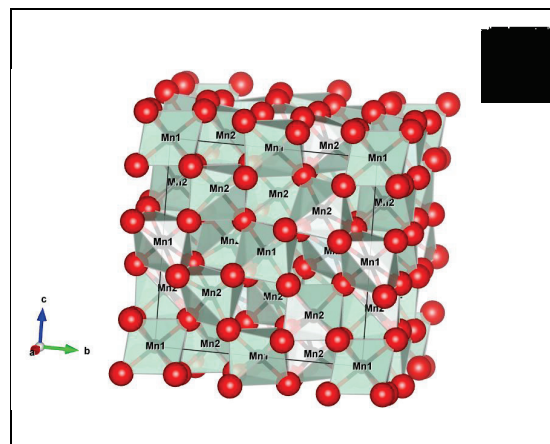


Figura 2. Esquema de la estructura cristalina de la fase bixbita, los átomos de manganeso (azul) están rodeados de 6 oxígenos (rojo), formando un octaedro, con orientación a, b y c.

En consecuencia, en este trabajo se estudia el efecto de la estructura cristalina en las propiedades ópticas de pigmentos basados en óxidos, para obtener la solución sólida $(Fe_xMn_{1-x})_2O_3$. La caracterización óptica es fundamental para asegurar su potencial uso como un pigmento absorbedor que permita obtener una captación eficiente de la radiación solar.

METODOLOGÍA

Síntesis mediante coprecipitación

Los óxidos fueron sintetizados utilizando el método de coprecipitación química (Gonzalez-Sandoval et al., 2004). En esta investigación se usaron como sales precursoras $MnCl_2 \cdot 4H_2O$, (97%, Sigma Aldrich), cloruro de hierro hexahidratado $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, (97%, Sigma Aldrich) y como solución básica NH_4OH , (28%, Sigma Aldrich). Las muestras fueron sintetizadas con soluciones 0.5 M de los cloruros que mezclaron en diferentes proporciones a 60°C, las muestras se obtuvieron variando la relación molar de Mn-Fe. Después, 50 mL de una solución 1 M de NH_4OH , se adicionó gota a gota, obteniéndose una solución café. Después, la solución resultante fue lavada tres veces con agua destilada **Error! Reference source not found.** y calcinada a 800°C por 1 h. Un total de nueve muestras del sistema $(Fe_xMn_{1-x})_2O_3$ fueron sintetizadas.

Difracción de Rayos X (DRX) y Refinamiento Rietveld

La caracterización estructural de diferentes pigmentos sintetizados a base de óxidos de hierro-manganeso se realizó con mediciones de un difractómetro Bruker-D8 Advance X-ray ubicado en el Laboratorio de Análisis de la UAM-I. Se registraron difractogramas en un intervalo de $10^\circ < 2\theta < 70^\circ$, con pasos de 0.02° . Los patrones de difracción de las muestras sintetizadas en esta investigación se analizaron por el método Rietveld usando el software Fullprof (Rodríguez-Carvajal, 1990). con este método fue posible identificar cualitativamente y analizar cuantitativamente las fases presentes en las muestras investigadas y los parámetros de celda.

Propiedades ópticas

En la interacción de la radiación con el colector solar se considera que no existe transmisión de radiación sobre el absorbedor y solo los otros dos parámetros son los que caracterizan el desempeño del absorbedor dentro del colector que este expuesto directamente a los rayos solares. La absorptancia solar α_s y emitancia ϵ_t , están definidos como:

$$\alpha_s = \frac{\int_0^\infty \alpha_\lambda I_{\lambda i} d\lambda}{\int_0^\infty I_{\lambda i} d\lambda} \quad (1)$$

$$\epsilon_t = \frac{\int_0^\infty \epsilon_\lambda E_{\lambda B} d\lambda}{\int_0^\infty E_B} \quad (2)$$

Donde $I_{\lambda i}$ es la intensidad incidente, α_λ es la absorptancia espectral, E_B es la intensidad total emitida por un cuerpo negro. La absorptancia solar queda definida cuando $I_{\lambda i}$ es considerada como la radiación de Sol. Por otro lado, en la ecuación 2 se considera que la emitancia térmica tiene como parámetro la intensidad E_B , mismo que puede ser calculado si se conoce la temperatura de la superficie (absorbedor) por la ley de Stephan-Boltzmann. Para esta aplicación es posible obtener a partir del parámetro de reflectancias espectral los valores de absorptancia solar y emitancia térmica mediante la ecuación 3.

$$\epsilon_\lambda = \alpha_\lambda = 1 - \rho_\lambda \quad (3)$$

Las características de una superficie selectiva quedan especificada en la Ec. (3), en donde se expresan las condiciones del material expuesto a la radiación solar, la cual implica que los pigmentos para ser utilizados en recubrimientos selectivos deberán tener una baja reflectancia ($\rho \approx 0$) para longitudes de onda $\lambda \leq 3\mu m$ y una alta reflectancia ($\rho \approx 1$) para $\lambda > 3\mu m$. A través de un método desarrollado por Duffie, que implica la integración de reflectancias (Duffie y Beckman, 1991) se obtiene la emitancia térmica de los pigmentos. La reflectancia espectral de los pigmentos fue medida en el intervalo de $0.3 \mu m$ a $20\mu m$. Un espectrofotómetro UV/VIS/NIR equipado con una esfera integradora fue usado para registrar la reflectancia de longitudes de onda de $0.3 \mu m$ a $2.5\mu m$. Para el siguiente intervalo registrado en el rango de $2.5 \mu m$ a $25\mu m$ fue utilizado un espectrofotómetro Thermo Scientific Nicolet IS50 FTIR equipado, también, con esfera integradora.

El desempeño del colector solar está estrechamente relacionado con las características de la superficie absorbadora. Considerando que la superficie de la placa es uniforme, de temperatura constante y que la energía útil solo es extraída mediante el fluido en circulación (agua o aire), se puede realizar un balance de energía por unidad de área de un colector solar, resultando en la siguiente ecuación

$$I_c A_c \tau_s \alpha_s = q_u + q_p \tag{4}$$

En dónde q_u es la energía transferida desde el colector hacia los alrededores, considerada como pérdida. Las pérdidas de calor que deberán ser minimizadas se deben a conducción, convección y radiación, y están expresadas en el coeficiente global de pérdidas de calor del colector U_L (ec. 5)

$$U_L = U_t + U_b + U_e \tag{5}$$

Se pierde energía hacia el ambiente a través del efecto combinado de los coeficientes de convección y radiación U_t . En el cálculo de éste coeficiente se consideran parámetros característicos de funcionamiento del colector solar como: Temperatura media de la placa, temperatura media del fluido, temperatura ambiente, emitancia de la cubierta, emitancia de la placa absorbidora, coeficiente de transferencia de calor por convección del aire que fluye por encima de la superficie exterior de la cubierta de vidrio, número de cubiertas, ángulo de inclinación del colector, espesor del aislamiento y área del colector. El rendimiento del colector en operación está determinado por su eficiencia, definida como la relación entre el calor útil y la energía solar incidente en un área determinada en un período y se representa por la expresión:

$$\eta_c = \frac{Q_U}{I_c A_c} \tag{6}$$

En donde

$$Q_U = A_c [I_c (\tau \alpha) - U_L (T_{pm} - T_a)] \tag{7}$$







Entre los parámetros para evaluar la eficiencia de un colector, en las ecuaciones 5, 6 y 7 se hace evidente la influencia de las propiedades ópticas de la placa absorbidora de los dispositivos expuestos a radiación solar. Existe un complemento entre el diseño y los materiales usados en la fabricación de los colectores solares que permiten en conjunto, aumentar la eficiencia del colector. Por lo tanto, se considera indispensable obtener superficies selectivas que contribuyan a aumentar la eficiencia del colector.

RESULTADOS

Síntesis y Análisis de DRX

En la Tabla 1 se presentan los resultados de la síntesis de los pigmentos obtenidos al final del proceso. Para establecer las características estructurales de cada uno de los óxidos (calcinaados a 800°C durante 1 h) se realizaron las mediciones de DRX, los resultados se interpretaron a través de un análisis minucioso para identificar las fases presentes en la muestra. La Figura 3 presenta los patrones de DRX para las seis muestras sintetizadas. Los espectros de difracción de las muestras $x=1.00$, $x=0.93$ presentan picos de reflexión en ángulos asociados a los planos (0 1 2), (1 1 0), (1 1 3), (0 2 4), (1 1 6), (2 1 6), (3 0 0) de la hematita, (PDF 01-087-1165). En el otro extremo se presenta la muestra M6, en la cual se observan reflexiones asociadas a los planos (2 1 1), (4 0 0), (3 3 2) y (0 4 4) correspondientes a la bixbita, Mn_2O_3 (PDF 00-041-1442). Además, también se observó que en tres de las muestras (M3, M4 Y M5) existe la presencia de ambas fases cristalinas.

Tabla 1. Característica estructural de la fase Hematita y Bixbita

Muestra	M1	M2	M5	M7	M9	M10
%Fe:%Mn %mol	100:0	93:7	85:15	50:50	35:65	0:100
Resultado						

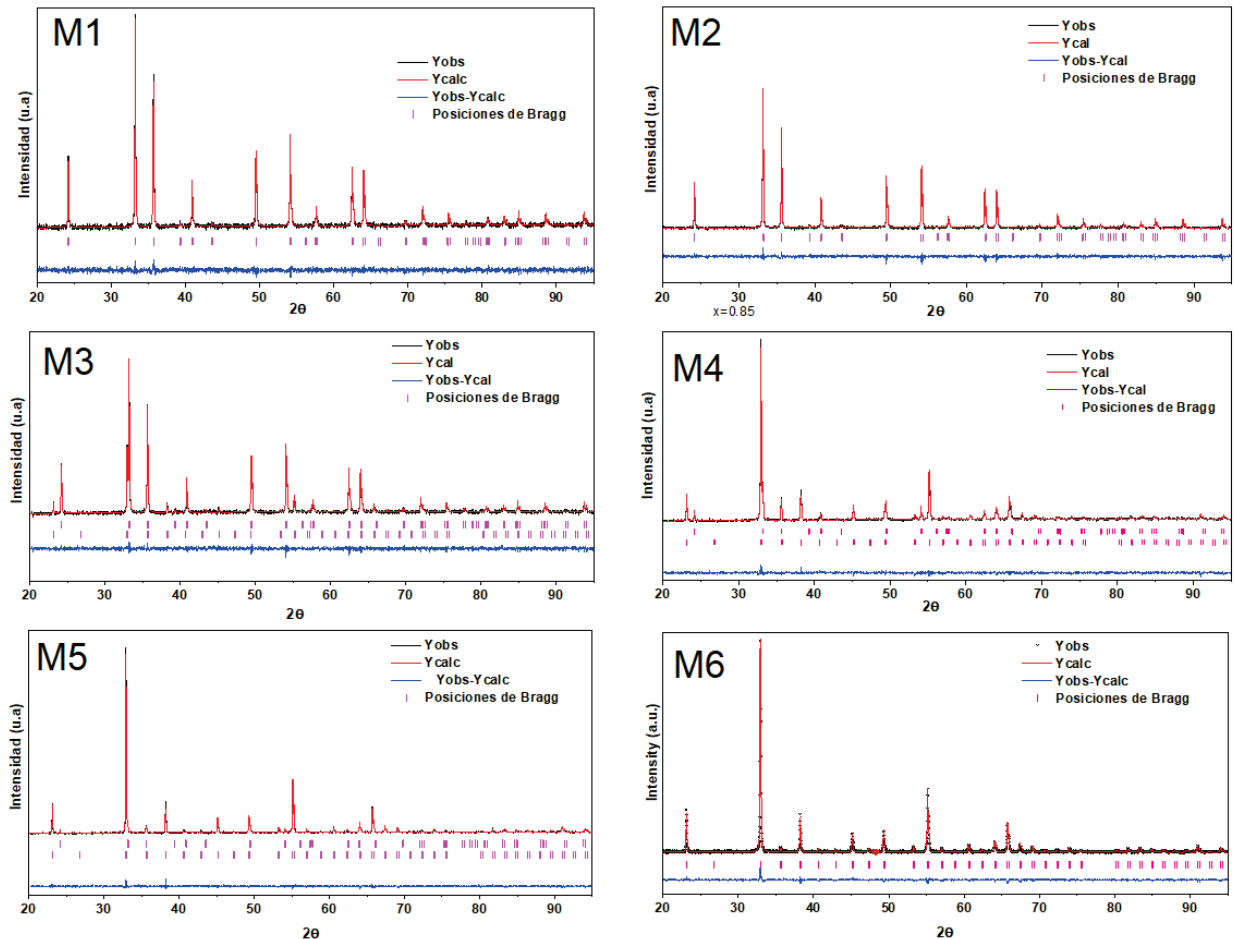


Figura 3. Patrón de difracción de rayos X de las seis muestras y el resultado del refinamiento mediante el método Rietveld

Refinamiento

Para establecer los parámetros de red y porcentaje de concentración de cada fase presente en cada una de las muestras se usó el método Rietveld de ajuste del patrón completo de DRX. Para ello, se dispuso de un modelo cristalológico inicial, en él que se especifica el grupo espacial, los parámetros de celda, el número de fases presentes en la muestra, así como el factor de ocupación y las coordenadas atómicas para cada elemento. Se considera que la fase Fe_2O_3 , Grupos espacial R- $\bar{c}/167$ tiene un átomo de Fe y uno de oxígeno con coordenadas (0,0,z) y (x,0, 0.25) respectivamente. En la fase Mn_2O_3 con grupo espacial Ia- $\bar{3}/206$, se tienen 2 átomos de Mn con coordenadas (0,0,0) y (x,0, 0.25) y uno de oxígeno (x,y,z). Los datos anteriores son necesarios para iniciar el refinamiento. Los resultados gráficos del análisis de Rietveld correspondientes a todas las muestras se encuentran en la **Error! Reference source not found.**, en tanto que los parámetros estructurales se presentan en la **Error! Reference source not found.** y **Error! Reference source not found.** como comparación entre los datos de referencia y los obtenidos a partir del refinamiento para las muestras de óxidos puros.

Tabla 2. Valores de parámetro de red y posiciones atómicas de la referencia y resultados Rietveld de la muestra M1.

Fe_2O_3	Parámetro de red Å	Fe			O		
		x	y	z	x	y	z
Referencia	a=b=5.0355; c=13.7471	0	0	0.3552	0.6939	0	0.25
Sintetizado	a=b=5.03566(4); c=13.74760(14)	0	0	0.3554	0.6935	0	0.25

Tabla 3. Valores de parámetro de red de la referencia y resultados Rietveld de la muestra M6

Mn_2O_3	Parámetro de red Å	Mn1			Mn2			O		
		x	y	z	x	y	z	x	y	z
Referencia	a=9.41	0	0	0	0.28	0	0.25	0.405	0.365	0.13
Sintetizado	a=9.41238(6)	0	0	0	0.28653	0	0.25	0.08758	0.36388	0.15172

En la tabla 4, se hace evidente que en dos de las muestras presentan una solución sólida, la cual posible porque los iones de radio iónico similar generalmente pueden ser sustituidos uno por el otro, y una condición para que se presente una solubilidad total y una menor distorsión de red es que la diferencia entre los radios iónicos sea menor al 15%. En las muestras M3, M4 Y M5 se reafirma la segregación de fases en donde la proporción de la fase cúbica de tipo bixbita aumenta conforme la concentración de Mn se incrementa.

Tabla 4. Parámetros de red obtenidos del refinamiento Rietveld de los resultados de DRX para la solución sólida sustitucional $(Fe_xMn_{(1-x)})_2O_3$ para todas las muestras analizadas.

Muestra	wt% de Fases		χ^2
	Fe ₂ O ₃	Mn ₂ O ₃	
M1	100	-	1.28
M2	100	-	1.37
M3	85.0(2)	14.5(2)	1.33
M4	21.3(6)	78.7(3)	1.46
M5	6.9(3)	93.1(3)	1.43
M6	-	100	1.74

Propiedades ópticas

Se realizaron mediciones de reflectancia de los pigmentos calcinados a 800°C en las regiones UV-vis e infrarroja. En los espectros de reflectancia de la región 0.3 -2.5 μm , (Fig. 4) se observan valores de reflectancia relativamente bajos, considerando que en esta región la reflectancia idealmente deberá ser cercana a cero se considera que los pigmentos que se sintetizaron tienen un valor aceptable de reflectancia, a excepción de la muestra M1 que corresponde a Fe₂O₃, en donde claramente se observa que aumenta la reflectancia en la región visible, lo que explica el color característico de este óxido. Se comprueba que con una pequeña adición de manganeso en la fase hematita se origina un cambio en las propiedades ópticas del óxido y puede ser utilizado como absorbedor. Los valores más altos de absorptancia solar se presentan en los pigmentos que reflejan menormente la región NIR, como en M5 en donde se obtuvo 0.925. Para las mediciones de infrarrojo medio (Fig.6) se utilizó un espectrofotómetro FTIR, modelo Nicolet IS50, los registros se realizaron de 4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} en modo de reflectancia (%R). Los valores de la reflectancia de los pigmentos en la región infrarroja, decrece en la región de 13 μm a 25 μm en la cual la reflectancia debe aproximarse a 100%. Aunque, los resultados indican que existe un aumento en la reflectancia, éste no es suficiente para obtener de emitancia térmica aceptable. En este caso tanto la absorptancia solar como la emitancia térmica presentan una notable variación de acuerdo a las diferentes composiciones, la menor emitancia es de 0.185 en la muestra M3 y el mayor valor fue de 0.31 para M5.

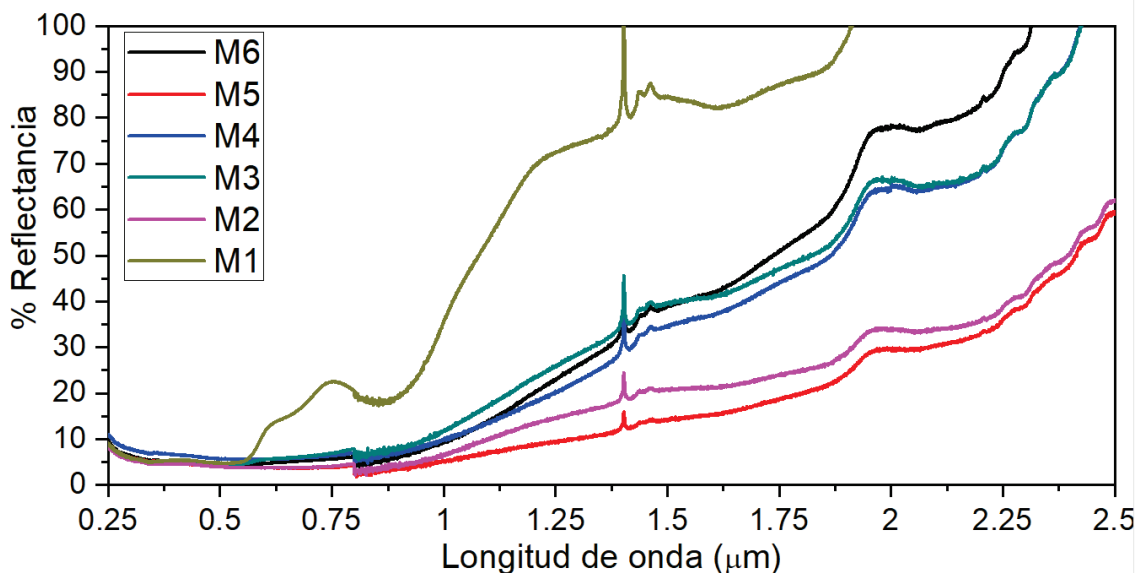


Fig. 4. Espectros de Reflectancia Uv-Vis de pigmentos de Fe-Mn con diferentes concentraciones

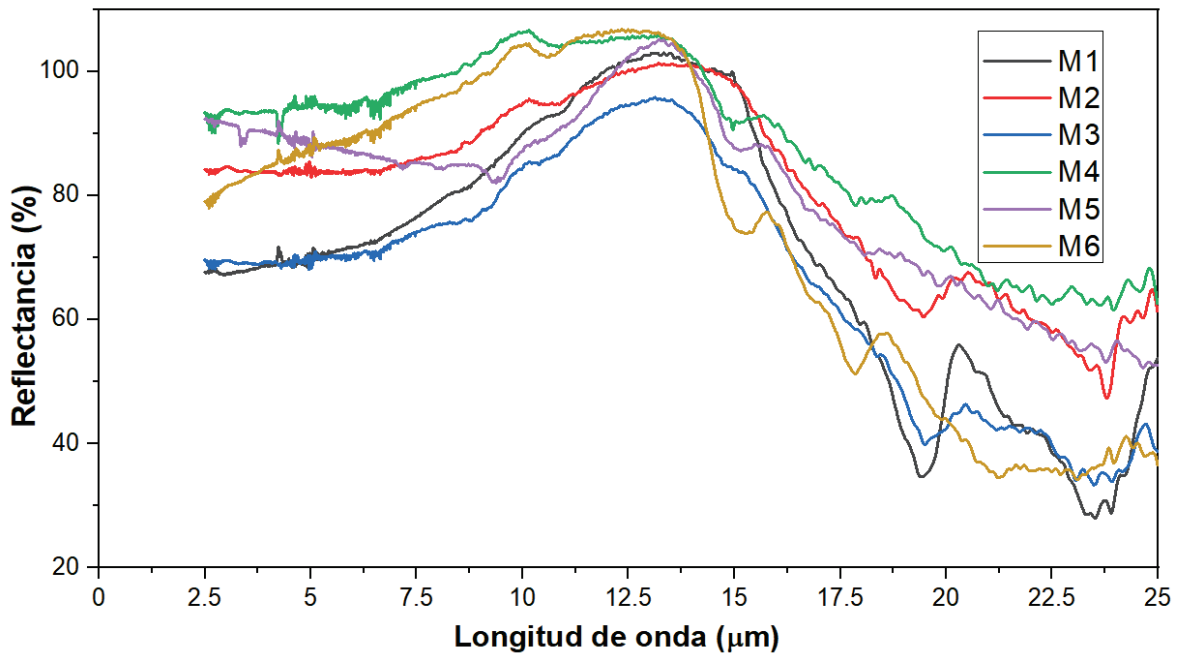


Fig. 5. Espectros FT-IR de óxidos de Fe-Mn con diferentes concentraciones.

CONCLUSIONES

En este trabajo mediante el método de coprecipitación se sintetizaron óxidos de hierro y manganeso, con la finalidad de usarse como pigmentos absorbedores en una superficie selectiva. Los resultados muestran que 2 de las muestras presentaron la fase cristalina Fe_2O_3 (M1 Y M2), de acuerdo al análisis la síntesis de M2 se llevó a cabo agregando pequeñas cantidades de manganeso, lo que significa que se obtuvo una solución sólida, además, se obtuvo 1 pigmento correspondiente al óxido puro de la fase MnO_3 y, finalmente se sintetizaron tres muestras que presentaron ambas fases. Se realizó un análisis de DRX, Se cuantificó, mediante el método Rietveld la concentración de fases. Los resultados muestran que el cambio de cantidad de manganeso agregada a la muestra resulta en un cambio en los porcentajes de cada fase presente en la solución, es decir, a mayor cantidad de Mn aumentó la fase cúbica de Mn_2O_3 dentro de la solución. Además, mediante la espectroscopia uV-Vis-NIR, fue posible cuantificar la absorbancia y emitancia térmica. El mejor valor de selectividad se obtuvo en la muestra M5, con valores de absorbancia solar y emitancia térmica de 0.925 y 0.25 respectivamente. El material preparado, muestra propiedades foto térmicas aceptables para la conversión de la energía solar en diferentes aplicaciones en pequeña escala a bajas temperaturas.

REFERENCIAS

- Barrera, E., Viveros, T., Avila, A., Quintana, P., Morales, M., & Batina, N. (1999). Cobalt oxide films grown by a dipping sol-gel process. *Thin Solid Films*, 346(1–2), 138–144. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(98\)01503-X](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(98)01503-X)
- Belessiotis, V., Delyannis, E. (n.d.). Solar Collectors. Available Online: [Http://www.Desware.Net/Sample-Chapters/D06/D10-005.Pdf](http://www.Desware.Net/Sample-Chapters/D06/D10-005.Pdf).
- Böhland, T., Brandt, K., Brussaard, H., Calvert, D., Etzrodt, G., Rieck, H., Seeger, O., Wienand, H., Wiese, J., & Buxbaum, G. (2005). Colored Pigments. In *Industrial Inorganic Pigments* (pp. 99–162). Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. <https://doi.org/10.1002/3527603735.ch3>
- Crnjak Orel, Z., Klanjšek Gunde, M., Lenček, A., & Benz, N. (2001). The preparation and testing of spectrally selective paints on different substrates for solar absorbers. In *Solar Energy*. [https://doi.org/10.1016/S0038-092X\(01\)00059-7](https://doi.org/10.1016/S0038-092X(01)00059-7)
- Gonzalez-Sandoval, M. P., Beesley, A. M., Miki-Yoshida, M., Fuentes-Cobas, L., & Matutes-Aquino, J. A. (2004). Comparative study of the microstructural and magnetic properties of spinel ferrites obtained by co-precipitation. In *Journal of Alloys and Compounds*. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2003.09.101>
- Japelj, B., Vuk, A. Š., Orel, B., Perše, L. S., Jerman, I., & Kovač, J. (2008). Preparation of a TiMEMO nanocomposite

by the sol-gel method and its application in coloured thickness insensitive spectrally selective (TISS) coatings. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 92(9), 1149–1161. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2008.04.003>

Mall, R. K., Gupta, A., & Sonkar, G. (2017). Effect of Climate Change on Agricultural Crops. *Current Developments in Biotechnology and Bioengineering*, 23–46. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63661-4.00002-5>

OR Van Buskirk - US Patent 4, 310,596, & 1982, undefined. (n.d.). Solar selective surfaces. *Google Patents*. Retrieved November 20, 2018, from <https://patents.google.com/patent/US4310596A/en>

Orel, B., Crnjak Orel, Z., & Radoczy, I. (1988). Thickness sensitive spectrally selective (TSSS) paint for solar collectors: optical properties, surface characterization and application properties. In *Solar Energy Materials*. [https://doi.org/10.1016/0165-1633\(88\)90050-0](https://doi.org/10.1016/0165-1633(88)90050-0)

Perera, D. Y. (2004). Effect of pigmentation on organic coating characteristics. *Progress in Organic Coatings*, 50(4), 247–262. <https://doi.org/10.1016/J.PORGCOAT.2004.03.002>

Rodríguez-Carvajal, J. (1990). FullProf: A Program for Rietveld Refinement and Pattern Matching Analysis. In *Satellite Meeting on Powder Diffraction of the XV Congress of the IUCr, Toulouse, France*.

Tiwari, G. N., Tiwari, A., & Shyam. (2016). *Flat-Plate Collectors*. https://doi.org/10.1007/978-981-10-0807-8_5

Vince, J., Šurca Vuk, A., Opara Krašovec, U., Orel, B., Köhl, M., & Heck, M. (2003). Solar absorber coatings based on CoCuMnOx spinels prepared via the sol-gel process: Structural and optical properties. In *Solar Energy Materials and Solar Cells*. [https://doi.org/10.1016/S0927-0248\(02\)00457-9](https://doi.org/10.1016/S0927-0248(02)00457-9)