

**Centro de Investigación y de Estudios Avanzados
del Instituto Politécnico Nacional**

Unidad Mérida

Departamento de Física Aplicada

**Estudio y caracterización de recubrimientos selectivos
basados en películas de cobalto negro para conversión de
energía solar a térmica**

Tesis que presenta

M.C. Dallely Melissa Herrera Zamora

Para obtener el grado de

Doctora en Ciencias

en

Fisicoquímica

Directores de Tesis

Dr. Gerko Oskam

Dr. Oscar Eduardo Arés Muzio

Este trabajo se realizó en el Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional (CINVESTAV) Unidad Mérida, gracias al apoyo de la beca de doctorado proporcionada por el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT). Financiamiento del proyecto SENER-CONACYT e IER-UNAM a través del Centro Mexicano para la Innovación en Energía Solar (CeMIE-Sol), proyecto P-18: “Materiales selectivos y reflejantes para sistemas de conversión de energía solar en energía térmica” y proyecto P-69: “Aplicación de recubrimientos selectivos de níquel/níquel negro electrodepositados en prototipos de colectores solares y comparación con colectores comerciales”. Las mediciones por DRX y SEM fueron realizados en LANNBIO Cinvestav Mérida, con el apoyo de los proyectos FOMIX-Yucatán 2008-108160, CONACYT LAB-2009-01-123913, 292692, 294643, 188345, 204822, 292692, 294643, 299083, 300046.

AGRADECIMIENTOS

A mi familia, por su apoyo incondicional en cada faceta profesional y personal que emprendo.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el apoyo económico otorgado para la realización del doctorado en ciencias, de igual manera al CINVESTAV- Unidad Mérida por la formación académica y apoyo brindado durante el posgrado.

A la empresa Módulo Solar S.A. de C.V. por los prototipos realizados y uso de sus instalaciones de pruebas.

A mis asesores, el Dr. Gerko Oskam por toda su experiencia y conocimientos en el área de electroquímica y energía solar que facilitaron el trabajo presentado, por la confianza y libertad en el proceso de desarrollo de tesis, por estar siempre disponible para resolver mis dudas y darme la dirección oportuna en momentos difíciles. Al Dr. Oscar Eduardo Arés Muzio por toda su experiencia en el área de películas selectivas aplicada en el trabajo, consejos y la serenidad con la que resolvía mis inquietudes, por sus anécdotas personales que alegraban las reuniones y por el apoyo brindado en cada momento. La formación conjunta de mis asesores ayudó a desenvolverme en el área de recubrimientos selectivos para transformación de energía solar a térmica durante la investigación y escritura de tesis, además de crear nuevas perspectivas de investigación a futuro en el área.

Al Dr. Francisco Iván Lizama Tzec por su apoyo incondicional en el trabajo, por ayudarme con el análisis experimental en el área de energía termosolar, por su amistad y consejos.

A mis sinodales: Dr. Octavio García Valladares, Dr. Juan José Alvarado Gil, Dr. Máximo Pech Canul y Dra. Patricia Quintana Owen; por el tiempo dedicado en la corrección y comentarios que han sido de gran ayuda para la presentación de tesis.

Al apoyo técnico del CINVESTAV: Dora Alicia Huerta Quintanilla, Ana Ruth Cristóbal Ramos, Beatriz Heredia, Leny Pinzón, Daniel Aguilar, William Cauich, Daniel

Macías y Santiago González por sus esfuerzos al obtener los mejores resultados para mi tesis les agradezco mucho por su atención y aporte a este trabajo.

A la secretaria del departamento de física aplicada, Zhirnay Rodríguez, gracias por su apoyo en los trámites que se llevaron a cabo en el doctorado, por sus consejos y paciencia.

A todos mis compañeros de laboratorio de nanomateriales, celdas solares y recubrimientos selectivos solares, en especial a Dianela Bacelis Martínez, Karen Lizbeth Valadez Villalobos, David Morales Barrera, Rocío Martínez Flores, Juan Becerril, Rodrigo García Rodríguez y David Meneses Rodríguez, por el apoyo incondicional que me han brindado, por sus consejos oportunos y atinados que ayudaron a creer en mis virtudes en momentos difíciles.

A Valeria Terán Marín, Gualberto Chan Rosado, Humberto Ávila Pech, Gabriela González Gutiérrez, Iris Santos González, Monserrat Soria Castro, Gloria Acosta Tejada y Daniel López Sauri, por hacer de mi doctorado más relajado con su amistad.

RESUMEN

Recubrimientos selectivos son películas delgadas con alta absorción solar y baja emisividad térmica, y forman el corazón de un colector solar para generar calor útil. Los recubrimientos selectivos de cobalto negro poseen excelentes propiedades ópticas y una estabilidad térmica significativa al aire sin una degradación óptica considerable. Las propiedades ópticas y la estabilidad de los recubrimientos selectivos para la conversión de calor utilizable determinan su viabilidad en colectores concentradores de energía solar. Se describe en este trabajo de tesis el electrodeposición de recubrimientos selectivos de níquel/cobalto negro y se evalúa la estabilidad del rendimiento en función del material del sustrato, la temperatura de tratamientos térmicos y condiciones climáticas aceleradas. El material absorbente de la luz solar, el cobalto negro en forma de polvo se muestra estable hasta 750 °C, y se demuestra la estabilidad de rendimiento para un sustrato de acero inoxidable con un recubrimiento selectivo de níquel/cobalto negro después de 200 horas a 300 °C, con una absorción solar del 95% y una emisividad térmica del 7% (a 100 °C). El recubrimiento selectivo es hidrofóbico y soporta pruebas de intemperismo acelerado.

Las propiedades ópticas y la estabilidad de los recubrimientos selectivos de cobalto negro se han estudiado en función del espesor electrodepositado, utilizando una capa intermedia reflectante infrarroja de níquel brillante y/o molibdeno metálico, sobre sustratos de acero inoxidable 304 y cobre. A 750 °C, el recubrimiento de cobalto negro sobre platino es completamente estable, mientras que con una capa intermedia de molibdeno metálico la estabilidad térmica es mejor que para una capa intermedia de níquel brillante.

El proceso de electrodeposición galvanostática ha sido escalado hasta el tamaño de un colector solar, y se demuestra tanto para una placa plana como para un sustrato tubular. Una placa plana de cobre de 193 cm x 12 cm conectada a un tubo ascendente fue recubierta, y se colocó a un colector solar térmico de una aleta, que fue evaluado en condiciones reales de operación. Además, el recubrimiento se aplicó a un tubo de cobre para un colector de canal parabólico de 3 m con una apertura de 107 cm. Los resultados ilustran la viabilidad del cobalto negro por electrodeposición para la fabricación de colectores solares para aplicaciones de baja y alta temperatura.

ABSTRACT

Selective coatings are thin films with high solar absorptance and low thermal emittance, and form the heart of a solar collector to generate useful heat. Selective black cobalt coatings have excellent optical properties and significant thermal stability in air without considerable optical degradation. The optical properties and stability of the selective coatings for the conversion of usable heat determine their viability in concentrated solar energy collectors. The electrodeposition of selective nickel/black cobalt coatings is described in detail in this thesis, and the performance stability is evaluated as a function of the substrate material, the temperature of a heat treatment, and under accelerated weathering conditions. The black cobalt sunlight absorbing material in powder form is stable up to 750 °C, and the performance stability for a stainless steel substrate with a nickel/black cobalt selective coating after 200 hours at 300 °C is demonstrated, with a solar absorptance 95% and thermal emittance of 7% (at 100 °C). The selective coating is hydrophobic and withstands accelerated weathering test.

The optical properties and stability of selective black cobalt coatings have been studied as a function of the electrodeposited thickness, using infrared reflecting interlayer of bright nickel and/or metallic molybdenum, on 304 stainless steel and copper substrates. At 750 °C, the black cobalt coating on platinum is fully stable, while with a metallic molybdenum interlayer the thermal stability is better than for a bright nickel interlayer.

The galvanostatic electrodeposition process has been scaled up to collector size, and is demonstrated both for a flat plate and a tubular solar collector. A copper flat plate of 193 cm x 12 cm connected to a riser tube was coated, and a single-fin solar thermal collector was evaluated under realistic outdoor working conditions. In addition, the coating was applied to a copper tube for a 3 m parabolic trough collector with an aperture of 107 cm. The results illustrate the viability of black cobalt electrodeposition for the fabrication of solar collectors for low and high temperature applications.

ÍNDICE GENERAL

| Contenido | Página |
|--|-------------|
| ÍNDICE DE FIGURAS | xiii |
| ÍNDICE DE TABLAS | xix |
| INTRODUCCIÓN | 1 |
| OBJETIVOS DE TRABAJO | 3 |
| CAPÍTULO 1. MARCO TEÓRICO | 5 |
| 1.1. Introducción | 5 |
| 1.2. Luz Solar | 6 |
| 1.3. Técnicas de depósito de películas selectivas | 7 |
| 1.3.1. Depósito electroquímico | 7 |
| 1.3.2. Depósito de sputtering | 8 |
| 1.4. Recubrimientos selectivos solares | 9 |
| 1.5. Propiedades ópticas de absorción solar (α) y emitancia térmica (ϵ) | 10 |
| 1.6. Recubrimientos selectivos reflectores de infrarrojo | 11 |
| 1.7. Recubrimientos selectivos absorbentes solares | 13 |
| 1.8. Cobalto negro (BC) como película de absorción solar | 15 |
| CAPÍTULO 2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL | 21 |
| 2.1. Depósito electroquímico | 21 |
| 2.2. Métodos de caracterización | 23 |
| CAPÍTULO 3. RESULTADOS | 25 |
| 3.1. Electrodepósito de cobalto negro | 25 |
| 3.2. Composición y morfología de los recubrimientos de cobalto negro | 30 |
| 3.3. Espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS) en las películas selectivas de cobalto negro (BC) | 33 |
| 3.4. Espectroscopía Raman en los recubrimientos selectivos de cobalto negro | 35 |
| 3.5. Caracterización del cobalto negro en forma de polvo | 39 |
| 3.6. Propiedades ópticas de los recubrimientos selectivos de cobalto negro | 45 |

| | |
|---|-----------|
| 3.7. Hidrofobicidad e intemperismo acelerado de recubrimientos selectivos de cobalto negro | 49 |
| 3.8. Recubrimientos selectivos de cobalto negro con diferentes técnicas de depósito para el reflector de infrarrojo níquel brillante y molibdeno metálico | 54 |
| 3.8.1. Comparación de muestras de SS/Ni y SS/Mo depositado y con tratamientos térmicos | 56 |
| 3.8.2. Recubrimiento selectivo SS/Mo/BC depositado y con tratamientos térmicos | 59 |
| 3.8.3. Comparación de muestras de SS/Ni/BC y SS/Mo/BC depositado y con tratamientos térmicos | 61 |
| CAPÍTULO 4. ESCALAMIENTO DEL ELECTRODEPÓSITO GALVANOSTÁTICO DE RECUBRIMIENTOS SELECTIVOS EN PROTOTIPOS INDUSTRIALES | 65 |
| 4.1. Normatividad de las soluciones de níquel y cobalto en procesos industriales | 65 |
| 4.2. Escalamiento del recubrimiento selectivo de cobalto negro en tubos de acero inoxidable 304 y cobre para un concentrador cilindro parabólico instalado en el Instituto de Energías Renovables de la Universidad Nacional Autónoma de México en Temixco, Morelos | 66 |
| 4.3. Escalamiento de recubrimiento selectivo de cobalto negro en aleta de cobre para colector solar de placa plana usado en sistemas domésticos para calentamiento de agua | 71 |
| 4.4. Escalamiento de recubrimiento selectivo de níquel negro (BN) electrodepositado en prototipos de colectores solares y comparación con colectores comerciales | 75 |
| 4.4.1. Prototipo del colector plano con níquel negro | 77 |
| 4.4.2. Prototipo del colector de concentrador parabólico compuesto con níquel negro | 79 |
| 4.4.3. Prototipo de sistema solar autocontenido (termotanques) con níquel negro | 80 |

| | |
|--|-----------|
| CAPÍTULO 5. ANÁLISIS PRELIMINAR DEL COSTO-BENEFICIO DE RECUBRIMIENTOS SELECTIVOS DE COBALTO NEGRO COMPARADO CON EL RECUBRIMIENTO TiNOX COMERCIAL PARA UN SISTEMA COLECTOR SOLAR PLANO | 83 |
| 5.1. Análisis del beneficio del recubrimiento selectivo de cobalto negro vs. TiNOX comercial en las propiedades ópticas medidas | 83 |
| 5.2. Análisis del costo de producción del recubrimiento selectivo de cobalto negro vs. TiNOX comercial en colectores solares planos | 84 |
| CONCLUSIONES | 87 |
| REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 89 |

ÍNDICE DE FIGURAS

| Figuras | Página |
|--|---------------|
| 1. Espectro de la radiación solar. Fuente: Global Warming Art., 2007. | 7 |
| 2. Espectros esquemáticos normalizados de la luz solar (área amarilla) y de la emisión térmica al calentar un material a 100 °C (área naranja). La línea azul indica el comportamiento de un recubrimiento selectivo ideal. | 10 |
| 3. Diseño esquemático de 6 tipos de recubrimientos selectivos. | 14 |
| 4. Esquema de electrodeposición de películas selectivas de níquel brillante (Ni) y cobalto negro (BC) en placas de cobre (Cu) y acero inoxidable 304 (SS). | 21 |
| 5. Diagrama de especiación para la solución de cobalto negro, que muestra la fracción de cobalto vs. pH del baño electroquímico, para las concentraciones de reactivo especificadas a 25 °C. | 25 |
| 6. Curvas de potencial de densidad de corriente a una velocidad de exploración de 10 mV/s para un sustrato de níquel en soluciones acuosas a pH 4.8 de: A) 0.03 M NaSCN; B) 0.015 M CoCl ₂ + 0.03 M NaSCN; C) 0.15 M CoCl ₂ + 0.3 M NaSCN. | 26 |
| 7. Potencial de electrodeposición vs. tiempo para el depósito galvanostático de cobalto negro sobre acero inoxidable 304 cubierto con níquel brillante como reflector de infrarrojo a $J = -5 \text{ mA cm}^{-2}$. | 28 |
| 8. Dependencia del peso de la película depositada de cobalto negro con el tiempo de depósito galvanostático a $J = -5 \text{ mA/cm}^2$. | 29 |
| 9. Imágenes SEM de la película depositada de Cu/Ni/BC (300 nm): A) Vista superior; y B) sección transversal. Las figuras C) y D) corresponden a una película de cobalto negro de 300 nm depositada directamente sobre cobre, sin la capa intermedia de níquel brillante, con aumentos de: C) 50,000X; y D) 100,000X. | 30 |
| 10. Imágenes SEM de películas absorbentes de cobalto negro electrodepositadas en: A) un sustrato de cobre y B) una película de níquel brillante sobre sustrato de cobre (Cu/Ni). | 31 |

| | |
|---|----|
| 11. SEM de SS/Ni/BC (300 nm): A) depositado, B) 300 °C/200 h y C) 750 °C/5 min. | 32 |
| 12. Fotografías de recubrimientos selectivos de cobalto negro, depositados y con tratamiento térmico a 300 °C durante 200 h: A) Cu/Ni/BC; y B) SS/Ni/BC. | 32 |
| 13. Perfiles de profundidad XPS (A y B) y espectros en el régimen de banda de Co (C y D) para la película de cobalto negro de 600 nm en un sustrato de acero inoxidable cubierto con capa intermedia de níquel metálico: A) y C) película de cobalto negro depositada; B) y D) después de 200 horas a 300 °C. | 34 |
| 14. Espectros Raman para películas selectivas de cobalto negro de 300 nm de espesor en diferentes sustratos metálicos, con y sin tratamiento térmico. | 36 |
| 15. Espectro Raman de un sustrato de Cu/Ni después del tratamiento térmico a 300 °C durante 200 h; los gráficos inferiores muestran los espectros de referencia de CuO (RRUFF R060978) y NiO (RRUFF R080121). | 37 |
| 16. Espectros Raman de Cu/Ni/BC (300 nm), tanto depositados como después del tratamiento térmico a 300 °C durante 200 h; la asignación de picos se basa en las referencias proporcionadas en la Tabla 4. | 38 |
| 17. Caracterización del polvo de cobalto negro, preparado raspando la película electrodepositada: A) patrones de XRD para el material depositado y en función de los tratamientos térmicos posteriores en forma de polvo: $2\theta = 31.37^\circ$ (220), 36.83° (311), 38.51° (222), 44.94° (400), 55.86° (422), 59.51° (511) y 65.38° (440); B) espectros Raman correspondientes a un experimento similar; C) análisis termogravimétrico del polvo de cobalto negro (tal como se depositó); D) imagen SEM del polvo de cobalto negro después del tratamiento térmico a 750 °C que muestra las nanopartículas cristalinas de Co_3O_4 ; el recuadro muestra una fotografía del polvo negro. | 41 |

| | |
|--|----|
| 18. Curvas TGA-DSC del polvo de cobalto negro; la curva negra corresponde al peso vs. temperatura (TGA), mientras que la curva azul corresponde al flujo de calor total vs. temperatura (DSC). | 42 |
| 19. Imágenes SEM de polvo de cobalto negro: A) y B) películas raspadas como depositadas; C) y D) después de un tratamiento térmico a 200 °C durante 1 hora. | 43 |
| 20. Imágenes SEM de polvo de cobalto negro después de los siguientes tratamientos térmicos: A) a C) 300 °C durante 1 hora; D) a F) 600 °C durante 1 hora; G) a I) 750 °C durante 1 hora; y J) a L) 750 °C durante 12 horas. | 44 |
| 21. TGA para el polvo de cobalto negro después de un tratamiento térmico a 750 °C durante 1 hora bajo flujo de aire; la curva negra corresponde al peso (eje izquierdo) y la curva azul a la velocidad de variación del peso con respecto a la temperatura (eje derecho), como lo indican las flechas. | 45 |
| 22. Espectros de reflectancia para los recubrimientos selectivos, tanto antes como después del tratamiento térmico durante 200 h a 300 °C: A) Cu/Ni/BC; y B) SS/Ni/BC. | 46 |
| 23. Imagen SEM de la película selectiva Cu/Ni/BC con tratamiento térmico de 300 °C/200 horas. | 48 |
| 24. Imágenes que ilustran el ángulo de contacto de una gota de agua en películas selectivas de cobalto negro en SS/Ni. Para BC (300 nm): A) depositado; B) 300 °C/200 h; y C) 750 °C/12 h. Para BC (600 nm): D) depositado; E) 300 °C/200 h; y F) 750 °C/12 h. Para BC (1000 nm): G) depositado; H) 300 °C/200 h; y I) 750 °C/12 h. | 50 |
| 25. Pruebas de intemperismo acelerado en recubrimientos selectivos de cobalto negro. | 51 |
| 26. Curvas de reflectancia para las películas selectivas de cobalto negro después de las pruebas de intemperismo acelerado. | 52 |
| 27. Curvas de reflectancia de las películas de TiNOX, con tratamiento térmico y pruebas de intemperismo acelerado (AW). | 54 |

| | |
|---|----|
| 28. Curvas de reflectancia de recubrimientos selectivos reflectores de infrarrojo recién depositados y después de los tratamientos térmicos. A) SS/Mo y B) SS/Ni. | 57 |
| 29. Imágenes SEM para SS/Mo depositado y con tratamiento térmico. | 58 |
| 30. Imágenes SEM para SS/Ni depositado y con tratamiento térmico. | 58 |
| 31. Reflectancia para SS/Mo/BC con diferentes espesores de película para el BC. | 59 |
| 32. Reflectancia para SS/Mo/BC(300nm) con diferentes tratamientos térmicos. | 60 |
| 33. Muestras de SS/Mo/BC(300 nm) con diferentes tratamientos térmicos. | 61 |
| 34. Espectros de reflectancia para recubrimientos selectivos de cobalto negro (300 nm) depositado y con tratamiento térmico en sustrato de acero inoxidable 304. A) SS/Ni/BC y B) SS/Mo/BC. | 62 |
| 35. Tendencia de las propiedades ópticas de absortancia solar y emitancia térmica de los recubrimientos SS/Ni/BC(300 nm) y SS/Mo/BC(300 nm) vs. temperatura. | 63 |
| 36. Escalamiento del recubrimiento selectivo de cobalto negro con reflector de infrarrojo níquel brillante en tubo de acero inoxidable 304. Depósito electroquímico y recubrimientos selectivos: A) Ni brillante y B) cobalto negro. | 67 |
| 37. Escalamiento del recubrimiento selectivo de cobalto negro con reflector de infrarrojo níquel brillante en tubo de cobre. Depósito electroquímico: A) Ni brillante y B) cobalto negro, y en C) tubos de cobre con recubrimientos selectivos Ni brillante y cobalto negro. | 68 |
| 38. Prototipo de concentrador cilindro parabólico (CCP) del Instituto de Energías Renovables (IER-UNAM), Temixco; Morelos. | 69 |
| 39. Montaje del tubo de Cu/Ni/BC en el concentrador cilindro parabólico (CCP). | 70 |
| 40. Problemas técnicos de montaje del tubo Cu/Ni/BC en el concentrador cilindro parabólico. | 71 |

| | |
|--|----|
| 41. Escalamiento de recubrimientos selectivos de níquel brillante y cobalto negro en aleta de cobre para colector de placa plana. | 73 |
| 42. Sistema de medición de aletas individuales en el laboratorio de pruebas de la empresa Módulo Solar S.A. de C.V. en Xochitepec, Morelos. | 73 |
| 43. Esquema de depósito de recubrimiento selectivo de níquel negro en aleta. | 77 |
| 44. Proceso de ensamblaje del colector solar plano con superficie selectiva de níquel negro. | 78 |
| 45. Colectores solares con diferentes recubrimientos selectivos, instalados en el laboratorio de pruebas de Módulo Solar S.A. de C.V. | 78 |
| 46. Esquema de construcción del prototipo CPC con el recubrimiento selectivo de níquel brillante y níquel negro. | 79 |
| 47. Esquema de construcción del prototipo de sistema autocontenido con el recubrimiento selectivo de níquel brillante y níquel negro. | 80 |

ÍNDICE DE TABLAS

| Tablas | Página |
|---|---------------|
| 1. Desarrollo cronológico de recubrimientos de cobalto negro como absorbente solar utilizando una variedad de técnicas de depósito. | 15 |
| 2. Eficiencia del depósito y porosidad específica de los recubrimientos selectivos de cobalto negro con diferentes espesores de película, suponiendo la reducción completa de Co^{2+} a Co y la posterior oxidación química de Co a Co_3O_4 . | 29 |
| 3. Resumen de resultados de la espectroscopía Raman para películas selectivas de Ni/BC (300 nm) en cobre, acero inoxidable y platino; depositadas y después de tratamientos térmicos. | 37 |
| 4. Asignaciones de picos para varios compuestos químicos posibles presentes en la película selectiva de níquel – cobalto negro depositada sobre el cobre, tanto antes como después del tratamiento térmico. | 39 |
| 5. Tamaño promedio de los cristales de Co_3O_4 en los polvos de cobalto negro. | 41 |
| 6. Absortancia solar, emitancia térmica y selectividad espectral obtenida para recubrimientos selectivos de cobalto negro; también se incluyen los resultados obtenidos en un recubrimiento TiNOX de referencia comercial. | 47 |
| 7. Ángulos de contacto de recubrimientos selectivos níquel - cobalto negro sobre acero inoxidable. | 51 |
| 8. Condiciones utilizadas en las pruebas de intemperismo acelerado; el ciclo de tres fases se repitió 26 veces. | 52 |
| 9. Absortancia solar, emitancia térmica y selectividad espectral obtenida para recubrimientos selectivos de cobalto negro después de las pruebas de intemperismo acelerado. También se incluyen los resultados obtenidos en un recubrimiento comercial de referencia TiNOX. | 53 |

| | |
|--|----|
| 10. Absortancia solar, emitancia térmica y selectividad espectral obtenida para películas de TiNOX, con tratamiento térmico y después de pruebas de intemperismo acelerado. | 54 |
| 11. Emitancia térmica de los recubrimientos selectivos reflectores de infrarrojo SS/Mo. | 57 |
| 12. Emitancia térmica de los recubrimientos selectivos reflectores de infrarrojo SS/Ni. | 57 |
| 13. Propiedades ópticas de los recubrimientos selectivos de SS/Mo/BC depositados. | 59 |
| 14. Propiedades ópticas de los recubrimientos selectivos de SS/Mo/BC con tratamientos térmicos. | 60 |
| 15. Absortancia solar y emitancia térmica de los recubrimientos selectivos de cobalto negro con diferentes espesores y reflectores de infrarrojo níquel negro y molibdeno metálico. | 62 |
| 16. Absortancia solar y emitancia térmica en las aletas antes de las pruebas de rendimiento. | 74 |
| 17. Valores térmicos obtenidos bajo condiciones de funcionamiento para el colector de aleta individual con diferentes superficies selectivas. | 75 |
| 18. Absortancia solar, emitancia térmica y selectividad espectral obtenida para recubrimientos selectivos en aletas individuales. | 84 |
| 19. Costos de producción. | 84 |
| 20. Costo de producción de los recubrimientos de níquel brillante en las aletas para un baño electroquímico de 200 L, basado en un tamaño de lote de 750 colectores. | 85 |
| 21. Costo de producción de los recubrimientos de cobalto negro en las aletas para un baño electroquímico de 200 L, basado en un tamaño de lote de 750 colectores. | 85 |

INTRODUCCIÓN

En la actualidad, se está investigando y desarrollando diferentes formas de obtener energías limpias, sostenibles y seguras; la mayor parte de la energía actual que consumimos lo hacemos agotando los recursos no renovables debido principalmente a los bajos costos generados en la obtención, ya que para obtener una energía limpia se necesita mayor inversión en la infraestructura energética. El beneficio a largo plazo en utilizar estas energías es que garantiza la disminución del calentamiento global provocado por las emisiones de gases de efecto invernadero y, por consiguiente, un incremento en el balance energético actual y a futuro. Una forma de obtener energía limpia es con sistemas de captación de energía solar mediante diferentes dispositivos como celdas solares fotovoltaicas y colectores termosolares con recubrimientos selectivos, solo por mencionar algunos; que transforman la energía solar en energía térmica o eléctrica.

La función principal de los recubrimientos selectivos solares, idealmente, es absorber toda la radiación solar entrante que corresponde a una alta absorptancia solar; sin embargo, debe combinarse con una baja emitancia térmica en el infrarrojo cercano al medio tras el calentamiento del sustrato y del absorbedor solar selectivo (SSA). El recubrimiento selectivo se deposita sobre un sustrato metálico, cerámico o plástico, una película reflectante infrarroja y una película absorbente en el UV-Vis. Un recubrimiento selectivo ideal absorbería completamente luz de longitud de onda inferior a $2.5 \mu\text{m}$ y reflejaría completamente luz de longitud de onda superiores a $2.5 \mu\text{m}$. Recubrimientos selectivos se pueden depositar por una variedad de métodos físicos y químicos, incluyendo sputtering, spray coating, y depósito electroquímico, por inmersión o galvanostático. Los mejores recubrimientos selectivos se han preparado por sputtering, y tienen una absorptancia solar del 95% y una emitancia térmica del 5%.

Los recubrimientos selectivos presentados en este trabajo son depositados por electroquímica, debido al bajo costo, procesamiento a baja temperatura, control directo del espesor de la película, escalabilidad, entre otros. Este trabajo se enfoca en los recubrimientos selectivos de cobalto negro (BC) con diferentes espesores de película, sobre sustratos metálicos de acero inoxidable y cobre cubiertos con película reflectora de infrarrojo de níquel

brillante. La película reflectora de infrarrojo forma una parte importante en la conversión de energía solar a térmica debido a los valores de emitancia bajos que permiten mayor eficiencia térmica en el recubrimiento selectivo de cobalto negro. La investigación presentada demuestra que el cobalto negro sobre sustrato de acero inoxidable presenta valores de absorptancia solar y emitancia térmica que compiten para sistemas de baja y alta temperatura antes y después de un tratamiento térmico, confirmando la estabilidad del material absorbedor de cobalto negro a diferentes temperaturas con estudios en forma de polvos. El interés en este trabajo es estudiar las películas selectivas absorbentes de cobalto negro sobre sustratos metálicos para aplicación en sistemas de colectores de energía solar térmica. Finalmente, este trabajo presenta el escalamiento de recubrimientos selectivos por depósito electroquímico en prototipos industriales para sistemas de conversión de energía solar a térmica de baja, mediana y alta temperatura.

OBJETIVOS DE TRABAJO

Objetivo General

- Desarrollar recubrimientos selectivos de cobalto negro (BC) mediante la técnica de depósito electroquímico galvanostático que presenten absorptancia solar alta, emitancia térmica baja, adherencia y estabilidad térmica.

Objetivos Específicos

- Obtener el control del espesor de las películas selectivas de cobalto negro por la técnica de depósito electroquímico.
- Mostrar que el sustrato metálico sobre el que se deposita la película selectiva de cobalto negro afecta en su estabilidad térmica.
- Análisis detallado de la composición química de cobalto negro en forma de polvo y recubrimiento.
- Estudio de pruebas de intemperismo acelerado e hidrofobicidad del recubrimiento selectivo de los sistemas sustrato/reflector de IR/cobalto negro.
- Pruebas preliminares del estudio de la estabilidad térmica del recubrimiento selectivo cobalto negro, variando la película reflectora de infrarrojo níquel brillante por molibdeno metálico depositado por sputtering.
- Escalamiento del proceso de depósito galvanostático del recubrimiento selectivo de cobalto negro en sistemas de captación solar térmica de baja y alta temperatura.

CAPÍTULO 1

MARCO TEÓRICO

1.1. Introducción

Las fluctuaciones políticas en el año 1970 causaron un incremento abrupto en el precio del petróleo lo cual tuvo como resultado una mayor conciencia en encontrar fuentes de energía alternas con características de ser limpias y renovables. Actualmente el crecimiento de una población y su desarrollo económico se mide con las reservas y eficiencias energéticas. La revolución tecnológica, resultado de la necesidad del hombre de buscar el confort en su vida diaria, ha derivado que los recursos naturales se agoten. La mala administración de estos recursos ha incrementado las emisiones CO₂ por agotamiento de las fuentes energéticas fósiles y, por tanto, origina el fenómeno de calentamiento global.

La obtención de energía y el agotamiento de sus fuentes están clasificados en un concepto importante para su entendimiento; que la energía es renovable o no. La energía no renovable tiene la característica que la fuente se almacena de forma subterránea o terrestre por millones de años y que es un recurso agotable con el tiempo; por ejemplo, el carbón, gas natural, petróleo y uranio; solo por mencionar algunos. A diferencia, la energía renovable tiene menos emisiones de carbono, es más respetuosa con el medio ambiente, no emite estos gases efecto invernadero, es básica para frenar el calentamiento global y el cambio climático, ofrece un potencial prácticamente ilimitado y su regeneración parece no tener fin. Dado que las fuentes de energía no renovable se van agotando con su consumo, las energías renovables constituyen una opción indispensable. Aquí entra en función la principal fuente de energía renovable, esta es la energía solar: fuente limpia, natural e inagotable utilizada para la obtención de energía térmica. La energía solar-térmica es utilizada desde la época de los griegos y romanos (siglo III a.C.); ellos idearon instrumentos capaces de absorber la radiación solar en unos recipientes con interior reflejante y de forma parabólica. Con estos recipientes alcanzaban altas temperaturas en el foco del espejo que eran capaces de prender en segundos, las antorchas en los rituales religiosos [1].

México está ubicado geográficamente en una de las áreas de relativamente alta radiación solar en el mundo, con una irradiación media anual de aproximadamente 5 kWh/m^2 por día. México, por lo tanto, es uno de los países a nivel mundial que presenta buenas condiciones para el aprovechamiento de este tipo de energía. En la actualidad, las técnicas para lograr la conversión de energía solar-térmica han encontrado numerosas aplicaciones que van desde sistemas de baja a muy alta temperatura. La mayor eficiencia para la conversión de energía solar-térmica se logra gracias a la aplicación de recubrimientos selectivos solares sobre superficies metálicas altamente reflejantes.

1.2. Luz solar

La luz solar, corresponde el espectro total de radiación electromagnética proveniente del Sol y es la principal fuente de energía que recibe la Tierra para mantener con vida las especies en el planeta. De toda la energía solar que recibe la Tierra, alrededor de un 30% es reflejada por las nubes y partículas presentes en la atmósfera, 14% se absorbe en la atmósfera y, entonces, a la superficie terrestre llega alrededor de 56%.

El Sol es un cuerpo negro que se encuentra a una distancia aproximada a la Tierra de $150 \times 10^6 \text{ km}$, tiene en la superficie una temperatura de 5780 K y emite una potencia de $3.8 \times 10^{26} \text{ W}$ radiada en todas direcciones. La radiación solar al tope de la atmósfera terrestre es de 1360 W/m^2 , esto es aproximadamente 1000 W/m^2 .

El espectro principal de la radiación solar incluye la radiación ultravioleta (UV) de $150 \text{ a} < 400 \text{ nm}$, la radiación visible (Vis) de $400\text{-}700 \text{ nm}$ y la radiación infrarroja (IR) $> 700 \text{ nm}$. El espectro de radiación solar puede observarse en la Figura 1; la imagen muestra el espectro de radiación de un cuerpo negro, la radiación en la parte más alta de la atmósfera y la radiación al nivel del mar. La radiación del cuerpo negro es una distribución ideal de energía a través del espectro electromagnético de un cuerpo caliente. Para facilitar el estudio del espectro de radiación, se aproxima al Sol como un cuerpo negro con temperatura conocida.

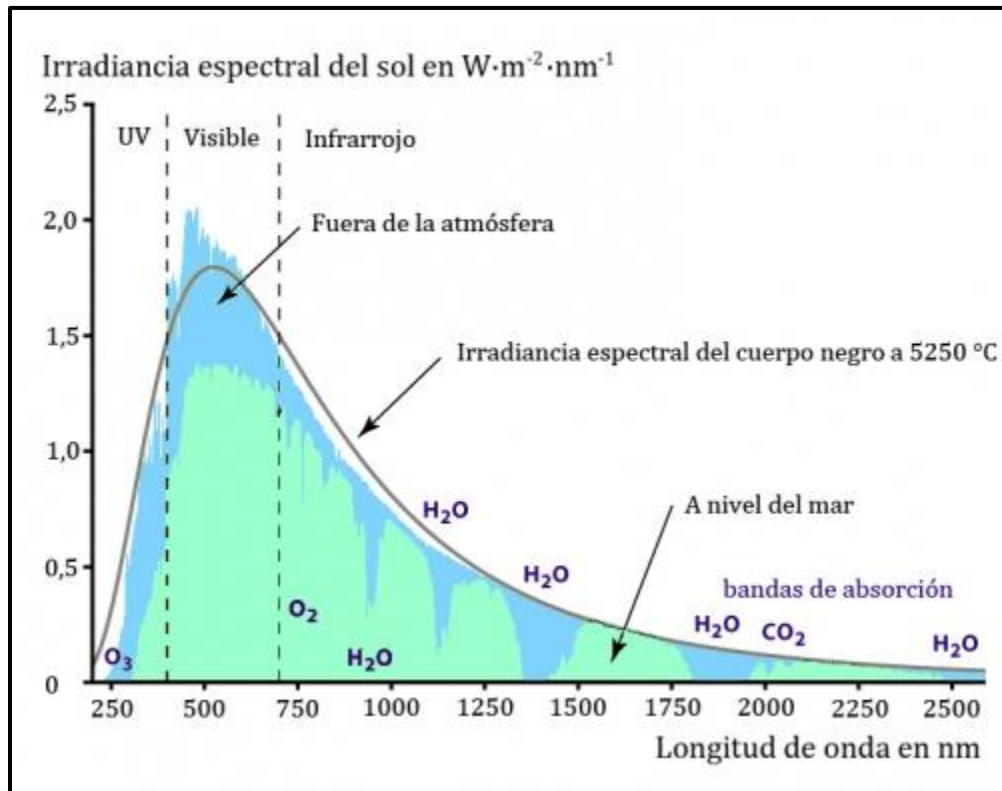


Figura 1. Espectro de la radiación solar. Fuente: Global Warming Art., 2007.

1.3. Técnicas de depósito de películas selectivas

Para el crecimiento de películas delgadas, existen diversas técnicas que se basan en principios diferentes, por ejemplo: técnicas electroquímicas, tratamiento superficial, implantación iónica, inmersión y evaporación física. De todas estas, las más utilizadas son aquellas que se basan en la evaporación física (sputtering) o químicas (CVD) del material que se quiere depositar y su posterior condensación sobre el sustrato.

1.3.1. Depósito electroquímico

El depósito electroquímico tiene algunas ventajas importantes en comparación con los otros métodos: el bajo costo, depósitos de grandes dimensiones, el procesamiento a baja temperatura, el control directo del espesor de la película, entre otros, logrando en sus recubrimientos resistencia a las altas temperaturas, adherencia y bajo coeficiente de

expansión térmica. El depósito electroquímico es un proceso por el cual un recubrimiento metálico es aplicado sobre una superficie a través de una corriente eléctrica, generalmente continua que permite la movilización de electrones. Los principales componentes para que ocurra el depósito electroquímico son: el electrolito que es la solución que contiene iones de metal a depositar, el cátodo (electrodo de trabajo) que es la superficie donde se presenta la reacción de reducción, el ánodo que es la superficie donde se produce la reacción de oxidación y es generalmente el mismo metal que se desea depositar y, por último, la corriente eléctrica que puede ser directa o pulsante. Para lograrlo se sumergen la superficie a cubrir (cátodo), en una solución electrolítica compuesta fundamentalmente por sales metálicas que contiene los iones del metal que formarán el recubrimiento metálico al aplicar una corriente continua, y un electrodo que cumplirá la función de ánodo, cediendo electrones para que los iones metálicos en la solución se reduzcan y se depositen sobre el cátodo; para obtener finalmente el recubrimiento metálico deseado.

1.3.2. Depósito por sputtering

El método de sputtering es ampliamente usado para el depósito de capas muy delgadas y de elementos usados para aplicaciones de alta temperatura ($> 500\text{ }^{\circ}\text{C}$). El proceso de sputtering consiste en el bombardeo de una superficie polarizada negativamente de un electrodo llamado blanco (target), con iones provenientes de un plasma los cuales, al impactar sobre la superficie del blanco, desprenden átomos que posteriormente se condensan en el sustrato. Los iones formados en el plasma son atraídos hacia el blanco mediante un campo eléctrico. En el caso de la técnica de sputtering no reactivo, estos iones suelen ser de un gas inerte (Ej. argón), ya que no se desea que las partículas evaporadas reaccionen químicamente con los iones del plasma, para así poder asegurar la pureza del depósito. Cuando los iones golpean la superficie del blanco, estos transfieren parte de su energía a los átomos que lo componen y se produce un proceso de colisiones en cadena. Este proceso provoca que átomos en la superficie del blanco adquieran la suficiente energía para desprenderse de la superficie, viajar hacia el sustrato y condensarse en él. Gran parte de la energía suministrada por los iones incidentes se transforma en calor, por lo que esta técnica requiere un sistema de refrigeración para evitar el sobrecalentamiento del cátodo.

1.4. Recubrimientos selectivos solares

La conversión sostenible y segura de energía solar renovable e inagotable en energía eléctrica, térmica o química limpia, se basa en materiales con propiedades ópticas y eléctricas específicas [2-9]. La conversión de energía solar a térmica se logra con recubrimientos de absorbentes solares, que idealmente deberían absorber toda la radiación solar entrante. Sin embargo, al calentar el absorbedor solar y el sustrato, la emisión térmica de radiación en el infrarrojo cercano a medio se vuelve importante. Por lo tanto, un recubrimiento selectivo tiene como objetivo tener una alta absorptancia solar pero una baja emitancia térmica, y una forma común de lograr esto es utilizando sistemas de múltiples capas, por ejemplo, que consisten en un sustrato metálico, una capa intermedia reflectante infrarroja y una película superior de absorción solar. Un recubrimiento selectivo ideal absorbería completamente la luz de longitud de onda inferior a aproximadamente $2.5 \mu\text{m}$ y reflejaría completamente radiación con longitud de onda superior a $2.5 \mu\text{m}$. En la Figura 2, la línea azul representa el comportamiento de un recubrimiento selectivo ideal. En el rango del espectro solar ($0.3\text{-}2.5 \mu\text{m}$), el material se caracteriza por una muy baja reflectancia, lo que indica una alta absorptancia solar, es decir, que el recubrimiento absorbe casi toda la luz que incide sobre él. A diferencia, en el rango de $2.5\text{-}50 \mu\text{m}$, el cual está relacionado con la radiación térmica emitida por una superficie en relación con la de un cuerpo negro, la reflectancia debe ser alta, que traduce en una baja emitancia térmica. En resumen, un recubrimiento ideal tendría una baja reflectancia en el rango solar y alta reflectancia en el rango infrarrojo (IR).

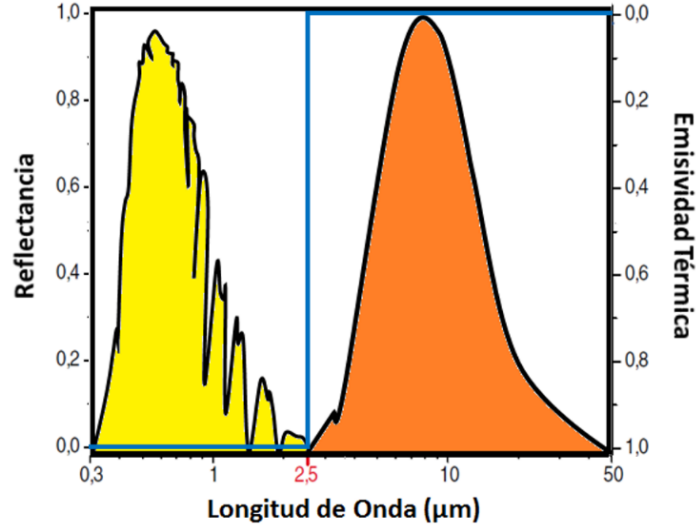


Figura 2. Espectros esquemáticos normalizados de la luz solar (área amarilla) y de la emisión térmica al calentar un material a 100 °C (área naranja). La línea azul indica el comportamiento de un recubrimiento selectivo ideal.

1.5. Propiedades ópticas de absorptancia solar (α) y emitancia térmica (ϵ)

Las propiedades ópticas de un recubrimiento selectivo ideal dependen de la temperatura deseada de la aplicación, ya que la curva de radiación del cuerpo negro se desplaza hacia lo visible a temperaturas más altas. La absorptancia solar, α , y la emitancia térmica, ϵ , reflejan el porcentaje de energía solar absorbida y la energía térmica emitida, respectivamente, como se indica en las siguientes relaciones:

$$\alpha = \frac{\int_{0.3}^{2.5} I_{SOL}(\lambda) \cdot [1 - R(\lambda)] d\lambda}{\int_{0.3}^{2.5} I_{SOL}(\lambda) d\lambda} \quad (1)$$

$$\epsilon = \frac{\int_{2.5}^{15} I_{BB}(\lambda) \cdot [1 - R(\lambda)] d\lambda}{\int_{2.5}^{15} I_{BB}(\lambda) d\lambda} \quad (2)$$

donde λ es la longitud de onda de la radiación solar, $I_{SOL}(\lambda, T)$ es la intensidad de la radiación solar en función de la longitud de onda λ y la temperatura ($T= 100$ °C), $R(\lambda)$ es la reflectancia dependiente de la longitud de onda, y la radiación del cuerpo negro es una función de la

longitud de onda y la temperatura dada por $I_{BB}(\lambda, T) = c_1 / \left\{ \lambda^5 \left[e^{\left(\frac{c_2}{\lambda T} \right)} - 1 \right] \right\}$ con $c_1 = 3.743 \times 10^{-16} \text{ W m}^2$ y $c_2 = 1.4387 \times 10^{-2} \text{ m K}$. En esta aproximación, se supone que la transmitancia es cero, como es generalmente el caso de los recubrimientos opacos en sustratos metálicos, y los límites de longitud de onda en la integral se eligen de acuerdo con nuestras capacidades experimentales, que son valores generalmente aceptados. La capacidad de absorción (absortancia solar, α), es la relación entre la energía absorbida por la película y la energía incidente sobre ella para una longitud de onda de radiación solar dada, es proporcional a $I_{SOL}(\lambda, T)$. La emitancia térmica (ε), es la relación entre la energía emitida y la cantidad de energía que se irradiaría si la película es un cuerpo perfectamente negro. Un recubrimiento selectivo de referencia es el óxido de titanio (TiNOX, Grupo Almece) depositado por métodos de deposición física que, según las especificaciones, se caracterizan por una absortancia solar del 95% y una emitancia térmica del 5%.

1.6. Recubrimientos selectivos reflectores de infrarrojo

Los recubrimientos selectivos reflectores de infrarrojo como el níquel brillante y el molibdeno metálico se utilizan en absorbedores solares debido a que soportan variaciones de temperatura sin sufrir cambios drásticos en la película. Su función es reflejar luz infrarroja con valores de emitancia térmica bajos entre 5% y 10%.

El níquel es un metal de transición del grupo 10 de la tabla periódica y que aparece en la naturaleza combinado formando parte de diferentes minerales (pentlandita, millerita y niquelina, principalmente). Es uno de los componentes mayoritarios del núcleo del planeta junto con el hierro, con el que se encuentra aleado. Se obtiene por reducción metalúrgica, presentándose como un metal blanco-plateado, muy buen conductor de la electricidad, con propiedades ferromagnéticas y muy resistente a la abrasión y a los ataques químicos. Además de algunas propiedades físicas muy útiles, como su resistencia a la corrosión; su utilización en un gran número de procesos químicos pone de manifiesto sus propiedades como catalizador, sobre todo en procesos de hidrogenación industrial. Entre sus estados de oxidación es el níquel (II) el más estable y es el componente de las sales que se emplea en electroquímica en forma de sulfato o de cloruro. Una manera de conjugar las propiedades del

níquel con otros metales puede consistir en su aleación (obtención de aceros inoxidable) aunque también, mediante el depósito electroquímico de níquel, puede transferir algunas de sus propiedades al metal sustrato. El depósito electroquímico se encuentra presente en numerosos campos de aplicación, por tanto, el níquel es capaz de cubrir imperfecciones en la superficie del metal base, actuando como nivelador. El depósito se puede controlar para producir películas brillantes mediante la adición de cantidades pequeñas de cromo, que se co-deposita con el níquel, lo que permite obtener un depósito con un brillo que se mantiene incluso en condiciones de trabajo/desgaste muy severas. La adición de varias capas de níquel sobre la superficie de un metal confiere una excelente protección contra la corrosión. Esta mejor protección contra la corrosión que aporta el níquel nos permite mejorar además las propiedades de desgaste mecánico en metales mucho más blandos, tales como cobre o zinc. Como consecuencia de ser un metal ferromagnético es posible aprovechar sus propiedades magnéticas. Por último, se puede depositar el recubrimiento de níquel [10], dependiendo de la utilidad a la que se destine, en diferentes sectores industriales.

El molibdeno es el elemento número 42 en la tabla periódica, tiene un punto de fusión de 2,610 °C (el sexto más alto de los elementos de la tabla periódica) y de ebullición de 5,560 °C, respectivamente. El molibdeno es un metal de transición localizado en el grupo 6 y quinto periodo, en el mismo grupo donde se encuentran el cromo (Cr) y el tungsteno (W). Es altamente resistente a la corrosión a temperatura ambiente, pero a temperaturas superiores de 300 °C forma trióxido de molibdeno (MoO_3). El molibdeno tiene varios estados de oxidación, puede ser: di, tri, tetra, penta o hexavalente, por lo que puede formar varios óxidos como el MoO, el Mo_2O_3 , MoO_2 , MoO_3 , Mo_9O_{26} y Mo_4O_{11} [11]. El Mo es particularmente resistente a medios no oxidativos y ácidos minerales no oxidantes. Es relativamente inerte a medios reductores o que contengan ácido sulfúrico y ofrece una excelente resistencia a la corrosión por vapores de yodo, bromo, cloro, hasta ciertos límites de temperatura. Su resistencia a la corrosión incluso puede aumentar al formar aleaciones, como es el caso de aleaciones con tungsteno y cromo [12]. Las películas delgadas de molibdeno y sus óxidos presentan propiedades de gran interés para aplicaciones científicas y tecnológicas como recubrimientos selectivos [11-23], celdas solares [20, 21], electrodos [22], etc. Debido a esto, en los últimos años se ha realizado un gran esfuerzo por estudiar y caracterizar sus propiedades. De estos estudios resaltan aquellos dedicados a la comprensión de las propiedades ópticas y

estructurales [15, 21-23], térmicas [16, 22, 23], eléctricas [21, 22], entre otras. Las propiedades ópticas de las películas de molibdeno dependen en gran medida de las condiciones utilizadas para su depósito. En aquellas películas depositadas por las técnicas de RF y DC magnetron sputtering, la microestructura de la capa metálica depositada varía en gran medida dependiendo de las condiciones de potencia y presión de gas utilizadas en su preparación, lo cual provoca comportamientos ópticos muy distintos en películas preparadas en condiciones diferentes. Por ejemplo, la emitancia térmica en el infrarrojo de una película de molibdeno es menor cuando la presión utilizada para su depósito disminuye. Esto se debe a que, a menor presión de argón, los átomos evaporados de molibdeno interactúan en menor medida con los iones de argón, lo cual permite que lleguen al sustrato con una mayor energía cinética [23]. El efecto de la rugosidad superficial del sustrato sobre la emitancia del molibdeno es muy significativo ya que estas películas tienden a reproducir el patrón superficial del sustrato. La utilización de las películas delgadas de molibdeno en recubrimientos selectivos se debe principalmente a su baja emitancia térmica en el infrarrojo (≈ 0.05) así como su alto punto de fusión, el cual permite su utilización en recubrimientos de alta temperatura.

1.7. Recubrimientos selectivos absorbentes solares

Los recubrimientos selectivos absorbentes solares se pueden clasificar en 6 tipos distintos: a) intrínsecos, b) tándem semiconductor-metal, c) absorbentes multicapas, d) cermets multi-dieléctricos, e) superficies texturizadas y f) superficies con transmisión solar selectiva en absorbentes cuasi-cuerpo negro (ver Figura 3). Los absorbentes intrínsecos utilizan materiales los cuales cuentan con propiedades intrínsecas de absorción en el rango espectral deseado. Los tándems semiconductor-metal absorben la radiación de longitud de onda corta debido al bandgap del semiconductor y tienen baja emitancia en el infrarrojo debido a la capa metálica. Los absorbentes basados en multicapa utilizan la múltiple reflexión entre las capas para absorber luz y pueden ser diseñados para obtener eficiencias altas para aplicaciones específicas. Los cermets metal-dieléctrico consisten en partículas pequeñas de metal embebidas en una matriz de material dieléctrico o cerámico, o un óxido poroso impregnado de metal. Los cermets suelen ser transparentes en la región infrarroja y altamente absorbentes

en la región visible debido a transiciones interbanda y la resonancia de las partículas pequeñas. Las superficies texturizadas cuentan con una alta absorción solar mediante la múltiple reflexión que ocurre entre microestructuras porosas, ramificadas o similares a agujas muy delgadas. Por último, los recubrimientos con transmisión solar selectiva en absorbentes cuasi-cuerpo negro utilizan semiconductores altamente dopados sobre superficies absorbentes de alta durabilidad, estos recubrimientos son utilizados generalmente en aplicaciones de baja temperatura [24].

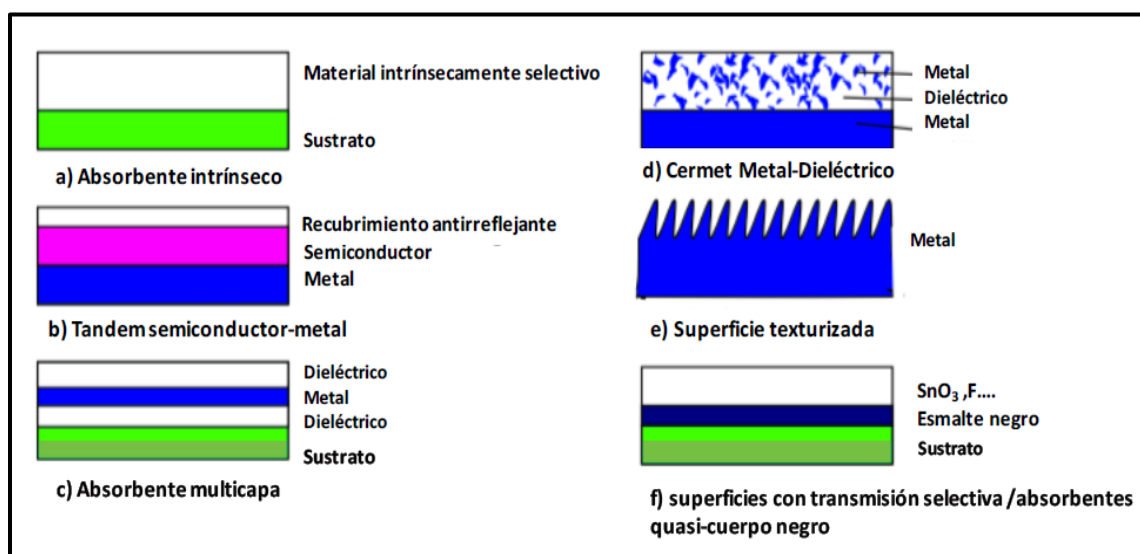


Figura 3. Diseño esquemático de 6 tipos de recubrimientos selectivos [24].

Los recubrimientos solares se aplican en calentadores de agua solares residenciales que funcionan a temperaturas inferiores a 100 °C y en hornos solares donde la energía solar concentrada puede alcanzar temperaturas por encima de los 2000 °C, solo por mencionar algunos. Existen varios métodos para fabricar un SSA para colectores solares, como los recubrimientos de oxinitruro de titanio (TiN_xO_y) mediante la técnica PECVD (*Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*) [25], recubrimiento SOLKOTE HI/SORB-II™ aplicado en spray, el depósito galvanostático de materiales como cromo negro, níquel negro (BN), cobalto negro (BC) entre otros; sobre metales reflectantes como cobre (Cu), aluminio (Al) y acero inoxidable (SS). Actualmente se está estudiando la aplicación en spray del Vantablack S-VIS en colectores solares, este es el recubrimiento más oscuro creado por el hombre y desarrollado por Surrey NanoSystems que atrapa una cantidad masiva del 99.8%

de la luz solar incidente [26]. Sin embargo, no reportan datos de la emitancia térmica; que es importante para poder catalogarlo como un recubrimiento selectivo solar óptimo.

1.8. Cobalto negro (BC) como película de absorción solar

Los absorbentes solares de óxido metálico depositados por métodos químicos o electroquímicos son una alternativa de bajo costo, comparado con el óxido de titanio dopado con nitrógeno (como TiNOX) u otros recubrimientos selectivos depositados por sputtering. En particular, los óxidos negros de cromo, níquel y cobre han mostrado propiedades ópticas adecuadas, combinadas con una fácil fabricación sobre sustratos de todas las formas y tamaños, y se han aplicado ampliamente [24]. Estos óxidos metálicos generalmente amorfos a menudo exhiben una morfología que permite atrapar la luz. Sin embargo, la emitancia térmica de estos materiales es potencialmente alta, lo que indica que el espesor de la película debe mantenerse al mínimo, al mismo tiempo que garantiza una alta absorción.

Los óxidos y sulfuros de cobalto son opciones atractivas con un intervalo de banda más estrecho y una absorción solar mejorada en comparación con los compuestos de níquel y cromo, además; los baños de cobalto son más fáciles de mantener [27-29]. La Tabla 1 muestra una visión general del desarrollo de recubrimientos selectivos de cobalto negro, con referencias a la literatura pertinente.

Tabla 1. Desarrollo cronológico de recubrimientos de cobalto negro como absorbente solar utilizando una variedad de técnicas de depósito.

| Año | Técnica de depósito | α (%) | ε (%) | Características del material | Pruebas térmicas | Observaciones |
|------|------------------------------|--|--|---|--|--|
| 1979 | Electroplating. Ref [30]. | 76 (pH=4) 95 (pH=2.3) 90 (pH=2.3 con adición de Fe III) | 5 (pH=4) 11 (pH=2.3) 7 (pH=2.3 con adición de Fe III) | Baño de sulfato de cobalto. Óxido de cobalto sobre acero con níquel brillante electrodepositado. | 400 °C/2 h al aire. Estabilidad térmica hasta 300 °C. | El valor del pH del baño influye en las propiedades ópticas del óxido. |
| 1980 | Electroplating. Ref [31]. | 90 | 20 | Recubrimientos de óxido de cobalto negro depositados en capas delgadas de plata u oro previamente depositadas en sustratos de acero | 650 °C/1000 h al aire. | Formación de óxido en el acero inoxidable como barrera de difusión susceptible de desprendimiento. Tratamiento de $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ para la formación de Co_3O_4 . |

| | | | | inoxidable oxidado. | | |
|------|------------------------------|--|--|--|---------------------------------------|--|
| 1980 | Electroplating. Ref [28]. | 95-98 | 25 | Baño basado en CoSO ₄ ·7H ₂ O y KSCN; depositado sobre níquel brillante. | 300-500 °C/67 h al aire máximo. | El recubrimiento de sulfuro de cobalto tiene una estabilidad insuficiente a temperaturas tan bajas como 330 °C y tiene problemas de adherencia y manipulación. |
| 1986 | Electroplating. Ref [32]. | $\alpha = 0.975 - 0.815 \exp(-0.22D)$ En función del grosor D(C/dm ²) | $\epsilon = 0.022 + 0.0016D + 4.5 \times 10^{-5} D^2$ (T=400 K) En función del grosor D(C/dm ²) | Baño basado en CoCl ₂ y KSCN, 22°C y pH 4.5. Recubrimientos de cobalto negro depositados sobre sustratos de acero recubiertos de cobre brillante. | 350-450 °C/24 h al aire. | El oxígeno puede causar degradación tanto del recubrimiento como del sustrato. El material es adecuado para su aplicación en colectores de vacío tubulares de alta temperatura, si el proceso de calentamiento / desgasificación se lleva a cabo en condiciones inertes. |
| 1987 | Electroplating. Ref [33]. | 86-95 | 12-24 | Las superficies de cobalto negro formadas por sulfato de cobalto-cobalto de amonio. Baño con un pH=6 a 20 °C. | 100 °C, 300 °C y 500 °C/60 h al aire. | El recubrimiento de la superficie se eliminó por abrasión mecánica. Dificultades en la reproducibilidad de superficies oxidadas térmicamente. |
| 1992 | Electroplating. Ref [34]. | 94 96 (a 300°C) | 14 8 (a 300°C) | Deposito negro de cobalto-cadmio sobre cobre niquelado. El baño se basa en sulfato de cobalto, sulfato de cadmio, NH ₄ SCN y CETAB, pH=3 a 8 y 20-60 °C. | 300 °C/64 h en horno de vacío. | Las condiciones se estandarizaron mediante el uso de Hull Cell. La prueba de ciclo térmico mostró una disminución en la emisión térmica (ϵ) y un incremento en la absorción solar (α). |
| 1999 | Electroplating. Ref [35]. | 92 88 (a 300°C) | 4 13 (a 300°C) | El cobalto negro se depositó sobre cobre niquelado. El baño del recubrimiento está basado en CoSO ₄ , CoCl ₂ , ácido bórico y un oxidante (HNO ₃ o H ₂ O ₂). T = 20-30 °C. | 300 °C/40 s al aire. | Junto con la oxidación sucesiva del reflector de cobre, la selectividad se perdió a 400 °C. En este estudio, el tiempo de tratamiento térmico es demasiado corto para ser representativo para la determinación de la estabilidad. |
| 1999 | Electroplating. Ref [36]. | 92 (Pigmentación de Co) | 17 (Pigmentación de Co) | Baño para el recubrimiento de cobalto CoSO ₄ ·7H ₂ O, | - | No se mencionan los tratamientos térmicos para determinar la |

| | | | | | | |
|------|---|-------------------------------------|---|---|--|---|
| | | 96 (Pigmentación de Cr) | 4 (Pigmentación de Cr) | CoCl ₂ ·6H ₂ O, H ₃ BO ₃ y HNO ₃ a 20 °C. Baño para el cromo negro CrO ₃ , BaCO ₃ y Na ₂ SiF ₆ a 15-50 °C. Sustrato metálico Cu. | | estabilidad térmica de los recubrimientos. |
| 2002 | No especificado. Ref [24]. | 96-92 | 71 (a 100 °C) | Co ₃ O ₄ /Co | 400 - 650 °C al aire. | Estudio de material a investigar para aplicaciones CSP de alta temperatura. |
| 2005 | Pyrolytic Spray. Ref [37]. | 82 81 (a 350 °C) | 43 39 (a 350 °C) | Óxido de cobalto y hierro-cobalto sobre sustratos de acero. | 350 °C/2 h al aire. | Uso en la conversión fototérmica de energía solar. |
| 2007 | Electroplating. Ref [38]. | 94 | 17 | Níquel-cobalto negro sobre aluminio niquelado. Baño a base de CoSO ₄ , NiSO ₄ , acetato de amonio y NaSCN a 20-40 °C. | 100 °C, 150 °C, 200 °C y 250 °C por 6 h al aire. | No hay variación en las propiedades ópticas. |
| 2010 | Electroplating. Ref [39]. | 80-84 | - | Recubrimiento selectivo solar de cobalto negro preparado sobre sustrato de cobre. Baño a base de CoCl ₂ y KSCN. | 250 °C y 350 °C por 43 h al aire. | Recubrimiento superficial casi uniforme. Degradación después del tratamiento térmico de 43 horas a 250 y 350 °C, debido a la difusión de iones de Cu en el recubrimiento de cobalto negro. |
| 2011 | Electroplating. Ref [40]. | 82 | - | Se prepararon recubrimientos solares selectivos de cobalto negro por oxidación térmica de metal de cobalto electrodepositado sobre sustratos de cobre y níquel. Baño basado en CoSO ₄ . | 300 °C, 350 °C y 450 °C por 3 h al aire. | Degradación térmica a 350 °C. |
| 2011 | Electroplating. Ref [41]. | No se reportan propiedades ópticas. | No se reportan propiedades ópticas. | Películas de hidróxido de cobalto en acero inoxidable AISI 304. Baño basado en acetato de cobalto y KNO ₃ a pH=7.05. | 673 K por 1 h. | Después del tratamiento térmico del hidróxido de cobalto, la película se transforma a Co ₃ O ₄ , obteniéndose la misma morfología porosa que la del precursor hidróxido de cobalto. |
| 2012 | Spin and dip coatings. Thermal Spray. Ref [42]. | 79 86 (a 600 °C) | 47 (a 80 °C) 57 (a 600 °C) | Recubrimiento por pulverización térmica Co-28Mo-17.5Cr-3.5Si en acero inoxidable. | 600 °C/6 h al aire. | Técnica aplicada para sistemas CPC. Sin embargo, las temperaturas de funcionamiento más altas provocan una mayor pérdida de |

| | | | | | | |
|------|---|--|---|---|-------------------------------------|---|
| | | | | | | energía debido a la emisión térmica. |
| 2013 | Sol-gel immersion. Ref [43]. | 83 | No se reportan propiedades ópticas. | Películas delgadas de óxidos de cobre-cobalto sobre sustratos reflectantes de aluminio. Usando acetato de cobre y CoCl_2 . | 500 °C por 1 h al aire. | Los valores de absorptancia son más altos para velocidades de inmersión más rápidas o concentraciones más altas. |
| 2013 | Sol-gel immersion. Ref [44]. | 75 (Cu) 83 (Fe) 75 (SS) 78 (Al) | 13 (Cu) 8 (Fe) 6 (SS) 1 (Al) | La película depositada consiste en una subcapa de óxido nativo que se revisió con una película de Co_3O_4 de dos capas y sustratos de Cu, Fe, SS y Al. | 400 °C/2 h al aire. | El mejor tándem para aplicaciones fototérmicas podría ser el $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Al}$ con selectividad $S=78$. |
| 2014 | Sol-gel immersion. Ref [45]. | 85 85 (at 265 °C) 85 (at 235 °C) | 6 14 12 | Recubrimientos de Cu_2CoO_3 integrados con capa antirreflectante de sílice (SiO_2) depositada sobre sustratos de aluminio. Usando acetato de cobre y CoCl_2 . | 265 °C/36 h y 235 °C/179 h al aire. | La degradación de los recubrimientos con la capa de sílice se regía predominantemente por los cambios de temperatura en lugar del tiempo de exposición. |
| 2015 | Electroplating. Ref [46]. | 80-84 | - | Recubrimiento selectivo de cobalto negro en sustratos de cobre y níquel. Baño basado en CoCl_2 y KSCN . | 350 °C/33 h al aire. | Los recubrimientos se degradan con el tratamiento térmico aplicado. |
| 2015 | Spray coating. Ref [47]. | No se reportan propiedades ópticas. | No se reportan propiedades ópticas. | Óxido negro y resina de SiO_2 en Inconel 625. Las nanopartículas de óxido de cobalto se sintetizaron mediante un proceso hidrotérmico utilizando $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y NaOH . | 750 °C por 1 h. | Alta eficiencia térmica del 88.2%, en el rango espectral 0.4-2.5 μm de la curva de reflectancia. El recubrimiento no muestra degradación después de un proceso de calentamiento. |
| 2018 | Combinación de impregnación y método sol-gel. Ref [48]. | 97 92 (a 500 °C) | 9 17 (a 500 °C) | Sistema tándem de absorción (Mn-Cu-Co-Ox- $\text{ZrO}_2/\text{MgF}_2$) en acero inoxidable. Sales hidratadas de acetato de manganeso, CuCl_2 y CoCl_2 fueron usados. | 500 °C/30 min al aire. | La capa en tándem aumentó la pérdida térmica en comparación con la capa de nanopartículas compuestas individuales. |

En general, la alta absorción de los recubrimientos selectivos a base de cobalto negro (ver Tabla 1) está dominada por tres variables: (i) (variación en) la composición química, que incluye hidróxido, oxi-hidróxido y nanopartículas metálicas (NPs); (ii) el sustrato metálico sobre el que se deposita el recubrimiento selectivo de cobalto negro, específicamente por cuestiones de estabilidad; y (iii) la presencia de otros metales y elementos no oxigenados como el azufre.

Teniendo en cuenta los antecedentes proporcionados en la Tabla 1, el propósito de este estudio es evaluar los recubrimientos selectivos a base de cobalto negro depositados electroquímicamente, que incluyen: (i) el proceso de deposición galvanostática; (ii) su caracterización morfológica y estructural; (iii) determinación y optimización de las propiedades ópticas; y (iv) su estabilidad frente a tratamientos térmicos y condiciones climáticas aceleradas. Mostramos el efecto del espesor de la película, se explican los mecanismos de depósito utilizando XPS para mostrar la variación de la composición química del cobalto negro y demostramos las limitaciones de estabilidad en relación con el sustrato metálico utilizado. Utilizamos una capa intermedia de níquel brillante y varios sustratos metálicos, como cobre, acero inoxidable 304 y platino. El polvo de cobalto negro también se analiza para determinar los efectos de la interacción entre el sustrato y el cobalto negro. Concluimos que el recubrimiento selectivo de cobalto negro electrodepositado preparado en este trabajo tiene mejores propiedades que las logradas en estos informes anteriores, y puede aplicarse en sistemas de captación solar térmica de temperaturas bajas a altas, y mostramos ejemplos en sistemas escalados.

CAPÍTULO 2

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

2.1. Depósito electroquímico

Los recubrimientos selectivos a base de cobalto negro fueron electrodepositados galvanostáticamente sobre sustratos de cobre, acero inoxidable AISI 304 y platino. El área de trabajo de los sustratos metálicos fue de 16 cm², excepto el platino (2 cm²). Los sustratos se prepararon puliendo con diferentes granos de papel de lija (1000, 1200, 1500, 2000 y 3000) y pasta de alúmina (1, 0.3, 0.05 y 0.025 μm). Después de la eliminación de impurezas, los sustratos se enjuagaron con agua desionizada e isopropanol en un baño ultrasónico. El área de trabajo se delimitó con cinta de teflón, se activó con una solución de HCl al 3.8% (v/v), se enjuagó con agua desionizada y se secó bajo N₂ (ver Figura 4).

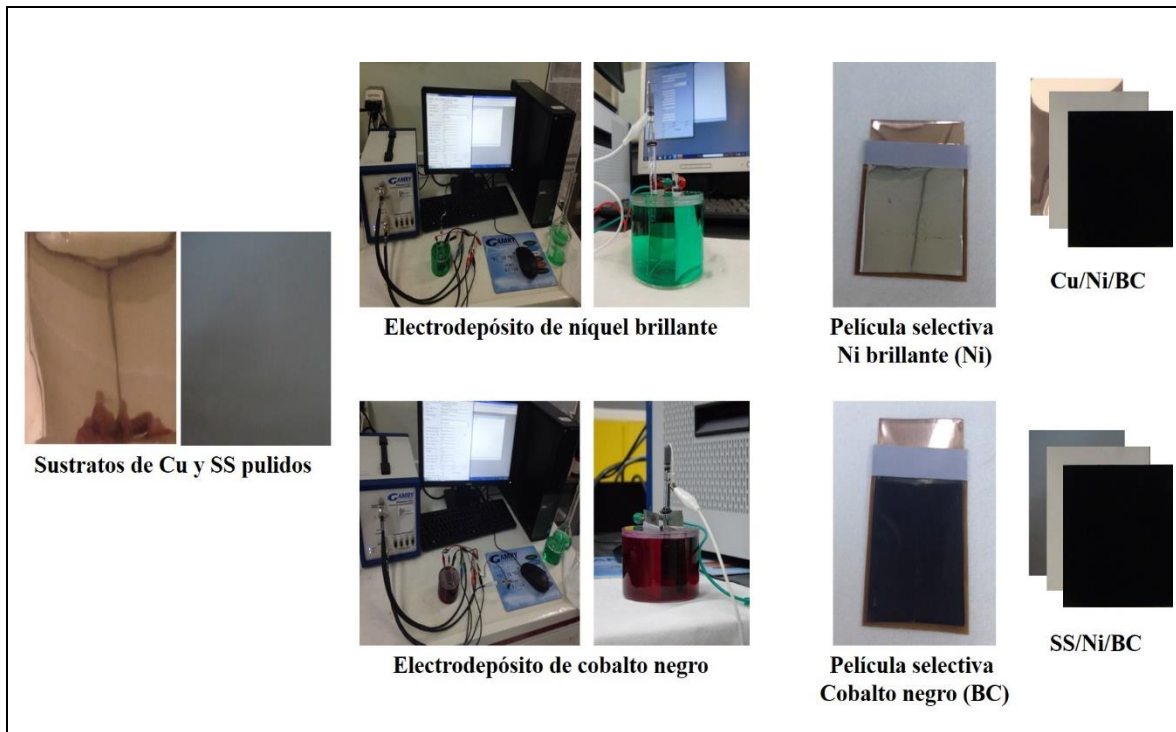


Figura 4. Esquema de electrodeposición de películas selectivas de níquel brillante (Ni) y cobalto negro (BC) en placas de cobre (Cu) y acero inoxidable 304 (SS).

Se utilizó un potenciostato-galvanostato (Gamry Reference 3000) en modo galvanostático para el electrodeposición en una configuración de celda de tres electrodos usando Ag/AgCl (NaCl 3 M) como referencia. Los experimentos electroquímicos se realizaron en condiciones ambientales, sin purgar el oxígeno de la solución. En general, la distancia entre el electrodo de trabajo y la referencia fue de 1 cm, y la distancia entre los electrodos de trabajo y los contraelectrodos fue de 2 cm. La película de níquel brillante que actúa como reflector infrarrojo se depositó primero galvanostáticamente, utilizando níquel metálico como contraelectrodo. La composición del baño fue 131 g/L (0.5 mol/L) $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 28.8 g/L (0.4 mol/L) KCl y 20 g/L (0.3 mol/L) H_3BO_3 , y el pH se ajustó a 3.8. La densidad de corriente aplicada fue de -5 mA/cm^2 , con un tiempo de depósito de 585 s a temperatura ambiente (25 °C). Después del depósito, la capa de níquel brillante se enjuagó con agua desionizada y se secó bajo N_2 .

El depósito del recubrimiento absorbente de cobalto negro se realizó usando un baño compuesto de 36.3 g/L (0.15 mol/L) de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y 25 g/L (0.3 mol/L) de NaSCN ajustado a pH 4.8, usando una densidad de corriente de -5 mA/cm^2 a temperatura ambiente durante 30 s, 60 s y 120 s para evaluar las propiedades de los recubrimientos en función del espesor de la película. El pH de la solución se eligió en base a experimentos preliminares. La estabilidad térmica de los recubrimientos se estudió mediante un tratamiento térmico a 300 °C durante 200 horas en aire.

Con el fin de comparar los resultados experimentales con un sistema de referencia, realizamos los mismos procedimientos de caracterización, tratamientos térmicos y pruebas de intemperismo acelerado en TiNOX Energy commercial que es un recubrimiento absorbente altamente selectivo, depositado por un proceso PVD (deposición física de vapor) de recubrimiento de aire a aire respetuoso con el medio ambiente sobre tiras de cobre o aluminio, y obtenido del Grupo Almeco . El recubrimiento consta de diferentes capas: capa de adhesión / absorbente Cermet multicapa / capa antirreflectante y de protección. El espesor total del recubrimiento es de alrededor de 250 nm. Las propiedades ópticas proporcionadas por Almeco son: absortancia solar del $95\% \pm 2\%$ y una emitancia térmica a 100 °C del $4\% \pm 2\%$. El límite de temperatura para el procesamiento en aire se da como 300 °C por hasta 20 minutos.

2.2. Métodos de caracterización

Los recubrimientos selectivos electrodepositados se han caracterizado por una variedad de métodos. El polvo de cobalto negro se preparó raspando películas, usando el mismo procedimiento de electrodeposición, y se analizó en detalle. La difracción de rayos X (XRD) se realizó usando un Siemens D-5000 para el análisis de la película selectiva, mientras que, para la composición del polvo de cobalto negro, se usó un Bruker D8-Advance con una geometría Bragg-Brentano. Ambos usan radiación monocromática de Cu-K α ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$), y en general se utilizó un tamaño de paso de 0.02° , tiempo de integración de 3 s, y un rango de evaluación de $10^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$. El espesor de la película selectiva de cobalto negro se midió por perfilometría utilizando un KLA-Tencor D-120. Se usó microscopía electrónica de barrido para determinar la morfología de los recubrimientos selectivos y el polvo de cobalto negro, con un FE-SEM JEOL JSM-7600F. La espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS) se realizó utilizando un sistema de análisis de superficie Thermo Scientific K-Alpha. Las mediciones de espectroscopía Raman se realizaron a temperatura ambiente (25°C) utilizando luz láser (1 mW) de 488 nm y 633 nm en un espectrofotómetro Raman confocal (Alpha 300, WiTec) para la excitación en una geometría de dispersión inversa. El microscopio confocal con un objetivo 50X en un espectrómetro triple se hizo funcionar en modo sustractivo. El equipo maneja un detector iluminado por retroiluminación (contraluz); la señal Raman se calibró con una referencia de Si. Las mediciones se realizaron en tres puntos para cada muestra y, en general, las características observadas en cada espectro fueron independientes de la ubicación. Los datos se suavizaron utilizando un filtro FFT de corte del 25% [49]. Los polvos de cobalto negro se caracterizaron adicionalmente usando análisis termogravimétrico (TGA) y calorimetría diferencial de barrido (DSC) usando un instrumento TA, serie Discovery TGA. Las muestras se calentaron en un rango de temperatura de 30°C a 900°C , con una rampa de temperatura de $10^\circ \text{C min}^{-1}$. La cantidad de muestra utilizada para cada prueba fue de aproximadamente 10 mg.

Los espectros de reflectancia total relativa [50] se obtuvieron en el rango de 0.3 a $2.5 \mu\text{m}$ usando un espectrómetro UV-Vis (Avantes, modelo AVASpec2048) y un espectrómetro infrarrojo (Avantes, modelo AvaSpec-NIR256-2.5), ambos con una esfera de integración (Avantes, modelo 50-LS-HAL). Para las mediciones UV-VIS-NIR, se utilizó como

referencia la loseta reflectante blanca AVANTES WS-2, que consta de un material blanco, difuso, de alta calidad a base de PTFE. El mosaico de PTFE refleja la luz de 350-1800 nm alrededor del 98% y de 250-2500 nm a más del 92%. La reflectancia se midió como hemisférica total bajo iluminación normal. El estándar se puede rastrear hasta el Instituto Nacional de Estándares y Tecnología (NIST). Los espectros de reflectancia obtenidos en el rango de 2.5 a 15 micras se obtuvieron con un espectrómetro FTIR (Perkin Elmer, modelo Frontier NIR/MIR), también equipado con una esfera integradora (PICO, modelo Integrat IR), y se utilizó un estándar de oro como la referencia. La absortancia solar se determinó ponderando el espectro de reflectancia contra el espectro de radiación solar ASTM G173-0329, utilizando la ecuación (1). La emitancia térmica se calculó utilizando $T = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ y la ecuación (2). La absortancia solar obtenida de los espectros de reflectancia relativa puede estar ligeramente subestimada [51], pero las tendencias observadas son válidas. Para determinar la emitancia térmica, la reflexión del recubrimiento se midió ponderando el espectro de reflexión contra la radiación del cuerpo negro a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$. La determinación de la emitancia térmica tiende a depender de los métodos experimentales precisos. Los valores informados pueden estar algo subestimados en relación con la medición de los espectros de reflectancia relativa. Por otro lado, los espectros a menudo se extrapolan a $50\text{ }\mu\text{m}$, lo que conduce a valores más bajos para la emisión térmica tras la integración con la curva de radiación del cuerpo negro. En base a la mayor incertidumbre inherente en los valores de emisión térmica, preferimos informar los valores obtenidos directamente de los experimentos. Se espera que las tendencias observadas en función del espesor y el tratamiento térmico sean completamente válidas.

CAPÍTULO 3

RESULTADOS

3.1. Electrodepósito de cobalto negro

El baño electroquímico para el depósito de cobalto negro contiene NaSCN como electrolito y CoCl_2 como fuente de cobalto y tiene un pH ligeramente ácido de 4.8. La interacción de los componentes CoCl_2 y NaSCN en el baño electroquímico puede analizarse utilizando el diagrama de especiación, que se muestra en la Figura 5. Se observa que aproximadamente el 60% del cobalto se compleja con tiocianato para formar CoSCN^+ , mientras que el 40% corresponde a Co^{2+} libre. Como resultado, pueden ocurrir una variedad de reacciones que pueden acoplarse para formar un electrodepósito homogéneo como se observa experimentalmente. La reducción de Co^{2+} a cobalto metálico tiene un potencial estándar de Nernst de -0.48 V (Ag/AgCl), mientras que la formación de complejos con SCN^- da como resultado un potencial más negativo para la reducción de CoSCN^+ ; sin embargo, se espera que el complejo se adsorba a la superficie y se descomponga generando otros compuestos, incluidos los sulfuros.

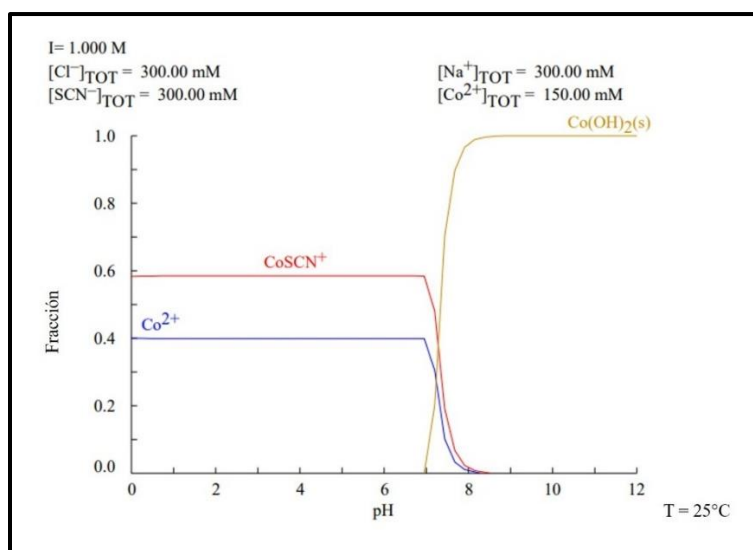


Figura 5. Diagrama de especiación para la solución de cobalto negro, que muestra la fracción de cobalto vs. pH del baño electroquímico, para las concentraciones de reactivo especificadas a 25°C .

La Figura 6 muestra las curvas de densidad de corriente - potencial (J - V) para el baño de electrodeposición del recubrimiento selectivo de cobalto negro sobre un sustrato de níquel. En ausencia de CoCl_2 (Figura 6A), esencialmente no hay un proceso redox en la ventana de potencial que indique que la solución de NaSCN es inerte, y se observa una reducción de agua a potenciales más negativos que -1 V (Ag/AgCl). Al agregar CoCl_2 (Figura 6B) se observa una onda de reducción adicional con un potencial de inicio de -0.8 V (Ag/AgCl), correspondiente a la reducción de Co^{2+} o CoSCN^+ a Co metálico, observándose además una corriente de difusión limitada a potenciales más negativo que -1.1 V (Ag/AgCl). Es importante resaltar que las soluciones utilizadas en las Figuras 6A y 6B están diluidas por un factor de 10 con respecto al baño utilizado para el depósito galvanostático de los recubrimientos de cobalto negro para distinguir mejor los procesos. Las concentraciones más bajas tienen una influencia menor en la forma de las curvas.

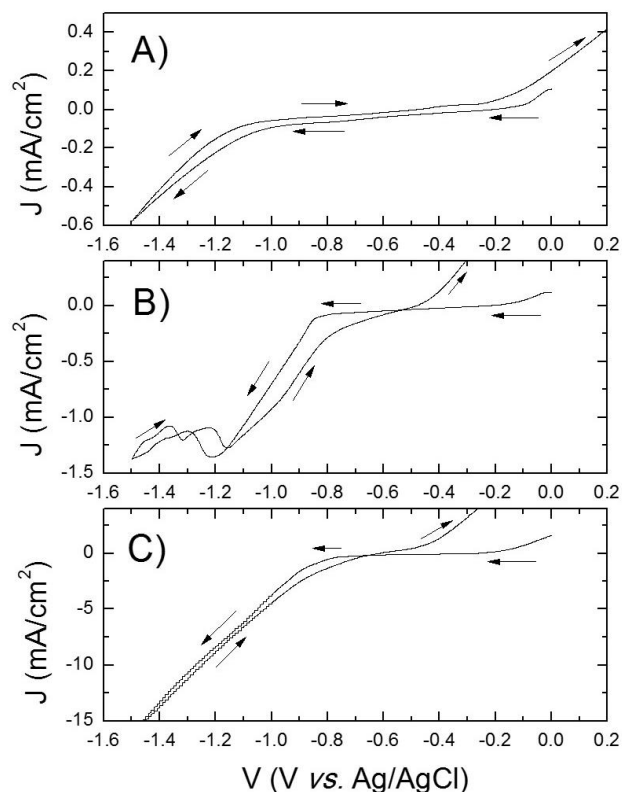


Figura 6. Curvas de potencial de densidad de corriente a una velocidad de exploración de 10 mV/s para un sustrato de níquel en soluciones acuosas a pH 4.8 de: A) 0.03 M NaSCN ; B) 0.015 M CoCl_2 + 0.03 M NaSCN ; C) 0.15 M CoCl_2 + 0.3 M NaSCN .

La Figura 6C, muestra la curva J - V del baño galvánico, se observa que los mismos procesos tienen lugar independientemente de la concentración; la corriente aumenta en un factor de aproximadamente 10. La curva parece lineal, lo que implica un elemento resistivo, que probablemente esté relacionado con la presencia del depósito de óxido de cobalto. A una corriente catódica alta, el pH en la superficie puede aumentar cuando tiene lugar la reducción de agua, promoviendo así la formación de hidróxidos y oxi-hidróxidos.

Tanto en la Figura 6B como en la 6C, se observa una corriente anódica a potenciales más positivos que -0.6 V (Ag/AgCl) durante el scan de retorno, que puede atribuirse a la reoxidación de cobalto metálico, depositado en el scan de inicio [52]. Teniendo en cuenta que tanto Co^{2+} como CoSCN^+ están presentes, los procesos de electrodeposición dan como resultado una composición de película compleja que puede incluir Co metálico, $\text{Co}(\text{OH})_2$, CoOOH , compuestos de óxido y sulfuro de cobalto [53]. Para el depósito de los recubrimientos selectivos sobre una variedad de sustratos metálicos, en particular sobre cobre y acero inoxidable, el sustrato metálico se cubrió primero con una película de níquel brillante, metálica, compacta, de aproximadamente $1 \mu\text{m}$ de espesor. Para el sustrato de cobre, esta película ayuda a la estabilidad térmica del recubrimiento, al impedir la difusión del cobre en el recubrimiento selectivo y la oxidación del cobre subyacente. Para el acero inoxidable, la película de níquel mejora la adhesión del recubrimiento de cobalto negro y disminuye la emittancia térmica al actuar como un reflector infrarrojo [49].

La Figura 7 ilustra una curva típica de potencial vs. tiempo para el depósito galvanostático de cobalto negro sobre acero inoxidable 304 recubierto electroquímicamente con níquel brillante de $1 \mu\text{m}$, utilizando un baño galvánico concentrado a $J = -5 \text{ mA/cm}^2$. En el rango de 0 y 10 segundos se puede ver un comportamiento típico de nucleación metálica, según el diagrama de especiación existe bastante Co^{2+} sin formar complejos, esto último permite que al inicio se deposite una capa muy delgada de cobalto metálico y posterior al tiempo 10 s se depositen los oxi-hidróxidos de cobalto.

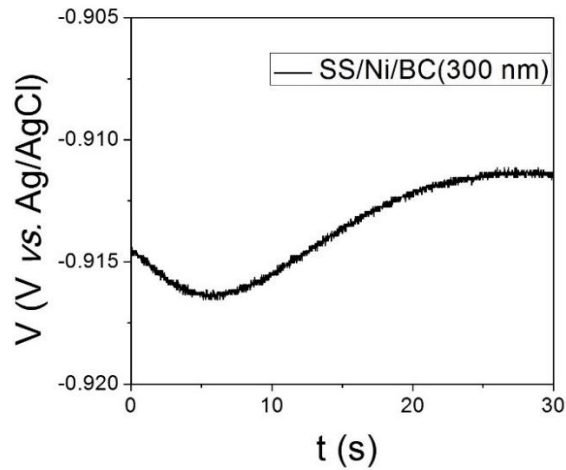


Figura 7. Potencial de electrodeposición vs. tiempo para el depósito galvanostático de cobalto negro sobre acero inoxidable 304 cubierto con níquel brillante como reflector de infrarrojo a $J = -5 \text{ mA cm}^{-2}$.

Para optimizar las propiedades del recubrimiento selectivo de cobalto negro, estudiamos la influencia del tiempo de electrodepósito en el espesor de la película y las propiedades ópticas correspondientes. El espesor de las películas de cobalto negro se determinó mediante perfilometría, y se encontraron que eran los siguientes: $300 \pm 10 \text{ nm}$ para un tiempo de electrodepósito de 30 s, $600 \pm 10 \text{ nm}$ para 60 s, $900 \pm 20 \text{ nm}$ para 90 s, y aproximadamente $1000 \pm 50 \text{ nm}$ para un tiempo de electrodepósito de 120 s. Si suponemos que la corriente catódica corresponde a la reducción de Co^{2+} a Co, que posteriormente se oxida *químicamente* a Co_3O_4 (véanse los resultados de la espectroscopía Raman en la *sección 3.4*), se puede calcular el espesor de película "teórica" de una película compacta. El espesor de la película experimental es aproximadamente un factor 3 veces mayor que el espesor "teórico", que, dentro de las suposiciones hechas, implica una porosidad de aproximadamente 66% como se detalla en la Tabla 2. La Figura 8 ilustra la tendencia lineal del peso ganado (mg cm^{-2}) vs. el tiempo de electrodepósito, hasta aproximadamente 80 s. El aumento de peso medido se puede comparar con los valores "teóricos", basados en los mismos supuestos, y se encuentra que la eficiencia actual es de alrededor del 100% o algo mayor, lo que indica que parte del material puede depositarse por precipitación. Si parte de la corriente catódica impulsa la reacción de reducción de agua, un aumento del pH en la superficie puede provocar la precipitación de

(oxi)hidróxido de cobalto. En cualquier caso, los resultados en la Tabla 2 indican una morfología altamente porosa.

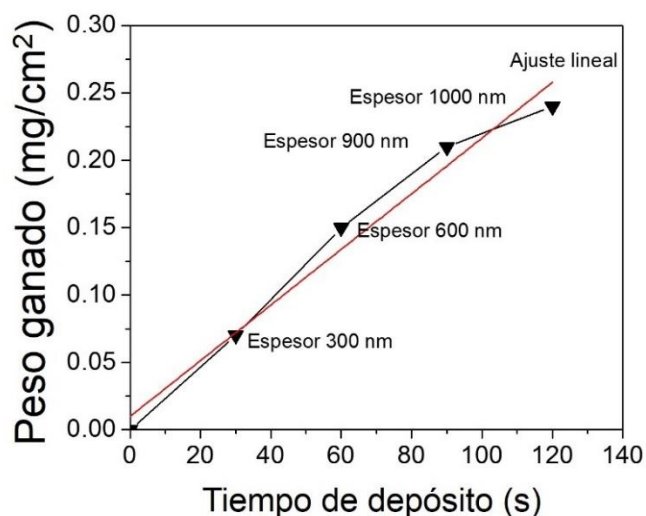


Figura 8. Dependencia del peso de la película depositada de cobalto negro con el tiempo del depósito galvanostático a $J = -5 \text{ mA/cm}^2$.

La porosidad de las películas de cobalto negro se estimó bajo los supuestos de que la corriente de electrodeposición catódica corresponde a la reducción total de Co^{2+} a Co^0 . Utilizamos la ley de Faraday para la electrólisis, donde el número de moles de Co, se calcula con la fórmula $n_{\text{Co}} = i t / z$, donde i es la densidad de corriente, t es el tiempo de depósito, z es el número de electrones y F es la constante de Faraday. Si luego asumimos que el Co metálico se oxida químicamente a Co_3O_4 , la masa teórica del depósito se puede calcular multiplicando n_{Co} con el peso molar de Co_3O_4 y dividiendo por 3 para tener en cuenta la estequiometría. El espesor teórico de la película se puede obtener dividiendo la masa por la densidad de Co_3O_4 .

Tabla 2. Eficiencia del depósito y porosidad específica de los recubrimientos selectivos de cobalto negro con diferentes espesores de película, suponiendo la reducción completa de Co^{2+} a Co y la posterior oxidación química de Co a Co_3O_4 .

| Muestra | Masa experimental (g) | Masa teórica (g) | Eficiencia del depósito | Espeor experimental (nm) | Espeor teórico (nm) | Porosidad específica |
|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-------------------------|--------------------------|---------------------|----------------------|
| BC (300 nm) | 1.17×10^{-3} | 1.00×10^{-3} | 117% | 300 ± 10 | 102 | 66% |
| BC (600 nm) | 2.40×10^{-3} | 2.00×10^{-3} | 120% | 600 ± 10 | 204 | 66% |
| BC (1 μm) | 3.80×10^{-3} | 4.00×10^{-3} | 95% | 1000 ± 20 | 408 | 60% |

3.2. Composición y morfología de los recubrimientos de cobalto negro

La Figura 9 muestra un conjunto de imágenes SEM representativas de la película de cobalto negro electrodepositada; se encontró que exhibe una buena adherencia al sustrato y un espesor de película uniforme con una morfología homogénea. La Figura 9A muestra la morfología de la película selectiva de cobalto negro sobre la placa metálica de cobre con reflector infrarrojo de níquel brillante, y el perfil en sección transversal se puede ver en la Figura 9B. La morfología consiste en una red laminar de panal de láminas de cobalto negro perpendicular al sustrato, que en orientación es similar a la observada para el níquel negro [54], así como para el hidróxido de cobalto [41]. La morfología permite una captura de luz eficiente, lo que explica parcialmente la apariencia negra de las películas.

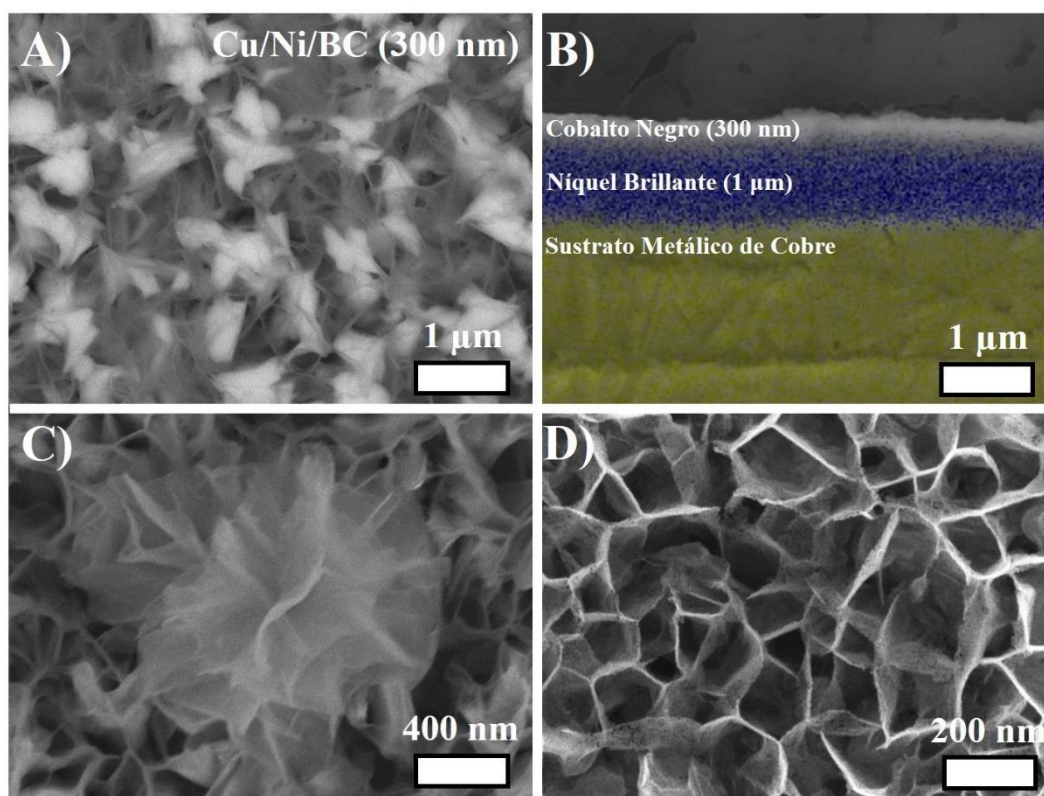


Figura 9. Imágenes SEM de la película depositada de Cu/Ni/BC (300 nm): A) Vista superior; y B) sección transversal. Las figuras C) y D) corresponden a una película de cobalto negro de 300 nm depositada directamente sobre cobre, sin la capa intermedia de níquel brillante, con aumentos de: C) 50,000X; y D) 100,000X.

Las estructuras brillantes observadas en la Figura 9A están ausentes en las Figuras 9C y 9D, que corresponden a muestras donde el cobalto negro se depositó directamente sobre el cobre, lo que indica que están relacionadas con la capa inferior de níquel brillante parcialmente expuesta. La Figura 10 muestra imágenes SEM con la misma magnificación y escala para películas de cobalto negro depositadas en Cu/Ni y en sustratos de Cu, lo que demuestra que las estructuras brillantes solo se observan para el sustrato con Ni brillante.

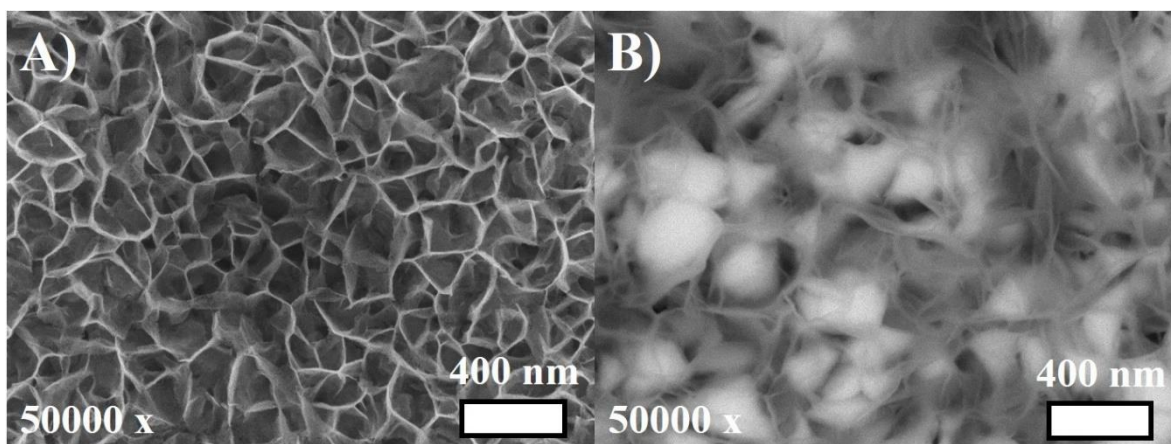


Figura 10. Imágenes SEM de películas absorbentes de cobalto negro electrodepositadas en: A) un sustrato de cobre y B) una película de níquel brillante sobre sustrato de cobre (Cu/Ni).

Aunque las películas depositadas tienen una morfología claramente definida, el análisis de difracción de rayos X muestra que el material es amorfo en esta etapa, y los picos correspondientes al sustrato y la capa intermedia de níquel brillante dominan el patrón. La Figura 11 muestra imágenes SEM para una película de cobalto negro de 300 nm, que ilustra el efecto de los tratamientos térmicos sobre la morfología. Después de un tratamiento de 200 horas en el aire a 300 °C, la apariencia de la película permanece esencialmente igual, muestra la morfología laminar típica de la película recién depositada (sin tratamiento térmico), pero con la aparición de pequeños cristalitas. La estructura es más abierta y mejor definida, relacionado con la eliminación de grupos adsorbidos en la superficie. Sin embargo, después de un tratamiento corto de 5 minutos a 750 °C, la morfología cambia significativamente, lo que resulta en un colapso de la estructura laminar, formando una película nanocristalina relativamente densa.

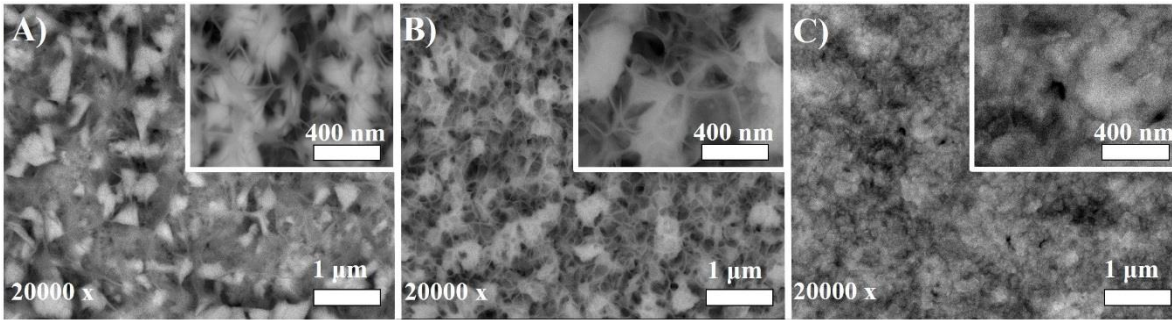


Figura 11. SEM de SS/Ni/BC (300 nm): A) depositado, B) 300 °C/200 h y C) 750 °C/5 min.

La Figura 12 muestra fotografías de los recubrimientos selectivos antes y después del tratamiento térmico, puede observarse que las películas mantienen su color negro. Es importante tener en cuenta que las películas son mecánicamente estables y no se delaminan ni deterioran después de los tratamientos térmicos, lo que ilustra que se puede obtener un recubrimiento robusto mediante la técnica de electrodeposición.

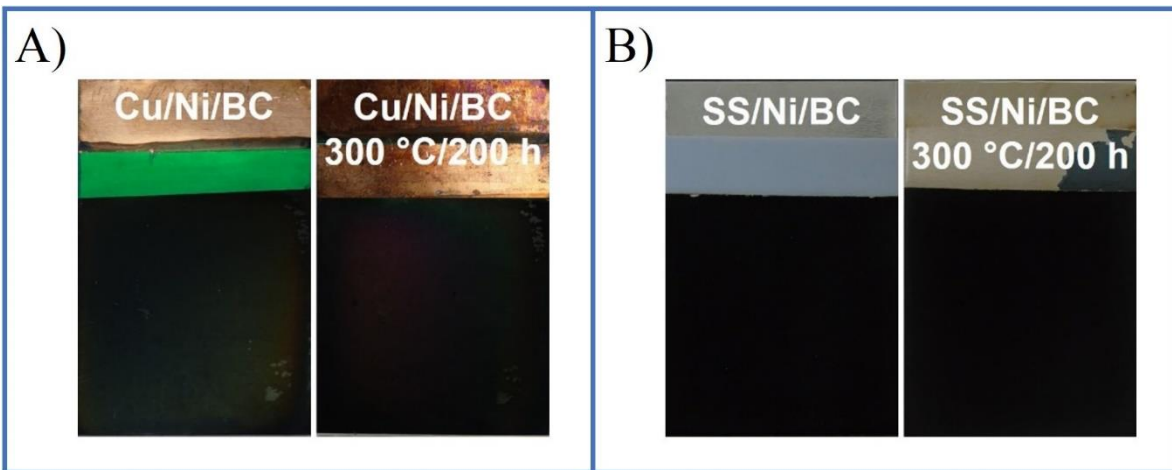


Figura 12. Fotografías de recubrimientos selectivos de cobalto negro, depositados y con tratamiento térmico a 300 °C durante 200 h: A) Cu/Ni/BC; y B) SS/Ni/BC.

3.3. Espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS) en las películas selectivas de cobalto negro (BC)

Se usó espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS) para determinar la composición de las películas amorfas con más detalle. Las Figuras 13A y 13B muestran los perfiles de profundidad XPS de películas de cobalto negro electrodepositadas sobre un sustrato SS/Ni (1 μm), tanto antes como después de un tratamiento térmico a 300 °C durante 200 horas. Las Figuras 13C y 13D muestran los espectros correspondientes en la región del pico de Co en función del tiempo de erosión. Aunque la película tiene una morfología compleja y es porosa, la dependencia del tiempo de erosión para los recubrimientos de cobalto negro muestra tendencias interesantes que pueden interpretarse cualitativamente. Para la película de cobalto negro de 600 nm depositada, el perfil de profundidad en la Figura 13A muestra que la composición elemental de la superficie consiste en aproximadamente 50% de oxígeno, 30% de cobalto y 20% de azufre, lo que ilustra que la presencia de CoSCN^+ y SCN^- en la solución del recubrimiento dando lugar a compuestos de azufre en la película de cobalto negro. La superficie es rica en oxígeno, lo que implica la presencia de (oxi) hidróxidos, que también pueden formarse después del proceso de deposición, cuando las muestras se secan al aire. Al avanzar más en la película, el porcentaje de cobalto aumenta mientras que el contenido de oxígeno disminuye bruscamente. Como se muestra en la Figura 13C, una inspección más cercana muestra que un pico correspondiente a Co^0 emerge al aumentar el tiempo de erosión, lo que indica que en las etapas iniciales domina el electrodeposición de cobalto metálico, mientras que en las etapas posteriores la superficie está más oxidada. El porcentaje de azufre es independiente del tiempo de erosión.

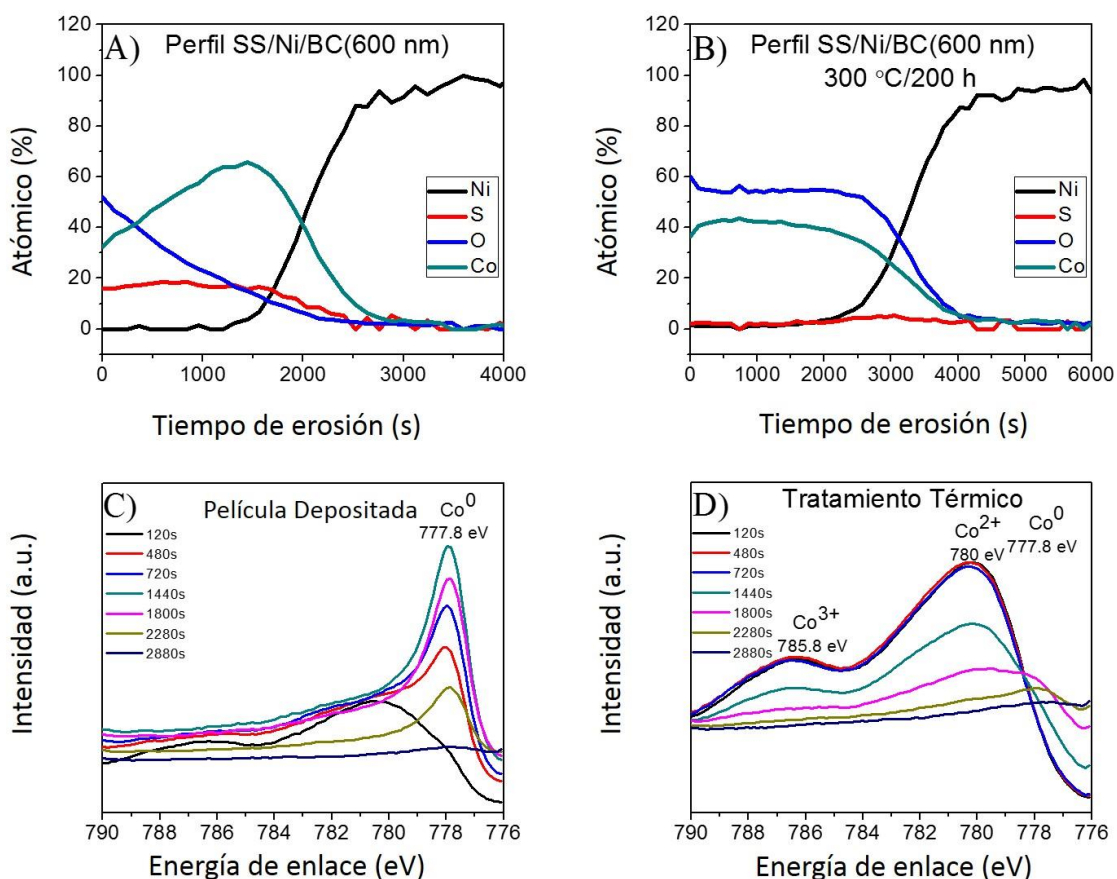


Figura 13. Perfiles de profundidad XPS (A y B) y espectros en el régimen de banda de Co (C y D) para la película de cobalto negro de 600 nm en un sustrato de acero inoxidable cubierto con capa intermedia de níquel metálico: A) y C) película de cobalto negro depositada; B) y D) después de 200 horas a 300 °C.

Una característica peculiar es que, después del tratamiento térmico a 300 °C durante 200 horas, como se muestra en la Figura 13B, el perfil es mucho más homogéneo, con aproximadamente 41% de cobalto y 57% de oxígeno, y el azufre desaparece. Estos resultados indican que después del tratamiento térmico, la composición de la película de cobalto negro corresponde principalmente al óxido de cobalto con una composición promedio cercana al Co_3O_4 , pero con la misma morfología laminar que el material original. La Figura 13D demuestra que la naturaleza del cobalto ha cambiado después del tratamiento térmico; el pico correspondiente a Co^0 esencialmente desaparece, mientras que los picos correspondientes a Co^{2+} y Co^{3+} se observan claramente. Estos resultados indican que después de 200 horas a 300

°C, la mayor parte del cobalto metálico se ha oxidado. Como ya se mencionó, las películas selectivas de cobalto negro depositadas son amorfas, lo que está de acuerdo con estudios previos [55]. Después del tratamiento térmico a 300 °C durante 200 horas, los picos correspondientes a la estructura cristalina de Co_3O_4 comienzan a aparecer en el patrón de XRD de acuerdo con reportes anteriores [56-58], sin embargo; otras fases amorfas como los hidróxidos y las especies de oxi-hidróxido todavía pueden estar presentes. Es interesante notar que, el recubrimiento mantiene su color negro después del tratamiento térmico, a pesar de que las nanopartículas metálicas de cobalto ya no están presentes.

3.4. Espectroscopía Raman en los recubrimientos selectivos de cobalto negro

La espectroscopía Raman se ha utilizado para proporcionar más información sobre la composición del cobalto negro. La Figura 14, muestra los espectros Raman en función de la temperatura del tratamiento térmico. El espectro para la película de cobalto negro tal como se depositó en acero inoxidable cubierto con níquel muestra picos bien definidos, que pueden atribuirse a Co_3O_4 (ver Tabla 3); cabe mencionar que $\text{Co}(\text{OH})_2$ y CoOOH tienen picos en números de onda muy similares. No hay indicación directa de la presencia de compuestos de sulfuro, como CoS_2 , lo que sugiere que el azufre puede estar presente en forma adsorbida, lo que estaría de acuerdo con la observación de que el azufre desaparece con el tratamiento térmico a 300 °C. También se debe tener en cuenta que varios reportes han demostrado que los compuestos de cobalto pueden transformarse en Co_3O_4 tras la exposición al láser del sistema Raman, lo que podría modificar el espectro con el tiempo de exposición [59-64]. Para las películas de cobalto negro, el tratamiento térmico da como resultado el secado y la eliminación de compuestos de la superficie como los grupos sulfuro, tiocianato e hidróxido, así como la cristalización parcial de los compuestos de cobalto en Co_3O_4 .

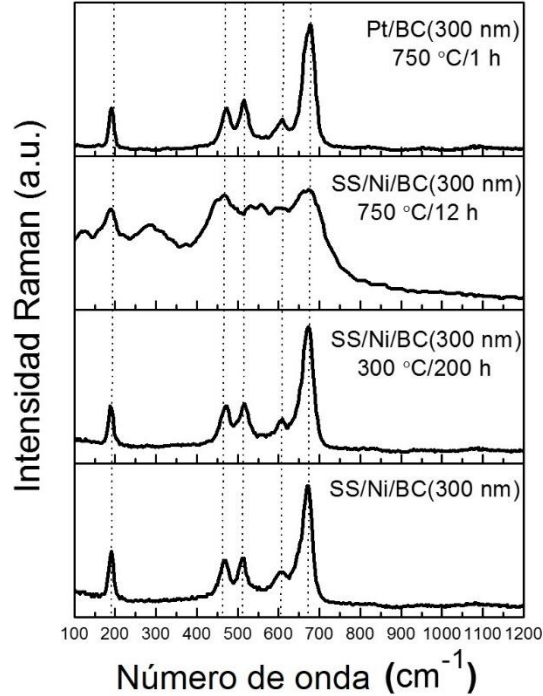


Figura 14. Espectros Raman para películas selectivas de cobalto negro de 300 nm de espesor en diferentes sustratos metálicos, con y sin tratamiento térmico.

Después del tratamiento térmico a 300 °C durante 200 horas, el espectro Raman permanece esencialmente sin cambios, lo que ilustra la estabilidad térmica de la composición de cobalto negro en SS/Ni. Sin embargo, después de un tratamiento térmico a 750 °C, el espectro se vuelve menos definido, lo que indica que la composición cambia debido a las reacciones, ya sea con la capa intermedia de níquel o con componentes del sustrato de acero inoxidable [65, 66]. Para ilustrar la posibilidad de interacción entre el sustrato y el recubrimiento selectivo, la Figura 15 se presenta el espectro Raman para un sustrato de Cu/Ni después de un tratamiento térmico a 300 °C durante 200 h. El espectro muestra dos grandes bandas correspondientes a NiO y dos pequeños picos se pueden atribuir a CuO, lo que indica la gran movilidad térmica del cobre.

Tabla 3. Resumen de resultados de la espectroscopía Raman para películas selectivas de Ni/BC (300 nm) en cobre, acero inoxidable y platino; depositadas y después de tratamientos térmicos.

| Película depositada | | Tratamientos térmicos | | | | Pico de referencia (cm ⁻¹) | Compuestos químicos | Base de datos RRUFF |
|------------------------------------|----------|------------------------------------|-------------------------------|------------------------------|--------------------------|--|---------------------------------|---------------------|
| Cu/Ni/BC | SS/Ni/BC | Cu/Ni/BC 300 °C / 200 h | SS/Ni/BC 300 °C / 200 h | SS/Ni/BC 750 °C / 12 h | Pt/BC 750 °C / 1 h | | | |
| Número de onda (cm ⁻¹) | | Número de onda (cm ⁻¹) | | | | | | |
| 194 | 194 | 194 | 193 | 194 | 193 | 193 | *Co ₃ O ₄ | R180022 |
| x | x | 294 | x | x | x | 296 | CuO | R060978 |
| 315 | x | x | x | x | x | 321 | CoS ₂ | R061039 |
| x | x | 340 | x | x | x | 343 | CuO | R060978 |
| 390 | x | x | x | x | x | 388 | CoS ₂ | R061039 |
| 469 | 469 | 469 | 469 | 469 | 469 | 469 | *Co ₃ O ₄ | R180022 |
| 515 | 514 | 516 | 515 | x | 515 | 514 | *Co ₃ O ₄ | R180022 |
| x | x | x | x | 547 | x | 548 | NiO | R080121 |
| 612 | 612 | 612 | 610 | 612 | 612 | 612 | *Co ₃ O ₄ | R180022 |
| 680 | 679 | 679 | 679 | 679 | 679 | 679 | *Co ₃ O ₄ | R180022 |
| x | x | 1101 | x | x | x | 1092 | NiO | R080121 |

Nota: "x" indica que no se observó un pico.

* La asignación de picos está de acuerdo con informes anteriores [60, 61, 64, 67].

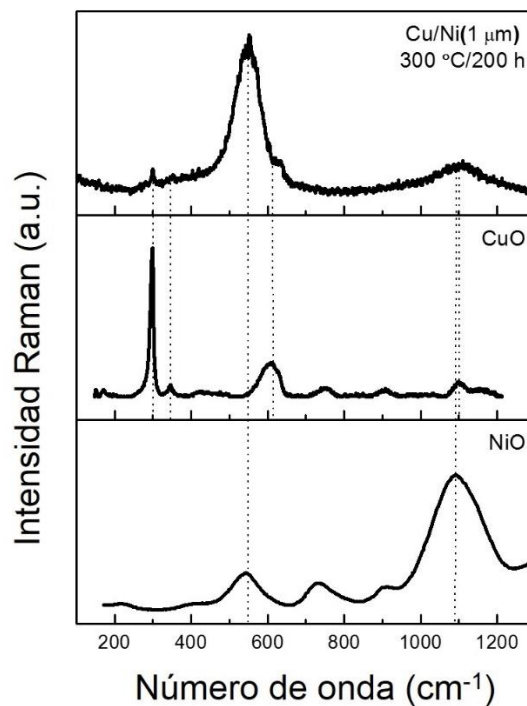


Figura 15. Espectro Raman de un sustrato de Cu/Ni después del tratamiento térmico a 300 °C durante 200 h; los gráficos inferiores muestran los espectros de referencia de CuO (RRUFF R060978) y NiO (RRUFF R080121).

La Figura 16 muestra los espectros Raman para el sistema Cu/Ni/BC (300 nm), tanto para el recubrimiento depositado como después del tratamiento térmico a 300 °C durante 200 h. Antes del tratamiento térmico, hay dos picos pequeños que pueden asignarse a CoS_2 ; cabe señalar que estas mediciones se realizaron con un tiempo de exposición corto, para minimizar los efectos del rayo láser. Después del tratamiento térmico, el sistema Cu/Ni/BC muestra un espectro más rico, con varios picos pequeños que pueden asignarse a CuO y NiO . En la Tabla 4 se muestran las asignaciones de picos para varios compuestos químicos posibles presentes en la película selectiva Cu/Ni/BC, depositada y después del tratamiento térmico.

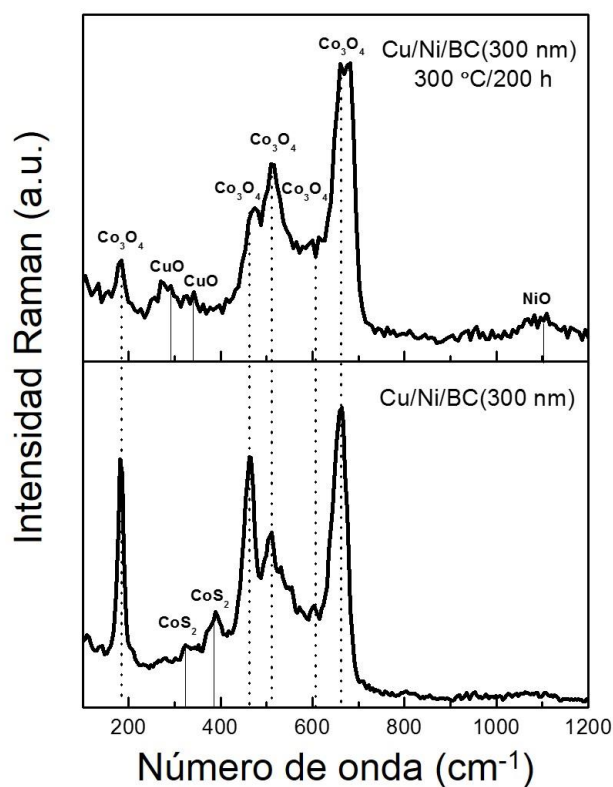


Figura 16. Espectros Raman de Cu/Ni/BC (300 nm), tanto depositados como después del tratamiento térmico a 300 °C durante 200 h; la asignación de picos se basa en las referencias proporcionadas en la Tabla 4.

Tabla 4. Asignaciones de picos para varios compuestos químicos posibles presentes en la película selectiva de níquel - cobalto negro depositada sobre el cobre, tanto antes como después del tratamiento térmico.

| Espesor de la película de BC | | | Pico de referencia (base de datos RRUFF) | Película depositada | Espesor de la película de BC | | | Pico de referencia (base de datos RRUFF) | 300 °C/200 h |
|------------------------------------|--------|------|--|------------------------------------|------------------------------------|--------|---------------------|--|------------------------------------|
| 300 nm | 600 nm | 1 μm | | | 300 nm | 600 nm | 1 μm | | |
| Número de onda (cm ⁻¹) | | | Compuestos químicos | Número de onda (cm ⁻¹) | | | Compuestos químicos | | |
| 194 | 194 | 194 | | 193 (R180022) | Co₃O₄ | 194 | | 194 | 194 |
| 315 | 315 | 315 | 321 (R061039) | CoS₂ | 294 | 294 | 294 | 296 (R060978) | CuO |
| 390 | 390 | x | 388 (R061039) | CoS₂ | 340 | x | x | 343 (R060978) | CuO |
| 469 | 469 | 469 | 469 (R180022) | Co₃O₄ | 469 | 469 | 469 | 469 (R180022) | Co₃O₄ |
| 515 | 515 | 515 | 514 (R180022) | Co₃O₄ | 516 | 515 | 514 | 514 (R180022) | Co₃O₄ |
| 612 | 613 | 613 | 612 (R180022) | Co₃O₄ | 612 | 612 | 610 | 612 (R180022) | Co₃O₄ |
| 680 | 679 | 680 | 679 (R180022) | Co₃O₄ | 679 | 679 | 680 | 679 (R180022) | Co₃O₄ |
| | | | | | 1101 | 1100 | 1095 | 1092 (R080121) | NiO |

Nota: "x" significa que no se observó un pico en esa longitud de onda en el espectro respectivo.

Por otro lado, el espectro Raman de una película de cobalto negro depositado directamente sobre un sustrato de platino no muestra cambios en el espectro Raman después de un tratamiento térmico a 750 °C, lo que indica la excelente estabilidad de la película de cobalto negro. Además, esta observación muestra claramente que el sustrato y la capa intermedia son responsables de los cambios en la composición y las propiedades del cobalto negro después de los tratamientos térmicos. La Tabla 3 muestra los resultados de la espectroscopía Raman para los tres sistemas evaluados en este trabajo, e ilustra el efecto del sustrato sobre la estabilidad térmica del recubrimiento selectivo de cobalto negro. Por lo tanto, para evitar la influencia de los materiales del sustrato, también realizamos un estudio detallado del material de cobalto negro en forma de polvo.

3.5. Caracterización del cobalto negro en forma de polvo

Con el fin de determinar la influencia de los tratamientos térmicos solo en el material de cobalto negro, las películas se electrodepositaron utilizando las mismas características del baño y los mismos parámetros de depósito que en las películas de recubrimiento selectivo del cobalto negro, para posteriormente raspar la película selectiva depositada y obtener de esta forma el polvo de cobalto negro. La Figura 17, muestra aplicando varias técnicas, la caracterización del polvo en función de la temperatura del tratamiento térmico. La Figura

17A muestra los patrones de difracción de rayos X (XRD) para el polvo de cobalto negro depositado y después de los tratamientos térmicos que varían de 200 °C a 750 °C. La fase Co_3O_4 se identifica por los picos principales de la espinela de acuerdo con la referencia JCPDS 00-042-1467 en los siguientes ángulos e intensidades relativas: $2\theta = 31.30^\circ$ (34%), 36.88° (100%), 38.57° (9%), 44.85° (19%), 55.71° (8%), 59.41° (29%) y 65.30° (34%); los planos se indican en la Figura 17A, y las líneas verticales indican los ángulos medidos 2θ . El polvo de cobalto negro raspado es claramente amorfo, y solo después de un tratamiento térmico a 300 °C durante 1 hora, comienzan a aparecer picos de difracción correspondientes a la estructura de espinela de Co_3O_4 . En algunas muestras, se observaron reflejos muy débiles relacionados con CoOOH y $\text{Co}(\text{OH})_2$ después del tratamiento a 200 °C. Al aumentar la temperatura del tratamiento térmico, los patrones de difracción se definen mejor y por encima de 300 °C, el único compuesto de cobalto observado es Co_3O_4 , de acuerdo con reportes anteriores [62, 68, 69], y a temperaturas más altas mejora su cristalinidad. Con temperaturas más altas, el ancho del pico disminuye correspondiente a un aumento del tamaño del cristalito de aproximadamente 13 nm para el material tratado a 300 °C a aproximadamente 50 nm después del tratamiento térmico a 750 °C, según se determina utilizando la ecuación de Debye-Scherrer [70, 71]:

$$D_{(hkl)} = \frac{0.9\lambda}{B \cos \theta} \quad (3)$$

donde D_{hkl} es el tamaño promedio del cristal medido perpendicularmente a la familia de planos (hkl), B es el ancho en la semialtura de la reflexión (FWHM, en radianes), θ es el ángulo de máxima intensidad del pico en radianes y $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$; los tamaños del cristalito para diferentes tratamientos térmicos se resumen en la Tabla 5. Hay que resaltar que la presencia de cobalto metálico no se observa en el patrón XRD para el material depositado, lo que indica que el cobalto puede dispersarse en nanopartículas con una señal débil y amplia que no puede resolverse, e incluso puede estar presente el cobalto amorfo [72, 73]. Estos resultados se corroboran con la espectroscopía Raman, como se muestra en la Figura 17B; donde los espectros están dominados por los picos correspondientes a Co_3O_4 [67], lo que implica que la presencia de $\text{Co}(\text{OH})_2$ y CoOOH , se limitan a una capa superficial muy

delgada como lo muestran los resultados del perfil de profundidad XPS presentados anteriormente.

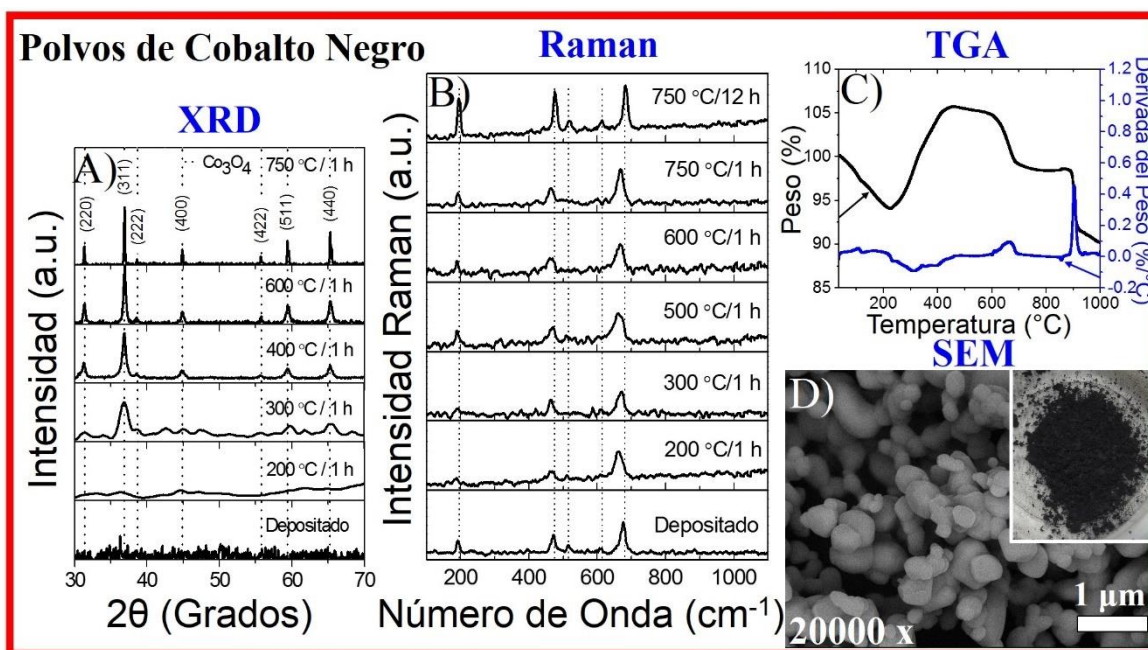


Figura 17. Caracterización del polvo de cobalto negro, preparado raspando la película electrodepositada: A) patrones de XRD para el material depositado y en función de los tratamientos térmicos posteriores en forma de polvo: $2\theta = 31.37^\circ$ (220), 36.83° (311), 38.51° (222), 44.94° (400), 55.86° (422), 59.51° (511) y 65.38° (440); B) espectros Raman correspondientes a un experimento similar; C) análisis termogravimétrico del polvo de cobalto negro (tal como se depositó); D) imagen SEM del polvo de cobalto negro después del tratamiento térmico a 750°C que muestra las nanopartículas cristalinas de Co_3O_4 ; el recuadro muestra una fotografía del polvo negro.

Tabla 5. Tamaño promedio de los cristales de Co_3O_4 en los polvos de cobalto negro.

| Tratamiento térmico | Tamaño promedio del cristal Co_3O_4 |
|---------------------|---|
| 200 °C/1 h | Amorfo |
| 300 °C/1 h | 13 nm |
| 600 °C/1 h | 27 nm |
| 750 °C/1 h | 31 nm |
| 750 °C/12 h | 49 nm |

La Figura 17C muestra los resultados de TGA obtenidos del polvo de cobalto negro. Se observa una pérdida de peso de aproximadamente el 7% al aumentar la temperatura a 200 °C, lo que indica la eliminación del agua adsorbida y otras especies superficiales. Entre 200 °C y 400 °C, se observa un aumento de peso de aproximadamente 10%, que corresponde a la oxidación de Co metálico a Co_3O_4 , de acuerdo con los resultados de XPS: después del tratamiento térmico a 300 °C durante 200 h (ver Figura 13D) el pico correspondiente a Co^0 ha desaparecido y solo están presentes las bandas asignadas a la oxidación del cobalto. De 600 °C a 700 °C, hay una reducción de peso de alrededor del 5%, lo que podría estar relacionado con una variedad de procesos: (i) eliminación de carbonatos; la incorporación de carbonatos en el cobalto negro se ha informado previamente [74], que también se pueden haber formado durante la oxidación del tiocianato adsorbido o del CO_2 presente en la solución del recubrimiento; (ii) eliminación de agua cristalina fuertemente unida. En apoyo de (i), se observa carbono tanto con EDS como con XPS (después de la limpieza de la superficie). De 900 °C a 950 °C se observa una pérdida de peso del 10%, relacionada con la pérdida de oxígeno correspondiente a la reducción de Co_3O_4 a CoO , de acuerdo con informes anteriores [75-77]. Los resultados del DSC en la Figura 18 indican que los procesos entre temperatura ambiente y 450 °C son exotérmicos, de acuerdo con las expectativas y consistentes con la interpretación.

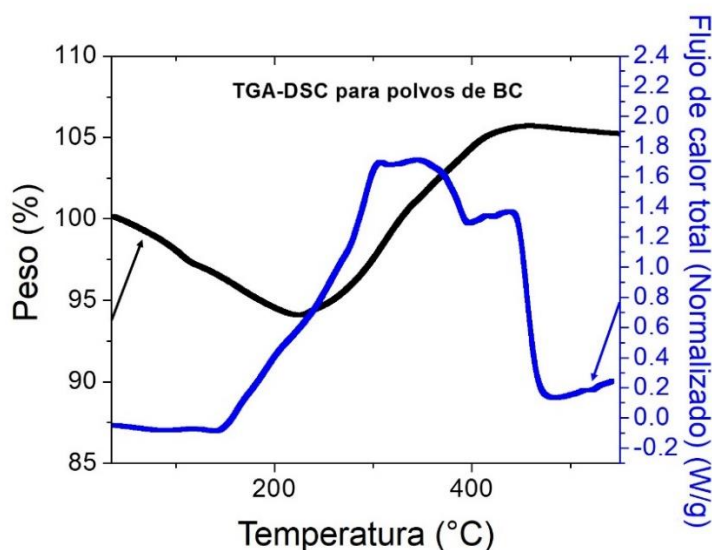


Figura 18. Curvas TGA-DSC del polvo de cobalto negro; la curva negra corresponde al peso vs. temperatura (TGA), mientras que la curva azul corresponde al flujo de calor total vs. temperatura (DSC).

La imagen SEM en la Figura 17D del polvo de cobalto negro después del tratamiento térmico a 750 °C, muestra nanopartículas cristalinas de Co_3O_4 de tamaño 50 a 200 nm aproximadamente, lo que está muy de acuerdo con los resultados de XRD. La fotografía del polvo de cobalto negro después del tratamiento térmico a 750 °C en el recuadro de la Figura 17D muestra que el polvo mantiene su color negro.

Las Figuras 19 y 20, muestran imágenes SEM del polvo en función del tratamiento térmico, ilustrando la conversión del material amorfo depositado a nanomaterial cristalino Co_3O_4 [78].

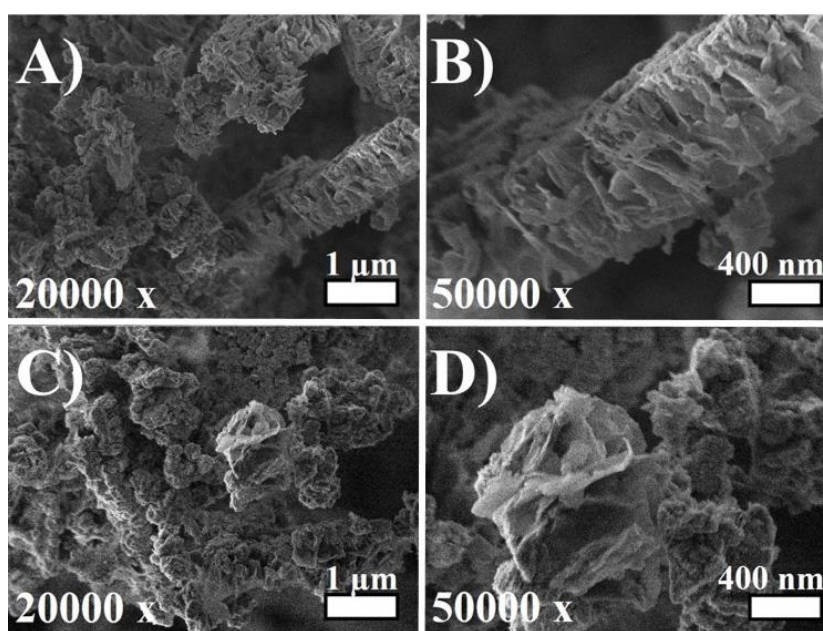


Figura 19. Imágenes SEM de polvo de cobalto negro: A) y B) películas raspadas como depositadas; C) y D) después de un tratamiento térmico a 200 °C durante 1 hora.

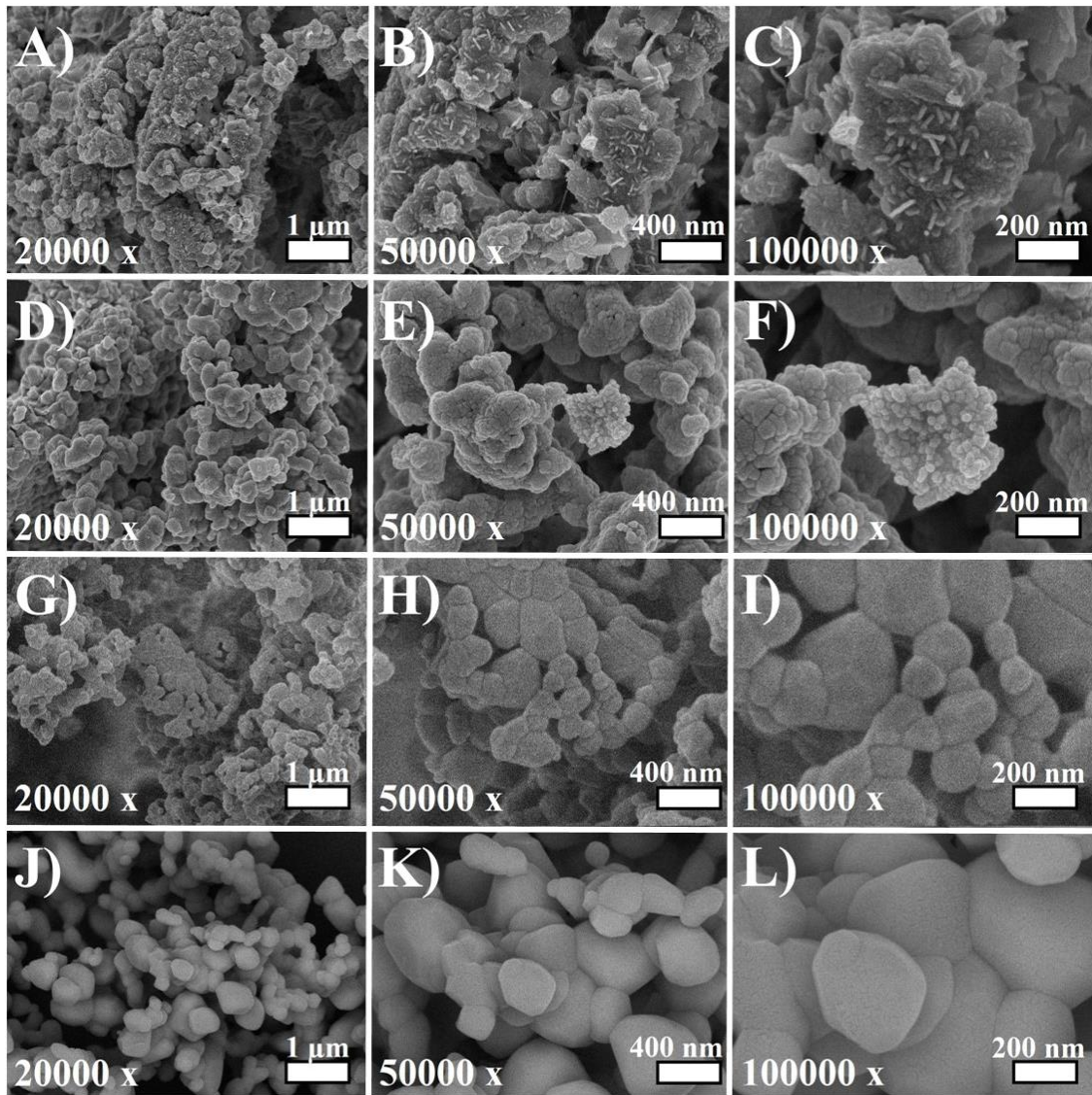


Figura 20. Imágenes SEM de polvo de cobalto negro después de los siguientes tratamientos térmicos: A) a C) 300 °C durante 1 hora; D) a F) 600 °C durante 1 hora; G) a I) 750 °C durante 1 hora; y J) a L) 750 °C durante 12 horas.

Los resultados presentados de la composición, morfología de los recubrimientos de cobalto negro y caracterización de los polvos de cobalto negro, ilustran que el material absorbente solar de cobalto negro es un material prometedor para la aplicación a alta temperatura, siendo el material estable hasta al menos 750 °C. La Figura 21 muestra un gráfico TGA para el polvo negro de cobalto después del tratamiento térmico a 750 °C, se observan que no hay cambios en todo el rango de temperatura, lo que confirma la estabilidad.

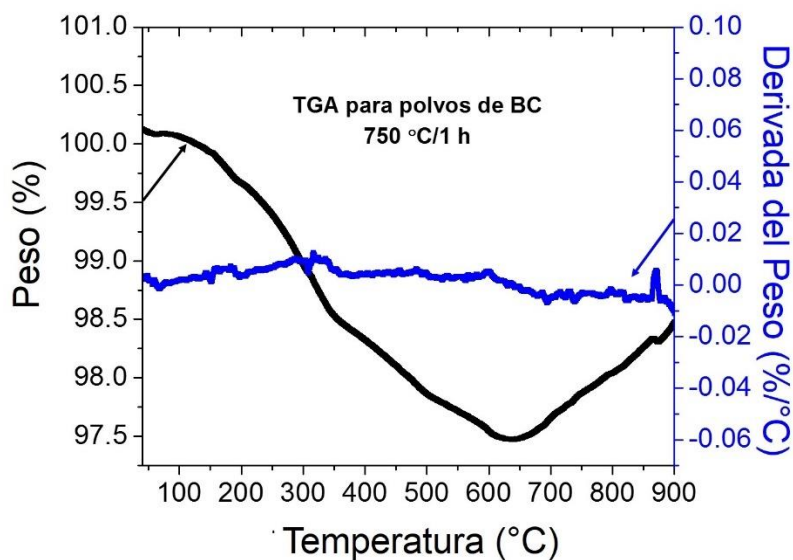


Figura 21. TGA para el polvo de cobalto negro después de un tratamiento térmico a 750 °C durante 1 hora bajo flujo de aire; la curva negra corresponde al peso (eje izquierdo) y la curva azul a la velocidad de variación del peso con respecto a la temperatura (eje derecho), como lo indican las flechas.

Por otro lado, las películas de cobalto negro electrodepositadas sobre el sustrato de acero inoxidable con una capa intermedia de níquel metálico son estables hasta al menos 300 °C; la estabilidad a temperaturas más altas está limitada por la interacción de la película de cobalto negro con el sustrato. De hecho, si el cobalto negro se deposita directamente sobre un sustrato de platino, la película es estable hasta 750 °C.

3.6. Propiedades ópticas de los recubrimientos selectivos de cobalto negro

Las propiedades ópticas deseadas de los recubrimientos selectivos incluyen una alta absorptancia solar y una baja emitancia térmica. Sin embargo, tanto la absorptancia solar como la emitancia térmica generalmente aumentan al aumentar el espesor de la película, lo que significa que debe definirse un espesor de película óptimo. Los recubrimientos selectivos en este trabajo consisten en una capa intermedia de níquel brillante de 1 μm de espesor, que evita la emisión térmica del sustrato. A pesar de ello, las propiedades ópticas de la capa absorbente de cobalto negro aún deben optimizarse. El espesor de la película de cobalto negro

se puede controlar a través del tiempo de electrodepósito en condiciones galvanostáticas (ver Fig. 7 y Fig. 8). La Figura 22 muestra los espectros de reflectancia del recubrimiento selectivo en función del espesor de la película para tiempos de depósito de 30 s, 60 s y 120 s, antes y después del tratamiento térmico, tanto en sustratos de cobre como de acero inoxidable.

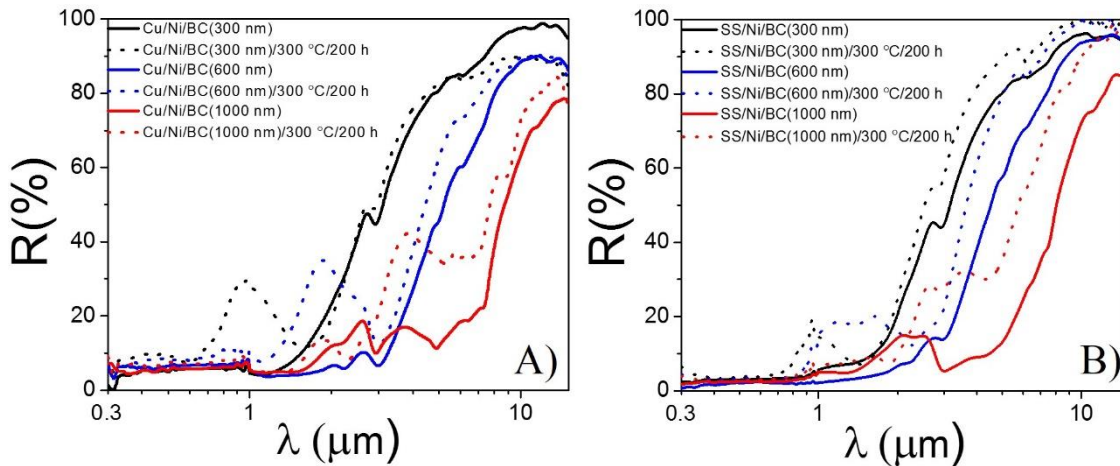


Figura 22. Espectros de reflectancia para los recubrimientos selectivos, tanto antes como después del tratamiento térmico durante 200 h a 300 °C: A) Cu/Ni/BC; y B) SS/Ni/BC.

El inicio del aumento de la reflectancia a cerca del 100% se desplaza hacia una longitud de onda más grande con el aumento del espesor de la película, que en principio corresponde a un aumento en la absorptancia solar, pero también en la emitancia térmica. La curva de reflectancia para las películas selectivas de cobalto negro muestra, en el rango de longitud de onda perteneciente al espectro UV-Vis e infrarrojo cercano, porcentajes menores al 10% antes de los tratamientos térmicos. A medida que aumenta la longitud de onda hacia el infrarrojo lejano, la curva de reflectancia se acerca a valores de casi 100%. Este comportamiento es observado para los diferentes espesores de película de cobalto negro. La Tabla 6, presenta los valores para ambas propiedades en función del espesor de la película, mostrando que para los recubrimientos depositados la absorptancia solar aumenta solo ligeramente con el espesor de la película, dado que la película de 300 nm ya absorbe la mayor parte de la luz solar. Sin embargo, la emitancia térmica aumenta considerablemente, lo que indica que las películas más delgadas son más eficientes en condiciones prácticas. Tanto para sustratos de cobre como de acero inoxidable, los resultados son muy similares debido a la presencia de la capa intermedia de níquel metálico; las mejores propiedades ópticas se

obtienen para la película de cobalto negro de 300 nm, con $\alpha = 0.95$ y $\varepsilon = 0.07$ (calculado para una temperatura de 100 °C), que corresponde a una selectividad espectral de aproximadamente 92%, que son excelentes propiedades que compiten con los recubrimientos selectivos depositados por pulverización catódica [79]. De hecho, las propiedades ópticas se comparan muy bien con las del sistema de referencia TiNOX, que mostró una selectividad espectral del 89%.

Tabla 6. Absortancia solar, emitancia térmica y selectividad espectral obtenida para recubrimientos selectivos de cobalto negro; también se incluyen los resultados obtenidos en un recubrimiento TiNOX de referencia comercial.

| Recubrimiento selectivo | Película depositada | | | 300 °C / 200 h | | |
|-------------------------|-----------------------|-----------------------|--|-----------------------|-----------------------|--|
| | Absortancia solar (%) | Emitancia térmica (%) | Selectividad espectral $\eta = \alpha - 0.5 \varepsilon$ | Absortancia solar (%) | Emitancia térmica (%) | Selectividad espectral $\eta = \alpha - 0.5 \varepsilon$ |
| Cu/Ni/BC(300 nm) | 94 | 7 | 91 | 86 | 11 | 81 |
| Cu/Ni/BC(600 nm) | 93 | 17 | 85 | 91 | 11 | 86 |
| Cu/Ni/BC(1000 nm) | 94 | 44 | 72 | 93 | 34 | 76 |
| SS/Ni/BC(300 nm) | 96 | 7 | 93 | 91 | 6 | 88 |
| SS/Ni/BC(600 nm) | 98 | 12 | 92 | 95 | 7 | 92 |
| SS/Ni/BC(1000 nm) | 97 | 38 | 78 | 96 | 18 | 87 |
| TiNOX* | 92 | 6 | 89 | 89 | 7 | 86 |

* Tenga en cuenta que esta Tabla muestra los valores medidos en nuestro laboratorio. Las especificaciones del fabricante establecen 95% y 5% para la absortancia solar y la emitancia térmica, respectivamente. Las pequeñas diferencias para las muestras recibidas pueden estar relacionadas con una ligera variabilidad relacionada con los métodos de pretratamiento y los detalles de la configuración experimental; sin embargo, la proximidad de los valores demuestran la validez general de nuestras mediciones.

La estabilidad térmica de los recubrimientos se evaluó utilizando un tratamiento térmico a 300 °C durante 200 horas en aire, y las propiedades ópticas después del tratamiento también se muestran en la Figura 22 y Tabla 6. En este caso, existe una clara diferencia entre los sustratos de cobre y acero inoxidable. Para los sustratos de Cu/Ni, se observa una banda grande antes del inicio de la reflectancia en el infrarrojo. Una posible explicación es la interacción del cobalto negro o la atmósfera con los elementos del sustrato, muy probablemente el cobre que se ha difundido a través de los límites del grano a través de la capa intermedia de níquel, conduciendo a una banda de absorción. Dado que la película BC se vuelve transparente en el infrarrojo cercano, el cambio tanto de la banda relacionada con la absorción en la interfaz sustrato/BC como del inicio de reflectancia con el cambio del espesor de la película BC puede atribuirse a efectos de interferencia. Este mecanismo está de acuerdo con las observaciones de la espectroscopía Raman que muestran pequeños picos de

CuO y NiO después del tratamiento térmico (ver la Figura 16 y la Tabla 4). La presencia de esta banda da como resultado una disminución de la absorción solar, especialmente para las películas de cobalto negro de 300 nm, mientras que la emitancia térmica aumenta, en particular para las películas más gruesas, en relación con el rango de longitud de onda específica de la banda de reflectancia. Se puede concluir que la selectividad espectral del sistema Cu/Ni/BC disminuye significativamente después del tratamiento térmico a 300 °C. La Figura 23 muestra imágenes SEM-EDS para la película selectiva Cu/Ni/BC, observándose la interacción del sustrato metálico de cobre con la película de cobalto negro al término del tratamiento térmico de 300 °C/200 horas; en la parte inferior de la figura se encuentra el mapeo de distribución de elementos Cu (rojo) y Co (amarillo) presentes. Este mecanismo está de acuerdo con el espectro Raman que muestra un pico de CuO después del tratamiento térmico (Figura 16 y la Tabla 4).

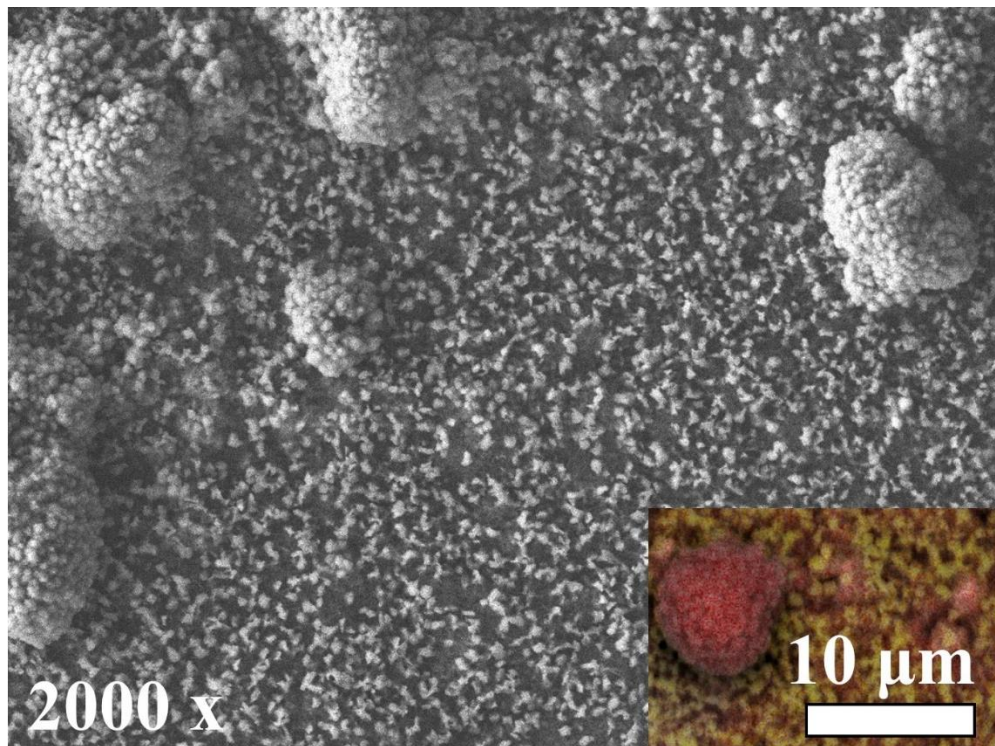


Figura 23. Imagen SEM de la película selectiva Cu/Ni/BC con tratamiento térmico de 300 °C/200 horas.

Por otro lado, las propiedades ópticas de los recubrimientos selectivos del sustrato de SS/Ni no se deterioran significativamente con el tratamiento térmico, lo que realza la importancia de las propiedades térmicas del sustrato. Para las muestras tratadas térmicamente, los recubrimientos selectivos de cobalto negro de 300 nm y 600 nm muestran un rendimiento excelente; la selectividad espectral es superior al 91% para la película de 600 nm. Estos resultados indican que la tecnología de depósito es robusta, ya que pequeños cambios en el espesor de la película no afectan significativamente las propiedades ópticas. Estos resultados son mejores que los obtenidos para el sistema comercial TiNOX, que muestra una disminución en la selectividad espectral al 86% después del tratamiento térmico; esto está de acuerdo con las expectativas, ya que las especificaciones proporcionadas por el fabricante establecen un límite de estabilidad térmica de 20 minutos en el aire a 300 °C. Estos resultados resaltan la promesa del sistema SS/BC para aplicaciones de temperatura media.

Es importante resaltar que, la película depositada contiene cobalto metálico, como se observa en la curva *J-V* y por XPS, y el óxido como se indica por espectroscopía Raman. Como consecuencia, el color negro intenso del material depositado puede ser causado por una combinación de la morfología que atrapa la luz, el efecto cermet y las propiedades ópticas del óxido. Después del tratamiento térmico a 300 °C, el óxido permanece con la morfología que atrapa la luz; después del tratamiento a 750 °C, solo está presente el Co_3O_4 negro.

3.7. Hidrofobicidad e intemperismo acelerado de recubrimientos selectivos de cobalto negro

La estabilidad térmica es solo uno de los requisitos de los recubrimientos selectivos para ser tecnológicamente viable; las películas también deberían ser hidrofóbicas para evitar la absorción de agua a una humedad relativa alta, y deberían poder soportar las condiciones climáticas, así como los ciclos de diferentes condiciones. Para probar los recubrimientos selectivos de cobalto negro electrodepositados, realizamos pruebas de hidrofobicidad e intemperismo (envejecimiento) acelerado.

La afinidad con el agua se determinó midiendo el ángulo de contacto de las gotas de agua desionizada (10 μL) para las películas de cobalto negro depositadas en un sustrato de acero

inoxidable/níquel; en las películas después de un tratamiento térmico en aire a 300 °C durante 200 horas y en las películas después de un tratamiento térmico a 750 °C durante 12 horas. El sustrato de metal de acero inoxidable 304 es altamente resistente a la corrosión. Estas pruebas permiten observar el comportamiento de la película selectiva de cobalto negro expuesta a la humedad, así como la dependencia tanto de la composición química como de la microestructura geométrica de la superficie sólida. La película selectiva de cobalto negro tiene una morfología de red laminar, por lo tanto, el ángulo de contacto se calculó utilizando el software ImageJ con el algoritmo apropiado [80]. De la Figura 24 y la Tabla 7, se puede ver que las películas de cobalto negro son hidrofóbicas en todas las circunstancias. Los tratamientos térmicos disminuyen un poco el ángulo de contacto, pero incluso después del tratamiento a 750 °C, el ángulo de contacto es $\geq 90^\circ$. Por lo tanto, las películas son hidrofóbicas, lo que se considera una propiedad esencial para recubrimientos selectivos aplicados en sistemas de colectores solares.

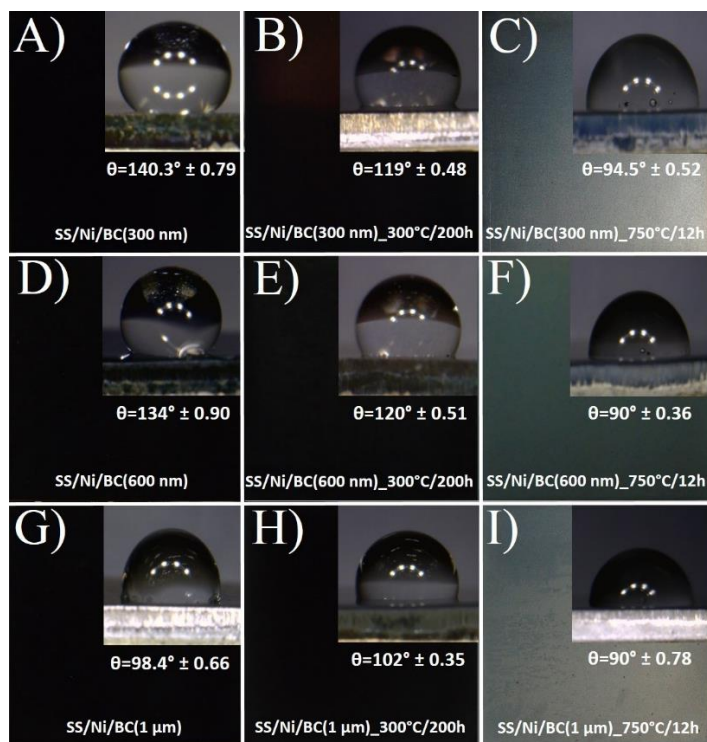


Figura 24. Imágenes que ilustran el ángulo de contacto de una gota de agua en películas selectivas de cobalto negro en SS/Ni. Para BC (300 nm): A) depositado; B) 300 °C/200 h; y C) 750 °C/12 h. Para BC (600 nm): D) depositado; E) 300 °C/200 h; y F) 750 °C/12 h. Para BC (1000 nm): G) depositado; H) 300 °C/200 h; y I) 750 °C/12 h.

Tabla 7. Ángulos de contacto de recubrimientos selectivos níquel - cobalto negro sobre acero inoxidable.

| Muestra | Depositado | Ángulo de Contacto (CA) | |
|--------------------|--------------|-------------------------|---------------|
| | | 300 °C / 200 h | 750 °C / 12 h |
| SS/Ni/BC (300 nm) | 140.3° ± 0.8 | 119° ± 0.5 | 94.5° ± 0.5 |
| SS/Ni/BC (600 nm) | 134° ± 0.9 | 120° ± 0.5 | 90° ± 0.4 |
| SS/Ni/BC (1000 nm) | 98.4° ± 0.7 | 102° ± 0.4 | 90° ± 0.8 |

Se realizaron pruebas de intemperismo acelerado en películas selectivas de cobalto negro utilizando el equipo Atlas Suntest XXL+ para evaluar el efecto de la luz solar, la temperatura, la humedad y los ciclos de lluvia sobre las propiedades de los materiales, esto puede verse en la Figura 25. La prueba se basa en el estándar G155-04a [81], que consiste en exponer las muestras a luz de arco de xenón filtrada en ciclos repetitivos y humedad relativa (HR) en condiciones ambientales controladas. La prueba consta de 26 ciclos de 8 horas, con tres fases como se detalla en la Tabla 8. Esta es una prueba con condiciones muy duras que refleja los efectos químicos, morfológicos y abrasivos de la intemperie durante un período de varios años en condiciones reales. Sin embargo, hay que tener en cuenta que los recubrimientos selectivos en realidad no estarían expuestos directamente a estas condiciones, ya que estarían dentro de una caja, tubo de vidrio u otro entorno semiprotectido. No obstante, los resultados dan una buena indicación de la estabilidad del rendimiento en condiciones extremas.



Figura 25. Pruebas de intemperismo acelerado en recubrimientos selectivos de cobalto negro.

Tabla 8. Condiciones utilizadas en las pruebas de intemperismo acelerado; el ciclo de tres fases se repitió 26 veces.

| Ciclos | Duración (min) | Iluminación ($W m^{-2}$) | Temperatura ($^{\circ}C$) | Humedad relativa (%) | Lluvia |
|--------|----------------|----------------------------|-----------------------------|----------------------|--------|
| Fase 1 | 102 | 0.35 | 30 - 42 | 70 | no |
| Fase 2 | 18 | 0.35 | 30 - 42 | 70 - 90 | si |
| Fase 3 | 360 | no | 30 | 95 | no |

Las curvas de reflectancia para las pruebas de intemperismo acelerado se muestran en la Figura 26, y los valores respectivos para la absorptancia solar y la emitancia térmica en la Tabla 9. Se puede observar que las propiedades ópticas para los recubrimientos selectivos en ambos sustratos de cobre y acero inoxidable se ven afectadas. Para las películas de cobalto negro de 300 nm, la absorptancia solar disminuye significativamente, mientras que la emitancia térmica permanece baja. Estos resultados indican que la capa intermedia de níquel es estable, pero que la fina capa de cobalto negro se elimina progresivamente. Por otro lado, para las películas más gruesas, la absorción solar mantiene su alto valor, pero la emitancia térmica aumenta 10% aproximadamente.

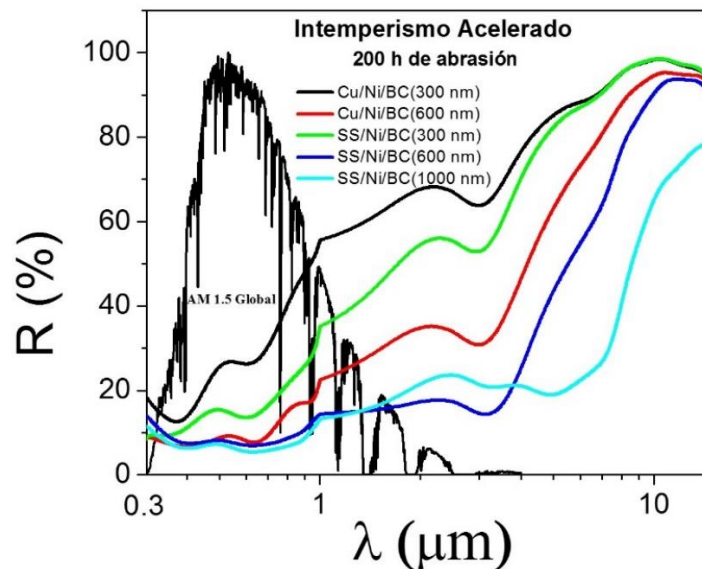


Figura 26. Curvas de reflectancia para las películas selectivas de cobalto negro después de las pruebas de intemperismo acelerado.

Tabla 9. Absortancia solar, emitancia térmica y selectividad espectral obtenida para recubrimientos selectivos de cobalto negro después de las pruebas de intemperismo acelerado. También se incluyen los resultados obtenidos en un recubrimiento comercial de referencia TiNOX.

| Intemperismo acelerado en películas selectivas de cobalto negro 200 horas de abrasión | | | |
|--|--|--|---|
| Recubrimientos selectivos | Absortancia solar α (%) | Emitancia térmica ϵ (%) | Selectividad espectral $\eta = \alpha - 0.5 \epsilon$ |
| Cu/Ni/BC(300 nm) | 70 | 6 | 67 |
| Cu/Ni/BC(600 nm) | 89 | 14 | 82 |
| SS/Ni/BC(300 nm) | 82 | 7 | 79 |
| SS/Ni/BC(600 nm) | 92 | 23 | 81 |
| SS/Ni/BC(1000 nm) | 93 | 49 | 69 |
| TiNOX | 91 | 16 | 83 |

Para las películas de BC (600 nm), la selectividad espectral es del 81% después de la prueba de intemperie extrema, en comparación con el 92% antes de la prueba. Con base en estos resultados, concluimos que la abrasión es el principal mecanismo de degradación tras la exposición a ciclos repetitivos de radiación, humedad y lluvia de chorro. Como consecuencia, las películas de BC (600 nm) tienen las mejores propiedades contra el estrés térmico y las condiciones climáticas extremas, y son las más apropiadas para la aplicación tecnológica en sistemas de conversión de energía solar térmica.

El sistema de referencia TiNOX (Grupo Almece) mantiene una selectividad espectral del 83% después de la prueba de intemperismo acelerado, como puede observarse en la Figura 27 y Tabla 10; y los resultados demuestran que la técnica de deposición física utilizada para su fabricación proporciona una resistencia ligeramente mejor contra la abrasión. Sin embargo, el recubrimiento selectivo SS/Ni/BC (600 nm) se caracteriza por buenas propiedades ópticas, adhesión, estabilidad térmica e hidrofobicidad, y compite bien con el sistema comercial TiNOX. Además, los recubrimientos selectivos de cobalto negro preparados en este trabajo tienen generalmente mejores propiedades que los reportados en la literatura como se resume en la Tabla 1.

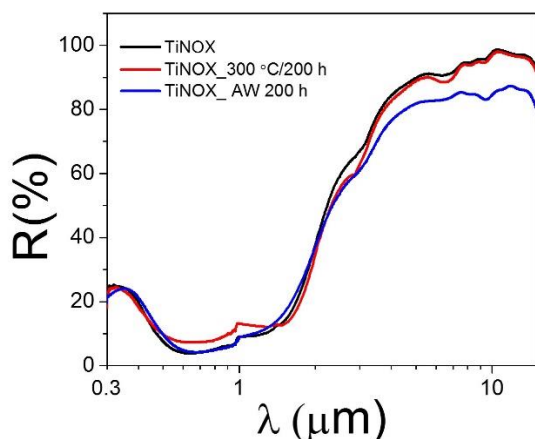


Figura 27. Curvas de reflectancia de las películas de TiNOX, con tratamiento térmico y pruebas de intemperismo acelerado (AW).

Tabla 10. Absortancia solar, emitancia térmica y selectividad espectral obtenida para películas de TiNOX, con tratamiento térmico y después de pruebas de intemperismo acelerado.

| Películas TiNOX (Grupo Almeco) | | | |
|---------------------------------------|--|--|---|
| Recubrimiento selectivo | Absortancia solar α (%) | Emitancia térmica ϵ (%) | Selectividad espectral $\eta = \alpha - 0.5 \epsilon$ |
| TiNOX | 92 | 6 | 89 |
| TiNOX_300 °C/200 h | 89 | 7 | 86 |
| TiNOX_AW 200 h | 91 | 16 | 83 |

3.8. Recubrimientos selectivos de cobalto negro con diferentes técnicas de depósito para el reflector de infrarrojo níquel brillante y molibdeno metálico

Se presentan resultados preliminares de recubrimientos selectivos de cobalto negro con diferentes espesores sobre reflectores IR de níquel brillante y/o molibdeno metálico para la conversión de energía solar a térmica en sustratos de acero inoxidable 304. Las técnicas de depósito para las películas selectivas reflectoras de infrarrojo son: electrodeposición galvanostática para el níquel brillante (Ni) y sputtering para el molibdeno metálico (Mo). Se presentan los resultados de la caracterización de la película de molibdeno metálico con diferentes tratamientos térmicos para garantizar la estabilidad de la película reflector de

infrarrojo por sputtering, de igual forma se han combinado los dos métodos de depósito para preparar recubrimientos selectivos a base de cobalto negro como material absorbente. En este trabajo de tesis se ha mencionado que las ventajas del proceso electroquímico son los bajos costos de operación, la facilidad de almacenamiento de los baños a temperatura ambiente, los parámetros controlados durante el proceso de depósito como el pH, la rugosidad y el tiempo de crecimiento de la película. Para el depósito de la película selectiva por sputtering, la ventaja es el control del espesor y la homogeneidad de las películas; la desventaja son los altos costos de operación y la configuración experimental.

La capa intermedia de molibdeno es interesante debido a sus excelentes propiedades ópticas; la película de molibdeno metálico se utiliza para reducir la emisión de IR, mejora la estabilidad térmica y reduce las pérdidas de radiación, sin embargo, el molibdeno es uno de los metales que no pueden depositarse por sí solos en solución acuosa, su potencial de reducción (-0.20V/ENH) se superpone con la reducción de agua, lo que complica el electrodeposición de películas de este material; debido a que requiere de la presencia de otro metal que lo induzca a depositarse. No hay reportes detallados que den una explicación de porqué el molibdeno no puede depositarse por sí mismo. Entre las razones que se pueden dar se descarta la termodinámica, ya que su valor de potencial de reducción está en el intervalo de los metales que si se logran depositar. Por consiguiente, la explicación se limita a que el Mo tiene ciertas características que no le permite depositarse, al igual que el tungsteno y el germanio. Hay varias teorías acerca del mecanismo de deposición del molibdeno, pero la mayoría concuerda con que es necesaria la formación de una especie intermediaria de óxido de molibdeno-metal a codepositar, la cual promueve la reducción del Mo. Por otra parte, el molibdeno es un material refractario denso de alto punto de fusión con una estabilidad térmica de hasta 600 °C que puede depositarse sobre acero y otros metales mediante la técnica de sputtering. Además, puede actuar como una barrera anti-difusión a alta temperatura evitando la contaminación del recubrimiento selectivo con material de sustrato. Las investigaciones de Mo/Al₂O₃ han demostrado una estabilidad térmica de hasta 500 °C [82, 83], indicando valores de absorción solar del 95% y emitancia térmica del 8% a 80 °C [84].

La preparación del sustrato de acero inoxidable y el electrodeposición de las películas selectivas níquel brillante (1 μm) y cobalto negro (300 y 600 nm) tienen las mismas características que se mencionaron en la parte experimental para preparación de placas con área 16 cm². El

molibdeno metálico (300 nm) es depositado con la técnica de sputtering RF, gas de trabajo argón, 300 watts, 5 mTorr, tiempo de depósito de 11 min y distancia del sustrato a 4 cm del magnetrón (molibdeno). Las muestras preparadas se evaluaron antes y después de un tratamiento térmico a 400 °C y 750 °C.

3.8.1. Comparación de muestras de SS/Ni y SS/Mo depositado y con tratamientos térmicos

A continuación, se presentan los resultados de la caracterización de sustratos de acero inoxidable con reflector de infrarrojo níquel brillante y molibdeno metálico. Estudios previos del recubrimiento selectivo de cobalto negro con reflector infrarrojo de níquel brillante mostraron homogeneidad, adherencia y estabilidad térmica. Sin embargo, pensando en optimizar aún más las propiedades ópticas y mejorar la vida útil de la película selectiva, se investigó el reflector infrarrojo de molibdeno debido a su alto punto de fusión.

En la Figura 28, los espectros de reflectancia muestran para ambas películas una alta reflectancia al depositarse sobre el sustrato de acero. Para el níquel brillante se observa que en 300 °C la emitancia térmica cambia del 6% al 10%. A 400 °C, la película de níquel brillante pierde sus propiedades ópticas, a diferencia de la película de molibdeno que a esta misma temperatura demuestra una disminución de la emitancia térmica de 12% a 8% (ver Tabla 11 y 12).

Cuando se aumenta la temperatura del tratamiento térmico de 500 °C a 750 °C, la película de molibdeno se vuelve más absorbente debido al cambio en su morfología por la oxidación, aumentando el tamaño de sus cristales (Figura 29). A 750 °C se observa el cambio en la curva de reflectancia en la parte infrarroja, y a esta temperatura la película pierde las propiedades ópticas deseables del material a temperatura más baja.

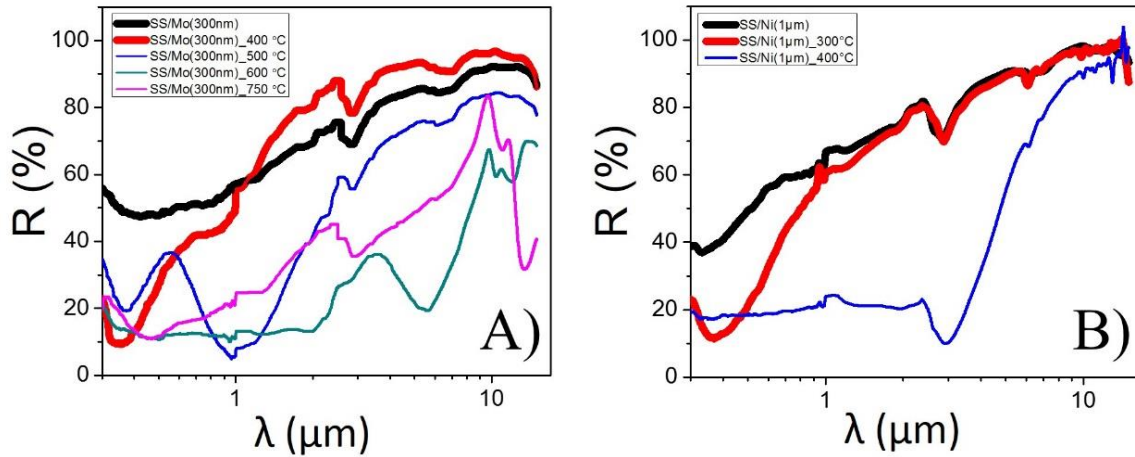


Figura 28. Curvas de reflectancia de recubrimientos selectivos reflectores de infrarrojo recién depositados y después de los tratamientos térmicos. A) SS/Mo y B) SS/Ni.

Tabla 11. Emitancia térmica de los recubrimientos selectivos reflectores de infrarrojo SS/Mo.

| Recubrimiento selectivo | Emitancia térmica ϵ (%) |
|-------------------------|-------------------------------------|
| SS/Mo(300 nm) | 12 |
| SS/Mo(300 nm)_400 °C | 8 |
| SS/Mo(300 nm)_500 °C | 26 |
| SS/Mo(300 nm)_600 °C | 65 |
| SS/Mo(300 nm)_750 °C | 52 |

Tabla 12. Emitancia térmica de los recubrimientos selectivos reflectores de infrarrojo SS/Ni.

| Recubrimiento selectivo | Emitancia térmica ϵ (%) |
|-------------------------|-------------------------------------|
| SS/Ni(1 µm) | 6 |
| SS/Ni(1 µm)_300 °C | 10 |
| SS/Ni(1 µm)_400 °C | 34 |

En la Figura 29, las imágenes SEM para la película selectiva SS/Mo muestran los cambios en la morfología con el aumento de la temperatura. A 750 °C, los granos superficiales han aumentado significativamente en tamaño con respecto a la muestra inicial. A nivel macroscópico, estas variaciones se reflejan en un cambio de color en la muestra.

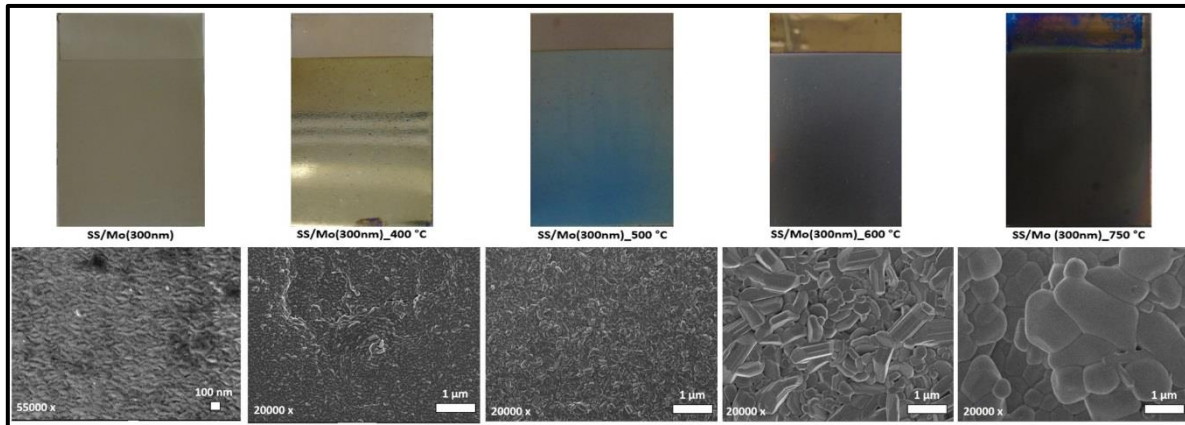


Figura 29. Imágenes SEM para SS/Mo depositado y con tratamiento térmico.

En la Figura 30, las imágenes SEM para SS/Ni muestran cambios en la morfología con el aumento de la temperatura. A 400 °C, el tamaño de grano en la superficie ha aumentado significativamente con respecto a la muestra inicial. Estas variaciones se pueden atribuir a un cambio de química superficial debido a los óxidos formados en los tratamientos térmicos. A nivel macroscópico, estas variaciones se reflejan en un cambio de color en la muestra.

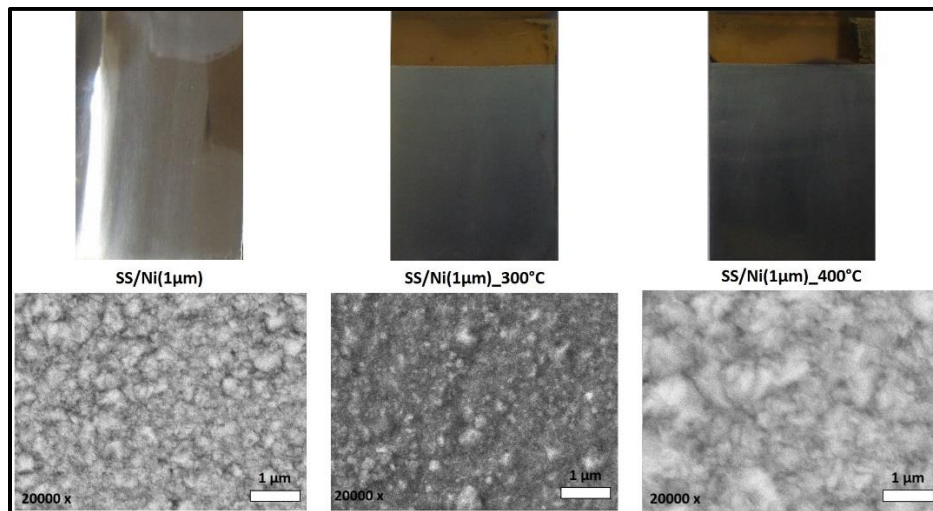


Figura 30. Imágenes SEM para SS/Ni depositado y con tratamiento térmico.

Por último, las películas reflectantes de infrarrojo molibdeno metálico y níquel brillante mostraron buena adherencia en el acero inoxidable después del tratamiento térmico, y considerando todos los resultados obtenidos, se puede concluir que SS/Mo es más estable que SS/Ni.

3.8.2. Recubrimiento selectivo SS/Mo/BC depositado y con tratamientos térmicos

En Figura 31, las curvas de reflectancia para el cobalto negro con espesor de película 300 nm muestran características de un absorbente ideal, con una absortancia solar de 95% y una emitancia térmica de 5%; a diferencia del cobalto negro con espesor de película de 600 nm que disminuye el valor del porcentaje de reflectancia en la parte infrarroja, procediendo al incremento en la emitancia térmica. Por lo tanto, en la Tabla 13 los valores de las propiedades ópticas indican que el recubrimiento de cobalto negro con un espesor de película de 600 nm es menos eficiente en comparación con el de 300 nm. Los recubrimientos selectivos de cobalto negro mostraron homogeneidad y adherencia para ambos espesores de la película negra.

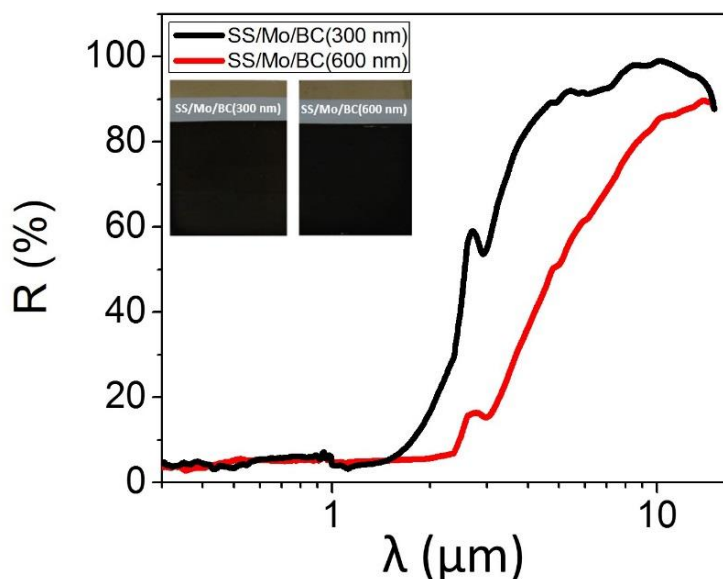


Figura 31. Reflectancia para SS/Mo/BC con diferentes espesores de película para el BC.

Tabla 13. Propiedades ópticas de los recubrimientos selectivos de SS/Mo/BC depositados.

| Recubrimiento selectivo | Absortancia solar α (%) | Emitancia térmica ε (%) | Selectividad espectral $\eta = \alpha - 0.5 \varepsilon$ |
|-------------------------|-----------------------------------|--|---|
| SS/Mo/BC(300 nm) | 95 | 5 | 93 |
| SS/Mo/BC(600 nm) | 97 | 24 | 85 |

La Figura 32 sugiere que, al aplicar el tratamiento térmico a 400 °C, se observa que a partir de 2.5 micras, la pendiente en la curva de reflectancia disminuye en comparación con la curva de la muestra recién depositada. Este cambio se refleja en las propiedades ópticas de emitancia térmica del 5% para el recubrimiento recién depositado, y del 25% después del tratamiento térmico a 400 °C como se aprecia en la Tabla 14.

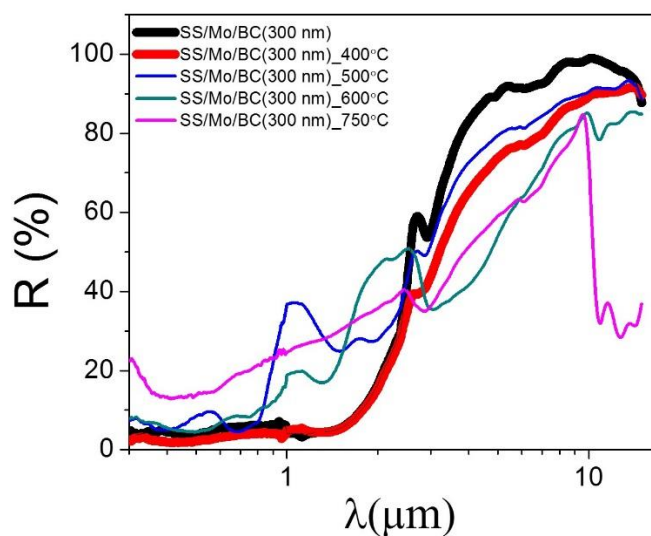


Figura 32. Reflectancia para SS/Mo/BC(300nm) con diferentes tratamientos térmicos.

Tabla 14. Propiedades ópticas de los recubrimientos selectivos de SS/Mo/BC con tratamientos térmicos.

| Recubrimiento selectivo | Absortancia solar α (%) | Emitancia térmica ϵ (%) | Selectividad espectral $\eta = \alpha - 0.5 \epsilon$ |
|--------------------------|-----------------------------------|-------------------------------------|--|
| SS/Mo/BC(300 nm) | 95 | 5 | 93 |
| SS/Mo/BC(300 nm)_ 400 °C | 97 | 25 | 85 |
| SS/Mo/BC(300 nm)_ 500 °C | 91 | 23 | 80 |
| SS/Mo/BC(300 nm)_ 600 °C | 92 | 44 | 70 |
| SS/Mo/BC(300 nm)_ 750 °C | 82 | 47 | 59 |

Al aplicarse el tratamiento térmico a 500 °C, la curva de reflectancia en la Figura 32 presenta fluctuaciones en el rango de 1 a 2 micras lo cual indica que la superficie selectiva sufrió un cambio en su morfología; con valores de absortancia solar de 91% y emitancia térmica de 23%, para el SS/Mo/BC(300 nm) se sugiere que las variaciones en las fluctuaciones y sus propiedades ópticas están relacionados con la interacción de los óxidos en las interfaces del

recubrimiento. Sin embargo, el calor emitido permanece estable. Al aumentar el tratamiento térmico de 600 °C a 750 °C, las propiedades ópticas se ven afectadas; esto se observa en las curvas de reflectancia (Figura 32) como en la Figura 33.

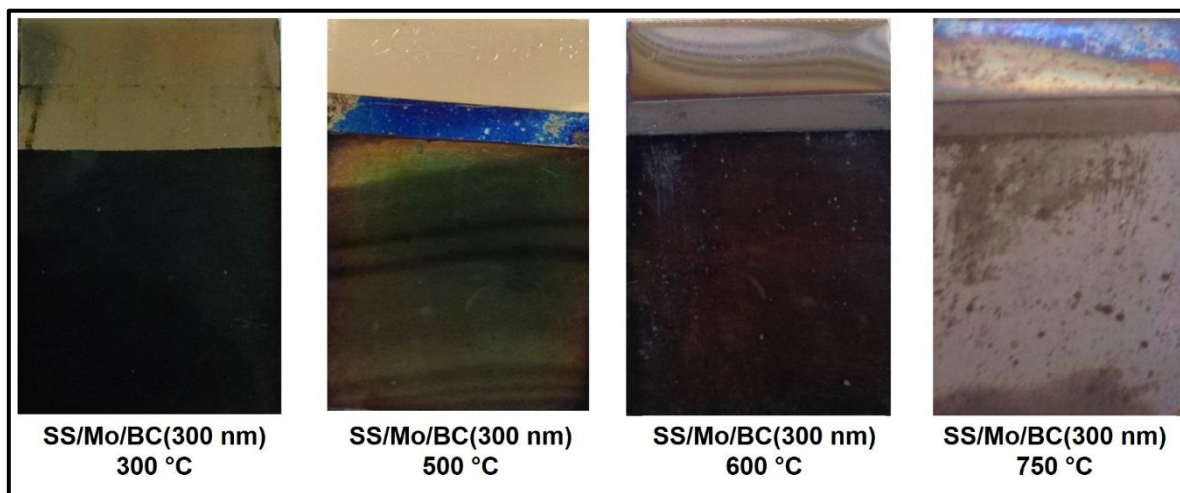


Figura 33. Muestras de SS/Mo/BC(300 nm) con diferentes tratamientos térmicos.

Por último, se señala que la emitancia de la superficie depende de la condición térmica y de las capas superficiales de óxido. El sistema de molibdeno es prometedor, pero no se ha optimizado el depósito.

3.8.3. Comparación de muestras de SS/Ni/BC y SS/Mo/BC depositado y con tratamientos térmicos

La Figura 34 muestra que, al comparar el mismo espesor de 300 nm de cobalto negro con un reflector IR diferente (Ni y Mo), se observa que el espectro UV-VIS no se ve afectado después del tratamiento térmico a 400 °C. Al aumentar la temperatura a 750 °C, las películas SS/Ni/BC y SS/Mo/BC pierden las propiedades ópticas deseadas (ver Tabla 15). Los cambios en las propiedades ópticas para el tratamiento térmico a 750 °C en las películas selectivas se deben posiblemente a un cambio en la morfología del acero inoxidable causado por la difusión de los átomos de hierro en las capas reflectantes de IR. Estas películas presentan una alta emitancia térmica en el infrarrojo y baja estabilidad térmica. Sin embargo, debe tenerse

en cuenta que la capa de molibdeno metálico (300 nm) es más delgada que la de níquel brillante (1 μm).

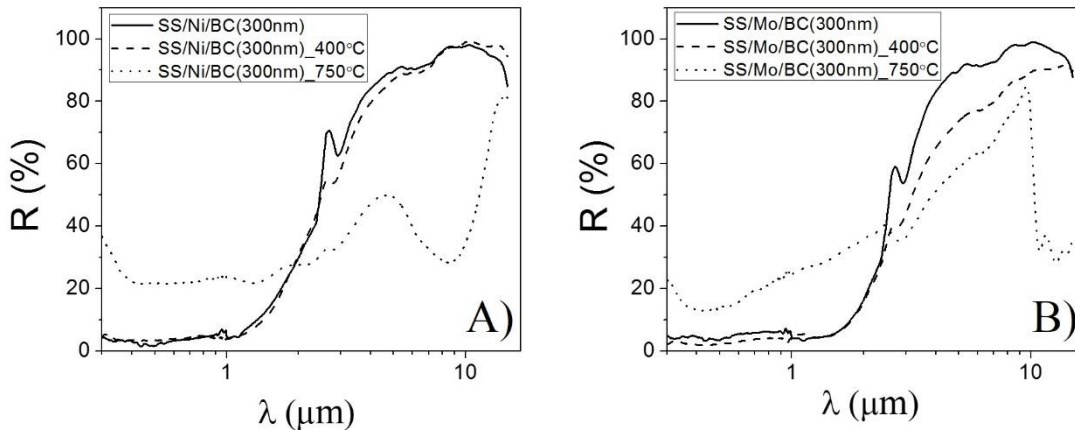


Figura 34. Espectros de reflectancia para recubrimientos selectivos de cobalto negro (300 nm) depositado y con tratamiento térmico en sustrato de acero inoxidable 304. A) SS/Ni/BC y B) SS/Mo/BC.

Tabla 15. Absortancia solar y emitancia térmica de los recubrimientos selectivos de cobalto negro con diferentes espesores y reflectores de infrarrojo níquel brillante y molibdeno metálico.

| Muestras | α (%) | | | ε (%) | | |
|-----------------|--------------|--------|--------|-------------------|--------|--------|
| | Depositado | 400 °C | 750 °C | Depositado | 400 °C | 750 °C |
| SS/Ni/BC(300nm) | 96 | 90 | 78 | 7 | 13 | 59 |
| SS/Ni/BC(600nm) | 97 | 95 | 77 | 13 | 12 | 53 |
| SS/Mo/BC(300nm) | 95 | 97 | 82 | 5 | 25 | 47 |
| SS/Mo/BC(600nm) | 96 | 97 | 85 | 24 | 24 | 39 |

El aumento de la emitancia térmica para 400 °C en la película de cobalto negro con reflector infrarrojo de molibdeno comparado con el níquel brillante se debe a que todavía se está optimizando el equipo de sputtering diseñado y ensamblado en Cinvestav-Unidad Mérida. Sin embargo, se debe considerar que las mediciones de las propiedades ópticas de los recubrimientos selectivos se realizan al aire y aún pueden ser optimizados considerando que los recubrimientos selectivos pueden trabajar al vacío.

La Figura 35 compara los valores de las propiedades ópticas de absortancia solar y emitancia térmica de los recubrimientos SS/Ni/BC(300 nm) y SS/Mo/BC(300 nm) vs. la temperatura de los tratamientos térmicos aplicados. Se observa que los valores de emitancia térmica

dependen del estado de la superficie del material, la morfología, la rugosidad y las capas superficiales de óxido.

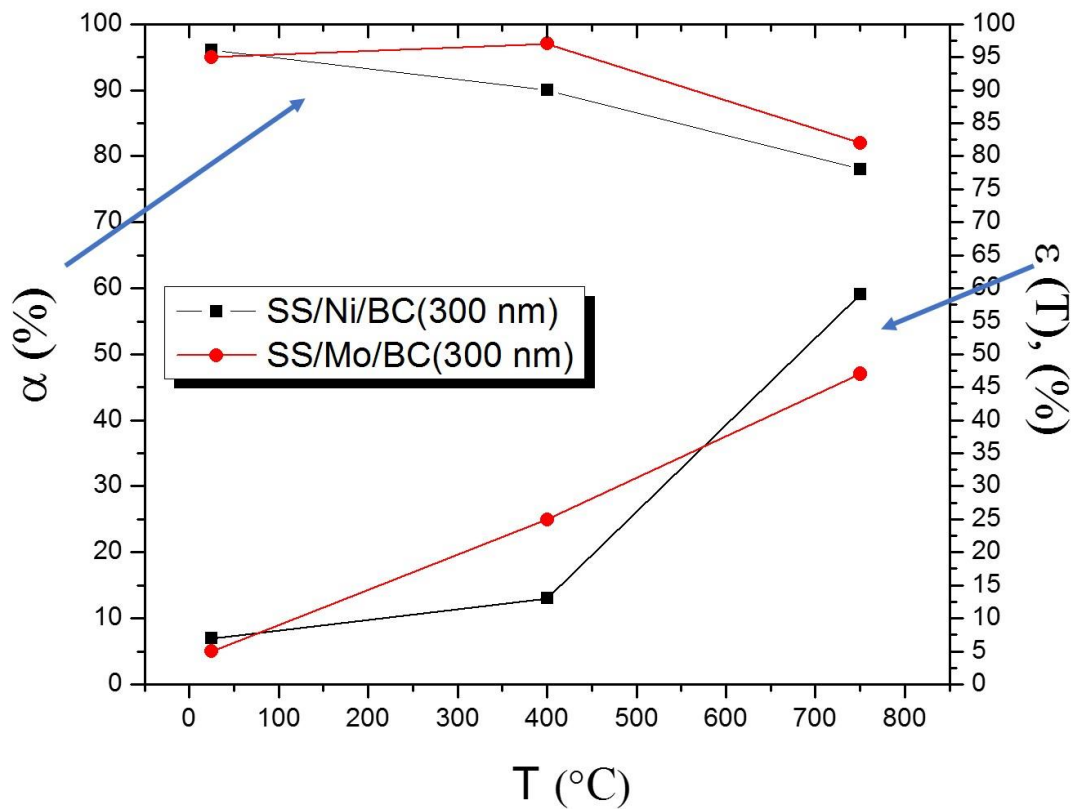


Figura 35. Tendencia de las propiedades ópticas de absorptancia solar y emitancia térmica de los recubrimientos SS/Ni/BC(300 nm) y SS/Mo/BC(300 nm) vs. temperatura.

CAPÍTULO 4

ESCALAMIENTO DEL ELECTRODEPÓSITO GALVANOSTÁTICO DE RECUBRIMIENTOS SELECTIVOS EN PROTOTIPOS INDUSTRIALES

4.1. Normatividad de las soluciones de níquel y cobalto en procesos industriales

Debido a las excelentes propiedades ópticas del recubrimiento selectivo a base de cobalto negro y su estabilidad en altas temperaturas y bajo condiciones climáticas, realizamos los experimentos iniciales de escalamiento para abrir la posibilidad de aplicación industrial. Los altos valores de absorción solar hacen que el recubrimiento sea atractivo para aplicaciones de baja temperatura, como el calentamiento de agua doméstica, y la estabilidad térmica permite la exploración en aplicaciones de energía solar concentrada, como los sistemas de concentración cilindro parabólico. En México, no existen estándares específicos para el uso de soluciones a base de cobalto, por lo tanto, se aplican los estándares generales para materiales tóxicos, que también son válidos para soluciones a base de níquel y cromo. Para los recubrimientos a base de metal, se aplica la ley general del equilibrio ecológico y la protección del medio ambiente, también con respecto al registro de emisiones y la transferencia de contaminantes. Las normas aplicables incluyen las normas oficiales mexicanas: NOM 009 STPS/1993 relativas a las condiciones de seguridad para el transporte, almacenamiento y manipulación de sustancias corrosivas, irritantes y tóxicas en el lugar de trabajo; NOM 071 STPS/1993 de higiene industrial en el entorno laboral; y NOM-CRP-001-ECOL/93, que establece las características de los desechos peligrosos y proporciona una lista con los límites aplicables debido a su toxicidad.

Los desechos de la galvanoplastia se clasifican como desechos peligrosos, destacando los desechos relacionados con el cromado, debido a la presencia de ácidos minerales fuertes y agentes oxidantes fuertes. En este sentido, para galvanoplastia de níquel metálico y cobalto negro, los residuos son menos tóxicos que los del cromo negro. A nivel internacional, existen

varias referencias normativas, que incluyen regulaciones para el manejo y uso de estos materiales y soluciones de galvanoplastia, como W0107, W0423 y W0426, en relación con la hoja de especificaciones 3210-4 y en relación con NEN-EN-ISO 17294-2 (y, por lo tanto, en relación con NEN 6961), que indica el manejo de sedimentos contaminados por cobalto. Otra referencia normativa es la Biblioteca Nacional de Medicina de EE. UU., Centro Nacional de Información Biotecnológica, que indica las normas y regulaciones ambientales aplicadas al cobalto en el número 8, mencionando las normas atmosféricas, que se alinean con lo que establece la EPA (Agencia de Protección del Medio Ambiente) en su ley de aire limpio, publicada en 1990. En resumen, el electrodepósito de recubrimientos selectivos de cobalto negro sigue regulaciones similares a las del níquel negro, y es menos restringida que para los procesos de cromo negro.

4.2. Escalamiento del recubrimiento selectivo de cobalto negro en tubos de acero inoxidable 304 y cobre para un concentrador cilindro parabólico instalado en el Instituto de Energías Renovables de la Universidad Nacional Autónoma de México en Temixco, Morelos

Las condiciones para las concentraciones de las soluciones de los baños, la limpieza de los sustratos metálicos y los parámetros del potencióstato-galvanostato al depositar los recubrimientos selectivos de níquel brillante y cobalto negro son las mismas que reportamos para las muestras en placas. En el escalado se utilizó una celda electroquímica con las siguientes dimensiones: 2 m de largo, 30 cm de alto y 36 cm de ancho. La tina (celda electroquímica) tiene una capacidad de 100 litros y fueron colocadas 24 canastas (12 en ambos lados del tubo) de titanio con rondas de níquel metálico como contraelectrodos para el electrodepósito de níquel brillante. Para el recubrimiento de cobalto negro, las canastas de titanio fueron llenadas con rondas de cobalto metálico. El tiempo de depósito electroquímico utilizado para el cobalto negro es 60 s, para obtener un espesor de película de 600 nm.

En el escalado para el tubo de acero inoxidable 304, se utilizó un tubo de 1 ½” y 1.80 cm de largo. A continuación, se presentan los procesos para el electrodepósito del recubrimiento selectivo de níquel brillante y cobalto negro en el tubo de acero inoxidable en la Figura 36.



Figura 36. Escalamiento del recubrimiento selectivo de cobalto negro con reflector de infrarrojo níquel brillante en tubo de acero inoxidable 304. Depósito electroquímico y recubrimientos selectivos: A) Ni brillante y B) cobalto negro.

La película selectiva de cobalto negro depositada en el tubo de acero inoxidable mostró adherencia y homogeneidad en toda la superficie. Este prototipo aún no ha sido instalado en un concentrador cilindro parabólico para poder medir su rendimiento térmico.

En el escalado para el tubo de cobre, se utilizaron dos tubos de 3/4" de 1.5 m cada uno, los cuales se conectaron para completar la longitud total del concentrador cilindro parabólico, el cual mide 3 m de largo. A continuación, se presentan los procesos para el electrodeposición del recubrimiento selectivo de níquel brillante y cobalto negro en el tubo de cobre en la Figura 37. El tubo de cobre con el recubrimiento selectivo de cobalto negro se evaluó en un prototipo de concentrador cilindro parabólico del Instituto de Energías Renovables (IER-UNAM) y se comparó con un tubo de cobre con superficie selectiva de pintura negra de alta temperatura hecho por el IER-UNAM, con el objetivo de explorar otras aplicaciones de los recubrimientos selectivos en el rango de media a alta temperatura.



Figura 37. Escalamiento del recubrimiento selectivo de cobalto negro con reflector de infrarrojo níquel brillante en tubo de cobre. Depósito electroquímico: A) Ni brillante y B) cobalto negro, y en C) tubos de cobre con recubrimientos selectivos Ni brillante y cobalto negro.

El prototipo de concentrador cilindro parabólico usado fue previamente diseñado bajo los parámetros de un ángulo de borde de 90° , que es donde se obtiene el mejor nivel de concentración. Se diseñó pensando en emplear láminas del material reflectante de dimensiones comerciales, siendo una placa con las dimensiones de 2440 x 1220 mm, que bajo la restricción de cumplir con un ángulo de borde de 90° se obligaba a una construcción con una distancia focal de 265 mm. Estas dimensiones provocan una apertura de 1069.2 mm. Generando un área de apertura de 2.58 m^2 , que es el área útil para la captación de la radiación. En la Figura 38 se muestra el perfil de la parábola considerada para el diseño.



Figura 38. Prototipo de concentrador cilindro parabólico (CCP) del Instituto de Energías Renovables (IER-UNAM), Temixco; Morelos.

La Figura 39, se muestra el concentrador de cilindro parabólico de 300 cm, con un tubo de cobre cubierto con el recubrimiento selectivo de níquel - cobalto negro, en la línea de enfoque. El tubo de cobre con el recubrimiento selectivo de cobalto negro se configuró con una cubierta de borosilicato para que fuera posible el montaje en la estructura del canal parabólico como se muestra en la Figura 39. Es necesario mencionar que este prototipo cuenta con un sistema de seguimiento de este a oeste y que ya ha sido probado y evaluado por el Instituto de Energías Renovables (IER-UNAM). Además de que existen diferencias entre el diseño y el modelo real en cuanto a la superficie reflectiva, lo cual se traduce en la

generación de errores ópticos mayores y que a su vez afecta los niveles de concentración y por ende el aprovechamiento de la radiación.



Figura 39. Montaje del tubo de Cu/Ni/BC en el concentrador cilindro parabólico (CCP).

Los recubrimientos selectivos por evaluar son la pintura negra de alta concentración (Depositado por Spray) con absorptancia solar del 93% y emitancia térmica del 88%; y el cobalto negro (Depositado por Electroquímica) con absorptancia solar del 94% y emitancia térmica del 16%. Se espera que la película selectiva de cobalto negro tenga un mejor rendimiento térmico que la pintura negra de alta concentración, debido a que presenta una emitancia térmica baja del 16%; esto se debe a la configuración que tiene el tubo de cobalto negro y la capa intermedia de níquel brillante que funciona como reflector de infrarrojo.

Las pruebas de rendimiento térmico se realizaron bajo la norma NMX-ES-001-NORMEX-2005. Esta describe el procedimiento de pruebas y la manera de construir las curvas de rendimiento. Los dos diferentes absorbentes se evaluaron a cuatro diferentes temperaturas. Estas fueron a 28, 47, 65 y 75 °C. De estas temperaturas se partió para la generación de los puntos para las curvas de rendimiento. En cuanto al flujo se evaluó la respuesta del sistema a un mismo flujo de 1.6 kg/min. Sin embargo, las curvas de rendimiento obtenidas tanto para el recubrimiento selectivo de cobalto negro, y la pintura negra de alta concentración no son presentadas, porque los datos obtenidos en las pruebas de medición para el sistema con el

recubrimiento selectivo de cobalto negro no fueron realizados en condiciones óptimas; y no pueden compararse con los resultados para el sistema con la pintura negra de alta concentración (medida en condiciones ideales).

En la Figura 40 es posible apreciar los problemas técnicos durante el montaje del tubo Cu/Ni/BC en el concentrador cilindro parabólico, lo cual ocasionó una fractura del tubo de borosilicato, pérdida de alineación del tubo con la estructura e interacción con otros componentes del sistema, originando que se perdieran las propiedades para una buena absorción de la radiación durante las pruebas experimentales, lo cual causó un menor rendimiento del recubrimiento selectivo de cobalto negro comparado con la pintura negra de alta concentración. Sin embargo, se considera que los resultados obtenidos son interesantes para las investigaciones futuras y aplicaciones en el área de recubrimientos selectivos para media y alta temperatura.



Figura 40. Problemas técnicos de montaje del tubo Cu/Ni/BC en el concentrador cilindro parabólico.

4.3. Escalamiento del recubrimiento selectivo de cobalto negro en aleta de cobre para colector solar de placa plana usado en sistemas domésticos para calentamiento de agua

La limpieza en la aleta de cobre, las condiciones para las concentraciones de las soluciones en los baños y los parámetros del potencióstato-galvanostato al depositar los recubrimientos selectivos de níquel brillante y cobalto negro, se realizaron con el mismo procedimiento reportado en el Capítulo 2. Una celda electroquímica con capacidad de 100 litros se utilizó

en el escalamiento con dimensiones de 2 m de largo, 30 cm de alto y 36 cm de ancho. En el electrodepósito de níquel brillante, la celda contó con 24 canastas de titanio (12 en cada cara de la aleta) y en su interior se colocaron rondas de níquel metálico como contraelectrodos. Para el recubrimiento de cobalto negro, las canastas de titanio fueron llenadas con rondas de cobalto metálico y solamente se utilizaron 12 canastas debido a que se depositó la película en una cara de la aleta de cobre. El tiempo de depósito electroquímico utilizado para el cobalto negro es 60 s, para obtener un espesor de película de 600 nm. La aleta de cobre tiene las siguientes dimensiones 193 cm de longitud y 12 cm de ancho, unida a un tubo ascendente de cobre, la cual será recubierta con la capa intermedia de níquel metálico, y posteriormente con la capa absorbente de cobalto negro mediante electrodepósito galvanostático. En la Figura 41 se presentan los procesos para el electrodepósito galvanostático del recubrimiento selectivo de níquel brillante y cobalto negro en la aleta de cobre, al igual que la aleta con las películas depositadas.

La aleta de cobre con el recubrimiento selectivo de cobalto negro fue ensamblada de manera individual por la empresa Módulo Solar S.A. de C.V. en Jiutepec, Morelos, en una caja con fondo de poliuretano (PU), cubierta de vidrio transparente, laterales y marcos de lámina pintor. La caja tiene un área de apertura de 0.43 m^2 . En la Figura 42 se observa las instalaciones de prueba y el prototipo industrial para medición de rendimiento térmico en colectores solares de aleta única, diseñados específicamente para evaluar nuevos sistemas de recubrimiento, donde los colectores de aletas individuales están conectados a un sistema de circulación de agua con flujo calibrado, y la temperatura del agua se puede medir en función del tiempo para evaluar el rendimiento del colector en condiciones reales. Para la evaluación del colector solar de aleta individual, el flujo se midió usando un medidor de flujo másico Coriolis con una incertidumbre expandida de 0.015 kg/min . Se registran el flujo másico, la irradiancia solar en el plano del colector, la temperatura ambiente, la temperatura de entrada y salida en cada una de las aletas. Las aletas fueron conectadas en paralelo, con una válvula para regular el flujo en cada una de ellas. Las mediciones se realizaron en el laboratorio de pruebas de la empresa Módulo Solar S.A. de C.V. en Xochitepec, Morelos.

Escalado de películas selectivas en aletas de cobre

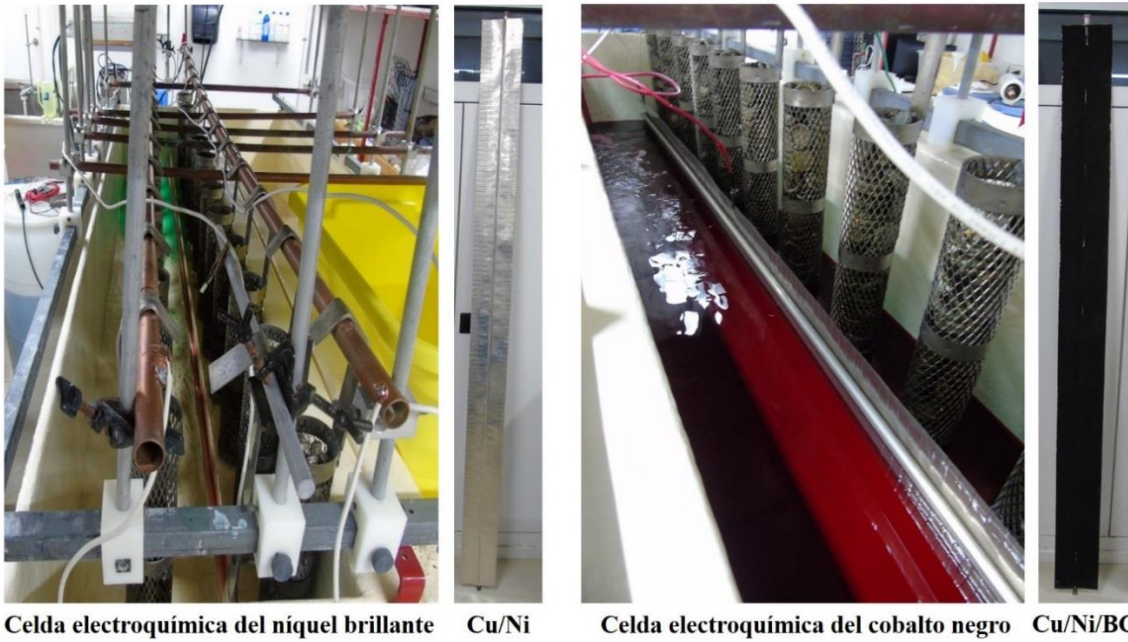


Figura 41. Escalamiento de recubrimientos selectivos de níquel brillante y cobalto negro en aleta de cobre para colector de placa plana.



Figura 42. Sistema de medición de aletas individuales en el laboratorio de pruebas de la empresa Módulo Solar S.A. de C.V. en Xochitepec, Morelos.

En este trabajo se presentan los resultados para tres aletas individuales con diferentes recubrimientos selectivos para comparar el rendimiento térmico, estos son Cu/TiNOX (aleta comercial), Cu/Ni/BN(níquel negro)/AMA(Al₂O₃/Mo/Al₂O₃) y Cu/Ni/BC (aletas elaboradas en Cinvestav-Unidad Mérida). En la Tabla 16, se observan los valores de absorptancia solar y emitancia térmica de cada recubrimiento evaluado en las aletas.

Tabla 16. Absortancia solar y emitancia térmica en las aletas antes de las pruebas de rendimiento.

| Aletas | Absortancia solar α (%) | Emitancia térmica ε (%) |
|--------------|-----------------------------------|--|
| Cu/Tinox | 92 | 6 |
| Cu/Ni/BN/AMA | 89 | 11 |
| Cu/Ni/BC | 95 | 14 |

En la Tabla 17, se muestran los resultados detallados de la evaluación al aire libre de los colectores solares de aleta única durante las pruebas térmicas realizadas en el laboratorio de pruebas de Módulo Solar S.A. de C.V. Las variables medidas son la temperatura de entrada del agua (T_{in}), temperatura de salida del agua (T_{salida}), irradiancia solar, flujo másico, temperatura ambiente (T_{amb}), la razón de cambio de la temperatura de entrada y salida (ΔT), el calor utilizable o energía en el colector solar (Q_U) y el rendimiento térmico (eficiencia térmica). El rendimiento térmico de un colector solar se caracteriza por su eficiencia térmica (η) que representa la relación entre la energía útil transferida al fluido (en este caso el agua) y la energía solar incidente en el colector plano. Este puede calcularse con la siguiente ecuación:

$$\eta = \frac{mC_p(T_{salida} - T_{in.})}{I \cdot A} = \frac{Q_U}{I \cdot A} \quad (4)$$

donde m es el flujo másico de agua (kg/s), C_p es el calor específico del agua a presión constante (4186 J/ kg·°C), I es la irradiancia solar (W/m²), y A es el área de apertura (m²).

Tabla 17. Valores térmicos obtenidos bajo condiciones de funcionamiento para el colector de aleta individual con diferentes superficies selectivas.

| Colector de aleta individual | T. in (°C) | T. salida (°C) | Irradiancia solar (W/m ²) | Flujo másico (kg/min) | T. amb (°C) | ΔT (°C) | Qu (kW) | η (%) |
|------------------------------|------------|----------------|---------------------------------------|-----------------------|-------------|---------|---------|-------|
| Cu/Ni/BC | 65.22 | 67.80 | 1006.15 | 0.86 | 33.43 | 2.58 | 0.15 | 35 |
| Cu/TiNOX | 66.63 | 69.16 | 889.24 | 0.96 | 35.19 | 2.53 | 0.16 | 41 |
| Cu/Ni/BN/AMA | 66.05 | 68.49 | 994.19 | 1.43 | 33.31 | 2.43 | 0.24 | 56 |

Los resultados sugieren que, en aletas individuales, el que presenta un mejor rendimiento es el Cu/Ni/BN/AMA, a diferencia de la aleta con recubrimiento TiNOX y cobalto negro. Sin embargo, haciendo énfasis que la aleta TiNOX es la referencia ideal de eficiencia en los recubrimientos selectivos, y su valor de energía (Qu) en el colector de aleta plana es casi similar al del cobalto negro, se compara el calor producido por el colector basado en TiNOX que fue de 0.16 kW con eficiencia térmica de 41%, con el colector de cobalto negro que proporcionó 0.15 kW con eficiencia térmica de 35%. Los resultados iniciales sobre el rendimiento del colector de aleta individual son prometedores para el recubrimiento de cobalto negro, por lo que es necesario realizar más experimentos para optimizar estos parámetros. Por lo tanto, se demuestra que el electrodeposito de un recubrimiento selectivo de cobalto negro para aplicaciones en colectores solares es viable, pudiendo ser una opción para ser probada en un captador solar de placa plana (7 aletas) para calentamiento de agua doméstica, nuestro objetivo es informar el rendimiento a largo plazo de estos sistemas en el trabajo futuro, además de considerar los costos de fabricación.

4.4. Escalamiento del recubrimiento selectivo de níquel negro (BN) electrodepositado en prototipos de colectores solares y comparación con colectores comerciales

Como parte de la participación en el proyecto P69: “Aplicación de recubrimientos selectivos de níquel/níquel negro electrodepositados en prototipos de colectores solares y comparación con colectores comerciales”, que representó una colaboración entre el Cinvestav-Mérida, la empresa Módulo Solar S.A. de C.V. y el IER-UNAM, se realizó una estancia de un mes en las instalaciones del IER-UNAM. El objetivo general fue la fabricación de colectores solares

usando piezas comerciales, fabricadas y/o en uso en la empresa Módulo Solar S.A. de C.V. y el IER-UNAM, utilizando los recubrimientos selectivos electrodepositados por los métodos desarrollados en el Cinvestav-Mérida, y su evaluación en términos de desempeño y costo-beneficio. El proyecto se centró en tres sistemas de colectores solares diseñados específicamente para diferentes aplicaciones: (i) colectores planos; (ii) concentrador parabólico compuesto (CPC); y (iii) sistemas autocontenidos. Se fabricaron los prototipos en el IER-UNAM y Módulo Solar S.A. de C.V., y se evaluó el desempeño según las normas que aplican. Para captadores solares planos y el concentrador parabólico compuesto se utilizó el método de prueba de acuerdo con la norma NMX-ES-001-NORMEX-2005 para obtener el rendimiento térmico de los colectores solares de agua y poder compararlos. Para el sistema solar autocontenido se hizo la evaluación de acuerdo con la norma NMX-ES-004-NORMEX-2010 para evaluar y comparar el comportamiento térmico. El registro y almacenamiento de las variables involucradas en las pruebas experimentales para la caracterización de captadores y sistemas solares térmicos se realizó a través de un adquisidor marca Agilent 34970A y una tarjeta multiplexora 34901A de 22 canales, una fuente de alimentación de 12 VCD, además de una laptop y un respaldo de energía. Se elaboró un programa para el registro y almacenamiento automático de datos, utilizando el software Agilent Pro 9.3 que permitió monitorear las mediciones en tiempo real. Se contó con una plataforma solar en el área de I+D+I de la empresa Módulo Solar S.A. de C.V. debidamente instrumentada para la caracterización de los colectores y sistemas solares. En el caso del IER-UNAM se contó con el Laboratorio de Pruebas de Equipos de Calentamiento Solar (LA PECAS) donde se realizaron también todas las pruebas de captadores y sistemas solares tanto al exterior como en un simulador solar con que se cuenta. En esta sección no se presentará a detalle todo el proceso de producción y evaluación de los tres sistemas, solamente los resultados gráficos y datos importantes obtenidos.

El níquel negro (BN) es un recubrimiento que absorbe la luz solar, puede aplicarse a colectores de placas planas o en tubos metálicos para concentradores solares de canal parabólico, aletas y tanques de almacenamiento. Tiene un gran potencial para aplicaciones termosolares de baja y media temperatura, además que, se puede obtener por electrodeposición galvanostática. Con una absortancia solar de 93% y emitancia térmica de 10% (100 °C) en condiciones ideales, el BN debe ser estable durante los ciclos térmicos de operación en los

colectores solares. El proceso para la preparación del sustrato metálico y níquel brillante en el depósito del recubrimiento selectivo de níquel negro es el mismo que el utilizado para el depósito del recubrimiento selectivo de cobalto negro. La diferencia es que necesita un baño basado en NiCl_2 , NaCl , $\text{pH} = 6.5$ a 25°C para el níquel negro y un método de 2 pulsos de corriente.

4.4.1. Prototipo del colector plano con níquel negro

La Figura 43 muestra la celda electroquímica utilizada y el aspecto de la aleta de cobre antes y después del proceso de níquel brillante; se puede observar una película homogénea bien adherida y reflejante. La aleta, luego del proceso de electrodeposición de níquel negro, mostró un recubrimiento homogéneo y bien adherido.



Figura 43. Esquema de depósito de recubrimiento selectivo de níquel negro en aleta.

En la Figura 44, se observa el proceso de ensamblaje de las aletas de cobre con el recubrimiento selectivo de níquel negro para el prototipo del colector plano en las instalaciones de Módulo Solar S.A. de C.V. en Jiutepec, Morelos. Las pruebas

experimentales fueron realizadas en el laboratorio de la empresa Módulo Solar S.A. de C.V. en Xochitepec, Morelos. La Figura 45 muestra el montaje de colectores solares con diferentes películas selectivas para su medición y comparación de rendimiento.



Figura 44. Proceso de ensamblaje del colector solar plano con superficie selectiva de níquel negro.



Figura 45. Colectores solares con diferentes recubrimientos selectivos, instalados en el laboratorio de pruebas de Módulo Solar S.A. de C.V.

Los resultados en los prototipos mostraron que la metodología para escalar el recubrimiento selectivo de níquel negro es viable.

4.4.2. Prototipo del colector de concentrador parabólico compuesto con níquel negro

El prototipo de concentrador solar parabólico compuesto (CPC) es diseñado para alcanzar temperaturas superiores a las de un captador solar plano. Las características del CPC y las de la superficie selectiva comercial actual SOLKOTE, se utilizaron como referencia para comparar con la superficie selectiva de níquel negro. Con el níquel negro se espera disminuir la emitancia térmica en el colector e incrementar la absorción solar, para que el desempeño de este concentrador mejore y pueda convertirse en un sistema que llegue al mercado. La Figura 46 muestra un esquema del prototipo CPC con níquel negro.



Figura 46. Esquema de construcción del prototipo CPC con el recubrimiento selectivo de níquel brillante y níquel negro.

4.4.3. Prototipo de sistema solar autocontenido (termotanques) con níquel negro

Los sistemas solares autocontenidos consisten en un recipiente que se llena de agua y se calienta directamente al ser expuesto a la luz solar. El sistema autocontenido que se desarrolló consiste en un sistema de 4 cilindros de acero inoxidable, con un diámetro de 9 in, y cada cilindro con película selectiva de níquel negro; éste fue comparado con el actual sistema autocontenido con película selectiva negra mate que se utilizó como referencia. La Figura 47 muestra un resumen del proceso de construcción del prototipo para el sistema solar autocontenido con película selectiva níquel negro.



Figura 47. Esquema de construcción del prototipo de sistema autocontenido con el recubrimiento selectivo de níquel brillante y níquel negro.

Uno de los grandes problemas de los sistemas autocontenidos presentados, se encuentra en las pérdidas que se tienen durante las noches; por lo que se tienen grandes oportunidades de mejora en este tipo de sistemas de bajo costo y fácil instalación. Sin embargo, la técnica de

electrodepósito es factible y económicamente aplicable comparada con las encontradas actualmente para los sistemas comerciales de este tipo.

Por último, hacemos notar que en el escalamiento de los recubrimientos selectivos de níquel brillante y níquel negro se tuvieron impactos tecnológicos a través del desarrollo de un recubrimiento con propiedades ópticas y térmicas que satisfacen los requerimientos para su uso en calentadores solares de agua y concentradores solares. El proyecto fue viable tecnológicamente, además que es un desarrollo nacional que tiene margen de mejora en su eficiencia térmica. Terminando con un Nivel de Madurez Tecnológica de 6, es decir; se realizó la validación del prototipo en ambiente en condiciones relevantes a las reales operativas. El avance alcanzado en innovación sitúa esta tecnología para ser una opción viable para sistemas de calentamiento solar, sistemas solares pasivos y de concentración.

CAPÍTULO 5

ANÁLISIS PRELIMINAR DEL COSTO-BENEFICIO DE RECUBRIMIENTOS SELECTIVOS DE COBALTO NEGRO COMPARADO CON EL RECUBRIMIENTO TiNOX COMERCIAL PARA UN SISTEMA COLECTOR SOLAR PLANO

5.1. Análisis del beneficio del recubrimiento selectivo de cobalto negro vs. TiNOX comercial en las propiedades ópticas medidas

El análisis preliminar de costo-beneficio del uso de recubrimientos selectivos de cobalto negro depositado por electroquímica, y el recubrimiento Cu/TiNOX utilizado por la empresa Módulo Solar S.A. de C.V. para sistemas tipo colector solar plano, serán de gran utilidad para escalar la investigación tecnológica a un nivel comercial competitivo en el área de la energía termosolar. El análisis se refiere a los materiales y costos en USD utilizando los precios actuales (febrero de 2020) para un colector solar plano de 7 aletas, comparando el recubrimiento selectivo de cobalto negro depositado galvanostáticamente con un recubrimiento de Cu/TiNOX disponible comercialmente (Grupo Almeco). Para una empresa mexicana, el sistema comercial TiNOX debe importarse de Europa, lo que conlleva costos de importación relativamente altos y, a veces, largos plazos de entrega, lo que genera incertidumbre en el suministro. Una ventaja del sistema galvanostático es que los costos de equipamiento y puesta en marcha son bajos, lo que permite a una empresa generar sus propias películas selectivas y ofrecer una tecnología que podría impactar el sector energético mexicano.

Evaluamos los costos de los siguientes sistemas: (i) cobre/TiNOX (Grupo Almeco); y (ii) cobre/níquel brillante/cobalto negro. La Tabla 18 presenta las propiedades ópticas de las muestras en términos de absorción solar y emisividad térmica, tanto depositadas y después de un tratamiento térmico a 200 °C durante 200 horas, que sería el límite superior que el colector solar puede alcanzar, por ejemplo, debido a una fuga de agua.

Tabla 18. Absortancia solar, emitancia térmica y selectividad espectral obtenida para recubrimientos selectivos en aletas individuales.

| Recubrimiento selectivo | Película depositada | | | 200 °C/200 h | | |
|-------------------------|-----------------------|-----------------------|--|-----------------------|-----------------------|--|
| | Absortancia solar (%) | Emitancia térmica (%) | Selectividad espectral $\eta = \alpha - 0.5 \varepsilon$ | Absortancia solar (%) | Emitancia térmica (%) | Selectividad espectral $\eta = \alpha - 0.5 \varepsilon$ |
| Cu/TiNOX | 92 | 6 | 89 | 90 | 7 | 86.5 |
| Cu/Ni/BC | 95 | 14 | 88 | 92 | 12 | 86 |

Se puede ver que la absortancia solar del sistema Cu/Ni/BC preparado galvanostáticamente es ligeramente mayor que la del sistema comercial Cu/TiNOX, sin embargo, la emisión térmica también es ligeramente mayor, lo que resulta en una selectividad espectral muy similar para los dos sistemas.

5.2. Análisis del costo de producción del recubrimiento selectivo de cobalto negro vs. TiNOX comercial en colectores solares planos

Se han analizado los costos y los procesos de fabricación industrial para un colector solar plano comercial (sistema de 7 aletas) para calentamiento de agua doméstica, comparando el sistema basado en el recubrimiento de Cu/TiNOX obtenido comercialmente del Grupo Almeco, con un sistema que incorpora el recubrimiento selectivo de cobalto negro. La Tabla 19 muestra el costo de los dos sistemas de colectores solares planos, basado en un análisis que supone la fabricación de un lote de 750 colectores solares.

Tabla 19. Costos de producción.

| Colector solar plano | Costo por colector solar (USD) |
|----------------------|--------------------------------|
| Cu/TiNOX | 95.59 |
| Cu/Ni/BC | 80.12 |

Los resultados sugieren que el costo de fabricación de un sistema interno preparado galvanostáticamente de Cu/Ni/BC es 16% menor comparado con el sistema comercial de Cu/TiNOX, esto representa un ahorro de USD \$ 11,602.5 para un lote de 750 sistemas. Los

cálculos de los costos de inversión y mantenimiento de los baños químicos para los dos pasos de recubrimiento se muestran en la Tabla 20 y 21.

Tabla 20. Costo de producción de los recubrimientos de níquel brillante en las aletas para un baño electroquímico de 200 L, basado en un tamaño de lote de 750 colectores.

| Hipertinox Níquel Brillante (7 aletas) | Unidad de medida | Cantidad de aletas | Costo/aleta (USD) | Total (USD) | Costo por lote (USD) |
|---|-------------------------|---------------------------|------------------------------|------------------------|---------------------------------|
| Consumo de NiSO ₄ ·6 H ₂ O | 5 g / aleta | 7 | 0.0308 | 0.2157 | 161.77 |
| Consumo de KCl | 1.1 g / aleta | 7 | 0.0008 | 0.0058 | 4.35 |
| Consumo de H ₃ BO ₃ | 0.763 g / aleta | 7 | 0.0025 | 0.0175 | 13.11 |
| Consumo de rondas de Ni | 5 g / aleta | 7 | 0.0856 | 0.5988 | 449.14 |
| Activado con HNO ₃ | 89.3 mL / aleta | 7 | 0.1302 | 0.9114 | 683.57 |
| Calibración de pH con HCl | 5 mL / 200 L | 1 | 0.0033 | 0.0033 | 2.50 |
| | | | Total | 1.7525 | 1,314.43 |

Tabla 21. Costo de producción de los recubrimientos de cobalto negro en las aletas para un baño electroquímico de 200 L, basado en un tamaño de lote de 750 colectores.

| Hipertinox Cobalto Negro (7 aletas) | Unidad de medida | Cantidad de aletas | Costo/aleta (USD) | Total (USD) | Costo por lote (USD) |
|--|-------------------------|---------------------------|------------------------------|------------------------|---------------------------------|
| Consumo de CoCl ₂ ·6 H ₂ O | 0.4 g / aleta | 7 | 0.0124 | 0.0867 | 65.00 |
| Consumo de NaSCN | 0.275 g / aleta | 7 | 0.0068 | 0.0477 | 35.81 |
| Consumo de rondas de Co | 0.4 g / aleta | 7 | 0.0674 | 0.4715 | 353.64 |
| Activado con HNO ₃ | 89.3 mL / aleta | 7 | 0.1302 | 0.9114 | 683.57 |
| Calibración de pH con NaOH | 40 g / 200 L | 1 | 0.0607 | 0.0607 | 45.53 |
| | | | Total | 1.5781 | 1,183.55 |

Nota: Los baños químicos son óptimos para producir 1000 aletas con una solución de recubrimiento de 200 L; luego, las soluciones deben filtrarse para eliminar las impurezas y las concentraciones del baño deben nivelarse.

Por lo tanto, el costo total de electrodeposición del recubrimiento selectivo de níquel brillante y cobalto negro para el colector solar de 7 aletas es de USD \$ 3.33. Este es solo un análisis preliminar de costos, aquí no se han considerado las tarifas eléctricas del electrodeposición porque varían según los límites de consumo y el área del país; sin embargo, se espera que el costo de la electricidad sea menor en comparación con los otros gastos generados por insumos.

CONCLUSIONES

Presentamos un estudio detallado sobre recubrimientos selectivos para sistemas de conversión de energía solar a térmica basados en sistemas multicapa de níquel brillante/cobalto negro electrodepositados galvanostáticamente, utilizando sustratos de cobre o acero inoxidable 304. Las películas selectivas mostraron una excelente adherencia y estabilidad de rendimiento, logrando valores para la absorción solar del 95% y una emisividad térmica del 7% (a 100 °C) con una selectividad espectral del 92% para el espesor óptimo de la capa absorbente de cobalto negro de 300 - 600 nm.

La estabilidad térmica del polvo de cobalto negro electrodepositado raspado se ha evaluado utilizando XRD, SEM, TGA y espectroscopía Raman. El cobalto negro depositado es amorfo y comienza a cristalizarse en espinela de Co_3O_4 en aproximadamente 300 °C. El polvo negro es inherentemente estable hasta aproximadamente 900 °C, sin embargo, la estabilidad de la película de cobalto negro depende en gran medida del sustrato metálico. Para un sustrato de platino, sin capa intermedia de níquel, la película de cobalto negro se encuentra estable bajo un tratamiento térmico de 1 hora a 750 °C. Por otro lado, para el acero inoxidable con una capa intermedia de níquel brillante, se demuestra una buena estabilidad después de 200 horas a 300 °C, pero el deterioro a temperaturas más altas se debe a la interacción entre el sustrato y el cobalto negro. Pruebas preliminares para el sistema de películas selectivas de molibdeno metálico depositado por sputtering como reflector de infrarrojo/BC, mostraron una mejor estabilidad a 400 °C, en sustrato de acero inoxidable. Para sustratos de cobre con el recubrimiento selectivo de níquel - cobalto negro, la estabilidad térmica es limitada y la espectroscopía Raman indica que CuO y NiO pueden estar presentes en la interfaz Ni/BC después del tratamiento térmico de 200 horas a 300 °C. El recubrimiento selectivo depositado consiste en óxido de cobalto hidratado amorfo, que se convierte en Co_3O_4 en un tratamiento térmico a 300 °C. La película se caracteriza por una morfología de red laminar que permite la captura óptica. La película de cobalto negro sobre platino permanece negra hasta al menos 750 °C, lo que demuestra que el Co_3O_4 es inherentemente un material fuertemente absorbente de luz.

La viabilidad de los recubrimientos selectivos para la aplicación en condiciones reales se ha verificado utilizando condiciones de intemperismo acelerado, en particular para el sistema SS/Ni/BC (600 nm). Las mediciones del ángulo de contacto mostraron que, los recubrimientos son hidrofóbicos, y esto se mantiene incluso después del tratamiento térmico a 750 °C durante 12 horas. El proceso de electrodeposición galvanostático se ha escalado a tamaños reales de colectores solares térmicos, tanto para una aplicación de baja temperatura de placa plana, como para un tubo para un concentrador cilindro parabólico. Los resultados iniciales muestran que el calor producido por el colector de aleta individual con el recubrimiento selectivo de cobalto negro es esencialmente igual al de un colector con un recubrimiento de TiNOX con el mismo diseño, lo que realza la promesa del sistema galvanostático presentado en este trabajo. Los resultados preliminares de un análisis de costos mostraron la viabilidad del electrodeposición de cobalto negro para la fabricación de colectores solares para aplicaciones de baja, media y alta temperatura.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Oviedo-Salazar, J.L., M.H. Badii, A. Guillen y O. Lugo Serrato, Daena: International Journal of Good Conscience. 10(1), 1-18 (2015). ISSN 1870-557X. [http://www.spentamexico.org/v10-n1/A1.10\(1\)1-18.pdf](http://www.spentamexico.org/v10-n1/A1.10(1)1-18.pdf)
- [2] García Valladares, O., Pilatowsky Figueroa, I., 2017. Aplicaciones térmicas de la energía solar en los sectores residencial, servicios e industrial., Primera. ed. Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto de Energías Renovables, Ciudad de México, México. <http://www.fordecyt.ier.unam.mx/pdf/pdfTermoSolar.pdf>
- [3] Owusu, P.A., Asumadu-Sarkodie, S., 2016. A review of renewable energy sources, sustainability issues and climate change mitigation. Cogent Eng. 3, 1–14. <https://doi.org/10.1080/23311916.2016.1167990>
- [4] Zou, C., Zhao, Q., Zhang, G., Xiong, B., 2016. Energy revolution: From a fossil energy era to a new energy era. Nat. Gas Ind. B 3, 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.ngib.2016.02.001>
- [5] Dincer, I., 2000. Renewable energy and sustainable development: a crucial review. Renew. Sust. Energ. Rev. 4, 157-175. [https://doi.org/10.1016/S1364-0321\(99\)00011-8](https://doi.org/10.1016/S1364-0321(99)00011-8)
- [6] Foster, R., Ghassemi, M., Cota, A., 2009. Solar energy: renewable energy and the environment., 1st Edition, Editor: CRC Press., ISBN 9781420075663 - CAT# 75667, 382 pag.
- [7] Schurr, S.H., 1984. Energy use, technological change, and productive efficiency: an economic-historical interpretation. Ann. Rev. Energy 9, 409–425. <https://doi.org/10.1146/annurev.eg.09.110184.002205>
- [8] Sims, R.E.H., 2004. Renewable energy: a response to climate change. Sol. Energy 76, 9–17. [https://doi.org/10.1016/S0038-092X\(03\)00101-4](https://doi.org/10.1016/S0038-092X(03)00101-4)
- [9] Zhai, X.Q., Wang, R.Z., Dai, Y.J., Wu, J.Y., Xu, Y.X., Ma, Q., 2007. Solar integrated energy system for a green building. Energ. Buildings, 39, 985–993. <https://doi.org/10.1016/j.enbuild.2006.11.010>
- [10] Dini, J.W., 1993. Electrodeposition—The Materials Science of Coatings and Substrates, Noyes, Park Ridge, NJ, Ch. 9, p. 279; Ch. 11, p. 331. <https://es.scribd.com/doc/207777616/Electrodeposition-The-Materials-Science-of-Coatings-and-Substrates-by-J-W-dini>
- [11] Gretener, C., Perrenoud, J., Kranz, L., Baechler, C., Yoon, S., Romanyuk, Y., Tiwari, A. Development of MoOx thin films as back contact buffer for CdTe solar cells in substrate configuration. Thin solid films 535 (2013) 193-197. <https://doi:10.1016/j.tsf.2012.11.110>
- [12] Amestica, L., Quijada, R., Villaseca, D., 2010. Difusión de Tecnologías, Aplicaciones y Desafíos del Molibdeno para la Industria e Investigadores a Nivel Nacional: Molibdeno. Santiago, Chile. <http://www.molymet.cl/es/Innovacion/Reportes%20de%20Innovacin/Publicacion%20Como%20tech.pdf>
- [13] Guangjie Gong, Xinyan Huang, Jun Wang, Menglong Hao. An optimized model and test of the China's first high temperature parabolic trough solar receiver. Solar Energy 84 (2010) 2230-2245. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2010.08.003>
- [14] Jiushan Cheng, Cong Wang, Wenwen Wang, Xinkang Du, Yu Liu Yafei Xue, Tianmin Wang, Buliang Chen. Improvement of thermal stability in the solar selective absorbing Mo–Al₂O₃ coating. Sol. Energy Mater Sol. Cells, 109 (2013) 204-208. <http://dx.doi.org/10.1016%2Fj.solmat.2012.11.010>

- [15] Du Xinkang, Wang Cong, Wang Tianmin, Zhou Long, Chen Buliang, Ru Ning. Microstructure and spectral selectivity of Mo–Al₂O₃ solar selective absorbing coatings after annealing. *Thin Solid Films* 516 (2008) 3971–3977. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2007.07.193>
- [16] John A. Thornton, Alan S. Penfold, James L. Lamb. Sputter-Deposited Al₂O₃/Mo/Al₂O₃ selective absorber coatings. *Thin solid Films* 72 (1980) 101–109. [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(80\)90563-5](https://doi.org/10.1016/0040-6090(80)90563-5)
- [17] Harish C. Barshilia, Prashant Kumar, K.S. Rajam, A. Biswass. Structure and optical properties of Ag-Al₂O₃ nanocermet solar selective coatings prepared using unbalanced magnetron sputtering. *Sol. Energy Mater Sol. Cells*, 95 (2011) 1707–1715. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2011.01.034>
- [18] Z.Y. Nuru, C.J. Arendse, S. Khamlich, M. Maaza. Optimization of Al_xO_y/Pt/Al_xO_y multilayer spectrally selective coatings for solarethermal applications. *Vacuum* 86 (2012) 2129–2135. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2012.06.012>
- [19] H.C.Barshilia, N.Selvakumar, G.Vignesh, K.S.Rajam, A.Biswas. Optical properties and thermal stability of pulsed sputter deposited Al_xO_y/Al/Al_xO_y multilayer absorber coatings. *Sol. Energy Mater Sol. Cells*, 93 (2009) 315–323. <http://doi.org/10.1016/j.solmat.2008.11.005>
- [20] Zhao-Hui Li, Eou-Sik Cho, Sang Jik Kwon. Molybdenum thin film deposited by in-line DC magnetron sputtering as a back contact for Cu (In, Ga)Se₂ Solar cells. *Appl. Surf. Sci.*, 257 (2011) 9682–9688. <http://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.06.101>
- [21] Dodji Amouzou, Jacques Dumont, Lionel Fourdrinier, Jean-Baptist Richir, Fabrizio Maseri and Robert Sporcken. Adhesion, resistivity and structural, optical properties of molybdenum on steel sheet coated with barrier layer done by sol-gel for CIGS solar cells. *Thin Solid Films* 531 (2013) 535–540. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2013.01.069>
- [22] A. Marcelli, B. Spataro, S. Sarti, V.A. Dolgashev, S. Tantawi, D.A. Yeremian, Y. Higashi, R. Parodi, A. Notargiacomo, Junqing Xu. G Cappuccio, G. Gatti and G. Cibin. Characterization of thick conducting molybdenum films: Enhanced conductivity via thermal annealing. *Surf. Coat. Technol.*, 261 (2015) 391–397. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.10.050>
- [23] Ning Y., Wang W., Sun Y., Wu Y., Liu Y., Man H., Malik M.I., Wang C., Zhao S., Tomasella E. and Bousquet A., Effects of substrates, film thickness and temperature on thermal emittance of Mo/substrate deposited by magnetron sputtering. *Vacuum* 6949 (2016) 73–79. <http://dx.doi.org/10.1016/j.vacuum.2016.03.008>
- [24] Kennedy, C., 2002. Review of mid-to high-temperature solar selective absorber materials. NREL Tech. Rep. 1–58. <https://doi.org/10.2172/15000706>
- [25] C. Lasorsa, N. Di Lalla, P. Perillo, P. Morando y R. Versaci, Congreso: 8vo Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales, CONAMET /SAM 2008, Santiago de Chile. https://www.conicet.gov.ar/new_scp/detalle.php?keywords=&id=26564&congresos=yes&detalles=yes&congr_id=1212816
- [26] Vantablack S-VIS el recubrimiento más oscuro creado por el hombre ahora en spray. Página Web: <http://www.sapiensa.org/tecnologia/vantablack-s-vis-recubrimiento-oscurο-creado-hombre-ahora-en-spray/>. Publicado: 30 marzo, 2016.
- [27] Boccaccini, A.R., Zhitomirsky, I., 2002. Application of electrophoretic and electrolytic deposition techniques in ceramics processing. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 6, 251–260. [https://doi.org/10.1016/S1359-0286\(02\)00080-3](https://doi.org/10.1016/S1359-0286(02)00080-3)
- [28] Smith, G.B., Ignatiev, A., Zajac, G., 1980. Solar selective black cobalt: Preparation, structure, and thermal stability. *J. Appl. Phys.* 51, 4186–4196. <https://doi.org/10.1063/1.328276>
- [29] Therese, G.H.A., Kamath, P. V., 2000. Electrochemical synthesis of metal oxides and hydroxides. *Chem. Mater.* 12, 1195–1204. <https://doi.org/10.1021/cm990447a>

- [30] Kruidhof, W., van der Leij, M., 1979. Cobalt oxide as a spectrally selective material for use in solar collectors. *Sol. Energy Mater.* 2, 69–79. [https://doi.org/10.1016/0165-1633\(79\)90031-5](https://doi.org/10.1016/0165-1633(79)90031-5)
- [31] McDonald, G., 1980a. Preliminary study of a solar selective coating system using black cobalt oxide for high temperature solar collectors, NASA Technical Memorandum 81385. Cleveland, Ohio. <https://ntrs.nasa.gov/archive/nasa/casi.ntrs.nasa.gov/19800009891.pdf>
- [32] Vitt, B., 1986. Characterization of a solar selective black cobalt coating. *Sol. Energy Mater.* 13, 323–350. [https://doi.org/10.1016/0165-1633\(86\)90082-1](https://doi.org/10.1016/0165-1633(86)90082-1)
- [33] Hutchins, M.G., Wright, P.J., Grebenik, P.D., 1987. Comparison of different forms of black cobalt selective solar absorber surfaces. *Sol. energy Mater.* 16, 113–131. [https://doi.org/10.1016/0165-1633\(87\)90013-X](https://doi.org/10.1016/0165-1633(87)90013-X)
- [34] John, S., Santhi, S., 1992. Cobalt—Cadmium solar selective black coating. *Proc. SPIE* 1727, 58–69. <https://doi.org/10.1117/12.130501>
- [35] Kadirgan, F., Söhmen, M., 1999. Development of black cobalt selective absorber on copper for solar collectors. *Turkish J. Chem.* 23, 345–351. <http://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.567.6588&rep=rep1&type=pdf>
- [36] Süzer, S., Kadirgan, F., Söhmen, H.M., 1999. XPS characterization of Co and Cr pigmented copper solar absorbers. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 56, 183–189. [https://doi.org/10.1016/s0927-0248\(98\)00159-7](https://doi.org/10.1016/s0927-0248(98)00159-7)
- [37] Barrera-Calva, E., Martínez-Flores, J.C., Avila-García, A., Rodil, S., Huerta-Arcos, L., Viveros-García, T., 2005. Superficial characterization of Co and Co-Fe oxide films. *Rev. Mex. Ing. Química* 4, 147–156. <http://rmiq.org/iqfvp/Pdfs/Vol.%204,%20No.%202/2.pdf>
- [38] Shashikala, A.R., Sharma, A.K., Bhandari, D.R., 2007. Solar selective black nickel-cobalt coatings on aluminum alloys. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 91, 629–635. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2006.12.001>
- [39] Kil -Dong, L., 2010. Preparation and characterization of black cobalt solar selective coatings. *J. Korean Phys. Soc.* 57, 111–119. <https://doi.org/10.3938/jkps.57.111>
- [40] Kil-Dong, L., 2011. Optical properties and structure of black cobalt solar selective coatings. *J. Korean Sol. Energy Soc.* 31, 48–56. <https://doi.org/10.7836/kses.2011.31.4.048>
- [41] Kelpšaitė, I., Baltrušaitis, J., Valatka, E., 2011. Electrochemical deposition of porous cobalt oxide films on AISI 304 type steel. *Medžiagotyra* 17, 236–243. <https://doi.org/10.5755/j01.ms.17.3.586>
- [42] Weight, D., 2012. COBALT NEWS. 12/2 10. <https://www.cobaltinstitute.org/cobalt-news-archive.html>
- [43] Amri, A., Duan, X., Yin, C.Y., Jiang, Z.T., Rahman, M.M., Pryor, T., 2013. Solar absorptance of copper-cobalt oxide thin film coatings with nano-size, grain-like morphology: Optimization and synchrotron radiation XPS studies. *Appl. Surf. Sci.* 275, 127–135. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.01.081>
- [44] Barrera, C.E., 2013. Spectroscopic ellipsometry study of Co₃O₄ thin films deposited on several metal substrates. *Open Surf. Sci. J.* 5, 9–16. <https://doi.org/10.2174/1876531901305010009>
- [45] Amri, A., Jiang, Z.T., Wyatt, N., Yin, C.Y., Mondinos, N., Pryor, T., Rahman, M.M., 2014. Optical properties and thermal durability of copper cobalt oxide thin film coatings with integrated silica antireflection layer. *Ceram. Int.* 40, 16569–16575. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.08.012>
- [46] Kil-Dong, L., 2015. Thermal degradation of black cobalt solar selective coatings. *J. Korean Sol. Energy Soc.* 35, 9–15. <https://doi.org/10.7836/kses.2015.35.4.009>
- [47] Moon, J., Kyoung Kim, T., VanSaders, B., Choi, C., Liu, Z., Jin, S., Chen, R., 2015. Black oxide nanoparticles as durable solar absorbing material for high-temperature concentrating

- solar power system. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 134, 417–424. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2014.12.004>
- [48] Prasad, M.S., Mallikarjun, B., Ramakrishna, M., Joarder, J., Sobha, B., Sakthivel, S., 2018. Zirconia nanoparticles embedded spinel selective absorber coating for high performance in open atmospheric condition. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 174, 423–432. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2017.09.032>
- [49] Estrella-Gutiérrez, M.A., Lizama-Tzec, F.I., Arés-Muzio, O., Oskam, G., 2016. Influence of a metallic nickel interlayer on the performance of solar absorber coatings based on black nickel electrodeposited onto copper. *Electrochim. Acta* 213, 460–468. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.07.125>
- [50] Shimadzu Corporation, 2013. C101-E127 UV Talk Letter Vol.12, 1-12. https://solutions.shimadzu.co.jp/an/n/en/uv/jpa113028.pdf?_ga=2.134761905.1323035524.1586368600-1551001088.1586368600
- [51] Goebel, D.G., Caldwell, B.P., Hammond, H.K., 1966. Use of an auxiliary sphere with a spectrophotometer to obtain absolute reflectance. *J. Opt. Soc. Am.* 56, 783–788. <https://doi.org/10.1364/JOSA.56.000783>
- [52] Frank, A.C., Sumodjo, P.T.A., 2014. Electrodeposition of cobalt from citrate containing baths. *Electrochim. Acta* 132, 75–82. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.03.130>
- [53] Brownson, J.R.S., Lévy-Clément, C., 2008. Electrodeposition of α - and β -cobalt hydroxide thin films via dilute nitrate solution reduction. *Phys. Status Solidi Basic Res.* 245, 1785–1791. <https://doi.org/10.1002/pssb.200879534>
- [54] Lizama-Tzec, F.I., Macías, J.D., Estrella-Gutiérrez, M.A., Cahue-López, A.C., Arés, O., de Coss, R., Alvarado-Gil, J.J., Oskam, G., 2015. Electrodeposition and characterization of nanostructured black nickel selective absorber coatings for solar–thermal energy conversion. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 26, 5553–5561. <https://doi.org/10.1007/s10854-014-2195-5>
- [55] Herrera-Zamora, D.M., Lizama-Tzec, F.I., Arés, O., Oskam, G., 2015. Electrodeposition and characterization of selective coatings based on black cobalt for solar-to-thermal energy conversion. *ECS Trans.* 69, 7–13. <https://doi.org/10.1149/06931.0007ecst>
- [56] Chidambaram, K., Malhotra, L.K., Chopra, K.L., 1982. Spray-pyrolysed cobalt black as a high temperature selective absorber. *Thin Solid Films* 87, 365–371. [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(82\)90289-9](https://doi.org/10.1016/0040-6090(82)90289-9)
- [57] McDonald, G., 1980b. A preliminary study of solar selective coating system using a black cobalt oxide for high temperature solar collectors. *Thin Solid Films* 72, 83–88. [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(80\)90561-1](https://doi.org/10.1016/0040-6090(80)90561-1)
- [58] Patil, P.S., Kadam, L.D., Lokhande, C.D., 1996. Preparation and characterization of spray pyrolysed cobalt oxide thin films. *Thin Solid Films* 272, 29–32. [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(95\)06907-0](https://doi.org/10.1016/0040-6090(95)06907-0)
- [59] Melendres, C.A., Xu, S., 1984. In situ laser Raman spectroscopic study of anodic corrosion films on nickel and cobalt. *J. Electrochem. Soc.* 131, 2239–2243. <https://doi.org/10.1149/1.2115232>
- [60] Ravindra, A. V., Behera, B.C., Padhan, P., Lebedev, O.I., Prellier, W., 2014. Tailoring of crystal phase and Néel temperature of cobalt monoxides nanocrystals with synthetic approach conditions. *J. Appl. Phys.* 116, 033912. <https://doi.org/10.1063/1.4890512>
- [61] Rivas-Murias, B., Salgueiriño, V., 2017. Thermodynamic CoO–Co₃O₄ crossover using Raman spectroscopy in magnetic octahedron-shaped nanocrystals. *J. Raman Spectrosc.* 48, 837–841. <https://doi.org/10.1002/jrs.5129>
- [62] Tang, C.W., Wang, C. Bin, Chien, S.H., 2008. Characterization of cobalt oxides studied by FT-IR, Raman, TPR and TG-MS. *Thermochim. Acta* 473, 68–73. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2008.04.015>

- [63] Vuurman, M.A., Stufkens, D.J., Oskam, A., Deo, G., Wachs, I.E., 1996. Combined Raman and IR study of MO_x-V₂O₅/Al₂O₃ (MO_x = MoO₃, WO₃, NiO, CoO) catalysts under dehydrated conditions. *J. Chem. Soc. - Faraday Trans.* 92, 3259–3265. <https://doi.org/10.1039/FT9969203259>
- [64] Ravindra, A. V., Behera, B.C., Padhan, P., 2014a. Laser induced structural phase transformation of cobalt oxides nanostructures. *J. Nanosci. Nanotechnol.* 14, 5591-5595. <https://doi.org/10.1166/jnn.2014.9023>
- [65] Chen, W., Zhu, W., 2011. Preparation of cobalt ferrite thick films and their magnetic and electrical properties. *J. Am. Ceram. Soc.* 94, 1096–1100. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2010.04215.x>
- [66] Tian, Z.Y., Kouotou, P.M., El Kasmi, A., Ngamou, P.H.T., Kohse-Höinghaus, K., Vieker, H., Beyer, A., Götzhäuser, A., 2015. Low-temperature deep oxidation of olefins and DME over cobalt ferrite. *Proc. Combust. Inst.* 35, 2207–2214. <https://doi.org/10.1016/j.proci.2014.06.111>
- [67] Hadjiev, V.G., Iliev, M.N., Vergilov, I. V., 1988. The Raman spectra of Co₃O₄. *J. Phys. C Solid State Phys.* 21, L199–L201. <https://doi.org/10.1088/0022-3719/21/7/007>
- [68] Jozwiak, L., Kazimierski, P., Tyczkowski, J., 2017. Plasma deposited thin iron oxide films as electrocatalyst for oxygen reduction reaction in proton exchange membrane fuel cells. *Medžiagotyra* 23, 12–15. <https://doi.org/10.5755/j01.ms.23.1.14406>
- [69] Liu, X., Yi, R., Zhang, N., Shi, R., Li, X., Qiu, G., 2008. Cobalt hydroxide nanosheets and their thermal decomposition to cobalt oxide nanorings. *Chem. Asian J.* 3, 732–738. <https://doi.org/10.1002/asia.200700264>
- [70] Abdel Hamid, Z., Abdel Aal, A., Schmuki, P., 2008. Nanostructured black cobalt coatings for solar absorbers. *Surf. Interface Anal.* 40, 1493–1499. <https://doi.org/10.1002/sia.2950>
- [71] Patterson, A.L., 1939. The Scherrer formula for X-ray particle size determination. *Phys. Rev.* 56, 978-982. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.56.978>
- [72] Barrera, E., Viveros, T., Montoya, A., Ruiz, M., 1999. Titanium-tin oxide protective films on a black cobalt photothermal absorber. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 57, 127–140. [https://doi.org/10.1016/S0927-0248\(98\)00163-9](https://doi.org/10.1016/S0927-0248(98)00163-9)
- [73] Cuevas, A., Martínez, L., Romero, R., Dalchiale, E.A., Marotti, R., Leinen, D., Ramos-Barrado, J.R., Martín, F., 2014. Electrochemically grown cobalt-alumina composite layer for solar thermal selective absorbers. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 130, 380–386. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2014.07.041>
- [74] Sinkó, K., Szabó, G., Zrínyi, M., 2011. Liquid-phase synthesis of cobalt oxide nanoparticles. *J. Nanosci. Nanotechnol.* 11, 4127–4135. <https://doi.org/10.1166/jnn.2011.3875>
- [75] Agrafiotis, C., Roeb, M., Schmücker, M., Sattler, C., 2014. Exploitation of thermochemical cycles based on solid oxide redox systems for thermochemical storage of solar heat. Part 1: Testing of cobalt oxide-based powders. *Sol. Energy* 102, 189-211. <http://dx.doi.org/10.1016/j.solener.2013.12.032>
- [76] André, L., Abanades, S., Cassayre, L., 2018. Mixed Co, Cu and Mn-based metal oxides for thermochemical energy storage application. *AIP Conf. Proc.* 2033, 100003-1–100003-8. <https://doi.org/10.1063/1.5067124>
- [77] Kopping, S.J., Hoeniges, J., Greenhagen, J., Matejczyk, Z., Venstrom, L.J., 2019. Model of the solar-driven reduction of cobalt oxide in a particle suspension reactor. *Sol. Energy* 177, 713 - 723. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2018.11.057>
- [78] Shi, R., Chen, G., Ma, W., Zhang, D., Qiu, G., Liu, X., 2012. Shape-controlled synthesis and characterization of cobalt oxides hollow spheres and octahedra. *Dalt. Trans.* 41, 5981–5987. <https://doi.org/10.1039/c2dt12403c>

- [79] Selvakumar, N., Barshilia, H.C., 2012. Review of physical vapor deposited (PVD) spectrally selective coatings for mid- and high-temperature solar thermal applications. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 98, 1–23. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2011.10.028>
- [80] Brugnara, M., Della Volpe, C., Siboni, S., Zeni, D., 2006. Contact angle analysis on polymethylmethacrylate and commercial wax by using an environmental scanning electron microscope. *Scanning* 28, 267–273. <https://doi.org/10.1002/sca.4950280504>
- [81] ASTM-International, 2004. G155-04a: Standard Practice for Operating Xenon Arc Light Apparatus for Exposure of Non-Metallic Materials. <https://www.astm.org/DATABASE.CART/HISTORICAL/G155-04A.htm>
- [82] F. Cao, D. Kraemer, L. Tang, Y. Li, A. P. Litvinchuk, J Bao, G. Chen and Z. Ren. A high-performance spectrally-selective solar absorber based on a yttria-stabilized zirconia cermet with high-temperature stability. *Energy Environ. Sci.* 8, 3040-3048 (2015). <https://doi.org/10.1039/c5ee02066b>
- [83] Qi-Chu Zhang, Y. Yin and D. R. Mills. High efficiency Mo/Al₂O₃ cermet selective surfaces for high-temperature application. *Solar Energy Materials & Solar Cells* 40, 43-53 (1996). [https://doi.org/10.1016/0927-0248\(95\)00078-X](https://doi.org/10.1016/0927-0248(95)00078-X)
- [84] Y. Liu, Z. Wang, D. Lei and C. Wang. A new solar spectral selective absorbing coating of SS-(Fe₃O₄)/Mo/TiZrN/TiZrON/SiON for high temperature application. *Solar Energy Materials & Solar Cells* 127, 143–146 (2014). <http://dx.doi.org/10.1016/j.solmat.2014.04.014>