



CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS AVANZADOS  
DEL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

UNIDAD SALTILLO

**Desarrollo de absorbedores solares selectivos de  
Ni/NiO depositados en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

**Tesis que presenta**

I.Q. Carlos Adolfo Castilla Martínez

**Para obtener el grado de**

Maestro en Ciencias en

Sustentabilidad de los Recursos Naturales y Energía

**Directores de Tesis**

Dr. Arturo Isaías Martínez Enríquez

Dra. María Esther Sánchez Castro

Ramos Arizpe, Coah.

Diciembre de 2015



## **Dedicatoria**

*A mis padres Carlos H. Castilla Cepeda y Leticia Martínez Ramírez por su apoyo incondicional a lo largo de mi vida.*



## Agradecimientos

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por el gran apoyo económico que me brindó durante mis estudios de maestría.

Al Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional (Cinvestav) Unidad Saltillo, por el apoyo material, de infraestructura e intelectual para la realización de este trabajo.

A mis directores de tesis, los doctores Arturo I. Martínez E. y Ma. Esther Sánchez C. por su asesoría, conocimiento, tiempo y apoyo durante mis estudios de maestría y a lo largo del desarrollo de este proyecto.

A los revisores, Dr. Gregorio Vargas y Dra. Teresa Romero, por sus observaciones y comentarios.

Al doctor Arturo Ponce Pedraza, personal y compañeros de la Universidad de Texas en San Antonio, por su valiosa asesoría y ayuda en este trabajo.

Al Cinvestav Unidad Mérida y su personal, por su valiosa colaboración y asistencia técnica en trabajos realizados con el tema.

A todas las personas que de alguna manera participaron en el desarrollo de este trabajo, gracias por su motivación, apoyo y ánimo.

El autor agradece el apoyo económico recibido por parte del Instituto de Energías Renovables (IER-UNAM), a través del Centro Mexicano de Innovación en Energía Solar (CeMIE-Sol), en el marco de la Convocatoria 2013-02, del FONDO SECTORIAL CONACYT-SENER-SUSTENTABILIDAD ENERGÉTICA, dentro del Proyecto Estratégico No. P-18 Con título: “Materiales selectivos y reflejantes para sistemas de conversión de energía solar en energía térmica”, por medio del cual fue posible desarrollar la investigación y apoyar la formación de recursos humanos a nivel posgrado.



# Contenido

Dedicatoria .....	i
Agradecimientos .....	ii
Resumen.....	1
Abstract.....	2
Lista de símbolos y abreviaturas .....	3
1 Introducción.....	4
2 Antecedentes.....	7
2.1 Radiación electromagnética.....	8
2.2 Radiación térmica .....	10
2.3 Energía Solar.....	13
2.4 Absorbedores solares .....	16
2.4.1 Absorbedores intrínsecos.....	20
2.4.2 Absorbedores tándem: semiconductor-metal .....	20
2.4.3 Absorbedores multicapa .....	21
2.4.4 Absorbedores con superficie texturizada.....	22
2.4.5 Absorbedores tipo cuerpo negro .....	24
2.5 Absorbedores compósito metal/dieléctrico .....	24
2.5.1 Compósito níquel-alúmina .....	27
2.5.2 Anodizado de aluminio .....	31
2.6 Investigaciones recientes.....	34
3 Justificación .....	37
4 Objetivo .....	39
4.1 Objetivo General .....	40
4.2 Objetivos Particulares .....	40
5 Metodología.....	41
5.1 Sustrato de aluminio .....	42
5.2 Decapado de aluminio .....	42
5.3 Proceso de anodizado.....	43
5.4 Electrodeposición de las partículas de Ni-NiO .....	43
5.5 Depósito de películas antirreflejantes .....	44
5.6 Caracterización.....	45



5.6.1 Propiedades ópticas .....	45
5.6.2 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) .....	47
5.6.3 Microscopía Electrónica .....	47
5.6.4 Difracción de rayos X (DRX).....	49
6 Resultados y Discusión.....	51
6.1 Propiedades ópticas .....	52
6.1.1 Efecto de las películas antirreflejantes .....	55
6.1.2 Efecto de la temperatura .....	58
6.2 Microscopía Electrónica de Barrido.....	62
6.2.1 Aluminio anodizado .....	62
6.2.2 Depósitos de Ni-NiO .....	65
6.2.3 Películas antirreflejantes.....	67
6.3 Microscopía Electrónica de Transmisión.....	70
6.4 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X .....	74
6.5 Difracción de rayos X .....	77
7 Conclusiones .....	78
8 Referencias bibliográficas .....	78



## Resumen

En este trabajo se prepararon materiales tipo compuesto (Ni/NiO-alúmina) para estudiar sus propiedades ópticas, con posible aplicación como absorbedores solares selectivos. Estos materiales consisten en un sustrato de aluminio con una matriz porosa de alúmina formada por medio de un proceso de anodizado donde se depositaron partículas de Ni/NiO dentro de la matriz porosa por medio de un proceso electroquímico. Entre las variables estudiadas se encuentran el tiempo de anodizado del aluminio, el tiempo de depósito de las partículas metálicas y la estabilidad térmica de los materiales. Además de sus propiedades ópticas, estructura, morfología y composición, también se estudió el efecto de la adición de películas antirreflejantes de dos óxidos metálicos ( $\text{SnO}_2$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) sobre la superficie de los materiales, mediante la técnica de rocío pirolítico. Los cambios obtenidos en las propiedades ópticas fueron investigados y correlacionados con modificaciones en la composición y estructura de los componentes de estos materiales.

Con base en lo anterior, se encontró que la absorbancia y emitancia de los materiales, dependiendo de las condiciones trabajadas, varía entre 0.81-0.9 y 0.08-0.31 respectivamente. Para el caso de la absorbancia, los mejores resultados se obtienen cuando se tiene un tiempo de depósito de partículas metálicas mayor (120 s), lo que se relaciona directamente con el espesor de las películas de Ni-NiO. Por otro lado, los mejores valores de emitancia se obtienen con tiempos de depósito cortos. La adición de películas antirreflejantes aumenta la absorbancia y emitancia de los materiales, sin embargo, a tiempos cortos de depósito de partículas metálicas, el cambio en la emitancia es menor comparado con la absorbancia.

La caracterización de los materiales mostró que existe una mezcla de diferentes especies de níquel dentro de los poros de la alúmina, formadas durante el proceso de oxidación-reducción, entre ellos níquel metálico,  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ , NiO, NiOOH y  $\text{Ni}_2\text{O}_3$ . El tratamiento térmico que se le dio indica que existe una degradación de las propiedades ópticas, atribuidas principalmente a la oxidación de las especies para formar NiO.



## Abstract

In this work, alumina/Ni-NiO composites materials were prepared to study their optical properties, with potential application as selective solar absorbers. These materials are composed of an aluminium substrate and an alumina porous matrix formed by anodization, and Ni-NiO particles deposited within the pores by an electrochemical process. The anodizing time, deposit time and thermal stability of the materials were studied. The addition of an antireflection coating of two metallic oxides ( $\text{SnO}_2$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) on the surface material by spray pyrolysis technique was also studied. Changes in optical properties were investigated and correlated with the composition and structure of the components of these materials.

Based on the above, it was found that the absorbance and thermal emittance of the material varies from 0.81 to 0.9 and from 0.08 to 0.31 respectively, depending on the working conditions.

For absorbance, the best results were obtained when deposition time of metal particles are larger, which is directly related to the film thickness of Ni-NiO. On the other side, the emittance best values were obtained with shorter deposition times. The addition of an antireflective layer increases the absorbance and emittance of the material, however, with shorter metallic particles deposition times, emittance changes are lower compared with the absorbance increase.

The characterized material showed that there is a mixture of different nickel species; metallic nickel,  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ , NiO, NiOOH and  $\text{Ni}_2\text{O}_3$ , within the alumina pores, formed during the oxidation-reduction process. The heat treatment given indicates degradation of optical properties, by the presence of the oxidized species.



## Lista de símbolos y abreviaturas

$\alpha$	Absorbancia
$\varepsilon$	Emitancia
$\rho$	Reflectancia
$\lambda$	Longitud de onda
$E_{b\lambda}$	Emisión espectral del cuerpo negro
$G(\lambda)$	Radiación espectral que incide bajo condiciones de aire masa de 1.5
AM	Aire masa
GEI	Gases de efecto invernadero
AR	Antirreflejante
MET	Microscopía electrónica de transmisión
MEB	Microscopía electrónica de barrido
XPS	Espectroscopia de fotoelectrones de rayos X
DRX	Difracción de rayos X
$t_d$	Tiempo de depósito
$t_a$	Tiempo de anodizado
TT	Tratamiento térmico
UV	Ultravioleta
IR	Infrarrojo
Vis	Visible



1

# Introducción



Uno de los mayores retos de la actualidad es satisfacer la demanda energética, que ha ido en constante aumento debido al crecimiento de la población y al desarrollo tecnológico. La necesidad de energía se incrementó hasta 16 veces en el siglo XX con respecto a años anteriores [1].

Gracias a los combustibles fósiles como el petróleo, el carbón y el gas natural, se logró el desarrollo tecnológico y económico en el pasado, sin embargo, en la década de 1970 se presentaron las primeras crisis de abasto de petróleo a nivel mundial. Debido a esto, surgió la duda y preocupación por la disponibilidad de estas fuentes energéticas a largo plazo. En años pasados también se constató el efecto negativo que tiene el uso de estos combustibles, como lo es la liberación al ambiente de una gran cantidad de gases y contaminantes. Esto trae como consecuencias enfermedades, contaminación de los mantos acuíferos y del ambiente, cambios en los ecosistemas, contribución al calentamiento global y por tanto, la mayor frecuencia en eventos meteorológicos extremos como sequías, inundaciones, y huracanes. La obtención de combustibles fósiles también se ha ido complicando con el transcurso del tiempo, debido a que los yacimientos son cada vez más difíciles de encontrar y explotar y por tanto requieren de una mayor inversión tecnológica y económica. Por estas razones, se comenzó un desarrollo tecnológico para obtener energía de fuentes alternativas.

Las energías renovables son aquellas fuentes de energía que se reponen continuamente por la naturaleza y provienen directamente o indirectamente del sol y de movimientos y mecanismos del ambiente [2]; y son una de las opciones para realizar la transición energética hacia fuentes energéticas más limpias y suplir la demanda existente. Como toda tecnología, también poseen desventajas tales como la intermitencia de algunas de las fuentes de energía, lo costoso que puede llegar a ser el equipo y el mantenimiento de los dispositivos y que de alguna manera también pueden contribuir con un impacto negativo al ambiente.

Dentro de las energías renovables, la energía solar tiene uno de los mayores potenciales para satisfacer las necesidades de energía en el futuro, ya que la cantidad de radiación solar disponible que puede ser aprovechada en el planeta es de 85 000 TW, lo que equivale a más de 5000 veces la demanda de energía actual [3]. La radiación solar puede



aprovecharse de diversas formas: con el diseño eficiente de los edificios para el mayor aprovechamiento de la luz y calor de la energía solar, mediante la fotosíntesis artificial que produce carbohidratos o hidrógeno, la transformación a energía química que realiza la biomasa, la tecnología fotovoltaica que convierte directamente la luz en electricidad mediante celdas solares y los sistemas térmicos que utilizan colectores para transformar esa energía en calor, a través de sistemas de concentración.

Un sistema de captación de energía térmica solar es aquel en el que un dispositivo eleva la temperatura de un fluido receptor mediante la colección de la energía proveniente de la radiación solar. Con base a su aplicación, los colectores solares pueden clasificarse como de baja temperatura ( $T < 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), media temperatura ( $100\text{ }^{\circ}\text{C} < T < 400\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) y alta temperatura ( $T > 400\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). El calor se puede emplear para calentamiento de agua de uso doméstico, generar vapor para mover turbinas que transforman la energía mecánica en electricidad o en procesos industriales. La conversión de la radiación solar a energía térmica es posible gracias a un material conocido como absorbedor solar. Este es el componente más importante de los colectores y generalmente consiste en una película delgada del material sobre un sustrato generalmente metálico, que absorbe la radiación solar.

Las características esperadas de los absorbedores son: que colecten la mayor cantidad de radiación solar evitando las pérdidas térmicas de energía, que posean resistencia a la humedad y a altas temperaturas, que tengan un costo de producción adecuado y cuenten con excelentes propiedades ópticas. En años recientes se ha buscado fabricar absorbedores solares espectralmente selectivos con un mejor desempeño gracias a la mayor absorción de radiación en el espectro solar.

Entre los materiales estudiados para esta aplicación se encuentra el cromo negro, plata, carburos metálicos, níquel negro, alúmina, titanio, germanio, grafito; los cuales son depositados en diversos sustratos tales como aluminio, cobre, acero, entre otros. Es por esto que en el presente trabajo se realizó el desarrollo de materiales solares selectivos por medio de técnicas sencillas y de bajo costo, esto con el fin de estudiar sus propiedades ópticas y estructurales, para analizar su posible uso como absorbedores solares con aplicación de mediana temperatura.



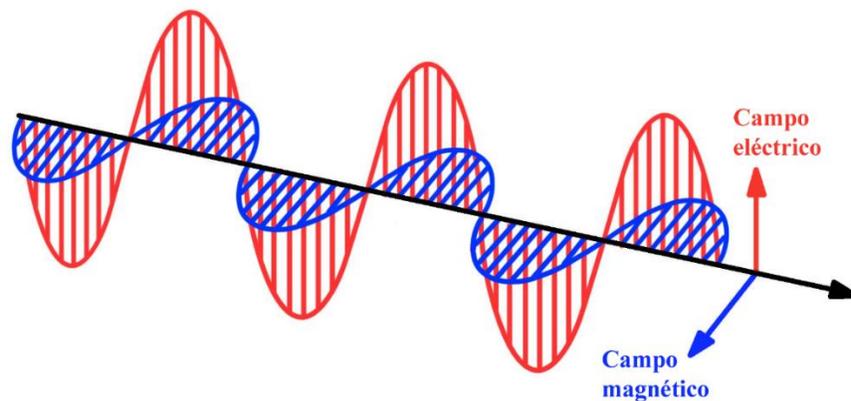
# 2

# Antecedentes



## 2.1 Radiación electromagnética

Cuando un campo, ya sea eléctrico o magnético, varía con respecto del tiempo, induce un campo del otro tipo en las regiones del espacio adyacentes. Estos campos son capaces de propagarse a través del espacio, aun cuando no exista materia de por medio. Esta propagación tiene las propiedades de una onda, por lo que se denomina onda electromagnética (Figura 1).



**Figura 1.** Representación gráfica de una onda electromagnética

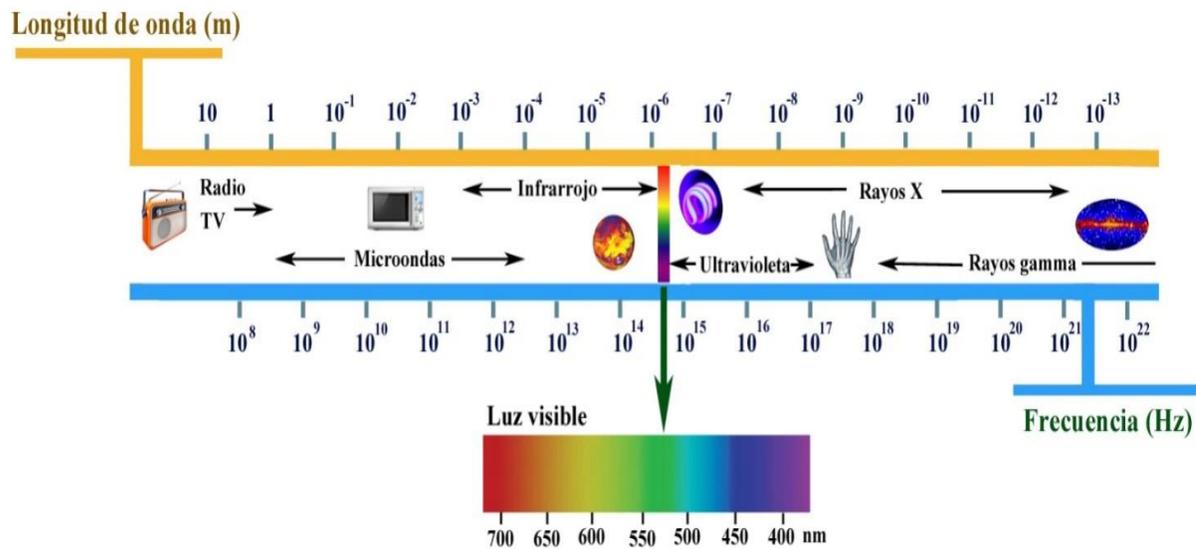
Las ondas electromagnéticas transportan energía, en el vacío viajan a la velocidad de la luz y se caracterizan por su frecuencia  $\nu$  (número de oscilaciones por unidad de tiempo) y longitud de onda  $\lambda$ . La energía que porta una onda se concibe en paquetes discretos de energía llamados fotones y está dada por la relación

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (1)$$

En donde  $h = 6.625 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$  es la constante de Planck y  $c = 299\,792\,458 \frac{\text{m}}{\text{s}}$  es la velocidad de la luz. Como se aprecia en la ecuación (1), la energía es inversamente proporcional a la longitud de onda, por lo que la radiación de longitudes cortas posee una mayor energía.



Las ondas electromagnéticas cubren un espectro muy amplio de longitudes de onda y frecuencia. La Figura 2 muestra la parte más común del espectro y se indican las longitudes de onda y frecuencias aproximadas en las que se clasifica. Los humanos solo podemos detectar directamente una pequeña parte del espectro, conocido como luz visible y el intervalo de longitud de onda que abarca es de alrededor de los 400 a 700 nm.



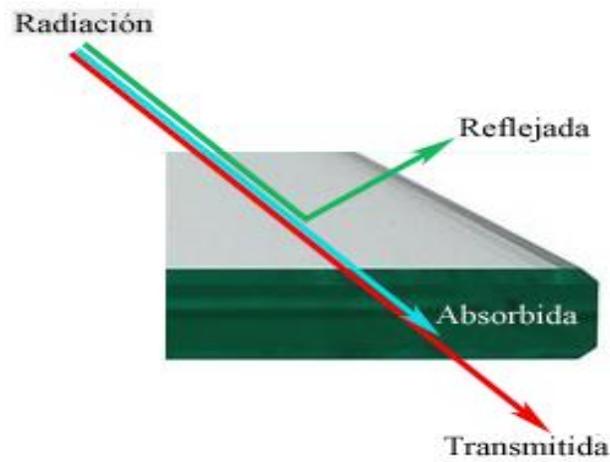
**Figura 2.** Espectro electromagnético.

Cuando la radiación electromagnética interacciona con un cuerpo, pueden presentarse tres fenómenos: que la materia absorba, transmita y/o refleje la radiación (Figura 3).

El balance de energía estará dado por

$$\alpha + \tau + \rho = 1 \tag{2}$$

donde  $\alpha$  es la absorbancia,  $\tau$  la transmitancia y  $\rho$  la reflectancia del material.



**Figura 3.** Interacción de la radiación con un cuerpo.

## 2.2 Radiación térmica

La radiación térmica es emitida de manera continua por toda la materia que se encuentre por encima del cero absoluto, es decir, que todo el tiempo absorbe y emite radiación. Para cuestiones prácticas, la radiación térmica se define como la parte del espectro electromagnético que abarca desde alrededor de 100 a 100,000 nm, ya que la mayor parte de la radiación emitida por los cuerpos caen en ese intervalo de longitudes de onda [4]. Por lo tanto, la radiación térmica incluye toda la radiación visible, la infrarroja (IR) y parte de la ultravioleta (UV).

La cantidad de radiación emitida por la materia depende del tipo de material, su superficie y la temperatura a la que se encuentre. Es decir, distintos cuerpos a la misma temperatura pueden emitir cantidades diferentes de radiación por unidad de área. Para poder establecer cuál es la máxima radiación que puede emitir un cuerpo, se establece un cuerpo idealizado llamado cuerpo negro, que sirve como referencia para compararlo con las propiedades de las superficies reales. El cuerpo negro es un absorbedor y emisor



perfecto de la radiación a cualquier temperatura y posee las siguientes características [5]:

- Absorbe toda la radiación, independientemente de su longitud de onda y dirección.
- A determinada temperatura y longitud de onda, ninguna superficie puede emitir más energía que un cuerpo negro.
- La radiación emitida es independiente de la dirección, por lo que se le considera como un emisor difuso.

La cantidad de energía que puede emitir un cuerpo negro se conoce como ley de Stefan-Boltzmann y se expresa como

$$E_b = \sigma T^4 \quad (3)$$

Donde T es la temperatura absoluta de la superficie en K y  $\sigma = 5.6704 \times 10^{-8} \frac{W}{m^2 \cdot K^4}$  es la constante de Stefan-Boltzmann. En ocasiones es importante conocer la cantidad de radiación emitida por un cuerpo negro a cierta temperatura T y a cierta longitud de onda  $\lambda$ , conocida como emisión espectral del cuerpo negro  $E_{b\lambda}$ . La ley de Planck establece esta relación:

$$E_{b\lambda} = \frac{C_1}{\lambda^5 \left[ \exp\left(\frac{C_2}{\lambda T}\right) - 1 \right]} \quad (4)$$

Donde  $C_1 = 3.7417 \times 10^8 \frac{W \cdot \mu m^4}{m^2}$  y  $C_2 = 1.4387 \times 10^4 \mu m \cdot K$  son las constantes de esta ecuación. La Figura 4 muestra la variación de la emisión espectral del cuerpo negro en función de la longitud de onda y la temperatura. A cualquier temperatura la emisión incrementa al aumentar la longitud de onda hasta llegar a un máximo y después decrece; a cualquier longitud de onda, la radiación aumenta al incrementarse la temperatura y

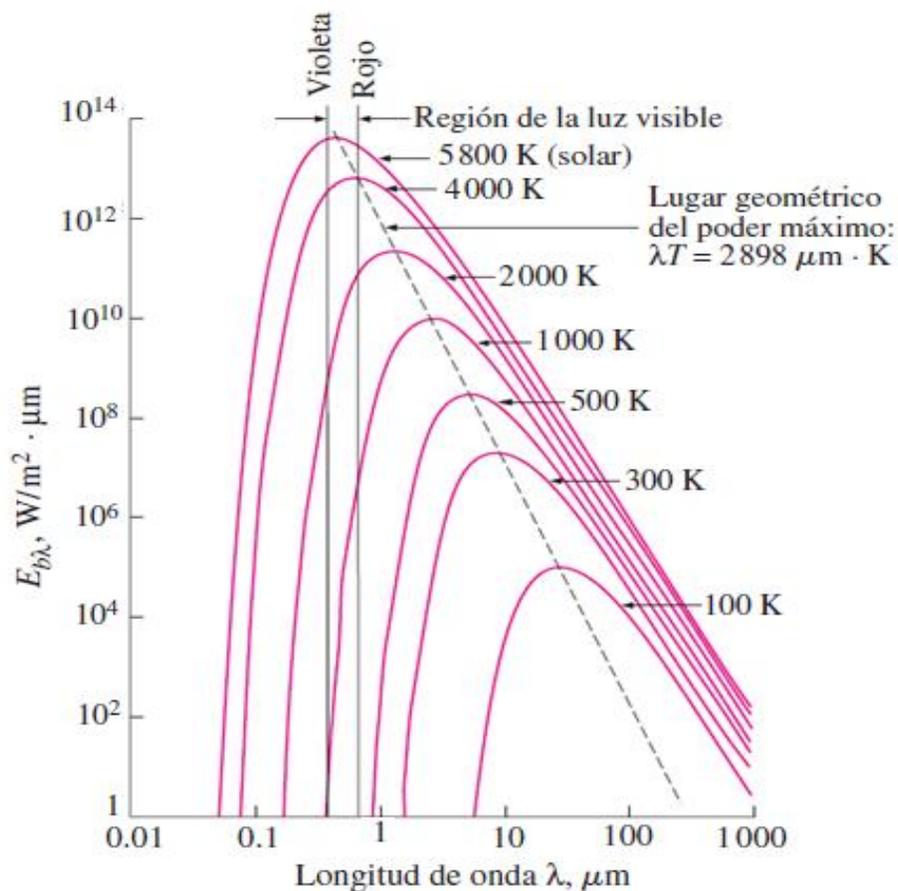


entre mayor sea ésta, el máximo de la curva de radiación se desplaza hacia longitudes de onda más cortas.

Los máximos de cada curva se pueden calcular por medio de la ley de desplazamiento de Wien que se expresa en la ecuación (5).

$$(\lambda T)_{max} = 2897.8 \mu\text{m} \cdot \text{K} \quad (5)$$

Esta ecuación se indica en la Figura 4 como el lugar geométrico del poder máximo, mediante la línea punteada.

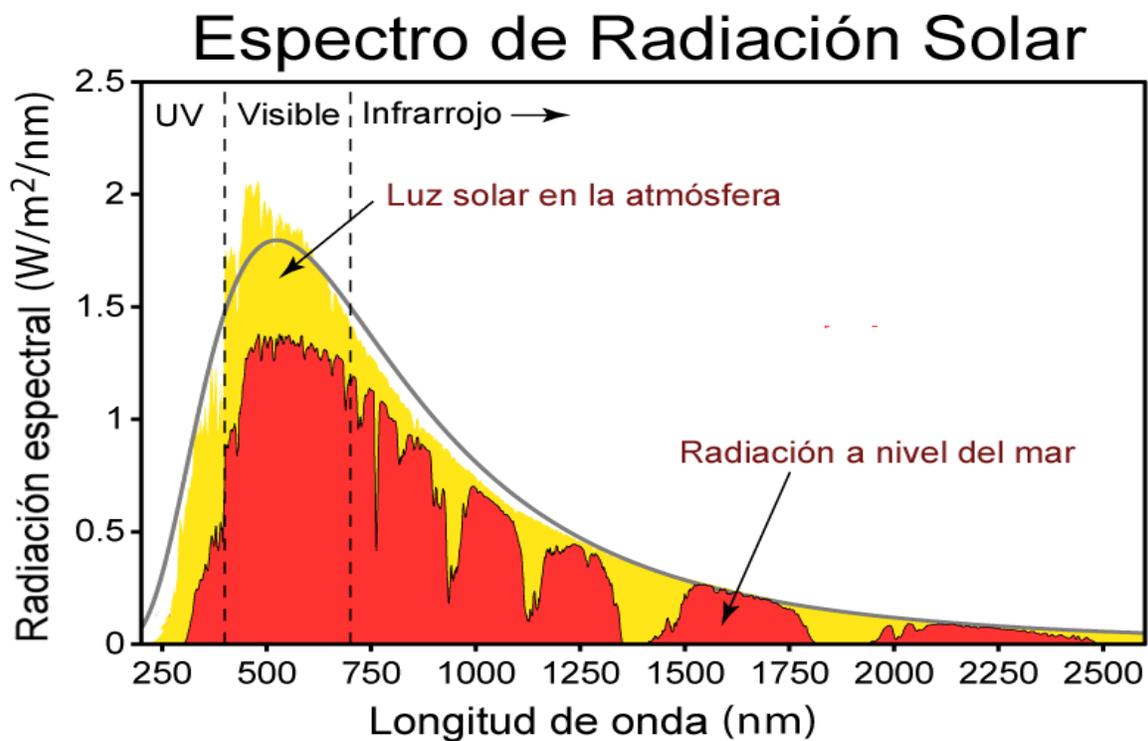


**Figura 4.** Emisión espectral del cuerpo negro a diferentes temperaturas [4].



## 2.3 Energía Solar

El Sol es una estrella con un radio de  $6.96 \times 10^8$  m, una clase espectral G2 y es la fuente de la energía solar y otras energías renovables. La distancia promedio entre la Tierra y el Sol es de  $1.496 \times 10^{11}$  m. La distribución de la radiación solar en función de la longitud de onda se conoce como espectro solar y abarca aproximadamente de los 300 nm a los 2,500 nm. La radiación total del Sol es equivalente a la de un cuerpo negro a 5,800 K. La radiación en el espectro visible se aproxima a la del cuerpo negro a esa temperatura; pero se desvía considerablemente de la radiación UV e IR. Como se observa en la Figura 5, la radiación que incide en la Tierra llega como ultravioleta, visible e infrarroja. Aproximadamente el 50% es radiación IR, 40% visible y 10% UV [6].



**Figura 5.** Espectro de radiación solar en la atmósfera y a nivel del mar [7].

Por tanto, la energía solar puede definirse como la energía radiante que se produce en el Sol. La radiación solar puede llegar al planeta en tres formas:

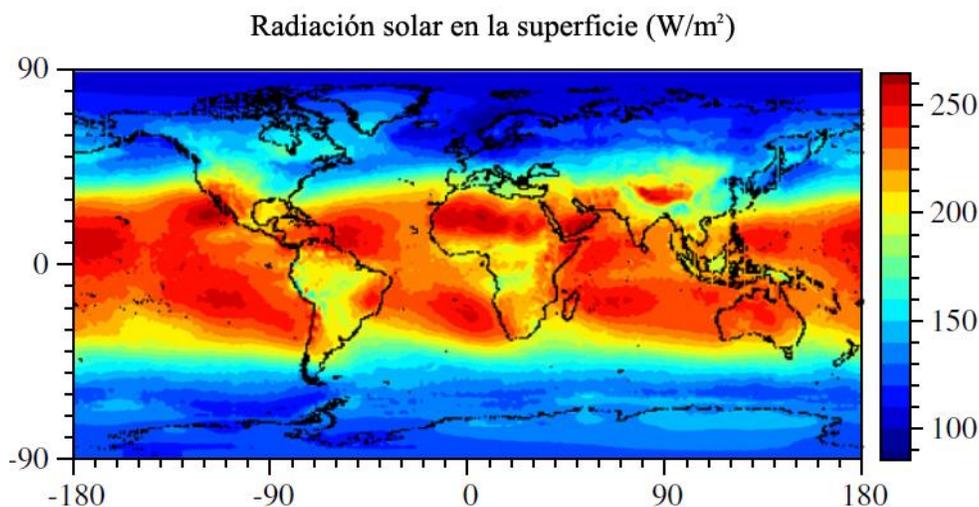


- Radiación directa. Es la radiación que incide sobre la Tierra, sin ningún tipo de interacción y sin cambiar de dirección.
- Radiación difusa. La difusión de los haces solares se debe a la interacción con las partículas sólidas y moléculas (como vapor de agua) presentes en la atmósfera.
- Radiación reflejada. Procede de la reflexión de la radiación directa en los elementos del entorno, como la nieve o el agua.

La máxima radiación solar llega a la Tierra cuando el cielo está totalmente despejado, el Sol se encuentra directamente sobre la superficie y con la mínima distancia posible respecto a la atmósfera. Esta distancia es llamada aire masa (AM) y se calcula por la expresión:

$$AM = \frac{1}{\cos\varphi} \quad (6)$$

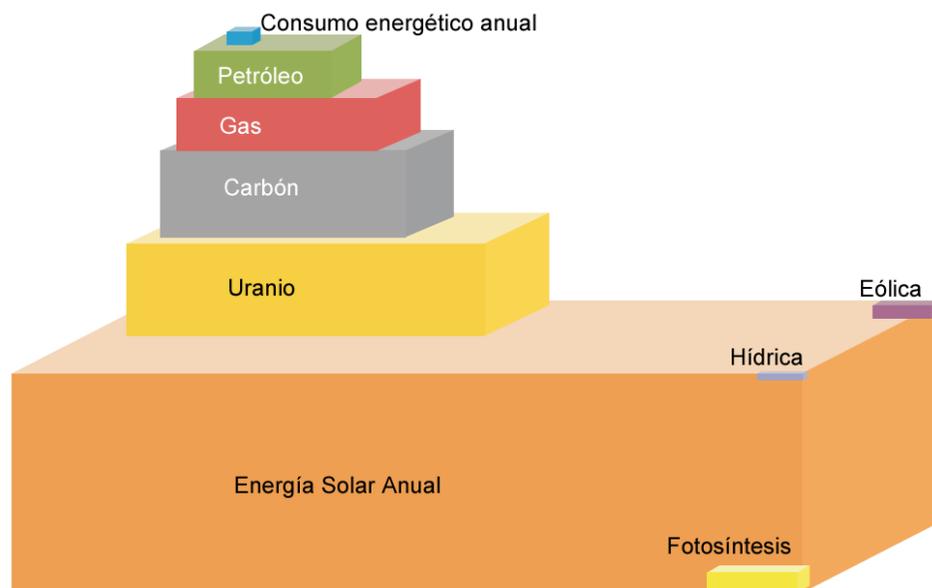
Donde  $\varphi$  es el ángulo de elevación del Sol. El valor estándar del AM es de 1.5, es decir, un ángulo de  $42^\circ$  [8]. La distribución de la energía solar que llega a la Tierra no es uniforme (Figura 6). Existen diversos factores que influyen en esto, como las condiciones climatológicas, la época del año y la latitud.



**Figura 6.** Distribución promedio de la radiación solar en la superficie terrestre [9].



Al ritmo del consumo energético actual, las reservas de petróleo probadas representan una duración de 46 años, 58 las de gas natural y 150 las de carbón. La cantidad total de energía que llega del Sol a la Tierra durante un año sobrepasa todas las fuentes fósiles en conjunto, incluyendo la fisión de uranio (Figura 7). Si fuera posible coleccionar toda la energía solar anual y almacenarla, se podría abastecer la demanda energética hasta por 6,000 años.



**Figura 7.** Potencial anual de la energía solar comparado con otras fuentes [10].

La conversión de energía solar a energía térmica es relativamente sencilla y se realiza mediante dispositivos estacionarios o concentradores. La elección depende de la temperatura que se requiera alcanzar. El uso de dispositivos para generar calor por medio de la radiación solar se remontan a Arquímedes, de quien se dice que por medio de un espejo concentró los rayos solares y le prendió fuego a embarcaciones romanas que atacaban el puerto de Siracusa en el año 214 a. C.; sin embargo, se duda de la veracidad de este relato. En 1767, el científico suizo Horace de Saussure construyó el primer colector solar. A finales del siglo XIX se construyeron los primeros calentadores de agua a escala industrial en California, pero el uso del gas natural en la década de 1920

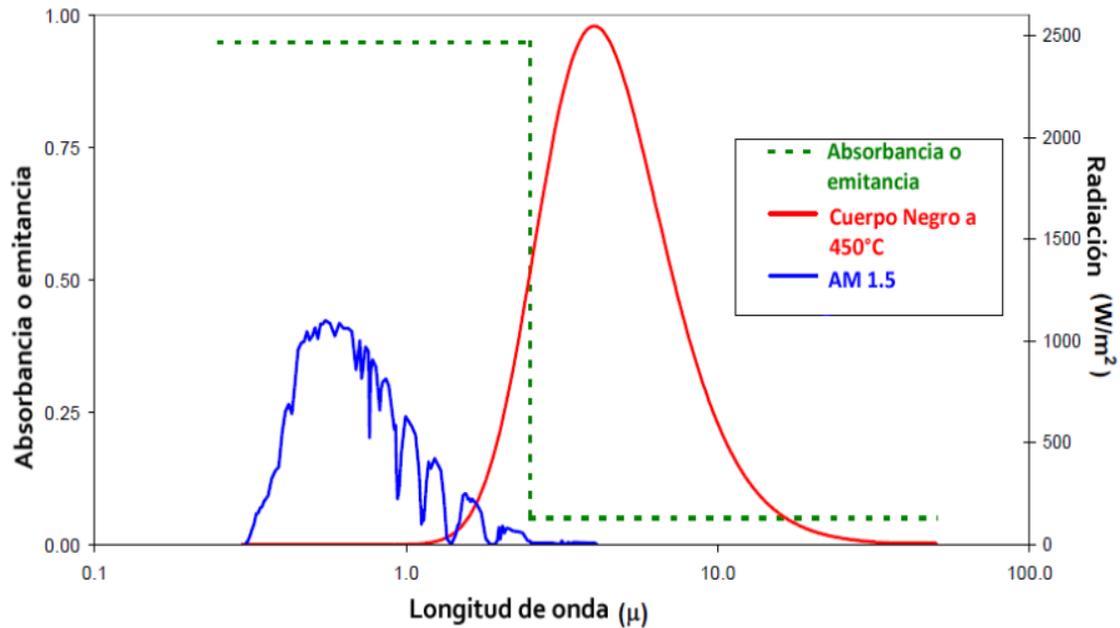


frenó su expansión. A partir de la crisis de 1974, los sistemas de calentamiento se desarrollaron en países como Japón, Israel, Alemania y Austria [10]. Para 2010, los colectores solares térmicos ocupaban una superficie de 28 000 Ha a nivel global, de las cuales 16 500 Ha pertenecen a China. El calentamiento por medio del Sol representa la mayor contribución de la energía solar en la actualidad, con una capacidad de más de 196 gigawatt térmicos ( $\text{GW}_T$ ), 162 terawatt hora térmicos ( $\text{TWh}_T$ ) producidos en 2010 y queda en segundo lugar solo comparada con la energía eólica, dentro de las tecnologías de energías renovables [10].

## 2.4 Absorbedores solares

Un absorbedor solar es un material que convierte la radiación solar a energía térmica. Estos recubrimientos son ampliamente utilizados porque tienen una alta eficiencia de conversión [11]. Se clasifican en selectivos y no selectivos. Los primeros tienen propiedades ópticas que varían de una región del espectro electromagnético a otra. Para tener una alta conversión de la radiación térmica, un absorbedor solar debe poseer una alta absorbancia  $\alpha$  en el espectro solar ( $\alpha \approx 1$ ) y una baja emitancia  $\epsilon$  en el infrarrojo ( $\epsilon \approx 0$ ), lo cual implica que la reflectancia debe ser cercana a cero en la región solar ( $\rho \approx 0$ ) y aproximarse a la unidad en el IR ( $\rho \approx 1$ ) [12–14]. Una de las limitantes para alcanzar una alta eficiencia se debe a que la alta absorbancia y la baja emitancia pueden ser exclusivas entre sí. Estas características ideales son mostradas en la Figura 8, mediante la línea punteada. Las propiedades ópticas de interés para los materiales con aplicación a tecnologías solares son la transmitancia, absorbancia y emitancia. Con ellas se puede caracterizar al material, además de que se pueden relacionar con otras, como el índice de refracción [15]. En el caso particular de los absorbedores solares, se caracterizan mediante su absorbancia y emitancia. Un cuerpo opaco, como es el caso de los materiales hechos en este trabajo, no transmite la radiación incidente y por tanto la ecuación 2 se convierte en:

$$\alpha = 1 - \rho \quad (7)$$



**Figura 8.** Propiedades ópticas del absorbedor solar ideal [16]

La absorbancia y emitancia están relacionadas por la ley de Kirchhoff, que establece que para un cuerpo que está en equilibrio térmico con los alrededores:

$$\alpha(\lambda, T) = \epsilon(\lambda, T) \quad (8)$$

Por tanto, la absorbancia y emitancia pueden ser calculadas con base a la reflectancia del material mediante las relaciones:

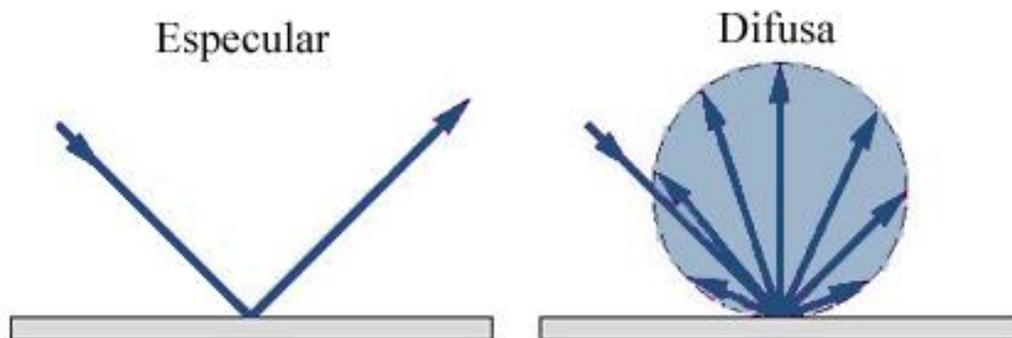
$$\alpha = \frac{\int_{\lambda_{min}=0}^{\lambda_{max}=\infty} (1 - \rho) G(\lambda) d\lambda}{\int_{\lambda_{min}=0}^{\lambda_{max}=\infty} G(\lambda)} \quad (9)$$



$$\epsilon = \frac{\int_{\lambda_{min}=0}^{\lambda_{max}=\infty} (1 - \rho) E_{b\lambda} d\lambda}{\int_{\lambda_{min}=0}^{\lambda_{max}=\infty} E_{b\lambda} d\lambda} \quad (10)$$

donde  $G(\lambda)$  es la radiación espectral que incide en la superficie (AM 1.5), que se encuentra estandarizada.

La reflexión de la radiación puede ser especular o difusa (Figura 9). Una reflexión especular es aquella de tipo espejo desde una superficie, en la cual la radiación incidente en una dirección es reflejada en una sola dirección con ángulos de incidencia y reflexión idénticos. En contraste, la reflexión difusa dispersa la luz incidente en todas las direcciones por igual. En la práctica, la reflexión de una superficie es especular y difusa. Una superficie altamente pulida se aproxima a la reflexión especular y una rugosa, a la difusa.



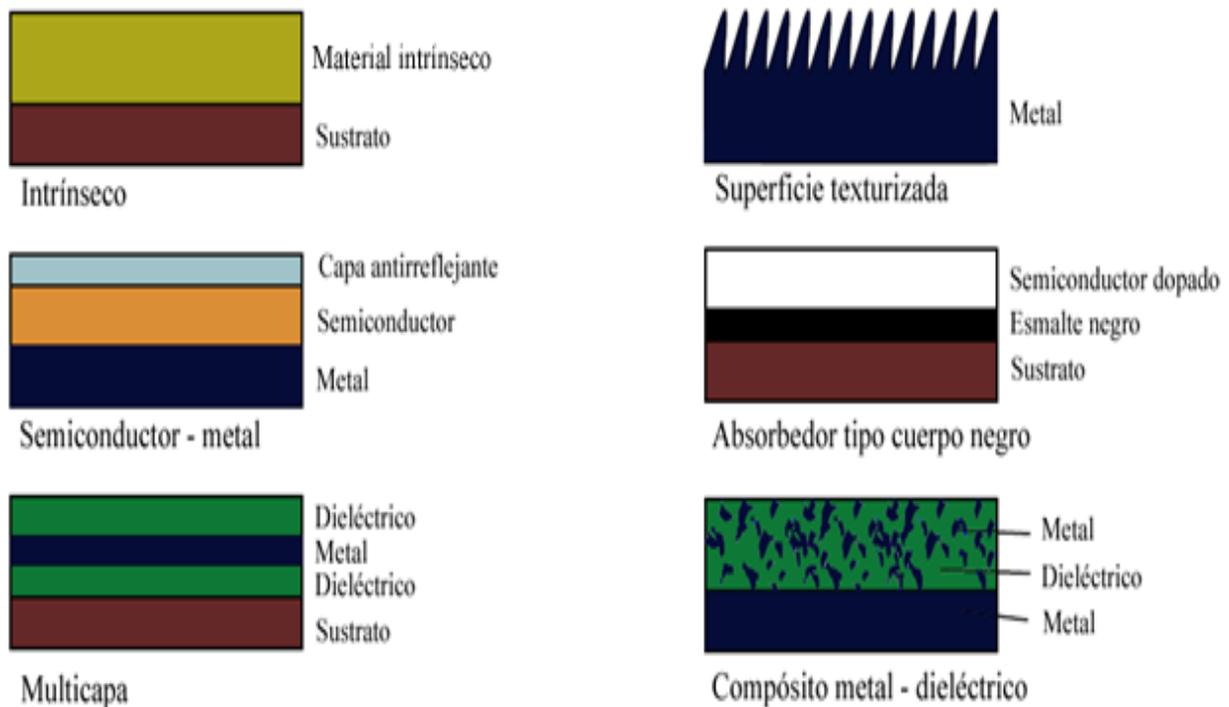
**Figura 9.** Tipos de reflexión.

Se tiene que tener en cuenta que los absorbedores pueden degradarse debido a altas temperaturas, humedad, corrosión, reacciones químicas indeseadas y una mala adherencia de estos con el sustrato metálico. Debido a esto, el valor de la emitancia usualmente se incrementa, disminuyendo su eficiencia; es por ello que se necesita de absorbedores que sean estables térmica y químicamente.



Los absorbedores solares se han clasificado en 6 categorías, según el tipo de configuración que tengan sus componentes para lograr la conversión de radiación a energía térmica (Figura 10), que son:

- Intrínsecos
- Semiconductor-metal
- Multicapa
- Superficies texturizadas
- Absorbedores tipo cuerpo negro
- Compósito metal-dieléctrico



**Figura 10.** Clasificación de los absorbedores solares [16].



### 2.4.1 Absorbedores intrínsecos

Son materiales que tienen una selectividad espectral natural. Poseen una mayor estabilidad en su estructura, pero son menos eficientes que otro tipo de absorbedores debido a que el cambio entre una baja y alta reflectancia ocurre a longitudes de onda cortas. Generalmente, estos materiales son semiconductores o metales de transición los que muestran dichas características. Algunos de los compuestos utilizados son el Si:B, HfC, Mo, ReO<sub>3</sub>, SnO<sub>2</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, W, LaB<sub>6</sub>, MoO<sub>3</sub> [17, 18].

Con este tipo de absorbedores, Randich [19] experimentó depositando capas delgadas de TiB<sub>2</sub> y ZrB<sub>2</sub> sobre grafito, mediante la técnica de depósito químico de vapor, reduciendo BCl<sub>3</sub> con H<sub>2</sub> y los precursores TiCl<sub>4</sub> o ZrCl<sub>4</sub>, obteniendo absorbedores con espesores de 15 a 30 μm. Los mejores resultados fueron para el ZrB<sub>2</sub> donde se alcanzó una  $\alpha = 0.77$  con una  $\epsilon = 0.09$ . Randich se percató que si se agrega una capa de antirreflejante de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, la absorbancia aumenta hasta 0.93 mientras la emitancia se mantiene estable, por lo que la adición de esta capa extra mejoró los parámetros. A diferencia del TiB<sub>2</sub>, el ZrB<sub>2</sub> muestra una mayor temperatura de oxidación, por lo que lo hace un mejor candidato para aplicaciones a altas temperaturas. El estudio de estos materiales no ha sido muy productivo, ya que como se mencionó, por sí solos no muestran las características esperadas para utilizarse como absorbedores solares. Para poder mejorar las propiedades ópticas se deberá hacer investigación de la estructura de la banda de valencia de estos materiales, además de determinar la influencia de imperfecciones estructurales como dislocaciones y vacancias en las propiedades esperadas.

### 2.4.2 Absorbedores tándem: semiconductor-metal

Cuando no se pudieron alcanzar las propiedades requeridas con los absorbedores intrínsecos, la investigación se enfocó en estructuras con dos películas. Los absorbedores tándem consisten en dos capas con diferentes propiedades ópticas. Estos materiales están hechos de un sustrato con alta reflectancia en el infrarrojo (baja emitancia), por ejemplo aluminio, cobre, níquel, acero y plata. Sobre un sustrato se deposita una película



delgada, que debe poseer una alta absorbancia en el espectro solar y ser altamente transparente en el infrarrojo, por lo que se utilizan semiconductores. El comportamiento tipo metálico de estos materiales se debe a la alta transparencia del semiconductor en la región espectral del IR. Para crear un absorbedor tándem eficiente, se debe absorber toda la radiación con una longitud de onda menor a los 2,500 nm, lo que corresponde a una banda prohibida de 0.5 eV [20]. Desafortunadamente, los semiconductores tienen altos índices de refracción, por lo que tienen una alta reflectancia. Se puede reducir la reflectancia ya sea controlando el espesor de la película o aplicando una capa antirreflejante (AR).

Seraphin [21] investigó varios recubrimientos de silicio depositados en acero ( $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$ ). Obtuvo una  $\alpha = 0.85$  y una  $\epsilon = 0.07$  a 500 °C, lo cual indica que estos materiales están lejos de poder utilizarse como absorbedores solares. Cao y Hu [22] analizaron el modelo matemático de los índices de refracción para un absorbedor tándem. Demostraron teóricamente que si una película delgada se deposita en un metal, se tendrá un punto donde la reflectancia será cero debido a la coincidencia de sus índices de refracción. Aplicaron su diseño al depositar  $\text{NiCrO}_x$  sobre acero inoxidable, que exhibió una reflectancia cercana a cero en 0.8  $\mu\text{m}$ , lo que coincidió con su modelo. Sin embargo obtuvieron una  $\alpha = 0.8$  y una  $\epsilon = 0.14$  a 60 °C.

### 2.4.3 Absorbedores multicapa

Una superficie espectral selectiva puede ser diseñada utilizando un modelo multicapas. El absorbedor se compone de diferentes capas de un metal semitransparente y un material dieléctrico, que poseen diferentes índices de refracción entre sí y actúan como un filtro selectivo que mejora la absorción en la región visible del espectro electromagnético. Du *et al.* [23] estudiaron un sistema que se compone de  $\text{Ti}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{N}/\text{Ti}_{0.25}\text{Al}_{0.75}\text{N}/\text{AlN}$  sobre un sustrato de silicio, utilizando *sputtering* como técnica de depósito. Además, utilizaron una simulación para optimizar las propiedades de este absorbedor. Los valores obtenidos de  $\alpha = 0.94$  y  $\epsilon = 0.04$  a 82 °C coincidieron con el modelo matemático, lo que da buenas características para el material. Selvakumar *et al.* [24] trabajaron con un sistema multicapas de óxido de hafnio, ya que posee buena



estabilidad química, mecánica y térmica, además de poseer una banda prohibida de 5.5 eV, lo que le da transparencia sobre un amplio intervalo del espectro. Prepararon multicapas compuestas de  $\text{HfO}_x/\text{Mo}/\text{HfO}_2$  sobre un sustrato de cobre, utilizando un sistema de *sputtering*. Los valores calculados fueron  $\alpha = 0.905 - 923$  y  $\epsilon = 0.07 - 0.09$ . Los recubrimientos fueron estables hasta 400 °C en una atmósfera de aire, pero al sobrepasar esta temperatura, la absorbancia disminuye drásticamente debido a la difusión del cobre y la formación de óxido en la primera capa de  $\text{HfO}_x$ .

Liu *et al.* [25] diseñaron un sistema de NbTiON (metálico) / NbTiON (dieléctrico) / SiON (AR) depositados sobre un sustrato de cobre. La diferencia entre el metal y el dieléctrico es la proporción de NbTi:O:N. Obtuvieron valores de absorbancia y emitancia de 0.95 y 0.07 respectivamente. La estabilidad térmica fue estudiada encontrando que después de 40 h a 500 °C en vacío, no se observan cambios drásticos ( $\alpha = 0.94$ ,  $\epsilon = 0.08$ ). La capa de NbTiON sirve como barrera para evitar la difusión del cobre desde el sustrato. Barshilia *et al.* [26] formaron un sistema multicapa de  $\text{Cr}_x\text{O}_y/\text{Cr}/\text{Cr}_2\text{O}_3$  depositado sobre cobre, debido a las buenas propiedades ópticas que posee el cromo negro. Se observó una buena absorción por parte de las capas de Cr y  $\text{Cr}_x\text{O}_y$ . El absorbedor fue estable hasta 300 °C y mostró una  $\alpha = 0.895$  y una  $\epsilon = 0.06$ . A partir de los 350 °C los recubrimientos fueron inestables debido a la oxidación de la capa de Cr, además de la difusión de cobre y formación de CuO.

#### 2.4.4 Absorbedores con superficie texturizada

Las superficies texturizadas mejoran la eficiencia de los absorbedores al permitirles atrapar mayor cantidad de luz incidente. Pueden tener una estructura tipo aguja, dendrítica o microporosa. La parte de la luz que no es absorbida inmediatamente en la superficie es reflejada dentro de la estructura y pasa por múltiples reflexiones hasta que llega nuevamente a la superficie donde es absorbida; lo que lleva a una mayor cantidad de luz absorbida. Las longitudes de onda grandes no se ven afectadas por este tipo de superficies, por lo que los valores de emitancia son bajos.



Gittleman *et al.* [27] modificaron la superficie de silicio para estudiar su capacidad de absorción de luz después del tratamiento. El texturizado se realizó a una escala en que fuera mayor a la longitud de onda del espectro solar, para maximizar así la eficiencia del material. Utilizaron la técnica de *sputtering* para texturizar las obleas de silicio, obteniendo estructuras en forma de pilares, cuyos diámetros fueron menores a la longitud de onda de la radiación solar, pero su altura mayor. De esta manera, lograron que las pérdidas por reflexión en la superficie del silicio fueran casi cero. Se obtuvo una absorbancia de 0.85 y una emitancia de 0.05 y que al modificar la superficie del Si, se obtiene una mayor absorción de luz. Hüpkes *et al.* [28] prepararon películas de un semiconductor dopado, ZnO:Al sobre un sustrato de vidrio mediante *sputtering*, analizando el efecto que tiene la presión de depósito en la morfología de la película y su capacidad para atrapar la luz. Hallaron una influencia muy fuerte del cambio de la superficie con la presión, pues a valores mayores la superficie se vuelve granular, mientras que a valores bajos se obtiene una estructura que presenta muchos cráteres. Determinaron que las películas con mejores resultados de absorción de luz eran aquellas que se depositaron con valores bajos de presión. Berginski *et al.* [29] también analizaron películas de ZnO:Al depositadas mediante *sputtering* en un sustrato de vidrio, variando la cantidad de dopante en estas para observar si había un cambio en la absorción de luz. A una baja cantidad de dopante, la topografía de la superficie presenta rugosidad y bordes muy marcados; con un alto dopaje, se encuentra una superficie mayormente plana, con cráteres cuya profundidad es limitada por el espesor de la película. Con base a sus resultados se recomiendan los parámetros optimizados para la cantidad de dopante y la temperatura del sustrato durante el depósito. Teixeira *et al.* [30] realizaron depósitos de Cr-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Mo-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, mediante *sputtering* en sustratos de cobre y vidrio. Las estructuras de ambos recubrimientos mostraron una microestructura en columna, con una superficie texturizada, lo que le permitió incrementar la absorción de luz y por tanto la conversión de energía. Los absorbedores tuvieron buena selectividad espectral, alcanzando una absorbancia en el intervalo de 0.88-0.94 y una emitancia entre 0.15 y 0.09. Ellos concluyen que este procedimiento es un método potencial para producir absorbedores solares con alta reproducibilidad ya que es un proceso muy controlado y además se alcanza una buena estabilidad térmica.



### 2.4.5 Absorbedores tipo cuerpo negro

Los absorbedores tipo cuerpo negro cuentan con una película selectiva que puede ser un semiconductor altamente dopado ( $\text{SnO}_2\text{:F}$ ,  $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ ,  $\text{In}_2\text{SO}_3\text{:Sn}$ ,  $\text{ZnO:Al}$ ) [16] sobre un absorbedor con larga vida útil. Además, algunos colectores solares planos usan esmalte negro como material absorbedor.

### 2.5 Absorbedores compuesto metal/dieléctrico

Un compuesto metal-dieléctrico, o cermet, es un material en el cual el metal se encuentra dentro de una matriz dieléctrica (generalmente son óxidos, nitruros u oxinitruros). Para poderse aplicar en la tecnología solar, deben tener características cerámicas en el espectro visible, y propiedades metálicas en el infrarrojo. Algunas de las variables que modifican su desempeño son el espesor del recubrimiento, los constituyentes, la fracción de volumen del material en la matriz, entre otros [31]. Se han investigado diversos materiales para su aplicación como absorbedores solares, algunos de ellos se muestran en la Tabla 1. Las propiedades ópticas de estos materiales pueden mejorarse mediante el control del espesor del compuesto y el tamaño de partícula del metal.

**Tabla 1.** Materiales compósitos metal/dieléctrico con aplicación en absorbedores solares (clasificados por el tipo de matriz) [32].

Matriz	Metal	Preparación	Sustrato	$\alpha$	$\epsilon$
$\text{Cr}_2\text{O}_3$	Cr	Electrodepósito	Aluminio	0.868	0.088
	Cr	Electrodepósito	Cobre	0.93	0.12
	Cr	Electrodepósito	Níquel	0.96	0.25-0.35
	Cr	<i>Sputtering</i>	Acero inoxidable	0.92	0.08
	Cr	<i>Sputtering</i>	Cobre	0.9-0.94	0.04
$\text{Al}_2\text{O}_3$	Ni	Anodizado	Aluminio	0.9-0.96	0.05-0.08
	Ni	Evaporación	Cuarzo fundido	0.94	0.1
	Ni	<i>Sputtering</i>	Acero inoxidable	0.94	0.07



	Ni	Solución	Aluminio	0.93	0.03
	Ni	Solución	Aluminio	0.93	0.05
	Co	Evaporación	Níquel	0.95	0.1
	Ag	<i>Sputtering</i>	Cobre	0.93	0.04-0.05
	Mo	<i>Sputtering</i>	Acero inoxidable	0.92	0.19
	Mo	<i>Sputtering</i>	Acero inoxidable	0.92	0.16
	W	<i>Sputtering</i>	Acero inoxidable	0.939	0.12
	Pt	Evaporación	Cuarzo	0.98	0.36
AlN	W	<i>Sputtering</i>	Vidrio	0.930	0.39
	Al	<i>Sputtering</i>	Aluminio	0.96	-
	Al	<i>Sputtering</i>	Vidrio	0.92	0.06
	Acero inoxidable	<i>Sputtering</i>	Vidrio	0.933	0.025
SiO <sub>2</sub>	Cu	Evaporación	Vidrio	0.93	0.05
	Ni	Evaporación	Cuarzo	0.9	0.07
	Ni	<i>Sputtering</i>	Aluminio	0.96	0.14
	Au	Evaporación	Vidrio	0.88±0.01	0.014
	Mo	<i>Sputtering</i>	Acero inoxidable	0.94	0.13
NiS-ZnS	Ni/Zn	Solución	Aluminio zincado	0.9	0.14
MoO <sub>3</sub>	Mo	Solución	Acero galvanizado	0.88	0.2
ZrO <sub>2</sub>	Zr	<i>Sputtering</i>	Vidrio	0.91	0.06
HfMoN	Hf/Mo	<i>Sputtering</i>	Acero inoxidable	0.94-0.95	0.13-0.14

Entre los más comunes se encuentran los compósitos de cromo-óxido de cromo y se han utilizado por más de 20 años como absorbedores solares. Nunes *et al.* [33] produjeron recubrimientos de Cr-Cr<sub>x</sub>O<sub>y</sub> y Ti-TiN<sub>x</sub>O<sub>y</sub>, por *sputtering* en corriente directa. Obtuvieron absorbedores selectivos con buenas propiedades ópticas ( $\alpha = 0.94, \epsilon = 0.06$  para Cr y  $\alpha = 0.91, \epsilon = 0.04$  para Ti). Yin *et al.*[34] depositaron Cr en Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> por la misma técnica;



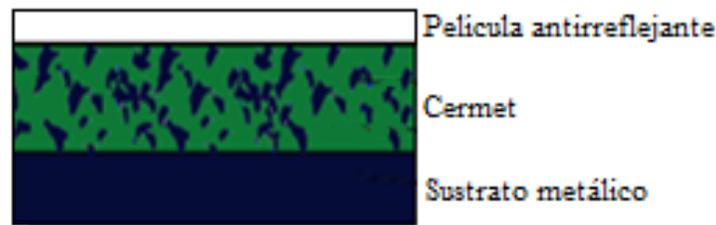
sin embargo, encontraron que puede ser problemática por la rápida oxidación del metal. Aun así lograron tener un absorbedor con alta absorbancia (0.92-0.94) y baja emitancia (0.05-0.08).

Otro material utilizado como matriz es el  $\text{SiO}_2$ , como lo descrito por Garnich y Sailer [35], que utilizaron Cu depositado en  $\text{SiO}_2$  mediante evaporación al vacío. El recubrimiento tuvo una baja emitancia, además de buena resistencia a la oxidación y a la abrasión. Esposito *et al.* [36] trabajaron con Mo en  $\text{SiO}_2$ , depositando mediante *sputtering*. Optimizando las condiciones de experimentación, lograron obtener un absorbedor estable a altas temperaturas en bajo vacío (580 °C) con una emitancia de 0.13 y absorbancia de 0.94. Wang *et al.* [37] prepararon un recubrimiento de Mo/Mo-  $\text{SiO}_2/\text{SiO}_2$  por *sputtering* mediante corriente directa y radio frecuencia. Se recoció a 1073 K y en vacío para probar su estabilidad térmica, monitoreando mediante UV-Vis-IR su desempeño antes y después del recocido. El absorbedor mostró absorbancia de 0.95 y emitancia de 0.097 a 353 K. La reflectancia en el espectro visible permaneció sin variación antes y después del tratamiento térmico, mientras que en el IR aumentó, lo que resultó en una emitancia de 0.075.

Por otro lado, los compósitos con matrices de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  tienen excelentes propiedades ópticas por lo que su estabilidad térmica se ha investigado ampliamente. Antonaia *et al.* [38] investigaron la estabilidad de un material de W con  $\text{Al}_2\text{O}_3$  como matriz y un antirreflejante a 580 °C, depositado mediante *sputtering*. Observaron que después de 2 días de tratamiento térmico, se alcanza una estabilidad en las propiedades ópticas sin mayor variación a tiempos mayores y que estos cambios se deben a la modificación de la estructura de la alúmina. El material resultó altamente estable a alta temperatura y en condiciones de vacío. Por su parte, Barshilia *et al.* [39] trabajaron con compósitos de Ag- $\text{Al}_2\text{O}_3$  depositados en varios sustratos. Al ajustar el contenido de plata en la matriz se puede alcanzar una alta selectividad espectral en los recubrimientos. Se mostró una estabilidad térmica hasta 200 °C por dos horas. Se ha trabajado con otros materiales como platino, cobalto, níquel, molibdeno depositados en  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , donde el Ni ha exhibido buenas propiedades ópticas.



También se han realizado trabajos agregando una película antirreflejante (AR) para mejorar las propiedades ópticas en los materiales con aplicación como absorbedores solares. Para la selección de estos materiales se requiere que los índices de refracción de ambos materiales sean similares. Algunos de los AR que se han utilizado son SiO, SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, MgF<sub>2</sub> y SrF<sub>2</sub> [40]. En el área de los compósitos, se han desarrollado estructuras dobles que tienen una mejor eficiencia de conversión de radiación. La estructura típica de estos materiales consiste en lo siguiente: una película antirreflejante que incrementa la absorción solar, el compuesto con las partículas metálicas y el sustrato metálico (Figura 11).



**Figura 11.** Esquema de una compuesto (cermet) con una película antirreflejante.

### 2.5.1 Compósito níquel-alúmina

El uso de recubrimientos solares selectivos se comenzó a desarrollar en 1955 con Tabor, Shaffer, Gier, Dunkle, entre otros. Los primeros recubrimientos solares exitosos fueron de níquel electrodepositado, de compósitos de NiS-ZnS, de cromo negro y de óxido de cobre negro [17]. Con el paso del tiempo, se desarrollaron diferentes estructuras para los absorbedores solares. Las partículas metálicas depositadas en matrices porosas han mostrado propiedades ópticas interesantes. El aluminio anodizado es uno de los materiales más comunes empleados para esta aplicación, con partículas de níquel, cobalto, entre otros. [41]. El níquel ha mostrado una buena selectividad espectral al absorber la radiación en el espectro solar y tener una baja emitancia en el infrarrojo. Además, tiene una alta durabilidad, el costo de producción es bajo y es resistente a la



degradación [42]. La Tabla 2 muestra algunos de los trabajos con aplicaciones solares basados en níquel. Las partículas metálicas se depositan en una capa de alúmina sobre aluminio. Entre las técnicas para depositar las partículas se encuentran el depósito al vacío (evaporación, *sputtering*), depósito electroquímico, por solución, depósito térmico (plasma, flama), molienda, depósito químico (rocío pirolítico, sol-gel), entre otros [43-44].

**Tabla 2.** Algunos absorbedores solares selectivos basados en Ni y NiO [45].

Absorbedor solar	Método de depósito	$\alpha$	$\varepsilon$
Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Al	Centrifugación	0.93	0.04
Níquel negro/Acero inoxidable	Electroquímico	0.91	0.01
Ni-NiO <sub>x</sub> /Al	<i>Sputtering</i>	0.96	0.01
Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub> /Acero inoxidable	<i>Sputtering</i>	0.94	0.07
Ni en Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Al	Anodización	0.85-0.97	0.08-0.021

### 2.5.1.1 Electrodepósito

Este proceso es utilizado para formar un recubrimiento denso, uniforme y con buena adherencia sobre una superficie, generalmente de un metal o aleación, mediante el paso de corriente eléctrica. El recubrimiento tiene la finalidad de decorar, proteger o mejorar ciertas propiedades de la superficie [46]. Este proceso se lleva a cabo en una celda electroquímica, que contiene al electrolito, y a los dos electrodos: ánodo y cátodo. El electrolito es el conductor eléctrico en donde se encuentran las especies iónicas. Usualmente, el cátodo es el material sobre el que se hará el recubrimiento y el ánodo el material que se quiere depositar.

Diversos investigadores han trabajado con partículas de níquel electrodepositadas sobre una capa de alúmina anodizada en un sustrato de aluminio. Wazwaz *et al.* [47, 48] depositaron Ni por electrólisis en aluminio anodizado (en piezas de 20x40 mm<sup>2</sup>) utilizando corriente directa, mediante un baño de NiSO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y MgSO<sub>4</sub>.



Encontraron que el contenido de níquel es importante para la eficiencia térmica ya que al aumentarse la absorbancia, la emitancia también se incrementa y que la cantidad óptima es de  $60 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ . Posteriormente realizaron estudios de degradación fototérmica de los absorbedores, pasando de una eficiencia de conversión de 0.73-0.78 a una de 0.7-0.74 después de esta. La degradación a altas temperaturas y humedad se debe a la oxidación del níquel, lo que reduce la absorbancia y aumenta la emitancia.

Por otro lado, Salmi *et al.* [49] también realizaron los depósitos con un baño de sulfato de níquel y concluyen que las propiedades ópticas del absorbedor dependen del contenido de níquel. Sin embargo, no es necesario llenar todos los poros de la alúmina, pues con tenerlo presente en el fondo es suficiente para tener buenas propiedades ópticas. Galione *et al.* [50] hallaron que en su sistema, depositado mediante un baño de  $\text{NiSO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3$  y  $\text{MgSO}_4$ , la composición de la capa alúmina/níquel es lo que le da al absorbedor su selectividad espectral y que se puede ajustar controlando el espesor de esta capa, además de la fracción de llenado de los poros con níquel, para el cual 0.30 es un valor adecuado.

Belghith *et al.* [42] también depositaron níquel en aluminio 6060, con capas de alúmina de hasta  $0.7 \mu\text{m}$ . Aunque la absorbancia no tuvo cambios drásticos ( $\alpha = 0.95$  para  $0.3 \mu\text{m}$  y  $0.5 \mu\text{m}$ ,  $\alpha = 0.94$  para  $0.7 \mu\text{m}$ ), la emitancia se incrementa al aumentar el espesor, por lo que recomiendan mantenerse en un intervalo menor a  $0.5 \mu\text{m}$ . Por su parte, Li [51] trabajó con corriente alterna, depositando níquel mediante un baño de sulfato de níquel sobre aluminio anodizado con ácido fosfórico. Observó que la formación de la estructura porosa de alúmina era similar con corriente alterna que con la directa. Lo mismo para el depósito de níquel: las propiedades ópticas del metal que se depositó por corriente alterna se comparan a aquellas depositadas por corriente directa, lo que mostró que este método puede utilizarse sin problemas, dado que es más barato.

Stefchev *et al.* [52] depositaron níquel mediante un baño de sulfato de níquel sobre el aluminio, variando los voltajes y el tiempo de depósito. El estudio mostró que las películas que tenían mayor absorción de luz en el espectro solar y menor emitancia en el IR eran las más delgadas. Los valores alcanzados por estos investigadores fueron de  $\alpha = 0.94 - 0.96$  y  $\epsilon = 0.14 - 0.18$ .



### **2.5.1.2 Rocío pirolítico**

Los métodos para hacer películas delgadas pueden dividirse con base en la naturaleza del proceso de depósito: físico o químico. Entre los métodos físicos están el depósito físico de vapor, ablación con láser y bombardeo iónico. Los métodos químicos incluyen el depósito químico de vapor, rocío pirolítico y recubrimiento por inmersión y centrifugación. El rocío pirolítico es una técnica que puede utilizarse para preparar películas delgadas, recubrimientos cerámicos y polvos. También se ha visto como una técnica apropiada para depositar partículas en matrices porosas [53].

Existen algunos estudios a mayor profundidad que explican los mecanismos que se llevan a cabo en el proceso. A diferencia de otras técnicas, el rocío pirolítico representa un método muy simple y relativamente barato. No requiere de sustratos o reactivos de alta calidad/pureza y puede ser empleado para preparar películas multicapas. Los componentes típicos de la técnica consisten en un atomizador, una solución precursora, un sistema de calentamiento y control de temperatura.

Para el depósito de películas delgadas, se rocía una solución de una sal metálica sobre un sustrato caliente. Las gotas impactan la superficie del sustrato y presentan una descomposición térmica. Las variables que influyen grandemente en todos los procesos involucrados en el rocío pirolítico son:

- Temperatura: influye en la evaporación del solvente, el impacto de la gota en el sustrato y la descomposición del precursor.
- Solución precursora: el solvente, tipo de sal, concentración y aditivos.

Los estudios recientes que incluyen el depósito de óxido de níquel por rocío pirolítico investigan la aplicación de este compuesto como un semiconductor tipo p para diversos dispositivos, como material electrocrómico para ventanas inteligentes, sensores químicos, celdas solares, componente de uniones p-n, entre otros. De los pocos estudios de óxido de níquel depositado por rocío pirolítico con aplicación para absorbedores solares están los de Ienei *et al.* [42, 54]. Depositaron NiO en aluminio anodizado mediante rocío pirolítico y caracterizaron las muestras con difracción de rayos X (DRX),



espectroscopia infrarroja (FT-IR) y ultravioleta-visible (UV-Vis). Variaron los parámetros de depósito, además de agregar aditivos poliméricos para disminuir la emitancia. Mencionan que las propiedades ópticas de las películas dependen de la composición y grado de cristalinidad, aunque los factores más importantes se encuentran en la morfología de la superficie y concluyen que el rocío pirolítico es una técnica adecuada para producir estas películas. Sin embargo, dichos estudios no muestran la metodología empleada para calcular las propiedades ópticas, ni datos sobre éstas para asegurar que los depósitos hechos mediante esta técnica sean apropiados como absorbedores solares.

### **2.5.1.3 Otras técnicas**

Otro método de depósito es el recubrimiento por centrifugación, como lo describen Boström *et al.* [20], que utilizaron una solución química con precursores de níquel y alúmina y después depositaron una capa de antirreflejante. Obtuvieron una superficie selectiva con buenas propiedades ópticas, con absorbancia de 0.93 y emitancia de 0.04, aún sin optimizar la capa AR, con un método simple y equipo sencillo. La estabilidad y durabilidad de las propiedades de las películas quedaron pendientes de investigar. Por otro lado, Li *et al.* [55] usaron el mismo método de depósito, pero con una solución acuosa para tener un proceso más verde, con nitrato de níquel y un agente quelante en agua, en un proceso que está en trámite de patente. Las películas mostraron una absorbancia de 0.85 y emitancia de 0.03, aunque si se coloca un stock de tres capas se alcanza una absorbancia de 0.93 y emitancia de 0.05, con estabilidad en aire a 300 °C.

### **2.5.2 Anodizado de aluminio**

El aluminio es un material apropiado para utilizarse como sustrato debido a su disponibilidad, además de poseer buenas propiedades físicas y ópticas. Es un material que es abundante en la Tierra, por lo cual su producción es barata. Posee diversas propiedades físicas que lo hacen apto para su aplicación como absorbedor solar: baja densidad, elevada durabilidad y alta ductilidad. Además su conductividad térmica y



eléctrica es más eficiente en comparación con otros metales, por ejemplo, el cobre. Las propiedades ópticas son buenas también ya que tiene una alta reflectancia en el espectro infrarrojo.

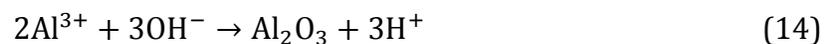
El proceso de anodizado emplea reacciones electroquímicas para producir una capa de óxido en la superficie de un metal. El aluminio, que se utiliza como ánodo, es inmerso en un electrolito ácido formando una capa de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en la superficie al hacer pasar corriente eléctrica por la celda. Cuando la corriente fluye por la celda, ocurren los siguientes eventos:

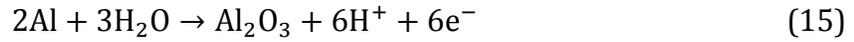
- El ácido se disocia y los iones de hidrógeno se mueven hasta el cátodo en donde son reducidos a hidrógeno gaseoso.



- De manera simultánea, los aniones ( $\text{OH}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{O}^{2-}$ ) se mueven hacia el ánodo. Las cargas eléctricas en la celda generan la formación de iones de aluminio ( $\text{Al}^{3+}$ ) en el ánodo. En la superficie de éste reaccionarán con los aniones para formar óxido de aluminio.

Las reacciones en el ánodo se representan a continuación:





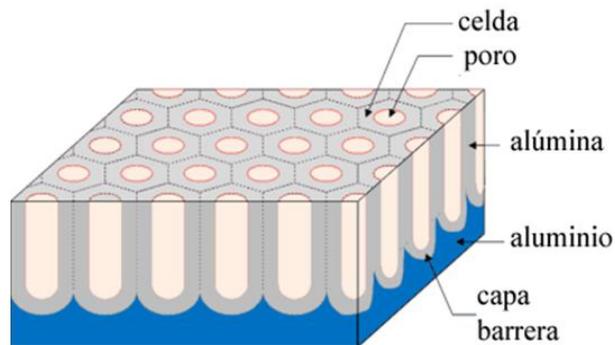
Los aniones del ácido también pueden reaccionar para formar parte de los compuestos.

### 2.5.2.1 Formación de la capa de alúmina

El aluminio reacciona con el oxígeno para formar la capa de alúmina, esta queda firmemente anclada en la superficie del metal. En las primeras etapas (alrededor de 60 s) del anodizado, la capa de alúmina es densa y provee de una resistencia a la corrosión y al ambiente y se denomina capa barrera. El crecimiento de la capa barrera termina cuando la resistencia eléctrica del óxido reduce el potencial aplicado en la celda. Si el voltaje es lo suficientemente alto, el crecimiento de la película de alúmina continúa. A diferencia de la capa barrera, esta segunda capa se constituye de una estructura porosa (Figura 12), debido a la competencia de procesos, sucede la siguiente reacción:



Las condiciones que determinan las propiedades de la segunda capa son la concentración y naturaleza del electrolito, el voltaje y corriente aplicados, el tipo de sustrato y la temperatura del baño.



**Figura 12.** Esquema de aluminio anodizado.



## 2.6 Investigaciones recientes

Nuru *et al.* [56] trabajaron en un absorbedor solar multicapa de MgO/Zr/MgO depositado sobre un sustrato de acero inoxidable recubierto con zirconio, mediante la técnica de evaporación por haz de electrones. Obtuvieron una absorbancia de 0.92 en el espectro solar y una emitancia de 0.09. Este absorbedor es térmicamente estable hasta 400 °C, sin embargo, a partir de los 500 °C la absorbancia disminuyó a 0.89 y la emitancia aumentó a 0.12. Esto se atribuye a la difusión del Zr hacia la superficie, por la oxidación del Zr y el cambio en la composición química del MgO.

Wang *et al.* [57] crearon un absorbedor solar selectivo de rejillas de titanio nanoestructuradas depositadas en una película delgada de MgF<sub>2</sub> y una película base de wolframio. Obtuvieron una absorbancia mayor a 0.9 en el espectro solar y una emitancia de alrededor de 0.2. Sin embargo, esta estructura puede ser mejorada mediante mejoras en la optimización geométrica del diseño de materiales. Debido a sus propiedades y estabilidad térmica este absorbedor puede tener posibilidades de aplicarse para incrementar la colecta de energía térmica en sistemas de mediana y alta temperatura.

En otros estudios, Lan *et al.* [58] describen un material con un doble compuesto, con una película antirreflejante de carbono amorfo hidrogenado (a-C:H), donde los compósitos utilizados fueron películas delgadas de platino que contienen a-C:H; este sistema se preparó mediante pulverización catódica. Obtuvieron una absorbancia de 0.96 y después de un tratamiento térmico a 400°C, se redujo a 0.91.

Se encuentra también descrito por Karoro *et al.* [59] el diseño de un absorbedor solar con nanocompósitos estructurados de Co-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, que consisten en nanocilindros de cobalto embebidos en una matriz porosa de alúmina, que fueron depositados mediante un proceso electroquímico. Para darle la estructura requerida, se utilizó pulsación láser. Obtuvieron una absorbancia cercana a 0.98 y una emitancia alrededor de 0.03 en la región de 200-1,100 nm. Se observó que el diseño nanoestructurado mejora las propiedades ópticas de estos materiales.

Rebouta *et al.* [60] formaron recubrimientos solares selectivos basados en un doble compuesto de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:W con películas de AlSiN/AlSiON por medio de pulverización



catódica. Estas películas fueron depositadas en acero inoxidable utilizando wolframio metálico como un reflector. Obtuvieron que a 400 °C, los recubrimientos tienen una absorbancia entre 0.93-0.95 y una emitancia de 0.07-0.1. Además posee buena estabilidad térmica, ya que sus propiedades ópticas no se modificaron en gran medida tras 2,500 h a 400 °C en una atmósfera de aire. El recubrimiento de AlSiN/AlSiON se obtuvo en una relación de 2.5: a 1.

Por su parte, Bagheri *et al.* [61] compararon el depósito de partículas de Ni por medio de un proceso electroquímico y otro no electrolítico, además del efecto del tratamiento térmico de 1 h en las propiedades ópticas de estos materiales. Obtuvieron que las fases amorfas depositadas por el proceso no electrolítico se vuelven nanocristalinas después del tratamiento térmico, pero esto no ocurre en el otro mecanismo de depósito. Obtuvieron que las muestras tratadas térmicamente y las del proceso no electrolítico mostraron mejores propiedades ópticas, con 0.98 de absorbancia.

También se encuentra descrito un modelado del índice de refracción y otras propiedades ópticas de un compuesto de grafito-sílice utilizando la teoría de Bruggeman, considerando un orden aleatorio de nanograpito dentro de la sílice [62]. El desempeño total de este sistema puede alcanzar el 77% de conversión de energía a 100 °C. También se analizó el efecto de un recubrimiento antirreflejante, con un espesor e índice de refracción óptimo, con el cual se podría alcanzar un desempeño de hasta 87 %. Sekar *et al.* [63] depositaron una mezcla de níquel y cobalto por medio de la composición típica de un baño Watts, analizando el efecto de dos aditivos: benzotriazol e imidazol. Ellos encontraron que el color negro de los depósitos se oscurece con la incorporación de cobalto. Además, que el baño que contenía imidazol propicia un menor tamaño de cristal. La orientación preferencial de las partículas bajo las condiciones trabajadas es de (111).

Cheng *et al.* [64] proponen un nanocompuesto de carbón poroso y óxido de titanio, con una estructura macroporosa interconectada por medio de polímeros, vía sol gel, en sustratos de cuarzo y cobre. Los resultados mostraron que el polímero polivinilpirrolidona actúa como un modificador del sol, lo que propicia el aumento del diámetro de los poros, aumenta el contenido de carbono y el espesor del recubrimiento,



pero reduce el carbono que se retiene en las películas. Estos materiales poseen una absorbancia de 0.92-0.95 con una baja emitancia térmica de 0.07-0.1, con una eficiencia de conversión de alrededor de 86.4%, lograda con un espesor de alrededor de 338 nm, lo que lo convierte en una buena opción para su aplicación como absorbedor solar.

Wang *et al.* [65] prepararon un compósito conteniendo carbono nano cristalizado embebido en una matriz de óxido de titanio, por la técnica de sol-gel, para su aplicación como absorbedor solar. Mediante microscopía electrónica de transmisión, se demostró que los cristales de carbono tienen un tamaño entre 2 y 10 nm. La absorbancia de estos materiales depositados en un sustrato de cobre es de 0.93 y cuentan con una emitancia de 0.19. Los estudios de tratamiento térmico muestran que tiene una buena estabilidad, por lo que este sistema puede ser un buen candidato como absorbedor solar. Kumar *et al.* [66] trabajaron con recubrimientos de nanoestructuras de óxido de cobre en un sustrato de cobre, bajo diferentes condiciones alcalinas. Al variar estas condiciones se obtienen estructuras tipo aguja, fibra y partículas. Obtuvieron que la absorbancia de estas estructuras es de mayor a 0.88, y los valores de emitancia es de 0.07 para las nanoagujas y nanofibras y de 0.06 para las nanopartículas, por lo que concluyen que las nanopartículas con estructura porosa tienen el mejor comportamiento como absorbedor solar.

Como se puede observar, los nuevos estudios en el área de absorbedores solares tienden hacia la formación y diseño de superficies y componentes nanoestructurados, ya que estos permiten un incremento en la cantidad de luz absorbida. En general muchos de estos sistemas son compósitos y se ha estudiado también el efecto de películas antirreflejantes en estos materiales.



# 3

# Justificación



Como se mencionó anteriormente, la demanda energética se ha incrementado a lo largo de los años y se necesitan nuevas fuentes de energía para satisfacerla. Además, la industria energética produce una gran cantidad de contaminantes que tienen un impacto negativo sobre los ecosistemas y la población en general. Uno de estos es la emisión de gases de efecto invernadero (GEI), especialmente de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ). Diversos estudios muestran que es extremadamente probable que el calentamiento global sea causado por la emisión de los GEI. De acuerdo con algunos estudios, la temperatura de la Tierra ha aumentado un promedio de  $0.6\text{ }^\circ\text{C}$  a comparación de años anteriores y se espera que en los próximos el incremento sea entre  $1.4\text{ }^\circ\text{C}$  y  $5.8\text{ }^\circ\text{C}$  en caso de no tomar acciones [67]. La energía solar es una de las soluciones para hacer frente a estas problemáticas. Los colectores solares térmicos de mediana temperatura transforman la radiación solar en energía térmica que puede ser utilizada para la producción de electricidad o el calentamiento de fluidos. Es necesario que estos dispositivos cuenten con una alta conversión de energía, por lo que el desarrollo de materiales absorbentes selectivos con alta eficiencia (alta absorbanza y baja emitancia) es indispensable.

Se han realizado diferentes investigaciones en los materiales tipo compuesto de níquel-alúmina y se han alcanzado buenas propiedades ópticas con estos sistemas. Sin embargo, estas pueden mejorarse al incluir una película antirreflejante, para mejorar sus propiedades. Se requieren de métodos de producción sencillos y materiales más económicos para facilitar la implementación de esta tecnología. Comercialmente, el electrodeposito de Ni se realiza por medio de un baño Watts que contiene principalmente sulfatos, cloruros y sulfamatos de níquel [68]. La sustitución de algunos de estos compuestos puede significar un ahorro en los costos de producción, pero hay que estudiar su desempeño. Además, la aplicación de óxidos como películas antirreflejantes puede llevarse a cabo por métodos baratos y sencillos. De acuerdo con lo anterior, en este trabajo se sustituyeron el sulfato y cloruro de níquel del baño Watts por acetato de níquel. La aplicación de los óxidos metálicos ( $\text{SnO}_2$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) como películas antirreflejantes se llevaron a cabo por medio de la técnica de rocío pirolítico.



# 4

# Objetivo



## 4.1 Objetivo General

- Obtener un absorbedor solar selectivo de Ni/NiO con alta absorbancia en el espectro solar, baja emitancia en el infrarrojo y estabilidad térmica para aplicaciones a mediana temperatura.

## 4.2 Objetivos Particulares

- Formar una capa porosa de alúmina sobre el sustrato de aluminio mediante el proceso de anodizado, ésta servirá como matriz para depositar partículas metálicas.
- Realizar el electrodeposito de las partículas metálicas en la matriz porosa de alúmina, estudiando el efecto del tiempo de depósito en las propiedades ópticas del material.
- Añadir un recubrimiento de óxidos metálicos ( $\text{SnO}_2$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) como cubierta antirreflejante para analizar los cambios de reflectancia en las diferentes zonas del espectro solar.
- Caracterizar ópticamente las muestras en las zonas de UV, visible e IR del espectro electromagnético.
- Caracterizar morfológica y estructuralmente de los recubrimientos mediante las técnicas de difracción de rayos X, microscopía electrónica de transmisión y barrido y espectroscopia fotoelectrónica de rayos X.



# 5

# Metodología



La preparación de las películas de alúmina y las partículas de Ni-NiO se llevó a cabo mediante procesos electroquímicos, y las películas antirreflejantes se depositaron por medio de la técnica de rocío pirolítico.

## **5.1 Sustrato de aluminio**

Se utilizó aluminio 6061 comercial como sustrato. Esta aleación contiene principalmente aluminio (de un 95.8 a 98.5%), magnesio, silicio, entre otros elementos en menor proporción. Es una de las aleaciones de aluminio más comunes para su uso en general. Se usaron con dimensiones de 2 x 2.5 cm y 0.2 cm de espesor. Se les dio un pulido mecánico con una lija #320, a 450 rpm para darle un acabado más liso a la superficie. Posteriormente las piezas se lavaron con agua y jabón para quitar residuos y otros materiales. Después se colocaron en una solución de etanol/acetona y se les dio un tratamiento de 5 min en el ultrasonido para eliminar suciedad y grasa. Al terminar el ultrasonido las piezas se enjuagaron con agua destilada y etanol, se dejaron secar y se guardaron hasta su posterior uso.

## **5.2 Decapado de aluminio**

El decapado es un proceso que sirve para remover la capa natural de alúmina que se forma sobre la superficie del aluminio, utilizando una base para tal propósito. Se utilizó una solución de hidróxido de sodio 1 M (NaOH, Jalmex, 97%), sumergiendo la pieza de aluminio por 1 minuto dentro de ésta. Para neutralizar la solución alcalina, el sustrato se colocó en una solución de ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>, CTR Scientific) al 20% en volumen, durante 3 minutos. Después se enjuagó la pieza con agua desionizada y etanol. Todo el procedimiento se realizó a temperatura y presión ambiental. Inmediatamente después de realizar este proceso, se procedió al anodizado de las piezas de aluminio.



### 5.3 Proceso de anodizado

Cuando la alúmina se utiliza como matriz porosa con aplicación como absorbedor solar selectivo, los poros no necesitan contar con diámetros regulares ni estar en un riguroso orden, por lo que se realiza un proceso de anodizado simple. El procedimiento se llevó a cabo en las condiciones descritas en la literatura [42]: la pieza de aluminio se colocó en una celda electroquímica como ánodo, usando como cátodo una placa de grafito. El electrolito que se empleó fue ácido fosfórico 2.5 M ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ , Fermont, 98-99%), que se utilizó a una temperatura de  $\sim 22$  °C. Cuando se trabaja a condiciones ambientales y con un procedimiento sencillo, se obtiene la ventaja de reducir los costos de operación y tener un proceso fácilmente escalable. Para asegurar la reproducibilidad, todas las piezas se colocaron a la misma altura en el baño y a la misma distancia del cátodo. La fuente de poder que se utilizó provee de un potencial constante de 12 V. El proceso se llevó a cabo a dos tiempos de anodizado ( $t_a$ ) de 11 y 22 minutos respectivamente, con la finalidad de estudiar el efecto del espesor de la matriz porosa en la reflectancia, absorbancia y emitancia de los absorbedores solares.

### 5.4 Electrodeposición de las partículas de Ni-NiO

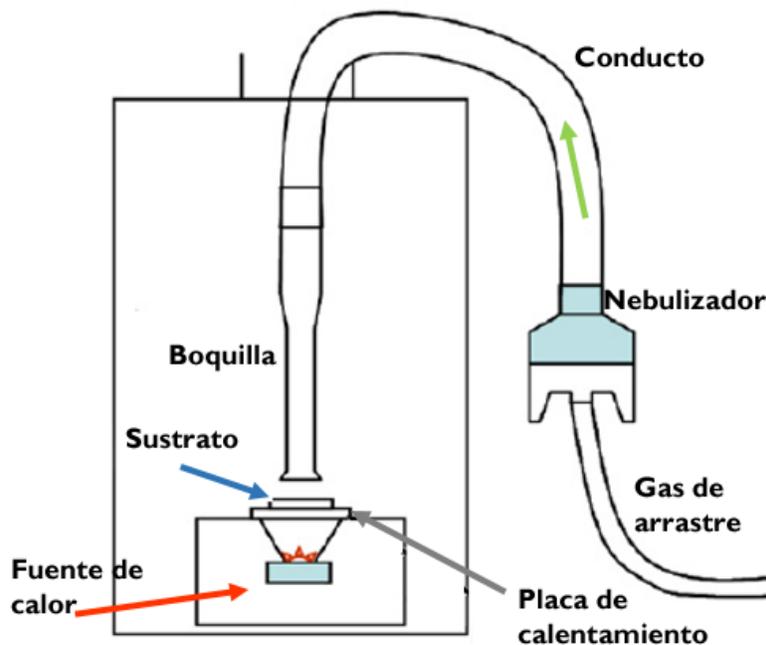
El depósito de las partículas metálicas se llevó a cabo en un baño electroquímico. Mediante corriente alterna se realizó el depósito a un voltaje constante de 11 V, a temperatura ambiente. Esto se realizó con un reóstato Staco Energy 3PN10108. Los electrodos (aluminio anodizado y grafito) se colocan dentro de la celda. El electrolito utilizado se basó en el baño Watts (de uso comercial) para realizar electrodeposiciones de níquel, pero se optó por usar acetato de níquel ( $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , Alfa Aesar, 98% pureza) como fuente de iones en sustitución del sulfato de níquel. Se decidió omitir el cloruro de níquel debido a que los iones cloruro tienen una naturaleza agresiva que pueden afectar la estructura del material. El ácido bórico ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) se mantuvo en la misma proporción para controlar el pH de la solución. La composición del baño fue de



140 g/L de acetato de níquel y 30 g/L de ácido bórico. Se varió el tiempo de depósito ( $t_d$ ) de las partículas metálicas, a 30 s, 60 s, 90 s y 120 s.

## 5.5 Depósito de películas antirreflejantes

Por medio de la técnica de rocío pirolítico, se depositaron películas antirreflejantes sobre la superficie del material. El equipo consta de los siguientes componentes (Figura 13): un nebulizador de plástico para la formación de las gotas del rocío, que permite el paso de las gotas más pequeñas y obstruye el de las más grandes. Como gas de arrastre, se empleó aire comprimido, que genera el aerosol en el nebulizador a una presión de  $4 \times 10^4$  Pa, y un flujo es de  $\sim 1.5$  mL/min. El depósito se realizó realizando 2 disparos de la solución sobre el sustrato, cada uno con una duración de 1 segundo, con un intervalo de 2 minutos entre ellos para permitirle a la temperatura del sustrato estabilizarse. El aerosol pasa por una tubería de plástico, que sale por una boquilla de vidrio que se encuentra a 2.5 cm por encima del sustrato. El sustrato se encuentra sobre una superficie caliente a cierta temperatura, que es medida por un termopar.



**Figura 13.** Esquema del sistema de rocío pirolítico empleado.



Los materiales a utilizar como antirreflejantes se eligieron con base a las propiedades antirreflejantes mostradas previamente [16]. Se aplicaron películas de óxido de aluminio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) y de óxido de estaño IV ( $\text{SnO}_2$ ), ya que es transparente en la región solar del espectro electromagnético por lo que es altamente reflejante y un pobre emisor [59], además de que puede servir como protección. Las soluciones precursoras empleadas fueron una solución 2 M de  $\text{SnCl}_4$  con agua como disolvente y una solución 2 M de  $\text{AlCl}_3$ . Se trabajó a una temperatura de depósito de  $\sim 400$  °C para asegurar la oxidación de los precursores, realizando 2 disparos de la solución sobre el material. En la Tabla 3 se muestra la distribución de los experimentos realizados.

**Tabla 3.** Experimentos realizados en el trabajo.

Película AR	Tiempo de depósito $t_a$ (s)			
N/A	30	60	90	120
$\text{SnO}_2$	30	60	90	120
$\text{Al}_2\text{O}_3$	30	60	90	120

Posterior a los procesos de depósito, una serie de muestras se colocó por 720 horas en un horno a 450 °C, bajo condiciones atmosféricas para analizar el efecto de la temperatura en las propiedades ópticas de las películas.

## 5.6 Caracterización

### 5.6.1 Propiedades ópticas

La medida de la reflectancia (especular y difusa) se llevó a cabo en espectrofotómetros para poder determinar los valores de la absorbancia y la emitancia del absorbedor. Se utilizaron 3 equipos para medir la reflectancia en las distintas partes del intervalo de longitud de onda del espectro electromagnético, que abarcó desde los 0.35 a los 15  $\mu\text{m}$ .



La Tabla 4 muestra las características de los equipos utilizados en la caracterización óptica de los materiales. El cálculo de la absorbancia y emitancia se realizaron en base a los espectros de reflectancia obtenidos, aplicando las fórmulas 9 y 10. La medición de estas propiedades se realizó en el departamento de Física Aplicada del Cinvestav Unidad Mérida.

**Tabla 4.** Espectrofotómetros utilizados en el trabajo

Compañía	Modelo	Características	Rango de longitud de onda
Avantes	AvaLight-DH-S	Posee dos lámparas, de halógeno y deuterio, lo que le permite transmitir la luz en el intervalo del UV-Vis-NIR. El equipo cuenta con una esfera integrante (50 mm de diámetro) de OceanOptics modelo ISP-50-8-R-GT.	0.35-0.95 $\mu\text{m}$
Avantes	NIR Spectrometer	Posee un detector de InGaAs, diseñado para hacer mediciones en el espectro NIR. Los tiempos de integración pueden ser de hasta 10 $\mu\text{s}$ . Tiene una esfera integrante Avasphere-50-LS-HAL, con un diámetro interno de 50 mm.	0.95-2.5 $\mu\text{m}$
PerkinElmer	FT-IR/ NIR Spectrometer Frontier	Ofrece mediciones de reflexión y transmisión en las regiones del infrarrojo y tiene un amplio rango de aplicaciones, como en materiales, farmacéuticos, productos químicos y otros. Posee una esfera de integración Mid-IR.	2.5-15 $\mu\text{m}$



### **5.6.2 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)**

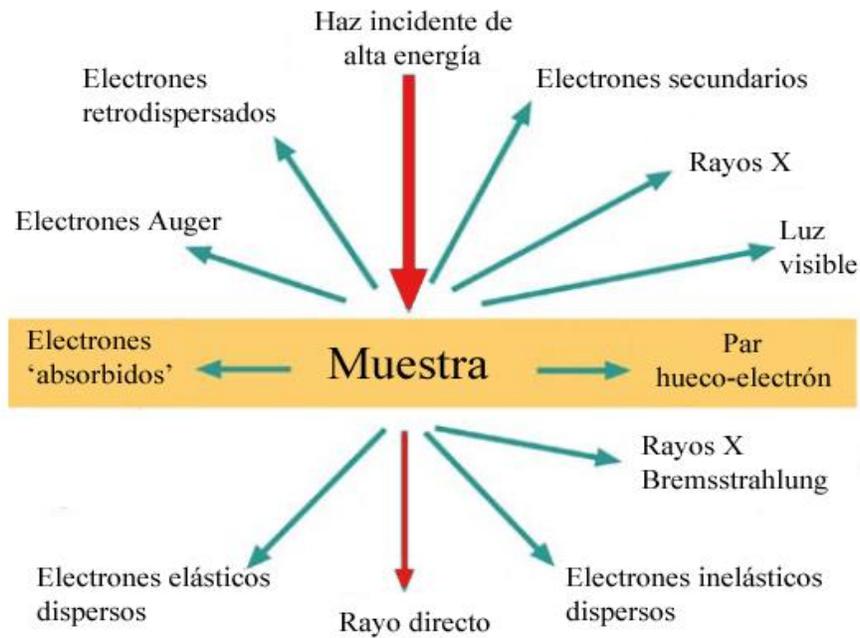
Esta técnica permite el análisis químico de la superficie de un material. El XPS puede medir la composición elemental, fórmula empírica, estado químico y electrónico de los elementos que conforman al material. Los espectros se obtienen cuando se irradia un haz de rayos X sobre una superficie sólida y se mide la energía cinética de los electrones emitidos por los elementos de la superficie. Los picos del espectro se refieren a los electrones emitidos con una energía cinética característica, lo que permite la identificación y cuantificación de cualquier elemento (excepto hidrógeno).

### **5.6.3 Microscopía Electrónica**

Los microscopios electrónicos se desarrollaron como consecuencia de la limitación de los microscopios ópticos, debido a la longitud de onda de la luz visible. Dado que tienen alta energía, la longitud de onda de los electrones es pequeña, por lo que se supera dicha limitación, por lo que estas partículas son las empleadas para obtener información detallada de una muestra. Cuando un haz de electrones incide en una muestra, se generan varias señales que pueden ser utilizadas para obtener diferente información (Figura 14).

#### ***5.6.3.1 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)***

Los microscopios electrónicos de barrido utiliza principalmente las señales de los electrones secundarios, electrones retrodispersados y los rayos X generados. Es una técnica útil para analizar la superficie de las muestras. Para la caracterización superficial de las muestras se utilizaron los microscopios electrónicos de barrido Hitachi SU1510 y S-5500. Estos equipos pueden realizar un análisis de espectroscopia de energía dispersiva (EDS) para realizar mapeos e identificación de elementos. El primer microscopio se utilizó para analizar la muestra con aumentos de hasta 5000X, mientras que con el S-5500 se analizaron hasta con 220,000 aumentos. También se utilizó un equipo FIB (Focused Ion Beam, por sus siglas en inglés) Zeiss Crossbeam 340.



**Figura 14.** Interacción de los electrones con la materia [71].

### ***5.6.3.2 Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)***

El microscopio electrónico de transmisión se ha convertido en la principal herramienta para la caracterización microestructural de los materiales. Si una muestra es lo suficientemente delgada (transparente a los electrones), un rayo incidente de electrones puede atravesarla entregando patrones de difracción, de los cuales se puede obtener información como la estructura cristalina y la distancia interplanar de la muestra. La preparación de las muestras incluyó el corte, adhesión, pulido mecánico hasta  $\approx 0.02 \mu\text{m}$  y posterior bombardeo iónico con un equipo Gatan Ion Milling 691. El microscopio electrónico de transmisión empleado fue un JEOL 2010. Todas las muestras fueron analizadas a un voltaje de 200 kV.



### 5.6.4 Difracción de rayos X (DRX)

La difracción de rayos X provee información útil sobre la estructura de la muestra. En materiales sólidos cristalinos, los patrones de difracción son causados por los átomos en la red cristalina. Si un cristal es expuesto a la radiación de rayos X con un ángulo de incidencia y longitud de onda conocidos, por la ley de Bragg se puede determinar la distancia entre los planos atómicos en la red cristalina del material. Las muestras fueron analizadas en un equipo Panalytical XRD. En la Tabla 5 se resumen las características de cada equipo utilizado.

**Tabla 5.** Características de los equipos utilizados en el trabajo.

Técnica	Equipo/Modelo	Características	Ubicación
XPS	K-Alpha de Thermo Scientific	Tiene una fuente de rayos X monocromática de Al-K $\alpha$ , posee un analizador hemisférico de doble enfoque a 180°, con un detector de 128 canales y una pistola de iones con un intervalo de 100-4000 eV	Cinvestav Unidad Mérida
MEB	Hitachi SU1510	Cuenta con modalidad de presión variable y un detector EDS de estado sólido.	University of Texas at San Antonio
	Hitachi S-5500	Es un microscopio electrónico de transmisión y de barrido (STEM por sus siglas en inglés), que alcanza una resolución espacial de hasta 0.4 nm. Trabaja con voltajes desde 1 hasta 30 kV.	University of Texas at San Antonio
	Zeiss Crossbeam 340	Puede utilizarse para la preparación de muestras para su análisis en el MET. Alcanza una resolución de 1.9 nm a 1kV y de 0.9 nm a 30kV.	University of Texas at San Antonio



MET	Gatan Ion Milling 691	Este equipo está equipado con dos pistolas de iones que utilizan iones de argón para el bombardeo iónico. Los ángulos de operación de las pistolas son de $\pm 10^\circ$ y el voltaje puede variarse entre los 0.1 y 6.0 kV.	University of Texas at San Antonio
	JEOL 2010	Microscopio electrónico de transmisión de alta resolución. Alcanza a detectar distancias de hasta 1.9 Å. Posee contraste de campo oscuro y brillante. Puede trabajar con un voltaje de hasta 200 kV.	University of Texas at San Antonio
DRX	Panalytical XRD	Está equipado con una fuente de Cu con radiación $K\alpha$ , un goniómetro de alta resolución, dos detectores: uno estándar y un detector PIXcel3D; puede analizar muestras en polvo, dispersiones líquidas, películas delgadas, nanomateriales, objetos sólidos y en 3D.	University of Texas at San Antonio



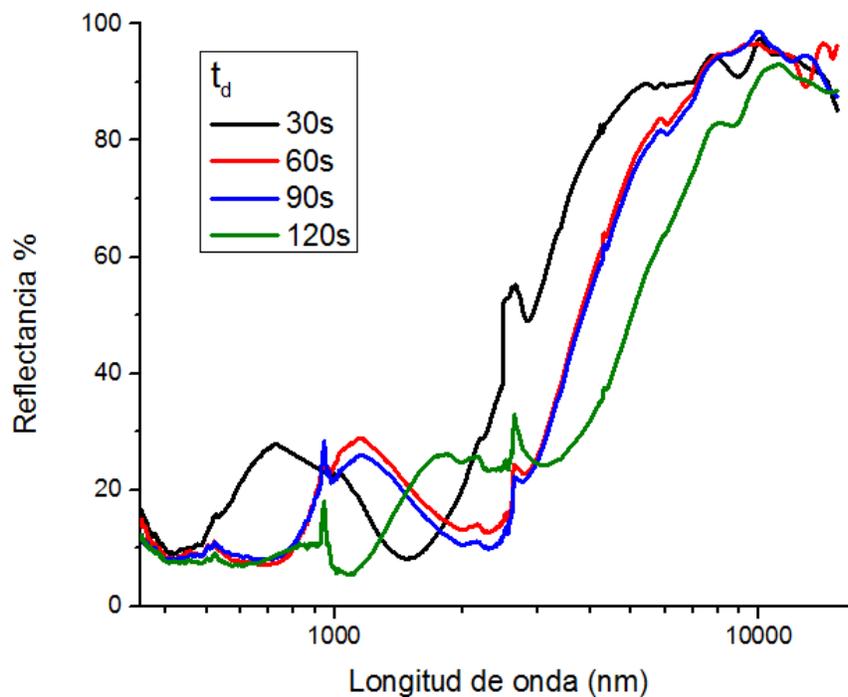
# 6

# Resultados y Discusión



## 6.1 Propiedades ópticas

Se realizaron dos series de experimentos, uno con un  $t_a = 22$  min (S1) para obtener un espesor de  $\sim 700$  nm [72] de la capa de alúmina y otro de  $t_a = 11$  min (S2) para analizar el efecto del espesor de esta capa en las propiedades ópticas del material. Para ambos casos, se realizó el depósito de Ni/NiO a diferentes tiempos ( $t_d = 30, 60, 90$  y  $120$  s) y posteriormente se obtuvo el espectro de reflectancia de las muestras. La Figura 15 muestra el espectro de reflectancia de la serie S1. Se observa que la reflectancia en el rango de 350-900 nm disminuye conforme se incrementa el tiempo de depósito de partículas metálicas, lo que en un principio indica que al aumentar el espesor de las partículas de Ni/NiO se obtendrá una absorbancia más alta.



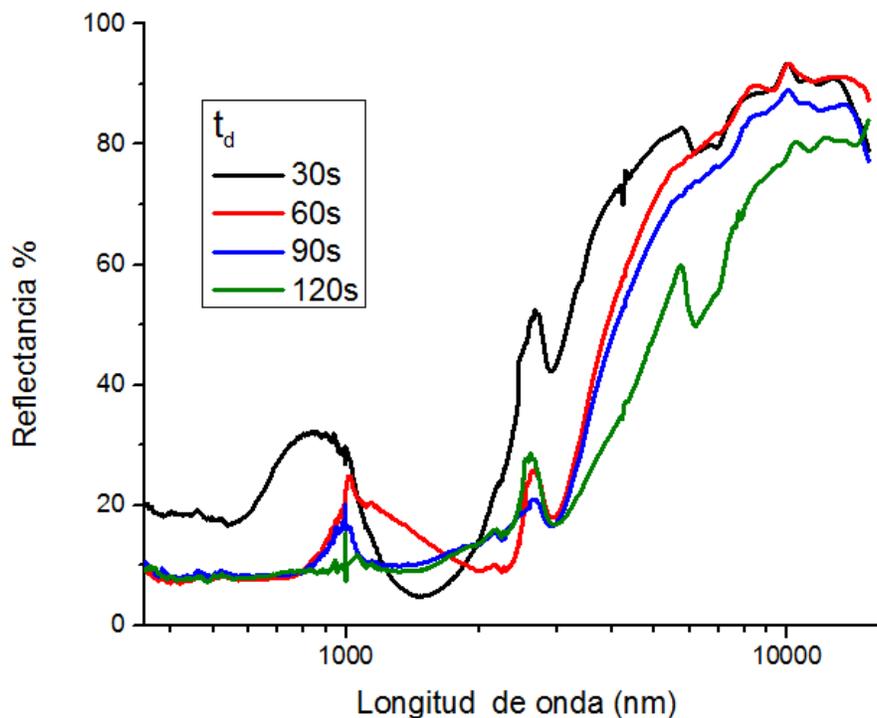
**Figura 15.** Espectro de reflectancia total de los depósitos selectivos de Ni/NiO de la serie S1 con un anodizado de 22 minutos en el rango 350-15,000 nm.

En la región del infrarrojo de reflectancia se observa el mismo comportamiento: una mayor cantidad de depósito en los poros de alúmina lleva a una disminución en la



reflectancia. Dado que es importante tener una alta absorbancia, es necesario obtener valores bajos de reflectancia en la región del espectro solar, este puede ser un factor a tener en cuenta; sin embargo, repercute directamente en la emitancia en el espectro a longitudes mayores a 2,500 nm.

En el caso de las muestras de la serie S2, el comportamiento en cuanto al tiempo de depósito es el mismo. A mayor cantidad de éste, menor reflectancia hasta ~2,000 nm (Figura 16). Sin embargo, se observa que en general, los valores de reflectancia son menores en las muestras con un anodizado de 11 minutos que con el de 22 min. En la Figura 16 puede observarse que también entre mayor es el tiempo de depósito, la interferencia que aparece a bajas longitudes de onda (~600-1,000 nm) va disminuyendo. Para ambos casos, la transición en el espectro de reflectancia se da entre los 2,000 y 3,000 nm para las muestras de 30, 60 y 90 s de tiempo de depósito y entre los 3,000 y los 4,000 nm para la de 120 s.



**Figura 16.** Espectro de reflectancia total de los depósitos de Ni/NiO con un anodizado de 11 minutos en el rango de 350-15,000 nm.



Esto puede indicar que entre más partículas metálicas se encuentren dentro de la matriz porosa, se estará obteniendo un depósito visualmente más oscuro, y por tanto se obtendrá una menor reflectancia en el espectro visible (y solar), sin embargo, entre mayor espesor de esta capa, se estará disminuyendo la capacidad reflectiva del sustrato (aluminio) en la región del infrarrojo, lo que resulta en una alta emitancia.

**Tabla 6.** Valores calculados de la absorbancia y emitancia de los depósitos de Ni/NiO

Depósitos de Ni-NiO			
Serie	$t_a$ (s)	$\alpha$	$\epsilon_{100}$
S1	30	0.81	0.08
S1	60	0.86	0.10
S1	90	0.87	0.11
S1	120	0.90	0.21
S2	30	0.79	0.14
S2	60	0.89	0.15
S2	90	0.90	0.20
S2	120	0.91	0.31

En la Tabla 6 se muestran los valores calculados de absorbancia y emitancia (calculada a 100°C) con base en los espectros de reflectancia de las Figuras 15 y 16. Como era de esperarse, dado el comportamiento de la reflectancia, a mayor tiempo de depósito la absorbancia de las muestras se incrementa, pasando de 0.81 con un tiempo de 30 s a 0.90 con 120 s, en los materiales con un tiempo de anodizado de 22 min. Sin embargo, la emitancia de las muestras se ve afectada negativamente pasando de 0.08 a 0.21 para los mismos casos. Se observa que al aumentar el tiempo de depósito a más de 90 s, la emitancia se incrementa a valores que ya no son aptos para este tipo de aplicación. Bajo estas condiciones experimentales, si la absorbancia aumenta, también lo hace el valor de



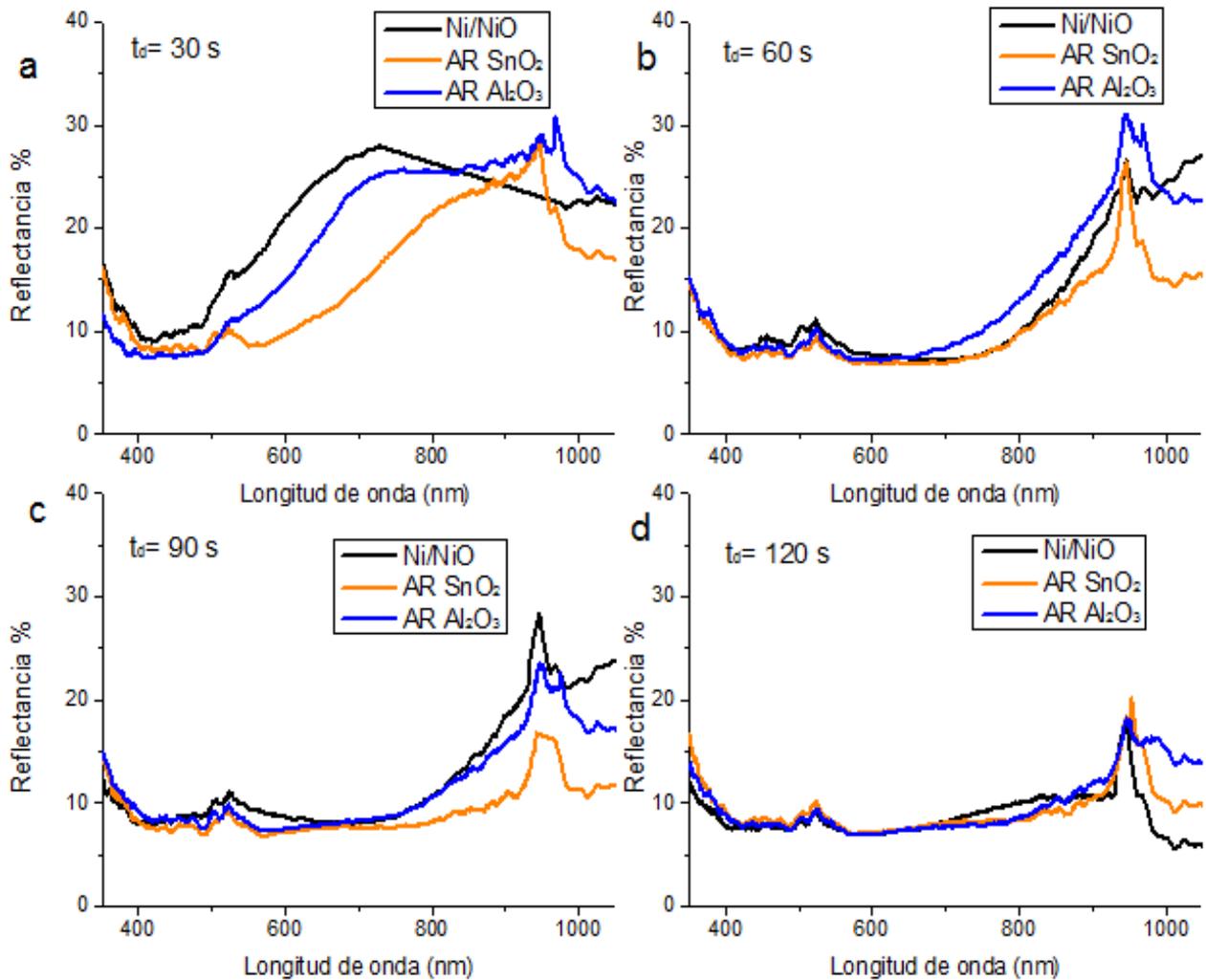
la emitancia [73]. Los mejores valores obtenidos de absorbancia/emitancia para estos sistemas fueron con un tiempo de depósito de 90 s, con valores de 0.87/0.11.

Las muestras con un tiempo de anodizado de 11 minutos presentan en general mejores resultados en cuanto a la absorbancia; sin embargo, la emitancia presenta valores mayores comparados con los correspondientes de la serie S1. Lo anterior es debido a que la película de alúmina de la serie S2 tiene un menor espesor, pero para ambas series (S1 y S2) el tiempo de depósito de las partículas de níquel es el mismo; es decir, la proporción de partículas metálicas dentro de la matriz porosa de la serie S2 es mayor. Esto le proporcionará una menor reflectancia y por tanto se verá reflejado en mayores valores tanto de absorbancia como de emitancia.

### **6.1.1 Efecto de las películas antirreflejantes**

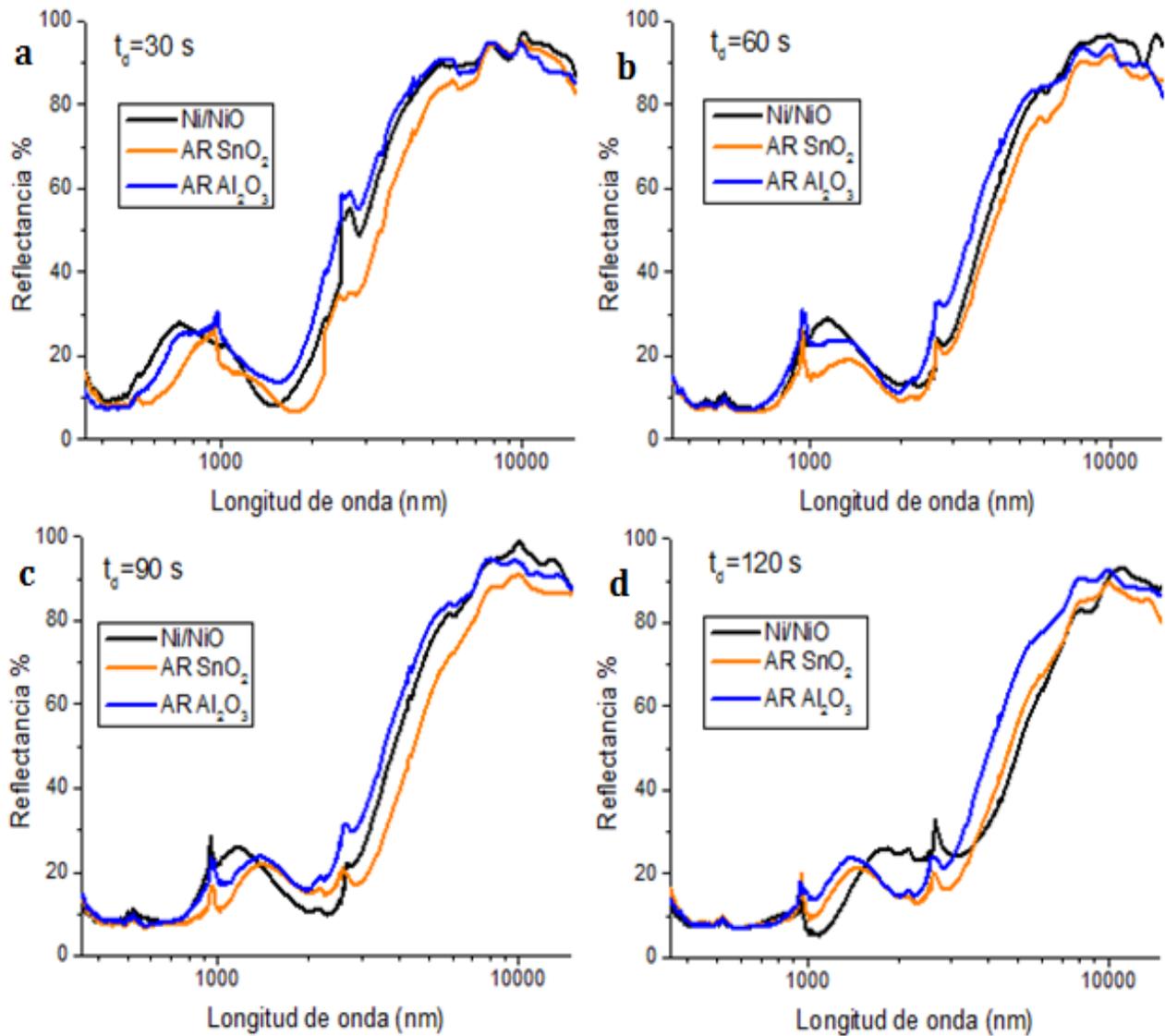
Con el propósito de mejorar las propiedades de absorción de las muestras con el depósito de Ni/NiO, se añadió una capa de dos óxidos metálicos como material antirreflejante. En este caso, se añadieron recubrimientos de óxido de estaño y óxido de aluminio, por medio de la técnica de rocío pirolítico, como se describe en la sección 5.5. La Figura 17 muestra el espectro de reflectancia de las muestras en la región visible a los diferentes tiempos de depósito, antes y después del recubrimiento con películas antirreflejantes de óxido de estaño y óxido de aluminio.

Se observa que en el espectro visible, la reflectancia de las muestras disminuye ligeramente en las muestras a las cuales se les realizó el depósito del antirreflejante. Para todos los tiempos de depósito, el recubrimiento de SnO<sub>2</sub> es el que da resultados de reflectancia más bajos. En el caso del espectro en la región del infrarrojo, como lo muestra la Figura 18, se obtienen los mismos resultados. El recubrimiento de SnO<sub>2</sub> disminuye la reflectancia, sin embargo, en valores alrededor de 9,000 nm llega a tener una reflectancia muy similar a la de las muestras sin cubierta antirreflejante.



**Figura 17.** Espectro de reflectancia en la región visible de las muestras antes y después del recubrimiento de películas AR con  $t_d$  de níquel de a) 30 s, b) 60s, c) 90s, d) 120s.

En el caso del recubrimiento de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  la reflectancia en el espectro visible es muy similar a la de las muestras sin películas antirreflejantes, pero en la región del IR, esta se incrementa y tiene una reflectancia mayor que las muestras con la película de  $\text{SnO}_2$  y la que no tiene un AR.



**Figura 18.** Espectro de reflectancia en la región del IR de las muestras antes y después del recubrimiento de películas AR con  $t_a$  de níquel de a) 30 s, b) 60 s, c) 90s y d) 120s.

La Tabla 7 muestra los valores calculados de absorbancia y emitancia de las muestras con película antirreflejante. Para el caso de las muestras con el óxido de estaño como antirreflejante, la absorbancia se incrementa ligeramente como era de esperarse, pues los espectros de reflectancia de la Figura 17 muestran una disminución en los valores en el espectro visible. En el caso de la emitancia, se observa que los valores de esta se



incrementan, también debido a la disminución de la reflectancia en el espectro infrarrojo.

Lo anterior indica que la aplicación de una película de SnO<sub>2</sub> está ayudando a tener una superficie menos reflectiva, y por tanto más absorbente en los tiempos cortos de depósito de Ni/NiO (30 y 60 s), en contraste con lo que indica otro estudio que utilizó SnO<sub>2</sub> dopado con flúor [70]. Para el caso del recubrimiento de óxido de aluminio, los valores de absorbancia son muy similares, ligeramente mayores a las muestras que no tienen película antirreflejante, como ya se mostraba en los valores del espectro de reflectancia.

Si bien en las muestras con un  $t_d = 30, 60$  y  $90$  s los valores de emitancia son iguales, en el caso de la muestra de  $120$  s la emitancia es menor. Esto indica que el recubrimiento de alúmina es reflejante de las longitudes de onda en el intervalo del espectro infrarrojo. Es evidente que el uso de películas antirreflejantes mejora el desempeño de los materiales, sin embargo, puede tener un efecto negativo en la emitancia de estos.

**Tabla 7.** Valores calculados de absorbancia y emitancia de las películas con y sin película antirreflejante.

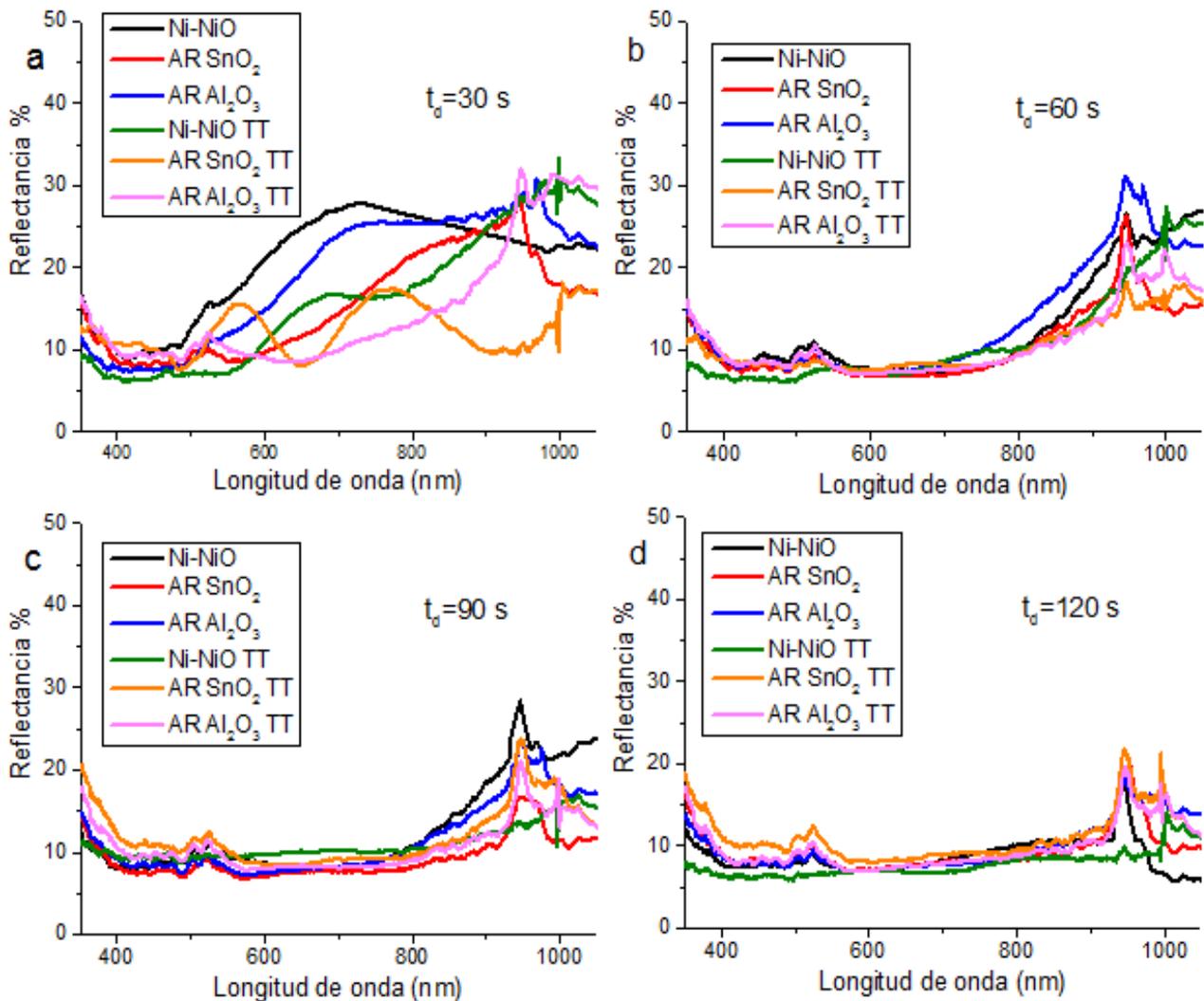
$t_d$	Ni-NiO		SnO <sub>2</sub> /Ni-NiO		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Ni-NiO	
	$\alpha$	$\epsilon_{100}$	$\alpha$	$\epsilon_{100}$	$\alpha$	$\epsilon_{100}$
30 s	0.81	0.08	0.86	0.11	0.82	0.10
60 s	0.86	0.10	0.89	0.16	0.86	0.12
90 s	0.87	0.11	0.89	0.18	0.88	0.11
120 s	0.90	0.21	0.90	0.21	0.89	0.15

### 6.1.2 Efecto de la temperatura

A altas temperaturas, la emitancia es la principal fuente de pérdida de eficiencia, por lo que es necesario tener un valor que sea apropiado y constante a largo plazo. La



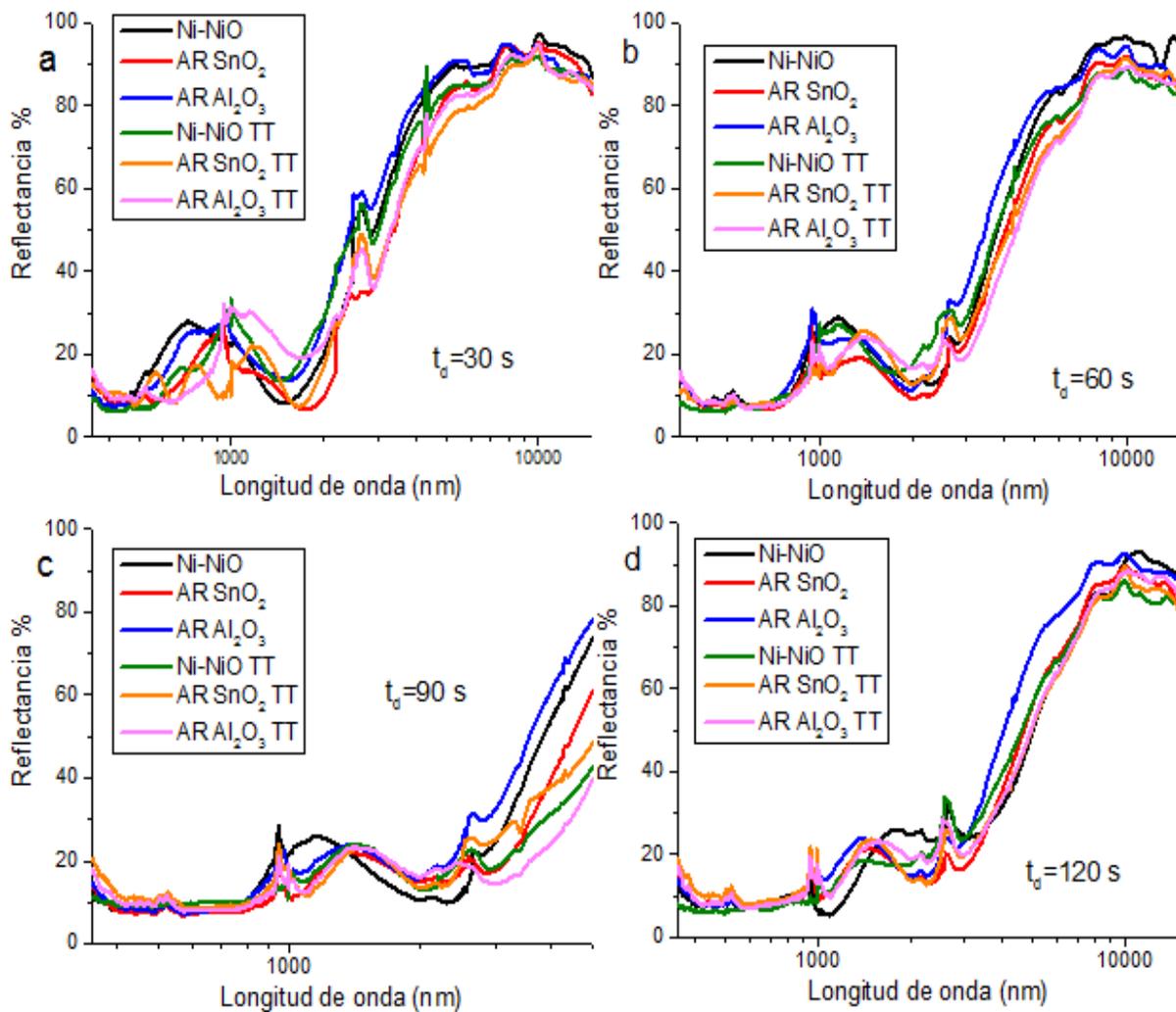
degradación de los absorbedores a altas temperaturas usualmente ocasiona un aumento en la emitancia, por lo que es necesario determinar el cambio de esta propiedad cuando es expuesta a estas condiciones y a las ambientales. Una serie de muestras con depósito de Ni/NiO y con películas antirreflejantes se colocaron en una mufla a 450 °C por 720 h (1 mes) bajo una atmósfera de aire.



**Figura 19.** Espectro de reflectancia en la región visible de las muestras antes y después del tratamiento térmico (TT) con  $t_d$  de a) 30 s, b) 60s, c) 90s y d) 120s.



Después del tratamiento térmico, se midió la reflectancia de las muestras para analizar el efecto de la temperatura en las propiedades ópticas. Las Figura 19 y Figura 20 muestran la comparación de los espectros de reflectancia de las muestras antes y después del tratamiento térmico. Como muestra la Figura 19, en el espectro visible se ve una ligera disminución de la reflectancia después del tratamiento térmico, sin embargo, a longitudes de onda mayores y aún dentro del espectro solar, la reflectancia aumentó. Al llegar a la zona del infrarrojo cercano (Figura 20), este comportamiento se invierte y la reflectancia pasa a tener valores menores que en aquellas muestras sin tratamiento térmico.



**Figura 20.** Espectro de reflectancia en la región del IR de las muestras antes y después del tratamiento térmico (TT) con  $t_a$  de níquel de a) 30 s, b) 60s, c) 90s y d) 120s.



Los cálculos de las propiedades ópticas se muestran en la Tabla 8. En comparación con los datos de la Tabla 7, para el caso de las muestras sin película antirreflejante, los valores de absorbancia son muy similares, solo en el caso de la muestra de 30 s se aprecia un mayor cambio al aumentar su valor en un 3%. La emitancia tuvo un incremento importante en las muestras, casi duplicando su valor en las de  $t_d = 60$  y 90 s. En el caso de las muestras con películas AR de  $\text{SnO}_2$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  la absorbancia disminuyó debido al incremento de la reflectancia en el espectro solar. La emitancia de ambas series de muestras también aumentó, sin embargo, la que tuvo un efecto menos drástico fueron las que tenían el recubrimiento de óxido de estaño.

**Tabla 8.** Valores calculados de absorbancia y emitancia de las muestras después del tratamiento térmico.

$t_d$	Ni-NiO		$\text{SnO}_2/\text{Ni-NiO}$		$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni-NiO}$	
	$\alpha$	$\epsilon_{100}$	$\alpha$	$\epsilon_{100}$	$\alpha$	$\epsilon_{100}$
30 s	0.84	0.13	0.87	0.15	0.84	0.13
60 s	0.87	0.18	0.88	0.18	0.88	0.19
90 s	0.88	0.21	0.88	0.20	0.88	0.21
120 s	0.91	0.24	0.88	0.24	0.89	0.22

Las propiedades ópticas de los absorbedores varían con el tiempo a determinadas condiciones de temperatura y del ambiente debido a que existen mecanismos de degradación, por ejemplo la oxidación del níquel metálico y la hidratación del óxido de aluminio. El primer mecanismo de degradación se refiere a la oxidación del níquel a óxido de níquel a altas temperaturas, lo que disminuye la absorbancia de los recubrimientos. El segundo mecanismo se refiere a la hidratación del óxido de aluminio a bohemita ( $\gamma\text{-AlO}\cdot\text{OH}$ ) y/o pseudobohemita ( $\text{AlO}\cdot\text{OH}\cdot\text{XH}_2\text{O}$ ,  $X=0.4-1$ ), que provoca un incremento en la emitancia del recubrimiento, como lo describen Carlsson *et al.* [74].



Este mecanismo requiere de alta humedad, o de agua condensada en la superficie del absorbedor. Otro mecanismo es la oxidación electroquímica del níquel metálico a óxido de níquel y sulfato de níquel, que disminuye la absorbancia del recubrimiento, pero para que llegue a suceder esto son necesarias condiciones de alta humedad y la presencia de dióxido de azufre en el ambiente, por lo que este efecto puede descartarse.

La razón por la cual se tiene una disminución de la absorbancia y un incremento en la emitancia es entonces la oxidación del níquel metálico a óxido de níquel y el cambio de fase de la alúmina. Esta degradación traerá como consecuencia una reducción en la conversión fototérmica de los absorbedores solares selectivos y por tanto, se disminuirá la eficiencia de conversión neta del colector solar, como también lo señalan Wazwaz y Al-Salaymeh [75].

## 6. 2 Microscopía Electrónica de Barrido

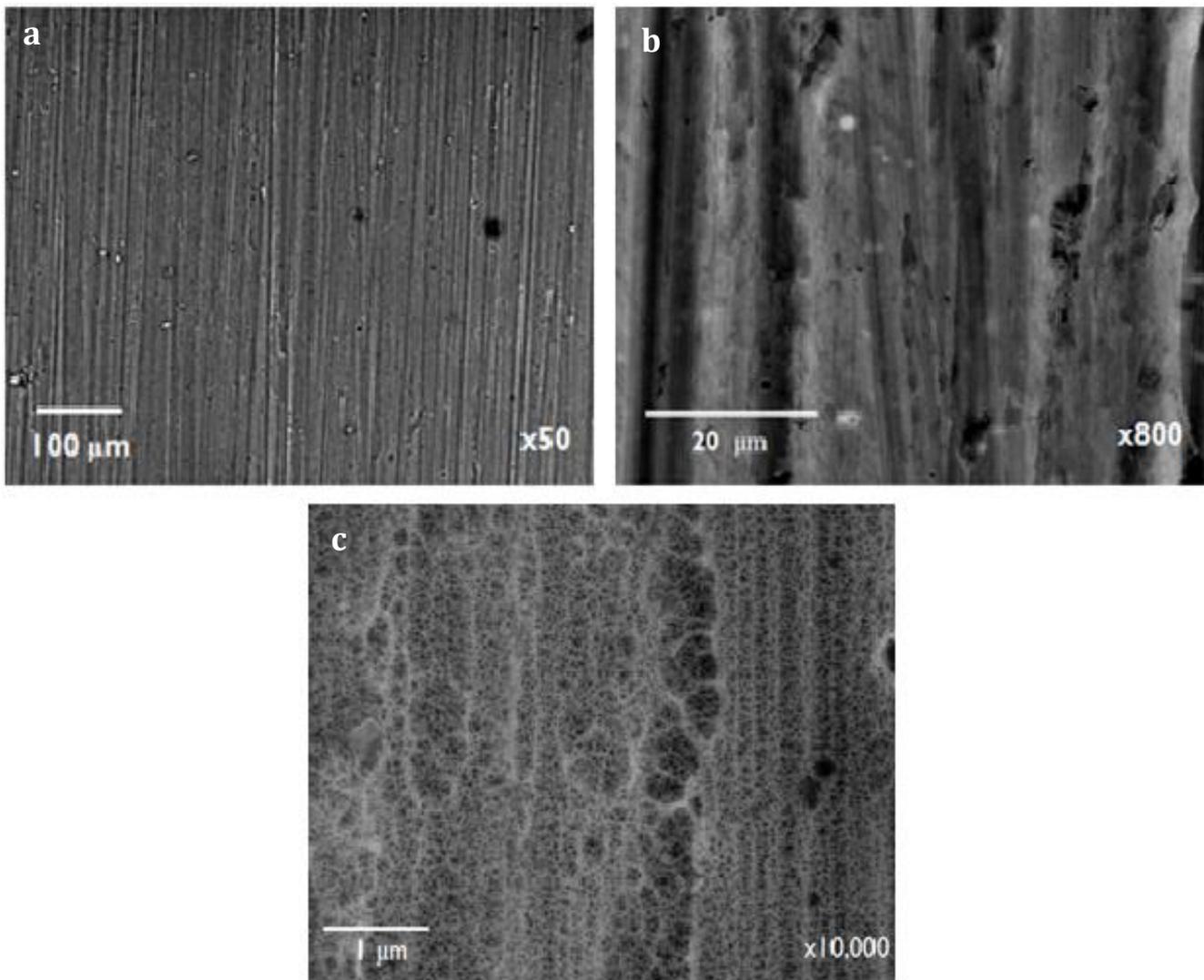
Las muestras se prepararon previamente para su visualización en el microscopio electrónico de barrido. Se realizó un corte con un disco de diamante para obtener piezas de 0.5x0.3 cm. No fue necesario realizar un recubrimiento de oro para poder analizar las muestras. Se trabajaron a diferentes voltajes (15 y 30 kV) y a diferentes aumentos, realizando análisis de espectroscopia de energía dispersiva en la muestra con partículas de Ni/NiO y la que tiene el recubrimiento de óxido de estaño, para obtener su composición y el mapeo elemental.

### 6.2.1 Aluminio anodizado

Para analizar las muestras de la alúmina anodizada, se trabajó en el microscopio electrónico con un voltaje de aceleración de 30 kV. El proceso de anodizado se llevó a cabo aplicando un potencial de 12 V durante 22 minutos utilizando como electrolito ácido fosfórico 2.5 M. La Figura 21 muestra las micrográficas de las muestras que son vistas en *plain-view*, utilizando electrones secundarios, a diferentes aumentos. En la Figura 21a se muestra la superficie del aluminio, donde se aprecian líneas que recorren la superficie de la muestra, esto debido al proceso de pulido mecánico que fue aplicado.



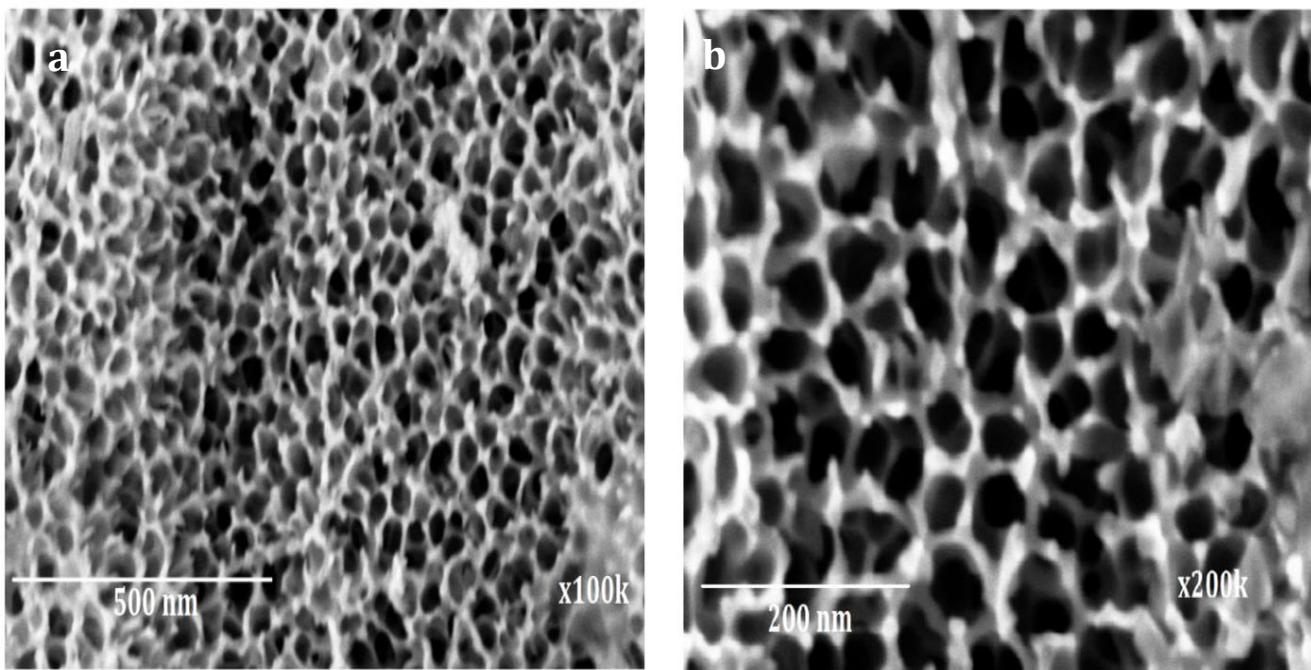
De igual manera, estos surcos se distinguen con mayor precisión en la Figura 21b, junto con algunas imperfecciones de la pieza. La Figura 21c muestra que a partir de un aumento de 10,000, es posible observar la estructura porosa del óxido de aluminio característica del proceso de anodizado. Estos poros están presentes en toda la zona donde se llevó a cabo el anodizado del aluminio. La superficie del aluminio puede llegar a no ser del todo uniforme o constante, debido al ataque químico que se realiza durante el proceso de decapado de la pieza. Algunas de las imperfecciones también pueden llegar a presentarse debido a este tratamiento.



**Figura 21.** Micrografías de la superficie del aluminio anodizado con a) 50, b) 800 y c) 10, 000 aumentos.



En la Figura 22 se muestra la estructura porosa de la capa de alúmina a mayor detalle. Estos poros se forman debido a la competencia de reacciones de la formación de alúmina y la disolución de esta para formar iones de aluminio ( $\text{Al}^{3+}$ ). Se aprecia que el crecimiento de poros no es ordenado, sino que tiene un patrón al azar, debido a las condiciones del proceso y a que el anodizado se realiza en un solo paso. Sin embargo, esto no afecta las propiedades buscadas cuando se utiliza en aplicación de absorbedor solar [76]. El promedio del diámetro de poro es de  $36 \pm 6$  nm, con una densidad de poro promedio de  $3.7 \pm 0.4 \times 10^{10}$  poros/ $\text{cm}^2$ . Esta estructura porosa influye en las propiedades ópticas del material, dado que estos poros permiten la mejor absorción de las longitudes de onda cortas del espectro electromagnético.

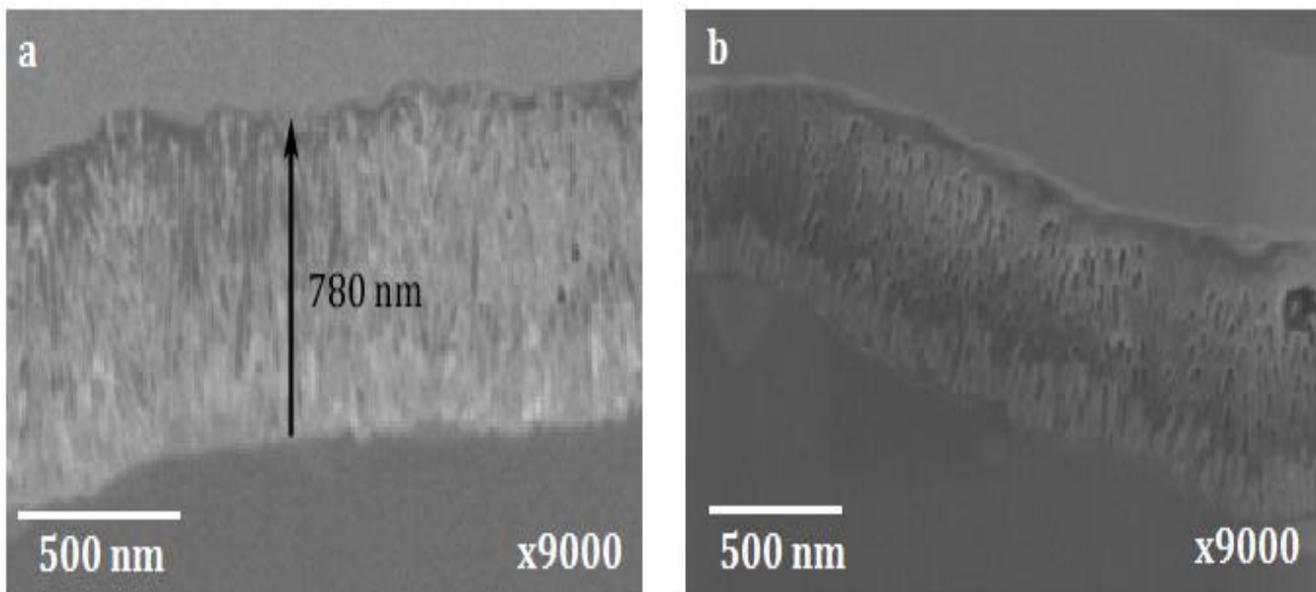


**Figura 22.** Estructura porosa de la alúmina crecida por anodizado sobre el sustrato de aluminio con a) 100,000 y b) 200,000 aumentos.

En la Figura 23 se presenta la capa porosa de alúmina vista en sección transversal, tomada en el equipo FIB. Para este proceso se tuvo que tomar una pequeña muestra para su análisis y adelgazarla mediante un haz de iones. A partir de esta micrografía (Figura



23a), se puede determinar que la capa de alúmina anodizada tiene un espesor constante de alrededor de 780 nm. Además la Figura 23b muestra la estructura porosa de la capa de alúmina. También se observa una capa que aparece en un tono más claro justamente sobre el sustrato de aluminio, pudiéndose tratar de una película más compacta de alúmina formada al inicio del proceso de anodizado. La capa uniforme que se observa sobre la película de alúmina es un recubrimiento de platino, que se agregó sobre esta para poder analizar la muestra en el equipo.



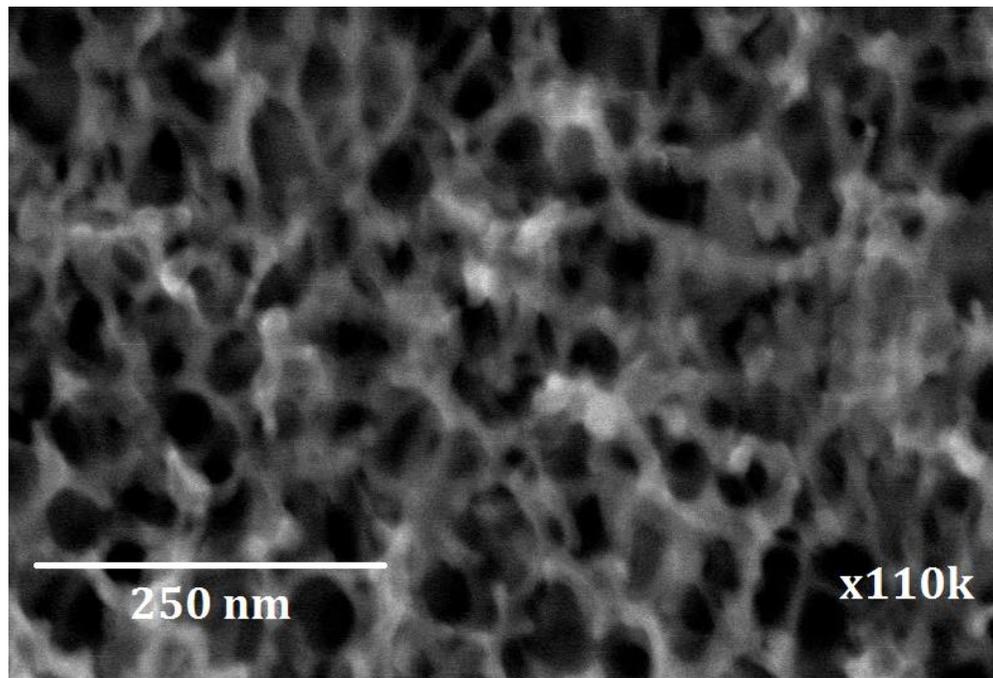
**Figura 23.** Capa de alúmina vista en sección transversal que muestra su a) espesor y b) estructura porosa.

### 6.2.2 Depósitos de Ni-NiO

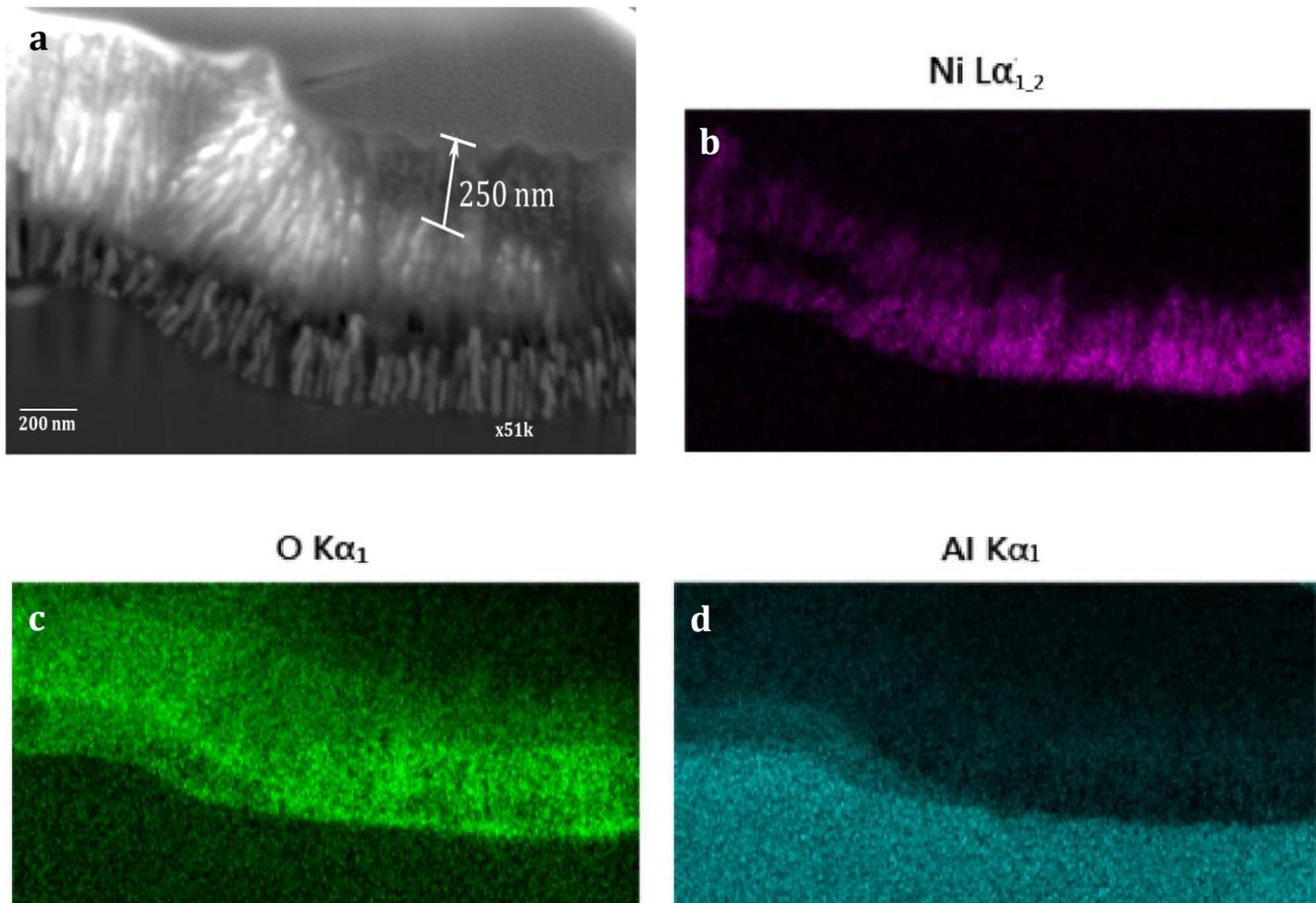
Una vez realizado el depósito de Ni/NiO mediante el proceso electroquímico, las muestras mostraron en su análisis que para todos los tiempos de depósito se obtiene una estructura similar a la que presenta el aluminio anodizado (Figura 24), por lo que se deduce que las partículas metálicas se encuentran dentro de los poros de la matriz, y que son de escala nanométrica.



La Figura 25 muestra el mapeo de composición elemental por medio de EDS de la muestra después del depósito electroquímico de Ni-NiO, con un  $t_d=60$  s. El oxígeno (Figura 25c), en color verde, está presente en mayor medida en la parte superior del sustrato, lo que coincide con la composición de la capa de  $Al_2O_3$ , mientras que el aluminio elemental, de color azul (Figura 25d), está presente a lo largo de la muestra pero con mayor intensidad en la parte inferior del sustrato. La señal del níquel se muestra en color rosa (Figura 25b) y se observa que el crecimiento de las partículas metálicas se lleva a cabo dentro de los poros, en el fondo de la capa de alúmina. Además, no hay partículas de Ni-NiO cerca de la superficie o encima de la capa porosa, como también se puede ver en la Figura 23. Para esta muestra en particular (Figura 25), las partículas metálicas se encuentran 250 nm por debajo de la capa superior y la longitud del llenado de poro de Ni-NiO es de alrededor de 340 nm.



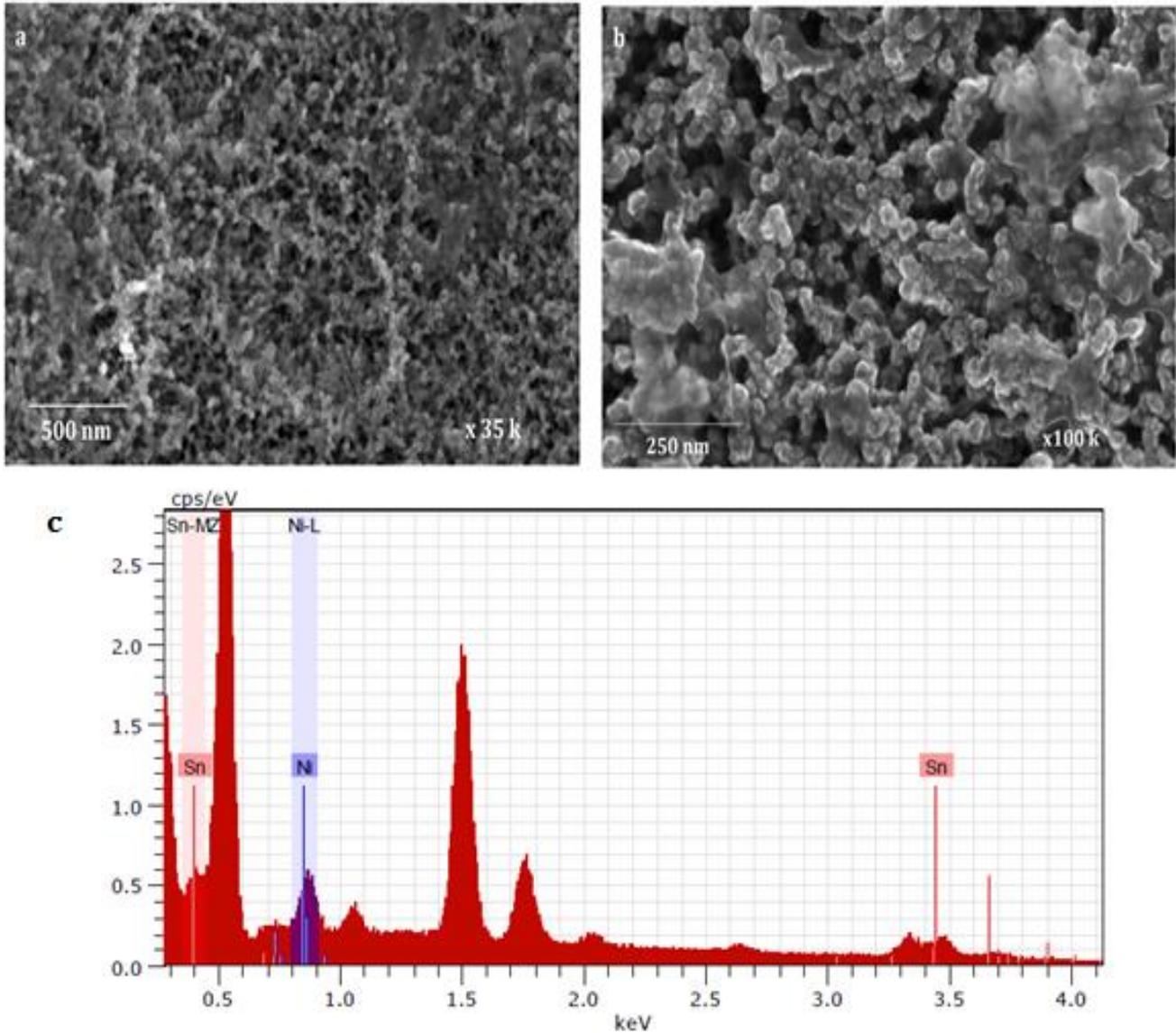
**Figura 24.** Vista en plain-view de una muestra después del depósito de Ni-NiO



**Figura 25.** a) Capa porosa de alúmina con el mapeo obtenido por EDS de composición elemental de b) níquel, c) oxígeno y d) aluminio, de la muestra de  $t_d=60$  s.

### 6.2.3 Películas antirreflejantes

Las micrografías de la Figura 26 pertenecen a la muestra con una película antirreflejante de óxido de estaño depositada por la técnica de rocío pirolítico, como se describió en la sección 5.5; en a) y b) se muestra su su superficie y en c) el espectro del análisis de EDS. A diferencia de las muestras que no cuentan con el AR, en estos aparece una estructura granular a lo largo de la zona de depósito. También se aprecia que si bien estos gránulos ocupan la mayor parte de la superficie, sigue el patrón de la estructura porosa de alúmina que se encuentra en la parte inferior.



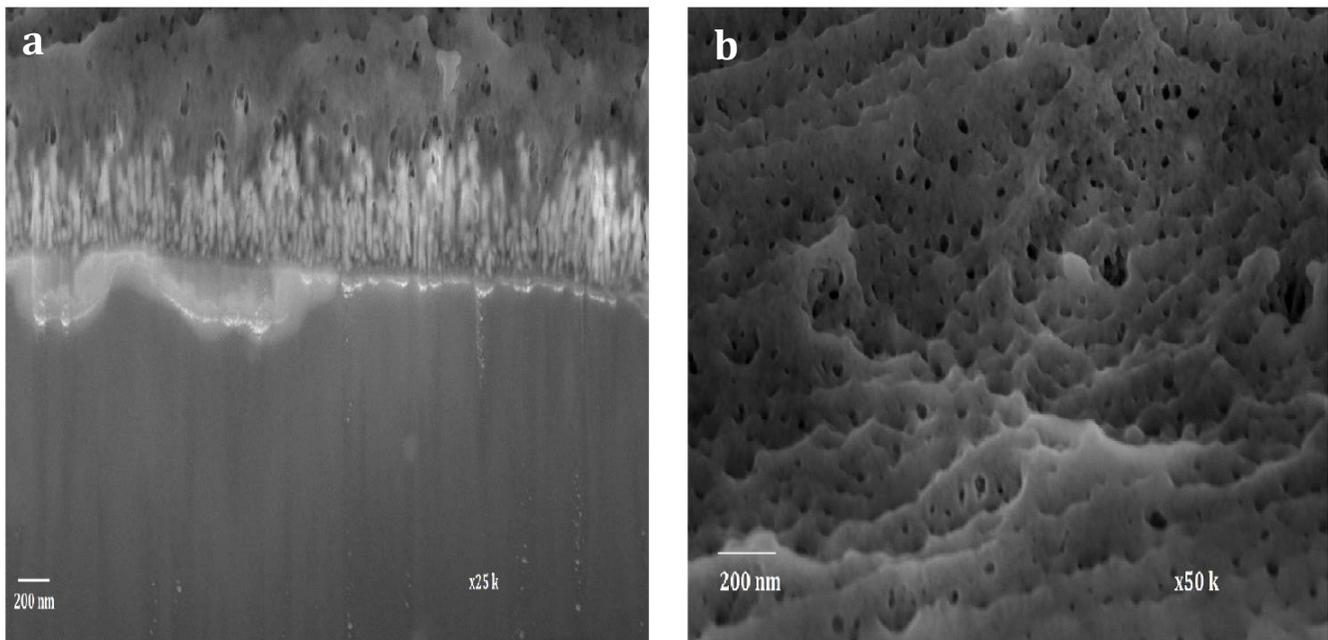
**Figura 26.** Superficie de una muestra con recubrimiento de  $\text{SnO}_2$  con a) 35 000, b) 100 000 aumentos y c) espectro del análisis de EDS de la muestra.

El análisis elemental por EDS mostrado en la Figura 26c confirma la presencia de estaño en la muestra, donde los picos característicos de este elemento son mostrados en las etiquetas en rojo. Las señales más intensas (0.5, 1.5 y 1.8 keV) se deben al sustrato de aluminio, también aparecen las señales correspondientes al níquel. De esta manera, la estructura granulosa que aparece en las muestras con un recubrimiento de óxido de



estaño puede deberse al crecimiento del recubrimiento del óxido metálico sobre la estructura de alúmina. Esta forma de crecimiento de la estructura puede ser la causa del aumento de la absorbancia, dado que siguen existiendo los poros de la muestra. Sin embargo, la disminución en el tamaño de su diámetro se debe al crecimiento de la película de óxido de estaño, lo que podría significar un aumento en la cantidad de radiación absorbida a bajas longitudes de onda.

Por otro lado, las películas a las cuales se les depositó una capa de óxido de aluminio, muestran una estructura que al igual que la de la correspondiente al  $\text{SnO}_2$ , sigue el patrón de la estructura porosa de alúmina anodizada. Como se observa en la Figura 27, el recubrimiento parece cubrir toda la superficie, incluso llegándose a depositar dentro de los poros.

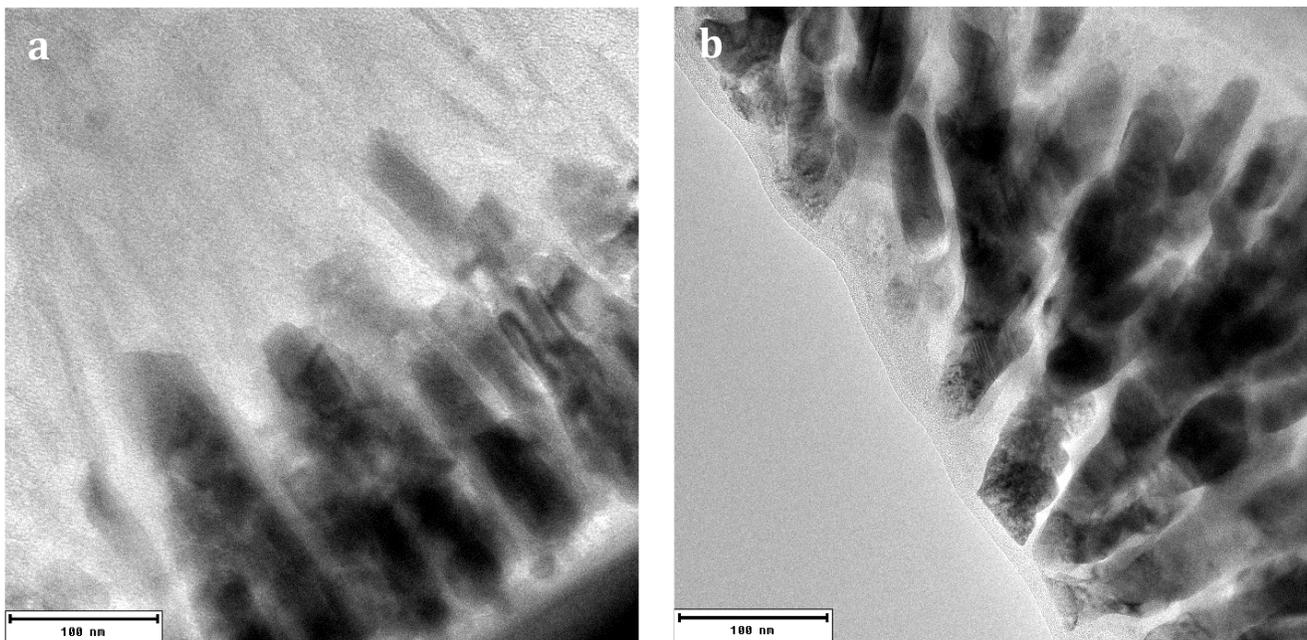


**Figura 27.** Muestra con un depósito de óxido de aluminio depositado mediante rocío pirolítico con a) vista en sección transversal con 25 000 aumentos y b) 50 000 aumentos.



### 6.3 Microscopía Electrónica de Transmisión

En la Figura 28 se muestran imágenes en sección transversal en el microscopio electrónico de transmisión, obtenidas de la película de alúmina con un depósito de partículas de Ni/NiO. Se observa cómo la capa porosa va llenándose de las partículas metálicas (que aparecen de color negro) desde el fondo de la capa. La presencia del níquel en el fondo de los poros permite obtener buenas propiedades ópticas sin llenar completamente los poros de alúmina [49]; en realidad solo es necesario tener una pequeña cantidad de partículas en el fondo de los poros.



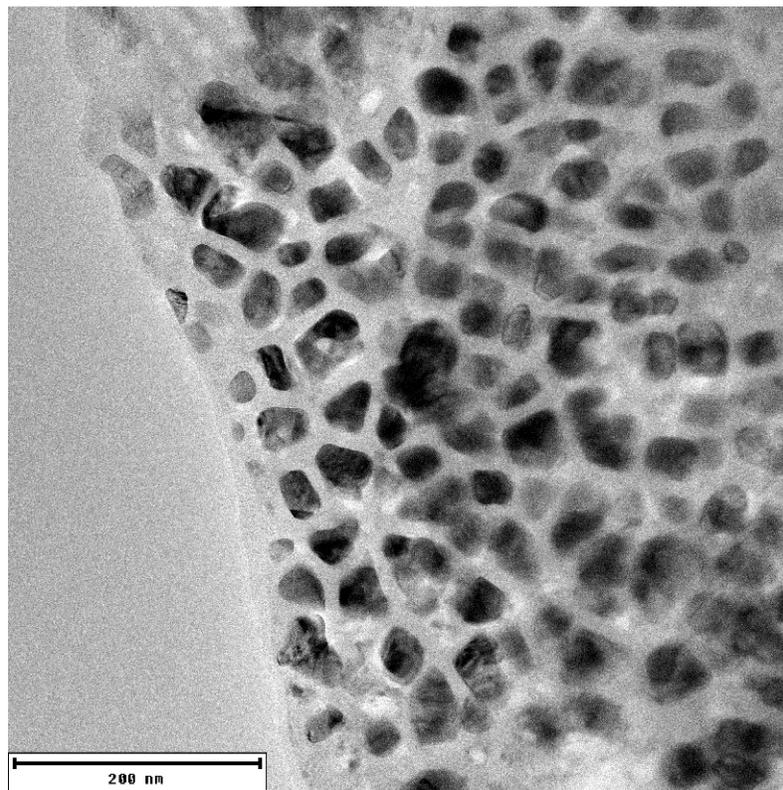
**Figura 28.** Película de alúmina con depósito de partículas de níquel, en vista de sección transversal en las muestras con tiempo de depósito de a) 30 s y b) 90 s.

El espesor de las partículas metálicas en la Figura 28a tiene un promedio de 210 nm, mientras que en la de la Figura 28b en su parte más gruesa es de alrededor de 380 nm. Esto evidencia que los poros aún no están llenos a los tiempos de depósito superiores y que la diferencia entre el espesor de la muestra con 60 s de tiempo de depósito (Figura



25a) y la de 90 s no es muy grande (40 nm), lo cual explica los valores similares en sus respectivas absorbancias y emitancias.

La forma en que se depositan las partículas metálicas parece ser en forma de pilares dentro de los poros y corresponde a lo reportado en la literatura [49, 51], sin embargo, como se puede observar en la Figura 29 existen pequeñas partículas de níquel aisladas dentro de la matriz porosa en algunas zonas de la muestra.

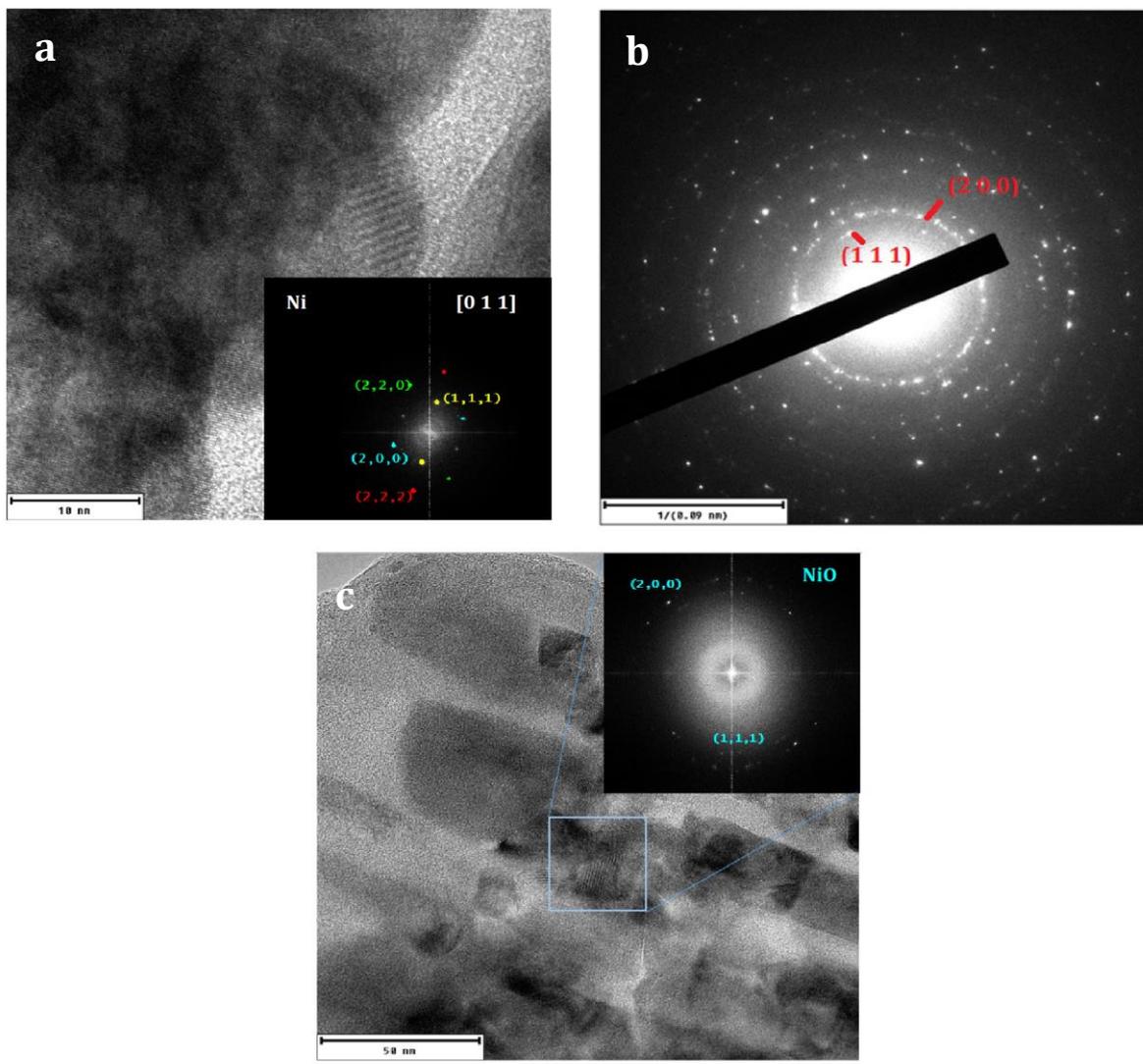


**Figura 29.** Partículas de níquel en la capa porosa de alúmina.

Una posible explicación para la aparición de estas partículas, de un tamaño promedio de 40 nm, es debido a la preparación de la muestra previa a su caracterización en el microscopio, ya que en un principio se tuvo que cortar y pulir mecánicamente y posteriormente se adelgazó en un equipo *Ion Milling* durante alrededor de 3 horas. El bombardeo de iones puede ser la razón por la cual los pilares de partículas metálicas se fragmentan en pequeñas partículas.



La Figura 30 muestra un análisis obtenido por MET de dos zonas diferentes de la muestra. De acuerdo con la transformada de Fourier de la Figura 30a, la figura corresponde a una estructura cúbica tomada a lo largo del eje  $[0\ 1\ 1]$  y al indexar la imagen se determina que el cristal observado pertenece a la estructura de níquel metálico. La Figura 30b muestra el patrón de difracción tomado de la misma zona de la Figura 30a, donde los anillos presentados también corresponden a la estructura de níquel metálico.

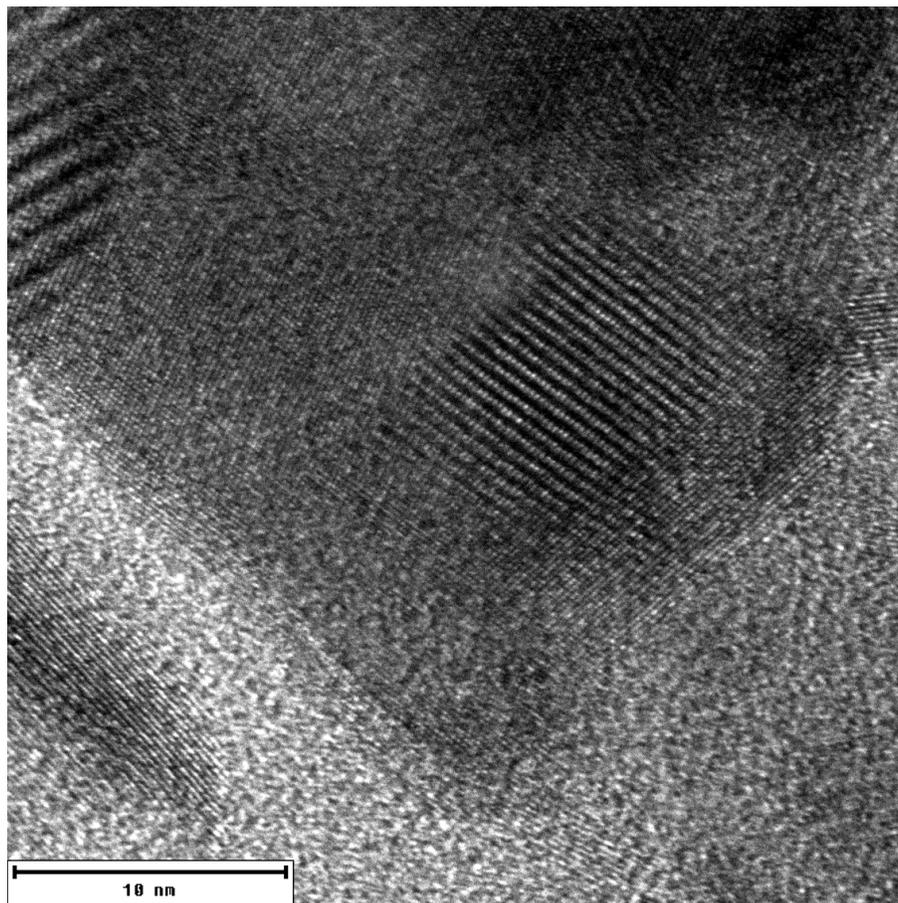


**Figura 30.** Imágenes de MET de diferentes zonas con la identificación de a) un cristal de níquel metálico, b) patrón de difracción y c) óxido de níquel.



Al analizar otra región de la misma muestra, la transformada de Fourier muestra otra estructura cúbica, corresponde a los parámetros del óxido de níquel, como se puede ver en la Figura 30c. De esta manera se confirma que se tiene una mezcla de compuestos de níquel dentro de los poros de la alúmina.

En las imágenes de alta resolución del MET (Figura 30), se puede también apreciar la naturaleza cristalina de las partículas. Pueden observarse claramente franjas de Moiré, que se relacionan con la superposición de los planos no alineados de la red cristalina [77]. Estos cristales observados son de  $\sim 10$  nm. La alúmina que se ve en la imagen no muestra ningún plano de red, lo que indica que su estructura es amorfa.

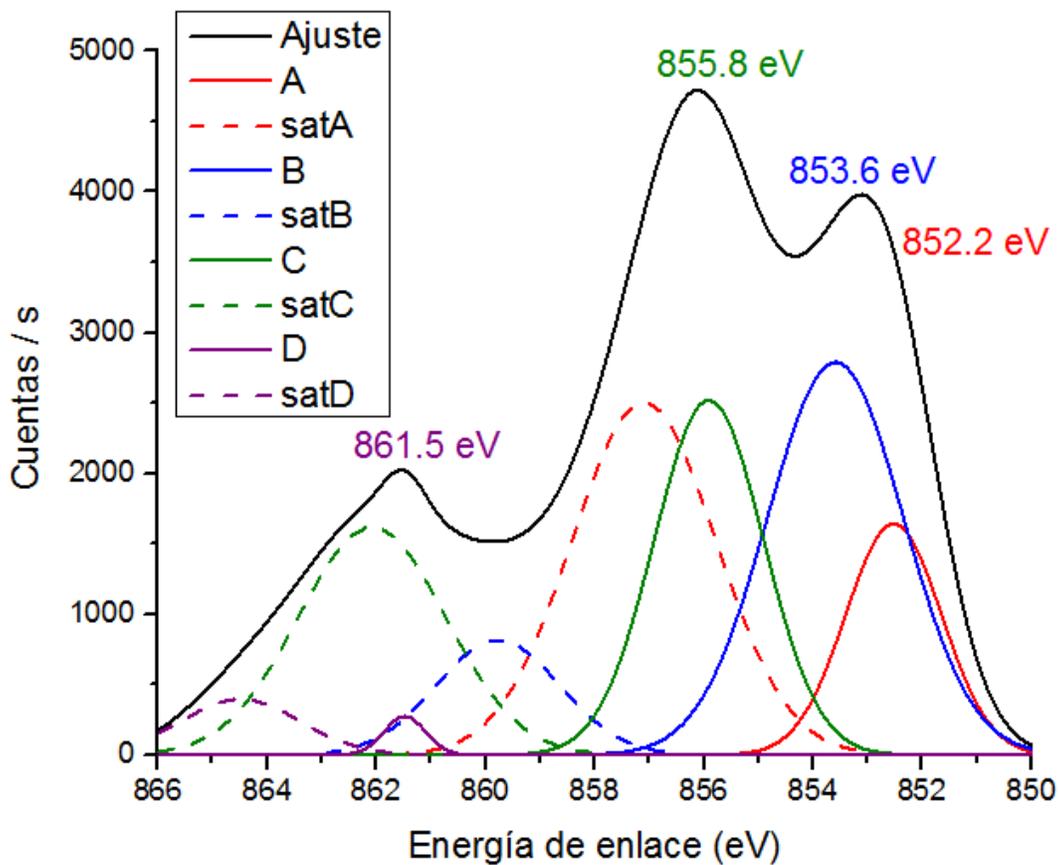


**Figura 31.** Imagen de MET de alta resolución que muestra los planos de la red del níquel y franjas de Moiré.



## 6.4 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X

Para el análisis de las muestras con el depósito de Ni/NiO, se realizó una erosión de la superficie por 15 s previo a las mediciones en el equipo. La Figura 32 muestra el espectro de XPS obtenido en el análisis. En el espectro se observa una señal en 852.2 eV (A), que se relaciona con el níquel con estado de oxidación 0, es decir níquel metálico [78]. Los picos observados en 855.8 eV (C) y 861.5 eV (D) están relacionados con el estado de oxidación  $\text{Ni}^{3+}$ , lo que puede indicar que están presentes compuestos como  $\text{Ni}_2\text{O}_3$  y  $\text{NiOOH}$  [79]. El otro pico que se observa en 853.6 eV (B) puede asignarse al  $\text{Ni}^{2+}$ , lo que indica que existen especies presentes como el  $\text{NiO}$  y  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  (hidróxido de níquel II) [80]. Para explicar la presencia de estos compuestos de níquel en las muestras, se discutirá el mecanismo de formación de estas especies.



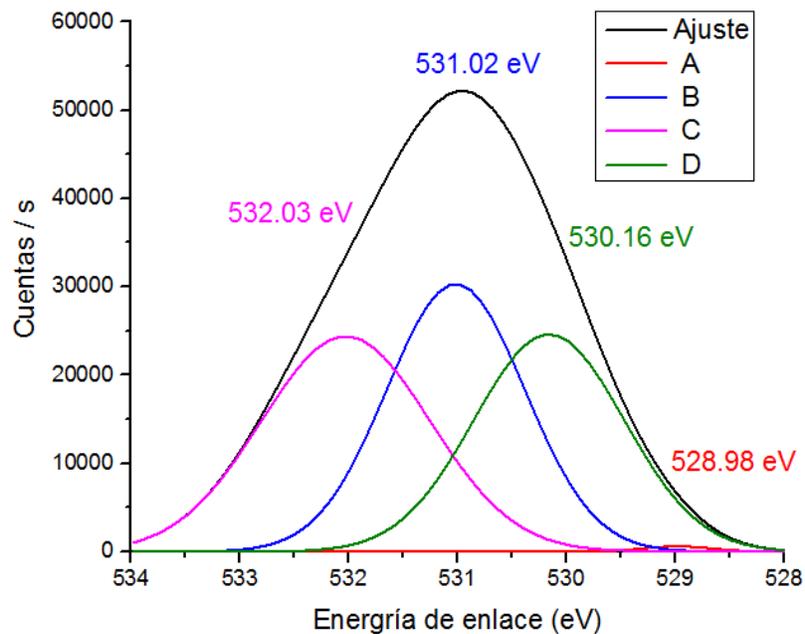
**Figura 32.** Espectro de XPS de Ni  $2p_{3/2}$  para los compuestos de níquel electrodepositados.





cabo diferentes reacciones durante el electrodeposición del níquel, indicadas por las reacciones (17)-(21).

La Figura 33 muestra el espectro de XPS para el oxígeno. Se confirma la presencia de los compuestos antes mencionados, ya que el pico A (528.98 eV) se asocia al oxígeno en NiO, el de 530.16 eV con NiOOH, el pico de 531.02 eV con las especies Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y OH<sup>-</sup> y el de 532.03 eV con el hidróxido de níquel [83]. El NiO puede formarse a partir del níquel metálico presente y por la deshidratación del Ni(OH)<sub>2</sub>. Se deduce que se tienen mejores propiedades ópticas cuando existe en la mezcla de compuestos mayores cantidades de Ni metálico, hidróxido y oxihidróxidos de níquel, dado que la posterior oxidación y deshidratación de estos llevará a la formación de NiO. Cuanto mayor sea la cantidad de NiO en la muestra, las propiedades ópticas del absorbedor disminuirán, lo que concuerda con lo reportado en la literatura [76] y como pudo observarse en la Tabla 6 de la sección 6.1. Sin embargo, se esperaría que cuando ya no exista más formación de óxido de níquel, el absorbedor tendrá propiedades estables aptas para la temperatura de trabajo en la cual se utilizará.

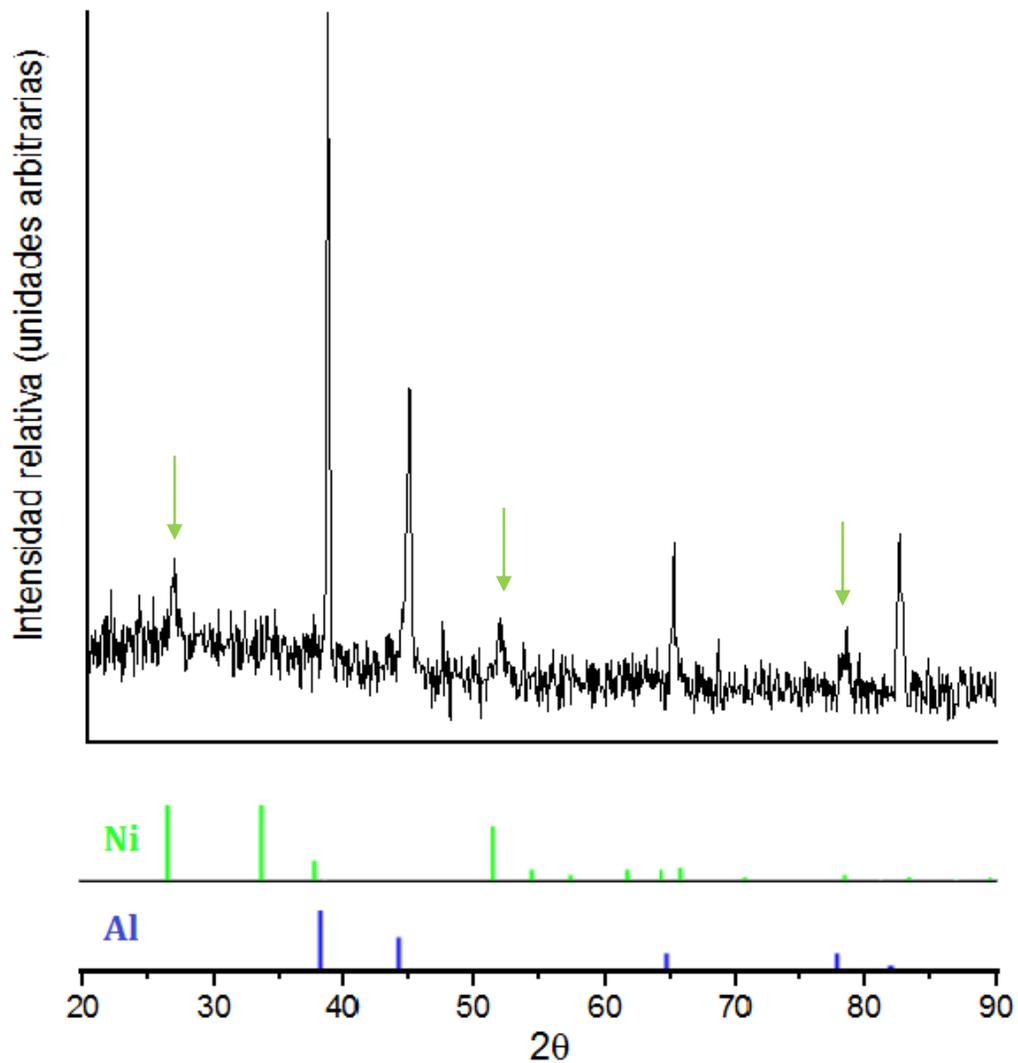


**Figura 33.** Espectro de XPS de O 1s de las muestras con depósitos de Ni-NiO.



## 6.5 Difracción de rayos X

En la Figura 34 se muestra el patrón de difracción de rayos X correspondiente a la película de alúmina con el electrodepósito de Ni-NiO. De acuerdo a los patrones observados en esta figura, las reflexiones localizadas en el ángulo  $2\theta$  de  $26.5^\circ$ ,  $51.7^\circ$  y  $79^\circ$  corresponden a la estructura cúbica de níquel metálico.



**Figura 34.** Patrón de DRX de la película de alúmina con Ni-NiO electrodepositado.



Adicionalmente, las reflexiones de mayor intensidad observadas en  $2\theta$  para  $38.4^\circ$ ,  $44.7^\circ$  y  $64.9^\circ$  pertenecen a la estructura cúbica del sustrato de aluminio. La alúmina formada por el anodizado no aparece en los patrones de difracción, debido a su naturaleza amorfa [45]. Mediante esta técnica se puede confirmar la existencia de la fase cúbica de níquel metálico dentro de los poros de alúmina.

Gracias a las técnicas de caracterización, se logró obtener información detallada de la estructura y composición de los materiales formados en este trabajo. Las propiedades ópticas, de gran importancia en estos materiales, indican un potencial uso de estos como absorbedores solares selectivos.



# 7

# Conclusiones



Los compósitos formados de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  con partículas depositadas de Ni-NiO exhiben propiedades ópticas que le dan un potencial uso como absorbedor solar selectivo. Uno de los parámetros importantes en la formación de estos materiales es el tiempo de depósito, pues este tiene un fuerte efecto en las propiedades ópticas. Las muestras con una mayor cantidad de partículas, es decir, aquellas con un tiempo de depósito mayor presentan una mayor absorbancia en el espectro solar, pero al mismo tiempo, la emitancia en el espectro infrarrojo también aumenta.

Al tener una capa de alúmina de menor espesor, se obtienen mejores propiedades de absorbancia, debido a que contienen una mayor cantidad de partículas metálicas. Los materiales con mejores propiedades ópticas se obtuvieron con la capa porosa de alúmina formada con un  $t_a=22$  min y que el tiempo de depósito óptimo de las partículas se encuentra entre 60 y 90 s.

Se confirmó que la mezcla Ni-NiO en realidad está formada por níquel metálico, hidróxido de níquel, oxihidróxido de níquel y óxido de níquel II y III, identificadas mediante el análisis de XPS. Por medio de la MET también se identificaron las estructuras cristalinas del níquel metálico y en menores cantidades, óxido de níquel. Esta técnica también permitió visualizar que las partículas se depositan en forma de columnas, empezando a llenar la estructura de la alúmina desde el fondo de los poros.

Con ayuda de MEB y los análisis de EDS, se lograron observar las partículas de níquel dentro de la estructura porosa de la alúmina. El efecto que tiene la presencia de Ni metálico dentro de la estructura porosa se refleja en una menor emitancia. Sin embargo, cuando se presenta una oxidación o deshidratación de estos compuestos y se forma óxido de níquel, esta propiedad óptica tiende a aumentar, de acuerdo a lo obtenido con el tratamiento térmico.

Con respecto a las películas antirreflejantes, los recubrimientos de óxido de estaño IV ayudan a tener mejores propiedades ópticas cuando se tiene un espesor menor de níquel dentro de los poros, sin embargo, este AR también ocasiona que la emitancia tenga un valor ligeramente mayor. Al aumentar el espesor de las partículas de níquel, la película antirreflejante no tiene un efecto marcado.



La película de óxido de aluminio ayuda a mantener un valor de emitancia menor al aplicarse sobre las muestras. Sin embargo, con las condiciones utilizadas en este trabajo, no se encontró la manera de aumentar la absorbancia y disminuir la emitancia simultáneamente.



# 8

# Referencias bibliográficas



- [1] P. V. Kamat, "Meeting the clean energy demand: nanostructure architectures for solar energy conversion," *J. Phys. Chem. C*. 111 (2007) 2834–2860.
- [2] O. Ellabban, H. Abu-Rub, F. Blaabjerg, "Renewable energy resources: Current status, future prospects and their enabling technology," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 39 (2014) 748–764.
- [3] D. Abbott, "Keeping the energy debate clean: How do we satisfy the world's energy needs?," *Proceedings of the IEEE*. 98 (2010) 42–66.
- [4] Y. A. Cengel, "Heat and Mass Transfer: A Practical Approach". McGraw-Hill. Third Edition, 2007.
- [5] T. L. Bergman, A. S. Lavine, F. P. Incropera, D. P. Dewitt, *Fundamentals of heat and mass transfer*. John Wiley & Sons. Sixth Edition, 2011.
- [6] M. Paulescu, E. Paulescu, P. Gravila, V. Badescu, "Weather Modeling and Forecasting of PV Systems Operation". Springer, 2013.
- [7] R. A. Rohde, "Solar radiation spectrum," *Global Warming Art*, 2007. [Online]. Available: [www.globalwarmingart.com/wiki/File:Solar\\_Spectrum\\_png](http://www.globalwarmingart.com/wiki/File:Solar_Spectrum_png).
- [8] A. Hagfeldt, G. Boschloo, L. Sun, L. Kloo, H. Pettersson, "Dye-sensitized solar cells.," *Chem. Rev.* 110 (2010) 6595–6663.
- [9] M. Z. Jacobson, M. A. Delucchi, "Providing all global energy with wind, water, and solar power, Part I: Technologies, energy resources, quantities and areas of infrastructure, and materials," *Energy Policy*. 39 (2011) 1154–1169.
- [10] International Energy Agency, *Solar Energy Perspectives*, 2011.
- [11] M. G. Hutchins, "Selective thin film coatings for the conversion of solar radiation," *Surface Technology*. 20 (1983) 301–320.
- [12] Y. Tian, C. Y. Zhao, "A review of solar collectors and thermal energy storage in solar thermal applications," *Al. Energy*. 104 (2013) 538–553.



- [13] W. E. J. Neal. "An introduction to selective surfaces for solar applications electromagnetic spectrum," 20 (1983) 295–299.
- [14] P. Oelhafen, A. Schüler, "Nanostructured materials for solar energy conversion," *Sol. Energy*, 79 (2005) 110–121.
- [15] C. E. Kennedy, "Review of Mid- to High- Temperature Solar Selective Absorber Materials Review of Mid- to High- Temperature Solar Selective Absorber Materials," *Thechnical Rep. NREL*. 2000 (2002) 1–53.
- [16] C. M. Lampert, "Advanced optical materials for energy efficiency and solar conversion," 3 (1987) 347–379.
- [17] N. Selvakumar, H. C. Barshilia, "Review of physical vapor deposited (PVD) spectrally selective coatings for mid- and high-temperature solar thermal alications," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 98 (2012) 1–23.
- [18] G. Pellegrini, "Experimental methods for the preparation of selectively absorbing textured surfaces for photothermal solar conversion.," *Solar energy materials*. 3 (1980) 391–404.
- [19] E. Randich, D. D. Allred, "Chemically vapor-deposited  $ZrB_2$  as a selective solar absorber," *Thin Solid Films*. 4 (1981) 393–398.
- [20] T. Boström, E. Wäckelgard, G. Westin. "Solution-Chemically Derived nickel-alumina coatings for thermal solar absorbers". *Solar Energy*. 74 (2003) 497-503.
- [21] B. O. Seraphin, "Chemical vapor deposition of thin semiconductor films for solar energy conversion," *Thin Solid Films*. 39 (1976) 87–94.
- [22] Y. Cao, X. Hu, "Absorbing film on metal for solar selective surface," *Thin Solid Films*, 375 (2000) 155–158.
- [23] M. Du, L. Hao, J. Mi, F. Lv, X. Liu, L. Jiang, S. Wang, "Optimization design of  $Ti_{0.5}Al_{0.5}N/Ti_{0.25}Al_{0.75}N/AlN$  coating used for solar selective alications," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 95 (2011) 1193–1196.
- [24] N. Selvakumar, H. C. Barshilia, K. S. Rajam, A. Biswas, "Structure, optical properties and thermal stability of pulsed sputter deposited high temperature



HfO<sub>x</sub>/Mo/HfO<sub>2</sub> solar selective absorbers," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 94 (2010) 1412–1420.

- [25] Y. Liu, C. Wang, Y. Xue, "The spectral properties and thermal stability of NbTiON solar selective absorbing coating," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 96 (2012) 131–136.
- [26] H. K. Barshilia, C. Selvakumar, N. Rajam, "Structure and optical properties of pulsed sputter deposited Cr<sub>x</sub>O<sub>y</sub>/Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> solar selective coatings," *J. Al. Phys.*, 103 (2008).
- [27] J. I. Gittleman, E. K. Sichel, H. W. Lehmann, R. Widmer, "Textured silicon: A selective absorber for solar thermal conversion," *Al. Phys. Lett.*, 35 (1979) 742–744.
- [28] J. Hüpkes, B. Rech, O. Kluth, T. Repmann, B. Zwaygardt, J. Müller, R. Drese, M. Wuttig, "Surface textured MF-sputtered ZnO films for microcrystalline silicon-based thin-film solar cells," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 90 (2006) 3054–3060.
- [29] M. Berginski, J. Hüpkes, M. Schulte, G. Schöpe, H. Stiebig, B. Rech, M. Wuttig, "The effect of front ZnO:Al surface texture and optical transparency on efficient light traing in silicon thin-film solar cells," *J. Al. Phys.*, 101 (2007) 0–11.
- [30] V. Teixeira, E. Sousa, M. F. Costa, C. Nunes, L. Rosa, M. J. Carvalho, "Spectrally selective composite coatings of Cr . Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Mo . Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for solar energy alications," (2011) 320–326.
- [31] H. C. Barshilia, N. Selvakumar, K. S. Rajam, A. Biswas, "Optical properties and thermal stability of TiAlN/AlON tandem absorber prepared by reactive DC/RF magnetron sputtering," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 92 (2008) 1425–1433.
- [32] F. Cao, K. McEnaney, G. Chen, Z. Ren, "A review of cermet-based spectrally selective solar absorbers," *Energy Environ. Sci.*, 7 (2014) 1615.
- [33] C. Nunes, V. Teixeira, M. L. Prates, N. P. Barradas, A. D. Sequeira, "Graded selective coatings based on chromium and titanium oxynitride," *Thin Solid Films.* 442 (2003) 173–178.
- [34] Y. Yin, Y. Pan, L. X. Hang, D. R. McKenzie, M. M. M. Bilek, "Direct current reactive sputtering Cr-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> cermet solar selective surfaces for solar hot water alications," *Thin Solid Films.* 517 (2009) 1601–1606.



- [35] F. Garnich and E. Sailer, "Cu $\square$ SiO<sub>2</sub>/Cu-cermet selective absorbers for solar photothermal conversion," *Solar Energy Materials*, 20 (1990) 81–89.
- [36] S. Esposito, A. Antonaia, M. L. Addonizio, S. Aprea, "Fabrication and optimisation of highly efficient cermet-based spectrally selective coatings for high operating temperature," *Thin Solid Films*, 517(2009) 6000–6006.
- [37] J. Wang, B. Wei, Q. Wei, D. Li, "Optical property and thermal stability of Mo/Mo-SiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> solar-selective coating prepared by magnetron sputtering," *Phys. Status Solidi*, 208 (2011) 664–667.
- [38] A. Antonaia, A. Castaldo, M. L. Addonizio, S. Esposito, "Stability of W-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> cermet based solar coating for receiver tube operating at high temperature," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 94 (2010) 1604–1611.
- [39] H. C. Barshilia, P. Kumar, K. S. Rajam, A. Biswas, "Structure and optical properties of AgAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocermet solar selective coatings prepared using unbalanced magnetron sputtering," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 95 (2011) 1707–1715.
- [40] C. Kennedy, "Review of mid-to high-temperature solar selective absorber materials," *NREL Tech. Rep.* 1–58, 2002.
- [41] S. Süzer, "Spectroscopic characterization of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ni selective absorbers for solar collectors," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 52 (1998) 55–60.
- [42] M. Belghith, L. Arurault, R. S. Bes, "Selective Absorber Obtained by Nickel-Pigmented Anodized 6060 Aluminium Surface," *Arab. J. Sci. Eng.*, 38 (2013) 751–757.
- [43] A. Amri, Z. T. Jiang, T. Pryor, C. Y. Yin, S. Djordjevic, "Developments in the synthesis of flat plate solar selective absorber materials via sol-gel methods: A review," *Renew. Sustain. Energy Rev.* 36 (2014) 316–328.
- [44] C. G. Granqvist, "Preparation of thin films and nanostructured coatings for clean tech applications: A primer," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 99 (2012) 166–172.
- [45] E. Ienei, L. Isac, C. Cazan, A. Duta, "Characterization of Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/NiO<sub>x</sub> solar



absorber obtained by spray pyrolysis," *Solid State Sciences*. 12 (2010) 1894–1897.

- [46] H. H. Lou, Y. Huang, "Electroplating," *Encycl. Chem. Process*. 1–10, 2006.
- [47] A. Wazwaz, J. Salmi, H. Hallak, R. Bes, "Solar thermal performance of a nickel-pigmented aluminium oxide selective absorber," *Renew. Energy*. 27 (2002) 277–292.
- [48] A. Wazwaz, J. Salmi, R. Bes, "The effects of nickel-pigmented aluminium oxide selective coating over aluminium alloy on the optical properties and thermal efficiency of the selective absorber prepared by alternate and reverse periodic plating technique," *Energy Convers. Manag.*, 51 (2010) 1679–1683.
- [49] J. Salmi, J. P. Bonino, R. S. Bes, "Nickel pigmented anodized aluminum as solar selective absorbers," *J. Mater. Sci.*, 35 (2000) 1347–1351.
- [50] P. A. Galione, A. L. Baroni, J. R. Ramos-Barrado, D. Leinen, F. Martín, R. E. Marotti, E. A. Dalchiale, "Origin of solar thermal selectivity and interference effects in nickel-alumina nanostructured films," *Surf. Coatings Technol.*, 204 (2010) 2197–2201.
- [51] L. Li, "AC anodization of aluminum, electrodeposition of nickel and optical property examination," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 64 (2000) 279–289.
- [52] P. L. Stefchev, R. P. Kirilov, C. A. Girginov, E. H. Klein, "AC-anodized and Ni-pigmented aluminum for selective solar absorption," 45 (2013) 47–51.
- [53] T. Tesfamichael, "Treatment of antireflection on tin oxide coated anodized aluminum selective absorber surface," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 54 (1998) 213–221.
- [54] E. Ienei, A. C. Milea, A. Duta, "Influence of Spray Pyrolysis Deposition Parameters on the Optical Properties of Porous Alumina Films," *Energy Procedia*, 48 (2014) 97–104.
- [55] Z. Li, J. Zhao, L. Ren, "Solar Energy Materials & Solar Cells Aqueous solution-chemical derived Ni – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> solar selective absorbing coatings," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 105 (2012) 90–95.



- [56] Z. Y. Nuru, M. Msimanga, T. F. G. Muller, C. J. Arendse, C. Mtshali, M. Maaza, "Microstructural, optical properties and thermal stability of MgO/Zr/MgO multilayered selective solar absorber coatings," *Sol. Energy*, 111 (2015) 357–363.
- [57] H. Wang, V. Prasad Sivan, A. Mitchell, G. Rosengarten, P. Phelan, L. Wang, "Highly efficient selective metamaterial absorber for high-temperature solar thermal energy harvesting," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 137 (2015) 235–242.
- [58] Y.-H. Lan, S. Brahma, Y. H. Tzeng, and J.-M. Ting, "Platinum containing amorphous hydrogenated carbon (a-C:H/Pt) thin films as selective solar absorbers," *Al. Surf. Sci.*, 316 (2014) 398–404.
- [59] A. Karoro, Z. Y. Nuru, L. Kotsedi, K. Bouziane, B. M. Mothudi, M. Maaza, "Selective Solar Absorbers' Properties of Laser Treated Electrodeposited Tubular Co-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanocomposites," *Mater. Today Proc.*, 7 (2015) 4028–4037.
- [60] L. Rebouta, A. Sousa, P. Capela, M. Andritschky, P. Santilli, A. Matilainen, K. Pischow, N. P. Barradas, E. Alves, "Solar selective absorbers based on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:W cermet and AlSiN/AlSiON layers," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 137 (2015) 93–100.
- [61] M. Bagheri, F. Ashrafizadeh, and M. H. Najafabadi, "Black Nickel Coating and Color Anodized Layers for Solar Absorber," *Trans. Indian Inst. Met.*, 67 (2014) 927–934.
- [62] J. F. Cardenas, "Modelling the spectral selective solar absorption properties of graphite–silica composite/aluminium structures," *Thin Solid Films*, 586 (2015) 76–81.
- [63] R. SEKAR, K. K. JAGADESH, G. N. K. R. BAPU, "Development of black Ni–Co alloy films from modified Watts electrolyte and its morphology and structural characteristics," *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 25 (2015) 1961–1967.
- [64] B. Cheng, K. K. Wang, K. P. Wang, W. Jiang, B. J. Cong, C. L. Song, S. H. Jia, G. R. Han, Y. Liu, "Porous carbon–titania nanocomposite films for spectrally solar selective absorbers," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 133 (2015) 126–132.
- [65] K. K. Wang, Z. Z. Wu, C. J. Peng, K. P. Wang, B. Cheng, C. L. Song, G. R. Han, Y. Liu, "A facile process to prepare crosslinked nano-graphites uniformly dispersed in titanium oxide films as solar selective absorbers," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 143 (2015) 198–204.



- [66] S. Karthick Kumar, S. Murugesan, S. Suresh, "Preparation and characterization of CuO nanostructures on coer substrate as selective solar absorbers," *Mater. Chem. Phys.*, 143 (2014) 1209–1214.
- [67] L. El Chaar, L. A. Lamont, N. El Zein, "Review of photovoltaic technologies," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15 (2011) 2165–2175.
- [68] R. Parkinson, "Nickel plating and electroforming essential industries for today and the future," Nickel Development Institute.
- [69] A. Roos, M. Georgson, E. Wackelgard, "Tin-oxide-coated anodized aluminium selective absorber surfaces.," *Sol. Energy Mater.*, 22 (1991) 15–28.
- [70] T. Tesfamichael, A. Roos, "Treatment of antireflection on tin oxide coated anodized aluminum selective absorber surface," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 54 (1998) 213–221.
- [71] D. B. Williams, C. B. Carter. *Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science*, V1–V4. 2009.
- [72] D. Ding, W. Cai, M. Long, H. Wu, Y. Wu, "Optical, structural and thermal characteristics of Cu–CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> hybrids deposited in anodic aluminum oxide as selective solar absorber," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 94 (2010) 1578–1581.
- [73] M. Lira-Cantú, A. Morales Sabio, A. Brustenga, P. Gómez-Romero, "Electrochemical deposition of black nickel solar absorber coatings on stainless steel AISI316L for thermal solar cells," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 87 (2005) 685–694.
- [74] B. Carlsson, K. Mo, U. Frei, S. Brunold, M. Ko, "Comparison between predicted and actually observed in-service degradation of a nickel pigmented anodized aluminium absorber coating for solar DHW systems," 61 (2000).
- [75] A. Wazwaz, A. Al-Salaymeh, "Photothermal testing before and after degradation of nickel-pigmented aluminium oxide selective absorber prepared by alternate and reverse periodic plating technique," *Energy Convers. Manag.* 65 (2013) 770–776.
- [76] A. Cuevas, L. Martínez, R. Romero, E. A. Dalchiele, R. Marotti, D. Leinen, J. R. Ramos-Barrado, F. Martin, "Electrochemically grown cobalt-alumina composite layer for solar thermal selective absorbers," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 130 (2014) 380–



386.

- [77] T. Boström, S. Valizadeh, J. Lu, J. Jensen, G. Westin, E. Wäckelgård, "Structure and morphology of nickel-alumina/silica solar thermal selective absorbers," *J. Non. Cryst. Solids*, 357 (2011) 1370–1375.
- [78] U. D. of Commerce, "National Institute of Standards and Technology XPS Database."
- [79] A. P. Grosvenor, M. C. Biesinger, R. S. C. Smart, N. S. McIntyre, "New interpretations of XPS spectra of nickel metal and oxides," *Surf. Sci.*, 600 (2006) 1771–1779.
- [80] B. P. Payne, M. C. Biesinger, N. S. McIntyre, "The study of polycrystalline nickel metal oxidation by water vapour," *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena*, 175 (2009) 55–65.
- [81] C. Natarajan, S. Ohkubo, G. Nogami, "Influence of film processing temperature on the electrochromic properties of electrodeposited nickel hydroxide," 2738 (1996).
- [82] H. Bode, K. Dehmelt, J. Witte, "Contribution to the Knowledge of Nickel Hydroxide Electrodes 1. About The Nickel (II) Hydroxide Hydrate," *Electrochim. Acta.* 11 (1966) 1079–1087
- [83] F.I. Lizama-Tzec, J.D. Macías, M.A. Estrella-Gutiérrez, A.C. Cahue-López, O. Arés, R. de Coss, J. J. Alvarado-Gil, G. Oskam. Electrodeposition and characterization of nanostructured black nickel selective absorber coatings for solar-thermal energy conversion. *J. Mater Sci: Mater Electron.* 26 (2015) 5553-5561.