

Cinvestav

**CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS AVANZADOS  
DEL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL**

**UNIDAD SALTILLO**

**“Encapsulamiento de polietilenglicol 6000 en  
carcaza de cobre como material de cambio de  
fase para aplicaciones en acumuladores térmicos  
de baja temperatura”**

**T E S I S**

Que presenta

**Pablo Magaña García**

Para obtener el grado de

**MAESTRO EN CIENCIAS**

**EN**

**SUSTENTABILIDAD DE LOS RECURSOS NATURALES Y  
ENERGÍA**

**Director de la Tesis: Gregorio Vargas Gutiérrez**

**Ramos Arizpe, Coahuila**

**Mayo, 2023**

|

## **Dedicatoria y agradecimientos**

Dedico este trabajo principalmente a Dios, por haberme dado la vida y permitirme el haber llegado hasta este momento tan importante de mi formación profesional y a mi Padre que se encuentra con él. A mi Madre, por ser el pilar más importante y por demostrarme siempre su cariño y apoyo incondicional y a mi Hermano por todo su apoyo y estar al pendiente de mí.

Agradezco a las instalaciones y recursos proporcionados por CINVESTAV han sido fundamentales para llevar a cabo mi investigación y obtener resultados significativos.

Agradezco a CONACYT por brindarme el apoyo económico, al programa y equipo PROBEPI por la preparación previa a mi programa de posgrado.

Quisiera agradecer principalmente a mi asesor de tesis, Gregorio Vargas Gutiérrez por darme la oportunidad de trabajar en el Laboratorio de Ingeniería de Superficies y ser pilar fundamental para la culminación de este trabajo de investigación que sin su ayuda no sería posible.

A todos los doctores de la Maestría en Sustentabilidad de los Recursos Naturales y Energía que brindaron su tiempo y espacio para transmitir sus conocimientos de manera incondicional en especial a mis revisores y lectores.

Sin duda formé dos grandes familias con compañeros de laboratorio y generación, que considero grandes amigos. Con su ayuda fue más agradable concluir esta etapa educativa.

“Si en algún momento dije que estarías en mi tesis, este es el momento y no se lo digo a cualquier persona”. GRACIAS.

En los momentos de crisis, sólo la imaginación es más importante que el conocimiento.  
“Albert Einstein”

## Índice de contenido

Lista de acrónimos por sus siglas en inglés	8
Glosario de términos	9
Resumen	12
Abstract	13
1. Introducción	14
2. Marco teórico	15
2.1. Almacenamiento de energía térmica (TES)	15
2.2. Sistema de almacenamiento térmico de cama empacada	16
2.3. Materiales con cambio de fase (PCMs)	17
2.4. Polietilenglicol 6000 (PEG 6000)	21
2.5. Encapsulamiento de PCMs	22
3. Antecedentes	26
3.1. Electrodeposición	26
4. Justificación	30
5. Hipótesis	31
6. Objetivos	32
6.1. General	32
6.2. Específicos	32
7. Metodología	33
7.1 Metodología QFD.	33
7.2. Proceso de fabricación de las carcasas de cobre por electrodeposición	34
7.2.1. Proceso de fabricación de núcleos de Pb-Sn.	35
7.2.2. Proceso de electrodeposición de la coraza de cobre	37
7.3. Caracterización y evaluación de materiales	43
7.3.1. Espectroscopía por transformada de Fourier (FT-IR).	43
7.3.2. Calorimetría diferencial de barrido (DSC).	44
7.3.3. Análisis electroquímicos	44
7.3.4. Microscopía óptica por estereoscopia	44
7.3.5. Microscopía electrónica de barrido (SEM)	44

7.3.6. Evaluación de los ciclos de carga-descarga	45
8. Resultados y discusión	46
8.1. Análisis de las matrices QFD	46
8.1.2 Matriz de materiales	49
8.1.3 Matriz de operación y equipos	53
8.2. Fabricación de los moldes metálicos bipartidos de aluminio y vaciado de esferas de Pb-Sn	53
8.3. Electrodeposición	54
8.4. Llenado de PEG 6000 en la esfera de Cu y sellado con resina epóxica	66
8.5. Caracterización de los recubrimientos de cobre	67
8.6. Caracterización del PEG 6000	71
8.7. Evaluación de las cápsulas de cobre por ciclado térmico	74
8.8. Diseño y evaluación de acumuladores térmicos de cama empacada	75
9. Conclusiones	79
10. Recomendaciones para trabajos futuros	80
11. Referencias	81

## Índice de figuras

Figura 1 Corte transversal de un acumulador térmico de cama empacada. ....	16
Figura 2 Métodos de almacenamiento reversible de calor y frío. ....	17
Figura 3 Cambio de estados físicos del agua en función de su temperatura. ....	18
Figura 4 Clasificación de los PCMs de acuerdo con la naturaleza del material.....	19
Figura 5 Estructura química de polietilenglicol. ....	22
Figura 6 Representación gráfica de diferentes tipos de encapsulamiento. ....	24
Figura 7 Representación de una cápsula de PCM [47].....	25
Figura 8 Métodos para la fabricación de recubrimientos metálicos. ....	25
Figura 9 Representación gráfica del proceso de electrodeposición [53]. ....	26
Figura 10 Condiciones y materiales utilizados en la electrodeposición del cobre. ....	27
Figura 11 Elementos químicos utilizados en la formulación de la etalina: (a) cloruro de colina (ChCl) y (b) etilenglicol (EG) [59].....	29
Figura 12 Diagramas de fases Pb-Sn.....	30
Figura 13 Configuración y descripción básica de una matriz QFD. ....	33
Figura 14 Etapas involucradas en el desarrollo de cápsulas metálicas para almacenamiento térmico. ....	34
Figura 15 Proceso de encapsulamiento del PEG-6000.....	35
Figura 16 Diseño del molde bipartido. ....	36
Figura 17 Fabricación de los núcleos de Pb-Sn 1) ensamble del molde bipartido 2) vaciado de la aleación de Pb-Sn 3) ensamble del molde bipartido 4) extracción de las esferas de Pb-Sn.....	36
Figura 18 Montaje del sistema de electrodeposición por corriente continua. ....	37
Figura 19 La forma de onda empleada para la electrodeposición de corriente pulsada. ....	38
Figura 20 Fuente de poder de corriente pulsada marca Dynatronix.....	38

Figura 21	Ciclo de la electrodeposición pulsada. .... 39
Figura 22	Montaje de la celda para las pruebas electroquímicas. .... 40
Figura 23	Diseño del ánodo de grafito. .... 41
Figura 24	Molde de grafito diseñado y construido para realizar el recubrimiento sobre los núcleos de Pb-Sn. .... 41
Figura 25	Celda electrolítica..... 42
Figura 26	Diseño de la celda electroquímica para la fabricación de los núcleos recubiertos de cobre. .... 42
Figura 27	Pruebas de caracterización y evaluación de desempeño de los materiales en las diferentes etapas de procesamiento. .... 43
Figura 28	Diseño del sistema de ciclado térmico. .... 45
Figura 29	Interrelación entre cada una de las matrices QFD consideradas en este trabajo para el desarrollo de un acumulador térmico de cama empacada. .... 46
Figura 30	Simbología de la matriz QFD. .... 47
Figura 31	Matriz de diseño..... 48
Figura 32	Matriz de materiales a nivel de termotanque. .... 50
Figura 33	Matriz de materiales a nivel del proceso de fabricación de las cápsulas. .... 51
Figura 34	Matriz de operación y equipos. .... 53
Figura 35	Molde bipartido antes y después del proceso de vaciado de las esferas de Pb-Sn. .... 54
Figura 36	Diagrama esquemático de la preparación de ChCl: etilenglicol DES [79]. .... 55
Figura 37	Espectro FT-IR de la etalina. .... 56
Figura 38	Voltamograma cíclico del electrolito de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en etalina, electrodo de trabajo Pb-Sn, electrodo de referencia no acuoso $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ . .... 57
Figura 39	Voltamograma del electrolito de $\text{CuSO}_4$ en $\text{H}_2\text{O}$ , electrodo de trabajo Pb-Sn, electrodo de referencia acuoso $\text{Ag}/\text{AgCl}$ ., corrido de -1.5V a 1.5V..... 58
Figura 40	Esferas de cobre electrodepositadas en etalina. .... 59

Figura 41 Celda electrolítica con ánodo de Cu.....	62
Figura 42 Correlación entre masa depositada en función del tiempo de depósito con corriente pulsada a -2.2V usando ánodo de cobre. ....	66
Figura 43 Depósitos obtenidos con corriente pulsada a -2.2V usando ánodo de cobre .....	66
Figura 44 Proceso de llenado y sellado de la esfera de Cu.....	67
Figura 45 Depósito en discos de las mejores condiciones.....	68
Figura 46 Análisis XRD de 3 muestras diferentes. ....	69
Figura 47 Espesor del recubrimiento de cobre. ....	70
Figura 48 Morfología superficial obtenida por microscopía óptica. ....	70
Figura 49 Esfera de Cu posterior al proceso de la extracción del núcleo de Pb-Sn.....	71
Figura 50 Análisis térmico por DSC-TGA del PEG 6000 .....	72
Figura 51 FT-IR PEG 6000 con rampas de calentamiento.....	74
Figura 52 Cámara de choques térmicos.....	75
Figura 53 Sistema de ciclado térmico. ....	75
Figura 54 Propuesta del acumulador térmico. ....	76
Figura 55 Sistema de ciclado térmico utilizado para evaluar acumuladores térmicos de cama empacada. ....	77
Figura 56 Reemplazamiento del termostato convencional por el sistema del acumulador térmico de cama empacada.....	78
Figura 57 Diseño implementado de un acumulador térmico de cama empacada. ....	78

## Índice de tablas

Tabla 1 Materiales con potencial para emplearse como PCM en aplicaciones de uso doméstico.....	20
Tabla 2 Características que debe cumplir un PCM para almacenamiento de energía.....	21
Tabla 3 Funciones deseables de las cápsulas.....	23
Tabla 4 Materiales usados para fabricar las cápsulas.....	23
Tabla 5 Experimentación con sulfato de cobre a diferentes niveles de voltaje con ánodo de grafito.....	60
Tabla 6 Peso de cobre obtenido en cada prueba de electrodeposición usando ánodo de grafito.....	61
Tabla 7 Experimentación con ánodo de Cu. ....	64
Tabla 8 Peso de cobre obtenido en cada prueba de electrodeposición usando ánodo de cobre.....	64
Tabla 9 Diseño de experimentos con corriente pulsada.....	65
Tabla 10 Masa depositada con corriente pulsada a -2.2V usando ánodo de cobre.....	65
Tabla 11 Ciclo de fusión acelerado del PEG 6000.....	73

### Lista de acrónimos por sus siglas en inglés

Almacenamiento de energía térmica	TES
Análisis termogravimétrico	TGA
Calorimetría diferencial de barrido	DSC
Difracción de rayos X	XRD
Diseño asistido por computadora	CAD
Disolventes eutécticos profundos	DES
Electrodeposición pulsada	PED
Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X	XPS
Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier	FT-IR
Material de cambio de fase	PCM
Matrices de despliegado de funciones de calidad	QFD
Microscopio electrónico de barrido	MEB
Polietilenglicol 6000	PEG 6000
Potencial de circuito abierto	OCP
Microscopía electrónica de barrido	SEM
Voltamperometría cíclica	CV

### Catálogo de reactivos

Reactivo	Fórmula química	Número de CAS	Proveedor	Almacenamiento
Cloruro de colina	$C_5H_{14}NOCl$	67-48-1	Sigma-Aldrich	Almacenar a $-20^{\circ}C$
Etilenglicol	$C_2H_6O_2$	107-21-1	Merck	Almacenar en lugar fresco y seco
Cloruro cúprico pentahidratado	$CuCl_2 \cdot 5H_2O$	7447-39-4	VWR International	Almacenar en lugar seco y bien ventilado
Sulfato de cobre	$CuSO_4$	7758-99-8	Fisher Scientific	Temperatura ambiente
PEG 6000	$(C_2H_4O)_6000$	25322-68-3	Acros Organics	Almacenar en lugar fresco y seco
Barra de estaño Pb 50-50%	Sn-Pb (50-50%)	-	Zeta Omega	Almacenar en lugar fresco y seco

|

## **Glosario de términos**

**Almacenamiento de energía solar térmica:** es el proceso de acumular el calor generado por la radiación solar para su uso posterior, cuando no haya calor disponible.

**Ánodo y cátodo:** en una celda de electrodeposición, el ánodo es por definición, el electrodo donde se lleva a cabo la oxidación, y el cátodo es el electrodo donde se lleva a cabo la reducción.

**Celda electroquímica:** es un dispositivo capaz de obtener energía eléctrica a partir de reacciones químicas (o bien, de producir reacciones químicas a través de la introducción de energía eléctrica).

**CV:** se refiere a Voltamperometría Cíclica (Cyclic Voltammetry en inglés). Es una técnica electroquímica que se utiliza para estudiar la reducción y oxidación electroquímica de especies electroactivas en solución. En una voltamperometría cíclica, se aplica un potencial cíclico al electrodo y se mide la corriente eléctrica que fluye en la solución. La información generada puede ser utilizada en electroquímica, la caracterización de materiales electrónicos, la producción de baterías y sistemas de almacenamiento de energía, la purificación de agua y la formación de recubrimientos por electrodeposición.

**Disolventes eutécticos profundos:** son mezclas de compuestos aceptores y donadores de enlaces de hidrógeno, cuyas características principales son puntos de fusión más bajos que los componentes puros, tienen baja volatilidad, baja toxicidad y resultan de gran utilidad en electroquímica como disolvente.

**Electroless:** es un término en inglés que se refiere a un proceso de recubrimiento o revestimiento que se lleva a cabo sin la necesidad de corriente eléctrica. En este proceso, un material conductor o no conductor se deposita sobre una superficie mediante una reacción química en lugar de mediante un proceso electroquímico.

|

**Electrolito:** una solución acuosa que contiene sales metálicas disueltas, ácidos o bases diluidas, o una mezcla de estos. La elección del electrolito dependerá del metal que se desee depositar y de las condiciones específicas de la electrodeposición.

**Electrólisis:** La electrólisis es el proceso de separación de elementos en compuestos usando electricidad; Los aniones en el ánodo liberan electrones y los cationes en el cátodo capturan electrones.

**Energía solar térmica:** Consiste en el aprovechamiento de la energía del sol para producir calor que puede destinarse para cocinar alimentos o para la producción de agua caliente destinada al consumo de uso doméstico, ya sea agua caliente sanitaria, calefacción o para producción de energía mecánica.

**Entalpía de fusión o calor de fusión:** Es la cantidad de energía necesaria para hacer que un mol de un elemento alcance su punto de fusión y pase del estado sólido al líquido, a presión constante.

**OCP:** Significa potencial de circuito abierto en electroquímica. Es una medida de la diferencia de potencial entre dos electrodos en un circuito sin flujo de corriente eléctrica. El potencial de circuito abierto es un indicador importante de la tendencia a oxidar o reducir los compuestos en un sistema electroquímico y se utiliza en aplicaciones relacionadas con baterías, la electrodeposición y la electroquímica en general.

**PCMs:** es un acrónimo que significa materiales de cambio de fase. Se trata de un tipo de material que puede almacenar y liberar energía en forma de calor mediante un cambio de estado sólido a líquido o viceversa. Los PCM se utilizan comúnmente en el almacenamiento de energía térmica, especialmente en el almacenamiento de energía solar térmica. Cuando se calienta, los materiales PCM absorben calor y pasan de un estado sólido a un estado líquido, y cuando se enfrían, liberan el calor y regresan a su estado sólido original.

**QFD:** (Quality Function Deployment) llamado despliegue de la función de calidad, es una herramienta de análisis sistemático multi-objetivo para mejorar la calidad de productos y procesos.

|

**TES:** sistemas de almacenamiento de energía térmica, consisten en tanques que contienen un material con alta capacidad de retener calor, como agua o sal fundida. Durante el día, cuando hay luz solar disponible, se calienta el material en el acumulador térmico, y luego se puede utilizar para producir vapor y generar electricidad en momentos de baja radiación solar o durante la noche.

## Resumen

El PEG 6000 es un material de cambio de fase que almacena y libera energía térmica debido a un cambio de estado. Se usa en aplicaciones de acumulación térmica para almacenar y liberar energía térmica según sea necesario.

La encapsulación metálica de PEG 6000 se realizó utilizando el método de electrodeposición de cobre. El desarrollo de la metodología QFD ayudó a determinar el material, el proceso y las condiciones operativas para la producción de las capsulas de Cu. La deposición de cobre se realizó sobre núcleos esféricos de aleación de 50 % Pb y 50 % Sn mediante el proceso de electrodeposición con corriente continua y pulsada, considerando los parámetros determinados por un análisis de voltamperometría cíclica.

El mejor recubrimiento logrado se obtuvo mediante electrodeposición pulsada utilizando una solución de sulfato de cobre a -2.2 V. El núcleo de la carcasa de cobre se extrajo mediante tratamiento térmico. Posteriormente, estas carcasas fueron llenadas con PEG 6000 y selladas con resina epóxica.

Las cápsulas de cobre con PEG 6000 fueron evaluadas por ciclado térmico y caracterizadas por FT-IR y DSC-TGA para verificar su reversibilidad y vida útil mediante ciclos térmicos de carga-descarga. Se realizaron 1500 ciclos térmicos a temperaturas entre 1 y 90 °C para comprobar la resistencia a la degradación de las cápsulas de cobre. Los resultados obtenidos mediante ciclos térmicos acelerados indican que el encapsulamiento de cobre con núcleos de PEG es capaz de mantener su integridad durante al menos cinco años sin sufrir degradación significativa, siempre y cuando se respete la vida útil del PEG. Se utilizaron técnicas de XRD y SEM para evaluar la composición química de las cubiertas de las cápsulas. Finalmente, se presenta un diseño de acumulador térmico de lecho empacado para su uso doméstico.

## **Abstract**

PEG 6000 is a phase change material that stores and releases thermal energy due to a change of state. It is used in thermal storage applications to store and release thermal energy as needed.

The metallic encapsulation of PEG6000 was performed using the copper electrodeposition method. The development of the QFD methodology helped to determine the material, the process, and the operating conditions to produce the Cu capsules. The copper deposition was carried out on spherical alloy cores of 50% Pb and 50% Sn through the electrodeposition process with direct and pulsed current, considering the parameters determined by a cyclic voltammetry analysis.

The best coating achieved was obtained by pulsed electrodeposition using a copper sulfate solution at -2.2 V. The core of the copper shell was extracted by heat treatment. Subsequently these shells were filled with PEG 6000 and sealed with epoxy resin.

The copper capsules with PEG 6000 were evaluated by thermal cycling and characterized by FT-IR and DSC-TGA to verify their reversibility and useful life through charge-discharge thermal cycles. 1500 thermal cycles were carried out at temperatures between 1 and 90 °C to check the resistance to degradation of the copper capsules. The results obtained with accelerated thermal cycling showed that the copper capsules with PEG cores can be used for at least 5 years without degradation considering the useful life of the PEG. XRD and SEM techniques were used to evaluate the chemical composition of the capsule shells. Finally, a packed bed thermal accumulator design for domestic use is presented.

|

## 1. Introducción

El acceso a energías limpias y renovables es fundamental para el desarrollo tecnológico y sustentable en el mundo. La energía del sol es gratuita, limpia y abundante en la mayoría de los lugares durante todo el año, a diferencia de los combustibles fósiles que tienen altos costos y son contaminantes. La energía solar se aprovecha de manera directa en la conversión de energía térmica o energía eléctrica [1-2]. Sin embargo, la radiación solar es intermitente, debido a los ciclos diarios, al ángulo de incidencia y a la obstrucción de objetos y partículas [3-4]. En los últimos años se han desarrollado dispositivos de conversión de radiación solar en energía térmica para calentamiento de agua, cocción de alimentos y calefacción que requieren contar con un suministro regular de radiación constante para su funcionamiento. Existen dos estrategias básicas para mitigar este problema, una de ellas es la asociación de diferentes fuentes de energía (energías híbridas) y la otra es el desarrollo de acumuladores térmicos [5].

El desarrollo de sistemas de captación, almacenamiento y conversión de energía solar térmica puede permitir un mejor aprovechamiento de la energía solar de manera más sustentable, así como a la disminución de la huella de carbono global [6]. El almacenamiento de energía nos ofrece la oportunidad de aprovechar la energía acumulada cuando se tiene una irradiancia baja o nula. Los sistemas de almacenamiento térmico (TES por sus siglas en inglés) pueden incrementar el uso efectivo de equipos de energía solar térmica al corregir el desajuste entre la oferta y la demanda de energía de manera económica y eficiente [7]. El desarrollo de TES es de interés científico y tecnológico tanto en búsqueda de aplicaciones y mejoras de materiales [8], especialmente en el contexto de las energías renovables [9].

El calor sensible es aquel que es absorbido por una sustancia sin cambio de estado, mientras el calor latente presenta un cambio de estado en una sustancia sin que la temperatura varíe [10]. Los materiales con cambio de fase (PCMs) poseen la capacidad de almacenar calor latente como consecuencia de un cambio de estado y de almacenar calor sensible por medio de la densidad, volumen y variación del calor específico del PCM [11]. Por consecuencia, el calor total almacenado en un acumulador térmico es la suma del calor sensible y el calor latente.

|

El encapsulamiento de los PCMs con cambio de estado sólido-liquido se realiza con el fin de aislar y evitar pérdidas del PCM hacia el medio ambiente durante los ciclos térmicos de carga y descarga.

El polietilenglicol 6000 (PEG 6000) es un polímero de etilenglicol con un peso molecular promedio de alrededor de 6,000 Daltons. Es soluble en agua y se utiliza en diversas aplicaciones, como la biotecnología, la síntesis orgánica, la fabricación de productos farmacéuticos, la producción de productos alimentarios y la preparación de geles y matrices para electroforesis y cromatografía. El PEG 6000 se utiliza como un agente de solubilización, un estabilizador, un modificador de la viscosidad y un agente de recubrimiento superficial, entre otras aplicaciones.

En el presente trabajo se desarrolló un método de encapsulado de PEG 6000 mediante electrodeposición de cobre con corriente pulsada para emplearse en el almacenamiento de energía térmica por medio de acumuladores térmicos de cama empacada. La aplicación de la metodología de análisis multicriterio, QFD, al proceso de producción de las cápsulas de cobre permitió identificar los requisitos claves del proyecto, determinar las características técnicas necesarias y establecer un plan de acción para producir las cápsulas de cobre encapsuladas en PEG 6000. El método de encapsulamiento metálico implica la fabricación de un núcleo de Pb-Sn recubierto de cobre por medio de una electrodeposición para obtener una coraza de cobre. Posteriormente, se aplicó un proceso térmico para vaciar el núcleo, formando la carcasa metálica que contiene el PEG 6000.

## **2. Marco teórico**

### **2.1. Almacenamiento de energía térmica (TES)**

Los TES pueden almacenar calor o frío para ser utilizados durante los periodos de intermitencia de la radiación solar [12-13]. Los TES deben cumplir requisitos como: una alta densidad energética en el material de almacenamiento, buena conductividad térmica, estabilidad química (propiedad para mantener su estructura molecular y propiedades

químicas) y mecánica, reversibilidad completa de los ciclos y bajas pérdidas térmicas durante el periodo de almacenamiento [14]. Los TES ayudan de manera directa a mitigar desajustes entre los periodos de producción y demanda de la energía solar de forma eficiente [5]. El almacenamiento térmico en acumuladores de cama empacada es una alternativa prometedora que se puede combinar con fuentes de energía térmica renovable [15].

## 2.2. Sistema de almacenamiento térmico de cama empacada

Un esquema típico de acumulador de cama empacada se muestra en la figura 1. El termotanque consta de un contenedor en donde se colocan cápsulas con material de cambio de fase, (estas cápsulas pueden ser de diferentes tipos de materiales, dependiendo de la aplicación específica y las propiedades del PCM utilizado) a través de las cuales se hace circular el fluido caloportador [16].

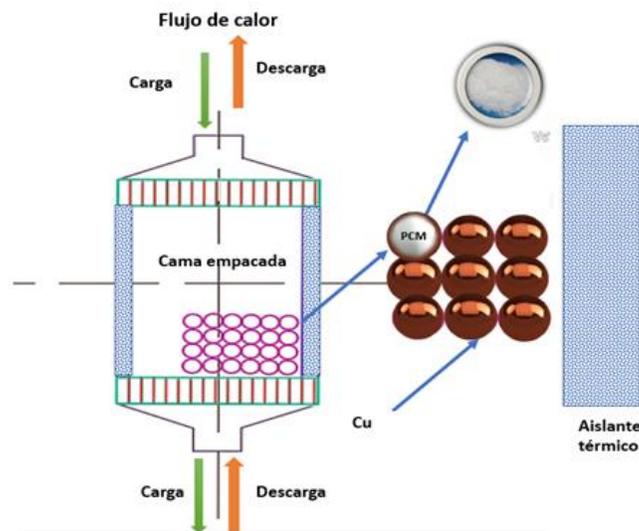


Figura 1 Corte transversal de un acumulador térmico de cama empacada.

Cuando existe una fuente de energía primaria disponible, es posible calentar el material encapsulado y almacenar energía térmica por cambio de estado. En una segunda etapa el fluido frío circula a través del material extrayendo calor. El fluido calentado se suministra al sistema de demanda [17-18]. Este ciclo de carga-descarga se podrá repetir mientras exista una fuente de energía disponible y un destino de consumo [19].

### 2.3. Materiales con cambio de fase (PCMs)

Para poder recuperar el calor o el frío de manera eficiente, el método de almacenamiento debe ser reversible [20]. Los métodos de almacenamiento se pueden dividir en procesos físicos y químicos como lo muestra la figura 2.

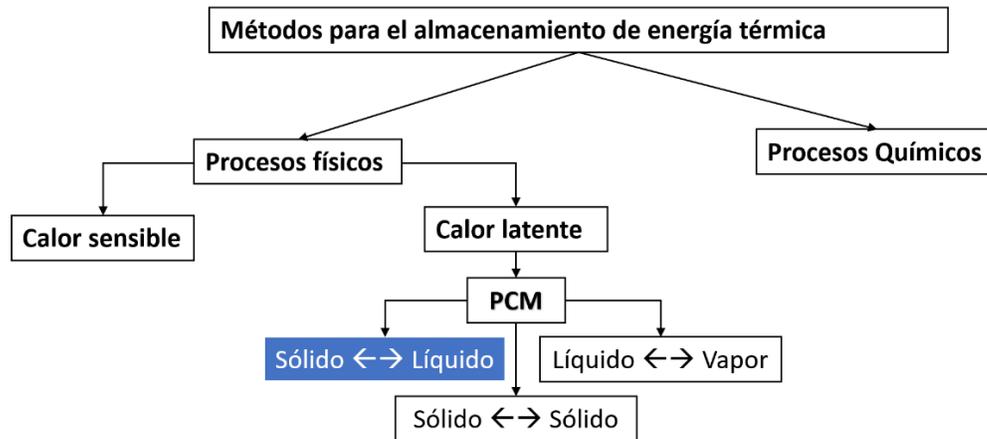


Figura 2 Métodos de almacenamiento reversible de calor y frío.

Los PCMs son capaces de almacenar y liberar energía térmica cuando ocurre un cambio de estado reversible (sólido-líquido-sólido) o bien (líquido-gas-líquido). En el primer caso su capacidad de almacenamiento se rige por la magnitud del calor latente de fusión (energía requerida por una cantidad de sustancia para cambiar de estado), en el segundo caso se rige por el calor latente de evaporación [6]. La figura 3 muestra el cambio de estados físicos del agua en función de su temperatura; a medida que se calienta un PCM su temperatura incrementa en proporción a la energía recibida hasta llegar a una temperatura de fusión (calor sensible), más allá de ese punto, la temperatura se mantiene constante mientras ocurre la transición de estado sólido a líquido, a este cambio de estado está asociado el calor latente, es decir, el material almacena isotérmicamente la energía térmica recibida [21]. El mismo principio aplica para el cambio de estado de líquido a vapor [22-35].

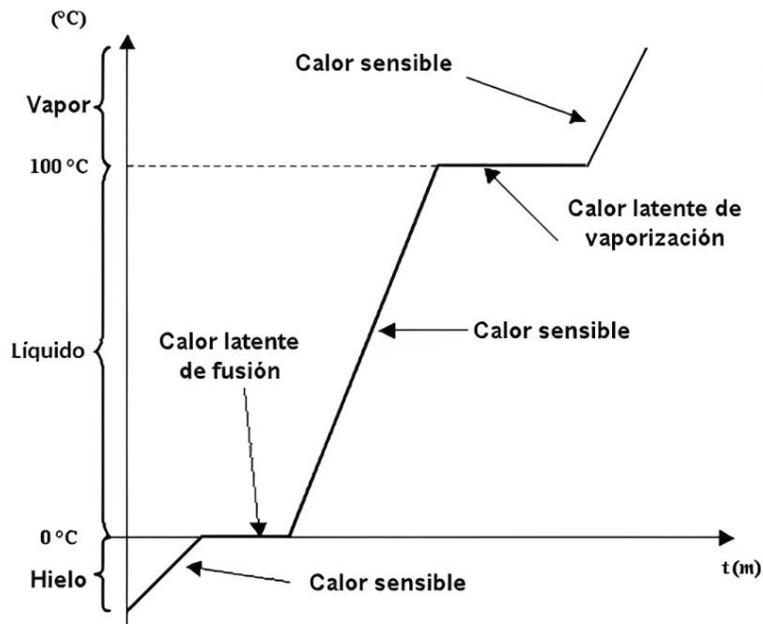


Figura 3 Cambio de estados físicos del agua en función de su temperatura.

En el caso de los materiales con cambio de estado reversible sólido-líquido-sólido, los PCMs pueden clasificarse de acuerdo con la naturaleza del material como lo muestra la figura 4 [36].

Los PCM orgánicos se dividen en dos categorías: con y sin parafina. Los primeros están compuestos de parafina, que se funde y solidifica a temperatura ambiente y son útiles en el almacenamiento de energía térmica. Un ejemplo de PCM con parafina es el Octadecano,  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{CH}_3$ , que es un hidrocarburo sólido y cristalino a temperatura ambiente, que se funde y se convierte en líquido a alrededor de  $28^\circ\text{C}$  [37]. Los segundos están compuestos por sustancias como sales, ácidos grasos, alcoholes, polímeros, etc. y también pueden almacenar energía térmica, pero su comportamiento térmico varía según su formulación y estructura química. Además, son autonucleantes, no corrosivos, químicamente estables y seguros.

Por otro lado, los PCM inorgánicos incluyen sales, hidratos y materiales metálicos. Estos materiales tienen una alta densidad de almacenamiento y conductividad térmica, además de ser no inflamables y fácilmente disponibles. Sin embargo, su transición de fase requiere un agente de nucleación y puede haber un problema de sobreenfriamiento [38].



Figura 4 Clasificación de los PCMs de acuerdo con la naturaleza del material.

Para seleccionar el PCM más adecuado es necesario considerar la temperatura de uso a la cual deberá ocurrir el cambio de estado del mismo. La tabla 1 enlista algunos PCMs con potencial uso en aplicaciones de calentamiento de agua de baja temperatura (uso doméstico).

Tabla 1 Materiales con potencial para emplearse como PCM en aplicaciones de uso doméstico

Compuesto	Temperatura de fusión (°C)	Calor latente de fusión (kJ/kg)	Fuente
<b>Ácidos grasos</b>			
Metil-12 hidroxistearato	42-43	126	[39]
Ácido láurico	42-44	178	[40]
Ácido mirístico	49-51	204.5	[33]
Láurico-palmitico (12C:16C)	33-37	169	[34]
Láurico-mirístico (12C:14C)	31-37	170	[34]
Láurico-esteárico (12C:18C)	37	171	[34]
Mirístico-esteárico (14C:18C)	35-52	189	[34]
Mirístico-palmitico (14C:16C)	44	181	[34]
Palmitico-esteárico (16C:18C)	51	179	[34]
<b>Compuestos inorgánicos</b>			
Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . 5H <sub>2</sub> O	48	201	[40]
CH <sub>3</sub> COONa. 3H <sub>2</sub> O	58.4	264	[41]
<b>Compuestos orgánicos</b>			
Heptadecano	41	201	[42]
1-Cyclohexil octadecano	41	218	[9]
4-Heptadecano	41	197	[42]
Cianamida	44	209	[42]
Eicosanato de metilo	45	230	[42]
3-Heptadecano	48	218	[42]
2-Heptadecano	48	218	[42]
Canfeno	50	238	[42]
Polietilén glicol E6000	66	190	[24]
<b>Mezclas eutécticas (inorgánicas y orgánicas)</b>			
50 % Na(CH <sub>3</sub> COO). 3H <sub>2</sub> O + 50 % HCONH <sub>2</sub>	40.5	255	[24]
61.5% Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> . 6H <sub>2</sub> O + 38.5% NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	52	125.5	[24]
58.7% Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> . 6H <sub>2</sub> O + 41.3% MgCl <sub>2</sub> . 6H <sub>2</sub> O	59	132.2	[24]
53% Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> . 6H <sub>2</sub> O + 47% Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> . 9H <sub>2</sub> O	61	148	[24]
67.1 % Naftaleno + 32.9 % ácido benzoico	67	123.4	[24]

Para la selección de un PCM además de la temperatura a la cual ocurrirá el cambio de fase, se deben considerar aspectos económicos, su disponibilidad y que tengan la vida útil más prolongada sin transformaciones irreversibles y sin reacción con el fluido caloportador. Las principales propiedades que deben tener los PCMs se resumen en la tabla 2.

Tabla 2 Características que debe cumplir un PCM para almacenamiento de energía [43].

Físicas
<ul style="list-style-type: none"> <li>- La densidad del líquido y del sólido deben ser similares, para poder almacenar la mayor cantidad de calor por unidad de volumen.</li> </ul>
Cinéticas
<ul style="list-style-type: none"> <li>- Evitar el problema de histéresis, subenfriamiento o retardo al inicio de la solidificación, como ocurre en los PCM inorgánicos, que se produce al no ceder el calor latente de un PCM pese a que su temperatura sea inferior al punto de congelación.</li> <li>- Poseer suficiente tasa de cristalización: en los PCM inorgánicos se necesitan agentes nucleantes para que comience a solidificar la sustancia.</li> </ul>
Químicas
<ul style="list-style-type: none"> <li>- El proceso de cambio de fase debe ser totalmente reversible y sólo dependiente de la temperatura.</li> <li>- Mantener su estructura y propiedades químicas en el tiempo, evitando la descomposición y la contaminación.</li> <li>- No presentar segregación de fases.</li> <li>- No inflamables y resistentes al fuego.</li> </ul>
Térmicas
<ul style="list-style-type: none"> <li>- La temperatura de cambio de fase debe ser adecuada a cada aplicación particular.</li> <li>- Presentar una temperatura de fusión definida o, al menos, el cambio de fase debe producirse en un valor discreto (sustancia pura) o en un pequeño intervalo de temperaturas, denominado ventana térmica.</li> <li>- Poseer almacenamiento de calor sensible (calor específico) en estado sólido-líquido y elevada entalpía de cambio de fase (calor latente).</li> <li>- Poseer una alta conductividad térmica para facilitar la transferencia de calor.</li> </ul>
Económicas
<ul style="list-style-type: none"> <li>- Estar disponible en grandes cantidades a bajo costo, para que sean viables técnica y económicamente.</li> <li>- El ciclo de vida útil del producto debe ser razonable en relación con su costo.</li> </ul>

#### 2.4. Polietilenglicol 6000 (PEG 6000)

El PEG es un compuesto orgánico que cuenta con la estructura mostrada en la Figura 5, dependiendo de su peso molecular tienen entalpías de fusión latente relativamente elevadas, por lo que son materiales prometedores para el almacenamiento de energía solar en un intervalo de temperatura baja (20 °C a 65 °C) [44]. En este intervalo de temperaturas son

químicamente estables por lo que pueden resistir un número elevado de ciclos térmicos de fusión - solidificación – fusión. [45].

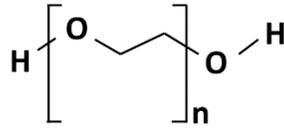


Figura 5 Estructura química de polietilenglicol.

El PEG como PCM almacena tanto el calor sensible como el calor latente debido a la fusión y luego libera la energía térmica en un punto de fusión fijo del PCM durante la solidificación [29]. El PEG 6000 es un PCM orgánico no tóxico que tiene las siguientes características [44].

- Temperatura de fusión entre 55 y 60 °C.
- Estabilidad después de 1500 ciclos térmicos por lo cual se puede utilizar para almacenamiento de energía térmica durante un mínimo de 5 años.
- Es un material biodegradable.
- Es económico y fácilmente disponible.
- Calor latente de fusión de 190 (kJ/kg).

## 2.5. Encapsulamiento de PCMs

La mayoría de las macroencapsulaciones para alta temperatura se fabrican utilizando una carcasa metálica (en general a base de acero inoxidable) [46]. Para bajas y medias temperaturas se pueden usar otros metales, como el cobre o níquel. En estos sistemas el PCM actúa como un núcleo y el metal de encapsulamiento como carcasa [47]. En la tabla 3 se muestran las principales funciones de las cápsulas. Las ventajas y desventajas de los diferentes materiales de encapsulamiento potencial se muestran en la tabla 4.

Tabla 3 Funciones deseables de las cápsulas

Función de la cápsula	Situación que evita
Contener el PCM	Pérdidas de material
	Problemas de estabilidad estructural
Estabilidad química en contacto con el PCM	Problemas de corrosión (hidratos de sal)
Separar el PCM del medio ambiente	Reacciones no deseadas con el ambiente exterior
	Evaporación o absorción del agua (hidratos de sal)
	Problemas de oxidación (algunos ácidos grasos)
	Problemas de olores (algunos ácidos grasos)
Flexibilidad necesaria para compensar los cambios volumétricos del PCM	Obstaculizar el rendimiento de los PCM
Alta conductividad térmica	Disminuir el funcionamiento térmico del sistema
Resistencia mecánica y térmica	Problemas de estabilización
Facilidad de manejo	Problemas de utilización y fijación

Tabla 4 Materiales usados para fabricar las cápsulas [46].

Grupo	Material potencial	Ventajas	Desventajas	Aplicaciones
<b>Metálico</b>	Acero inoxidable, aleaciones níquel-cromo	- Alta resistencia mecánica - Pueden formarse por galvanoplastia - Alta estabilidad térmica hasta y mecánica	- Alto potencial de corrosión - Caro	- Para su uso en donde no son apropiadas las cubiertas cerámicas
<b>Inorgánico</b>	Dióxido de silicio, dióxido de titanio.	- Alta estabilidad térmica (1000 °C) - Menor costo que las cubiertas metálicas	- La cubierta porosa puede dar lugar a fugas	- Para su uso en alta temperatura, e.g. generación de energía.
<b>Plástico</b>	Melamina-formaldehído, viniltrimetoxisilano, resina de urea	- Pueden formar una encapsulación empleando	- Relativamente baja estabilidad	- Para su uso en bajas temperaturas (fabricación de alimentos y papel)

formaldehído, divinilbenceno, poli (metacrilato de metilo-codivinilbenceno)	métodos físicos y químicos -Menos costosos que las cubiertas metálicas y cerámicas	térmica (400 °C máx.) -Baja conductividad térmica
---	---	--

Las formas de la cápsula pueden ser como las mostradas en la figura 6 (tubos, cilindros, bolsas, cubos, etc.) [24].

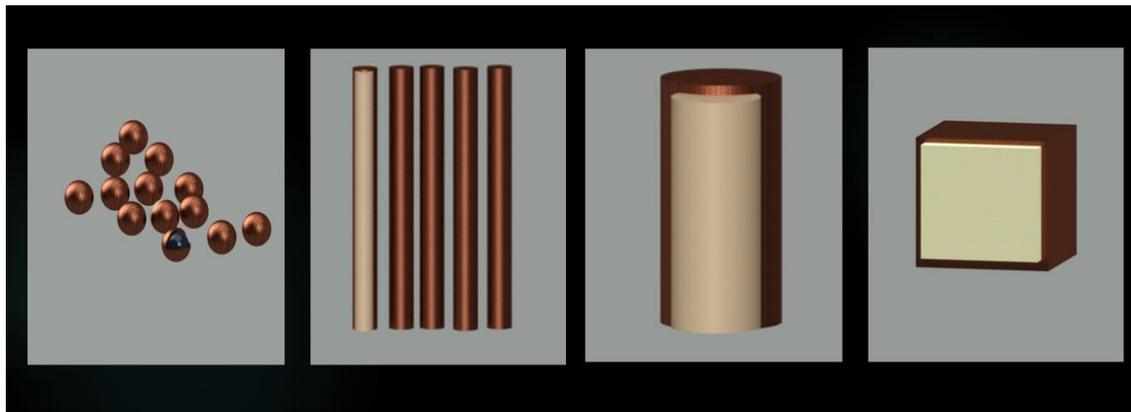


Figura 6 Representación gráfica de diferentes tipos de encapsulamiento.

Al elegir la forma de encapsulamiento se considerará la eficiencia y velocidad de respuesta de los ciclos reversibles de carga-descarga-carga del calor al fluido caloportador. Uno de los parámetros más importantes es el área específica de contacto entre la cápsula y el fluido caloportador. El área específica y la forma de los encapsulados de cobre son importantes porque afectan la capacidad de conductividad térmica del encapsulado y la eficiencia de producción y el rendimiento en el uso final. Uno de los diseños de acumulador térmico más prometedores es el de cama empacada el cual usa cápsulas en forma de esferas.

La forma esférica ayuda a tener resistencia mecánica homogénea, evita problemas de expansión volumétrica [48] y mejora la eficiencia del almacenamiento de energía térmica al presentar una superficie específica elevada para maximizar la transferencia térmica [27]. Otro parámetro dependiente del volumen de la esfera es la distancia entre ellas, entre mayor

contacto, mayor es la velocidad de transporte de energía [49]. La figura 7 muestra el esquema de un encapsulamiento esférico.

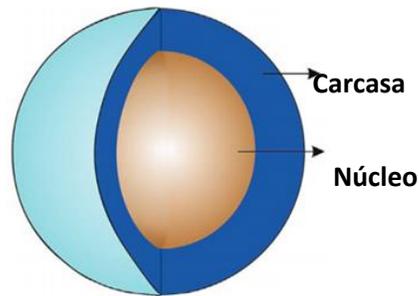


Figura 7 Representación de una cápsula de PCM [47].

Las principales técnicas para la obtención de recubrimientos metálicos se muestran en la figura 8. Existen varios métodos de encapsulamiento [50-51] cada uno presenta ventajas y desventajas, en este trabajo se eligió el método de electrodeposición debido a la facilidad para formar revestimientos metálicos de diferentes espesores.

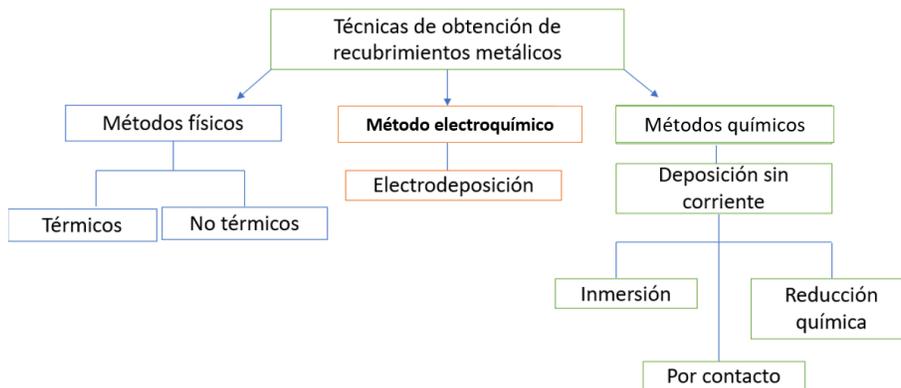


Figura 8 Métodos para la fabricación de recubrimientos metálicos.

### Implementación de la Metodología QFD

La implementación de un nuevo diseño o el desarrollo de un producto implica una serie de desafíos que deben ser abordados de manera sistémica para garantizar el éxito del proyecto.

La metodología QFD (siglas en inglés correspondientes a Quality Function Deployment) es una metodología multicriterio que permite evaluar diferentes alternativas tecnológicas (materiales, procesos, equipos y condiciones de operación). La implementación de esta herramienta antes de la parte experimental ayuda a evitar errores costosos y tiempo en el desarrollo del producto o proceso final. Al utilizar el QFD, se pueden identificar las necesidades del cliente y traducirlas en requisitos específicos del producto, lo que permitirá diseñar un sistema que cumpla con las expectativas deseadas. En este sentido, el QFD se convierte en una herramienta valiosa para el éxito del proyecto, ya que puede reducir los costos y el tiempo de desarrollo, mientras que aumenta la satisfacción del cliente [52].

### 3. Antecedentes

#### 3.1. Electrodeposición

La electrodeposición es un método electroquímico que sigue el principio de la electrólisis (electro = electricidad, lisis = ruptura) como se ilustra en la figura 9. La electrodeposición comprende dos etapas:

- Reducción de un compuesto metálico disuelto en agua, en esta etapa se lleva a cabo la disminución del estado de oxidación; ganancia de electrones.
- Deposición del metal resultante sobre una superficie conductora.

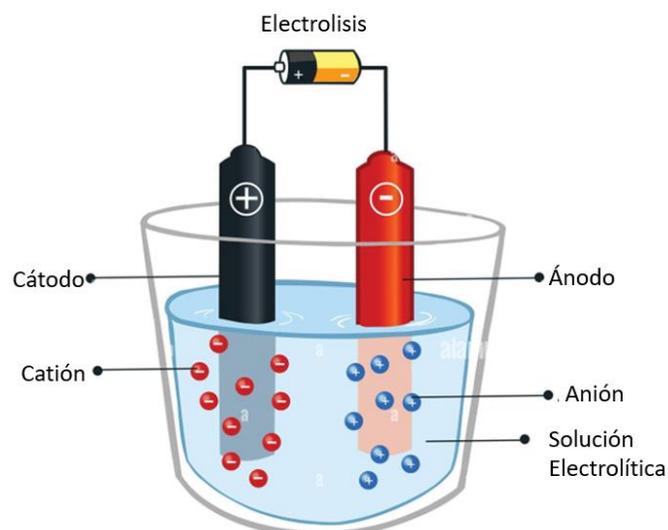


Figura 9 Representación gráfica del proceso de electrodeposición [53].

El proceso de electrólisis emplea energía eléctrica para producir cambios químicos, a través de una reacción redox no espontánea, donde se hace pasar una corriente eléctrica [53].

La electrodeposición, es una técnica que implica diversos fenómenos y variables (trasferencia de iones, reacciones del ánodo, transporte de masa entre otros) los cuales tienen lugar en la superficie de los materiales involucrados. El control de estos fenómenos, son parte fundamental de un buen depósito [53].

### 3.2. Electrodeposición de cobre

La electrodeposición de cobre es una técnica utilizada para crear recubrimientos sobre una superficie conductora donde el cobre disponible del electrolito es adherido sobre la superficie catódica en condiciones específicas de corriente y temperatura. Las sales, disolventes y los tipos de corriente más utilizados son indicados en el diagrama de la figura 10.

Electrodeposición del cobre			
Disolventes	Sales	Temperatura	Corriente
Agua	CuSO <sub>4</sub>	Temperatura ambiente	Corriente continua
piridina	CuCl <sub>2</sub>	Variaciones de temperatura	Corriente pulsada
furfural	CuBr <sub>2</sub>	(Calentamiento o Enfriamiento)	Sin corriente
Amoníaco líquido	CuCl	Rampas de temperaturas	
Formamida	Cu		
Acetona			
Etalina			
Relina			
Ácido cítrico			
Ácido acético			
Ácido clorhídrico			

Figura 10 Condiciones y materiales utilizados en la electrodeposición del cobre.

|

**Disolventes usados en la electrodeposición de cobre.** La electrodeposición de cobre en soluciones acuosas con aditivos es uno de los métodos más utilizados debido a su alta eficiencia y a que es un proceso económico. Los aditivos en la solución ayudan a controlar la calidad del depósito de cobre y a mejorar la uniformidad del recubrimiento. Sin embargo, es importante señalar que existen otros disolventes y técnicas de electrodeposición de cobre que se pueden utilizar en aplicaciones especializadas. Sin embargo, los disolventes acuosos implican el uso de soluciones ácidas o básicas que pueden generar residuos no adecuados para el medio ambiente. Se ha reportado que los DES son una alternativa adecuada para la electrodeposición de manera sustentable en comparación con sistemas acuosos que usan soluciones básicas o ácidas [54-56].

La formación de un DES implica la combinación de dos o más compuestos que tienen una capacidad complementaria de formar puentes de hidrógeno, lo que da lugar a un líquido con propiedades como una alta capacidad de disolución, una baja volatilidad y una amplia ventana de estabilidad térmica. La síntesis de DES puede implicar la fusión y mezcla de los componentes a temperaturas elevadas, seguido de un enfriamiento controlado para formar el líquido eutéctico [57].

Características de los DES:

- Tienen una alta capacidad de disolución para un amplio intervalo de compuestos orgánicos, inorgánicos y complejos organometálicos
- Están frecuentemente compuestos de iones débilmente coordinados, así que tienen el potencial para ser altamente polares
- Son inmiscibles con un número de disolventes orgánicos, son una alternativa polar y no-acuosa para sistemas de dos fases (reacciones bifásicas)
- Fácil de manipular
- Potencial para ser usado en ciclos térmicos de carga-descarga-carga en aplicaciones por abajo de 100 °C [57-58].
- Exhiben una presión de vapor despreciable a condiciones ambientales.

|

Un ejemplo de DES es la Etalina, la cual está compuesta de (a) cloruro de colina (ChCl) y (b) etilenglicol (EG), figura 11.

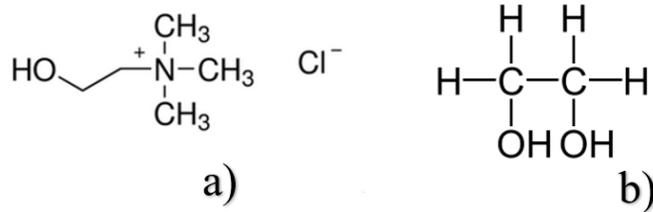


Figura 11 Elementos químicos utilizados en la formulación de la etalina: (a) cloruro de colina (ChCl) y (b) etilenglicol (EG) [59].

**Sales empleadas en la electrodeposición.** Para preparar el electrolito de cobre con base en de la etalina se han utilizado sales de  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  para depositar cobre en aleaciones de acero [60]. Por otro lado, se sugirió usar soluciones de  $\text{CuSO}_4$  para depositar cobre de manera sencilla por ser un material accesible y económico en comparación con otras sales [61-62].

**Uso de la corriente pulsada.** Otra variable importante para mejorar la eficiencia del electrolito utilizado en la electrodeposición es el uso de la corriente pulsada [63-64]. Este tipo de corriente es utilizada para crear mejores recubrimientos realizando el depósito de cobre en un tiempo menor y obteniendo recubrimientos con mejor resistencia mecánica, espesores más uniformes y una microestructura nanoestructurada.

Electrodeposición sobre aleaciones de Pb-Sn. Para formar el núcleo que permite fabricar las carcasas de cobre se usó una aleación de bajo punto de fusión (50% Pb y 50% Sn en peso). En la figura 12 se muestra el diagrama de fases del sistema Pb-Sn. Esta aleación es ampliamente utilizada para conexiones electrónicas, debido a su combinación única de propiedades eléctricas, químicas, físicas, térmicas y mecánicas [57-58].

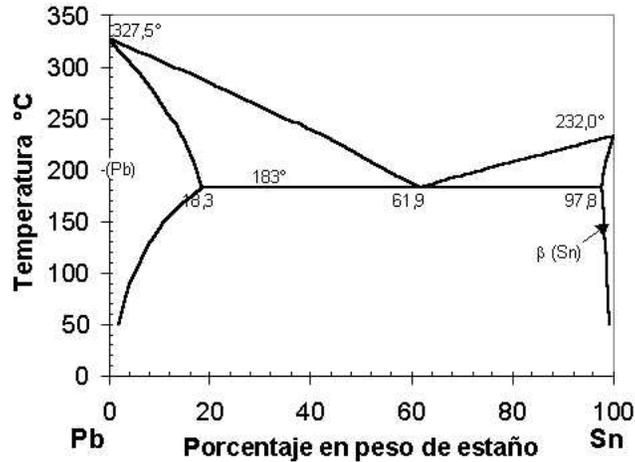


Figura 12 Diagramas de fases Pb-Sn.

#### 4. Justificación

Datos de la Secretaría de Energía de México, en 2020 el gas LP representó el 45.2% del consumo de energía en el sector residencial, seguido del gas natural con el 28.9% y la electricidad con el 25.9%. En cuanto al gasto en energéticos de las familias mexicanas, se estima que en 2020 el 43.2% correspondió al gas LP, seguido del gas natural con el 25.6% y la electricidad con el 31.2%. En cuanto al destino del gas en el sector residencial, se estima que el 51.2% del consumo de gas corresponde al calentamiento de agua. Durante el primer semestre de 2021, el gas natural continuó siendo el principal combustible utilizado en el sector residencial de México, abarcando el 44.2% del consumo energético en dicho sector [65].

Por otra parte, en comunidades rurales la principal fuente de energía para el calentamiento de agua es la biomasa, ya que el precio del gas LP ha aumentado constantemente y es difícil de adquirir. El uso de la biomasa como fuente de energía puede causar enfermedades respiratorias, y a su vez es una fuente emisora de CO<sub>2</sub> que genera contaminación ambiental.

Los beneficios de utilizar un calentador solar (sistema de calor sensible) son directos, ya que no genera gastos en la compra de gas LP, no contamina al quemar biomasa o utilizar energía eléctrica para calentar agua y no genera gases que afectan el medio ambiente, sin embargo,

|

la intermitencia del sol es un problema para un abastecimiento constante de agua caliente. Los acumuladores térmicos de cama empacada pueden ser utilizados en sistemas de calentamiento de agua. Estos acumuladores permiten almacenar el calor durante períodos en los que hay radiación solar disponible, para luego utilizarlo cuando la fuente de radiación es escasa o nula. De esta manera, se puede maximizar la eficiencia energética del sistema de calentamiento de agua y reducir su consumo de energía.

Los PCMs presentan ventajas en comparación con las sustancias de almacenamiento sensible [12,22-25]. Sin embargo, se requiere desarrollar sistemas de almacenamiento fiables, prácticos y económicos. Las principales deficiencias que limitan sus aplicaciones son el subenfriamiento, la baja conductividad térmica y su estabilidad química a largo plazo.

En este trabajo se estudió el encapsulamiento metálico del PEG 6000, utilizado como PCM, debido a su alta capacidad de almacenamiento de calor latente de fusión para almacenar energía solar térmica. Se buscaron las mejores condiciones para la fabricación del encapsulamiento metálico por el proceso de electrodeposición para que posteriormente los encapsulados con mejores características fisicoquímicas puedan ser evaluados por pruebas de ciclado térmico para determinar su durabilidad.

A pesar de que se han realizado numerosos estudios sobre la electrodeposición de cobre, la fabricación de esferas de cobre mediante este método no resulta sencilla, especialmente si se busca prescindir de aditivos que suelen ser difíciles de obtener y están protegidos por patentes o secretos industriales. En este sentido, la electrodeposición pulsada de cobre surge como una alternativa viable para evitar el uso de aditivos y lograr la obtención de esferas de cobre de una manera más económica y más amigable con el medio ambiente.

## **5. Hipótesis**

El uso de la electrodeposición pulsada permitirá preparar esferas de cobre para el encapsulamiento del PEG 6000 con vida útil mayor de 5 años debido a la uniformidad y densidad de los electrodepósitos.

|

## **6. Objetivos**

### 6.1. General

Desarrollar y evaluar el encapsulamiento del PEG 6000 mediante carcasas esférica de cobre usando la técnica de electrodeposición para el desarrollo de acumuladores térmicos de cama empacada de baja temperatura.

### 6.2. Específicos

- Definir los parámetros principales usando las matrices de desplegado de funciones de calidad (QFD) para determinar las mejores condiciones de diseño del acumulador de cama empacada, la mejor composición de las cápsulas, el mejor proceso de electrodeposición, los mejores equipos y parámetros de proceso.
- Fabricar esferas de estaño-plomo usando un molde permanente metálico bipartido sobre las cuales se fabricarán las carcasas de Cu.
- Estudiar los parámetros electroquímicos de las aleaciones de Cu usando voltamperometría cíclica para determinar las condiciones REDOX del electrolito correspondiente.
- Estudiar los parámetros del proceso de electrodeposición para determinar las condiciones más apropiadas que permitan cumplir con los requerimientos funcionales, medio ambientales y económicos de las cápsulas.
- Caracterizar la microestructura de las corazas metálicas por medio de MEB y DRX para validar las mejores condiciones de procesamiento del proceso de electrodeposición.
- Preparar cápsulas de Cu con núcleo de PEG 6000 y evaluar térmicamente el desempeño de las cápsulas para conocer su vida útil potencial en un intervalo de 0 a 85 °C.

## 7. Metodología

### 7.1 Metodología QFD.

Para planear y organizar la experimentación se implementó la metodología QFD, identificando los requerimientos para el desarrollo del encapsulamiento del PEG con cubiertas de cobre en una etapa temprana de diseño. Esta metodología permite disminuir tiempos y gastos en el desarrollo de productos [52-66]. La estructura básica de las matrices QFD se muestra en la figura 13.

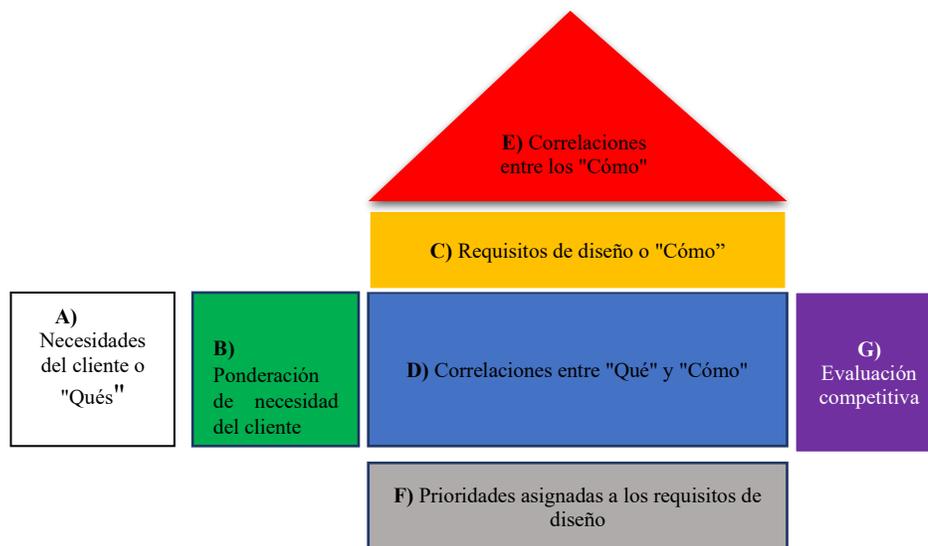


Figura 13 Configuración y descripción básica de una matriz QFD.

### Descripción de la casa de la calidad

Sección A: Indica las necesidades o requerimientos de diseño (QUÉ).

Sección B: Asignación de un valor de ponderación de los requerimientos del proyecto utilizando un intervalo entre 1 y 10, siendo 1 el menos importante.

Sección C: Requerimientos de diseño (CÓMO), son las características técnicas que permiten satisfacer las necesidades o requerimientos. Estas deben ser evaluadas para determinar si el objetivo de la mejora es alcanzado, minimizado o maximizado.

Sección D: Matriz de relaciones entre los QUÉ y los CÓMO. Se identifica la fuerza de la relación entre los requerimientos del cliente y los de diseño, que puede ser débil, moderada o fuerte.

Sección E: Matriz de correlaciones, positivas (+) o negativas (-) entre las características técnicas.

Sección F: Valores objetivo; asociados a los requerimientos de diseño, evaluación técnica e importancia relativa de cada característica técnica.

Sección G: Comparación técnica competitiva. Comparación específica entre diferentes competidores.

La figura 14 describe las etapas básicas consideradas en el presente proyecto, cada una permitió identificar las actividades claves en el desarrollo del proyecto. De las actividades consideradas, la fabricación de las cápsulas resulta la más crítica ya que el acumulador térmico de cama empacada está ya bien definido y caracterizado[15]. Por esta razón el presente trabajo se orientó al estudio de la fabricación de las corazas de cobre por el proceso de electrodeposición.

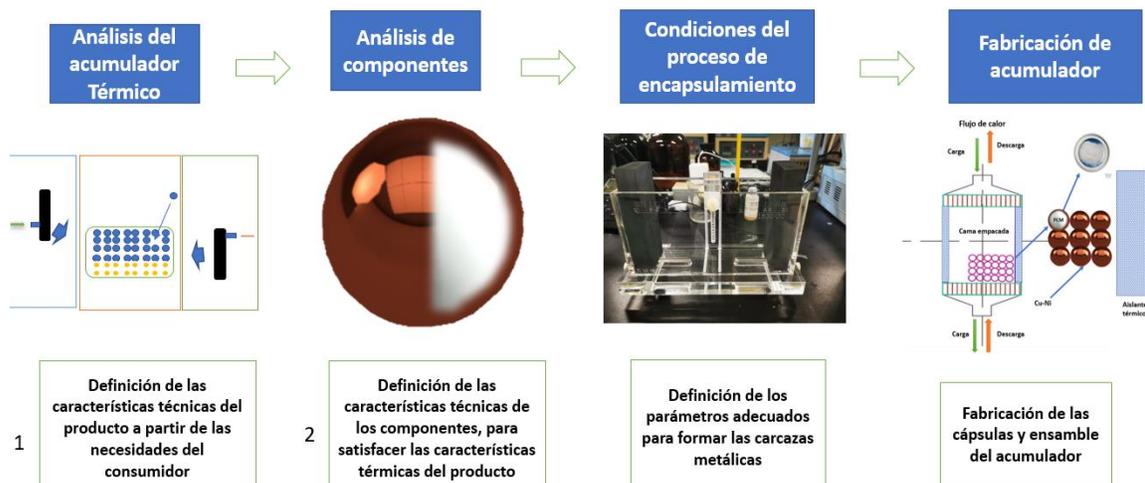


Figura 14 Etapas involucradas en el desarrollo de cápsulas metálicas para almacenamiento térmico.

## 7.2. Proceso de fabricación de las carcasas de cobre por electrodeposición

La figura 15 muestra gráficamente la metodología empleada para el encapsulamiento del PEG-6000. Las principales etapas se describen a continuación:

- 1) Fabricación de núcleos de Pb-Sn.
- 2) Proceso de electrodeposición de cobre sobre los núcleos de Pb-Sn.
- 3) Extracción térmica del núcleo de Pb-Sn a 210°C.
- 4) Llenado de PEG 6000 a 80°C para evitar problemas de rupturas de la coraza por la expansión volumétrica del material.
- 5) Sellado con resina epóxica de la cápsula de cobre.

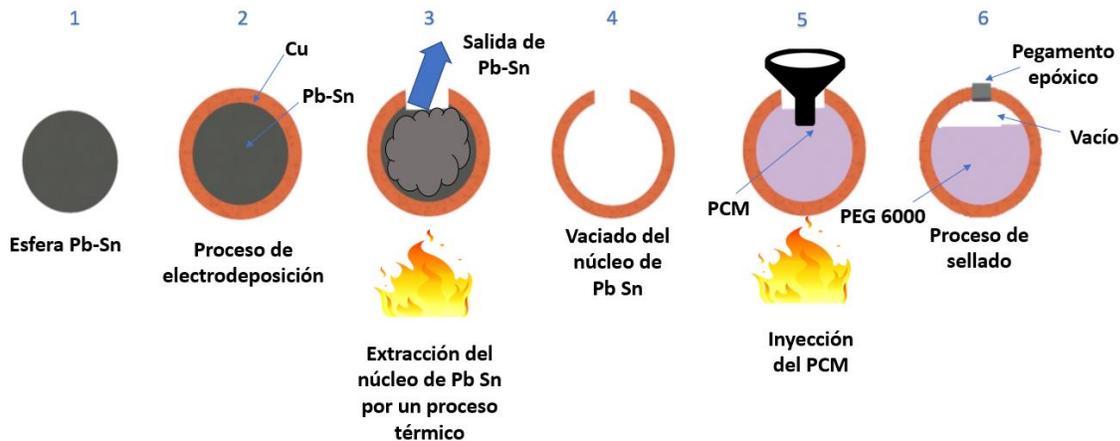


Figura 15 Proceso de encapsulamiento del PEG-6000.

### 7.2.1. Proceso de fabricación de núcleos de Pb-Sn.

Se diseñó y construyó el molde bipartido indicado por la figura 16 para la fabricación de esferas de 1/2" [12]. El molde se construyó en aluminio ya que este material puede soportar la temperatura de vaciado de las aleaciones de Pb-Sn.

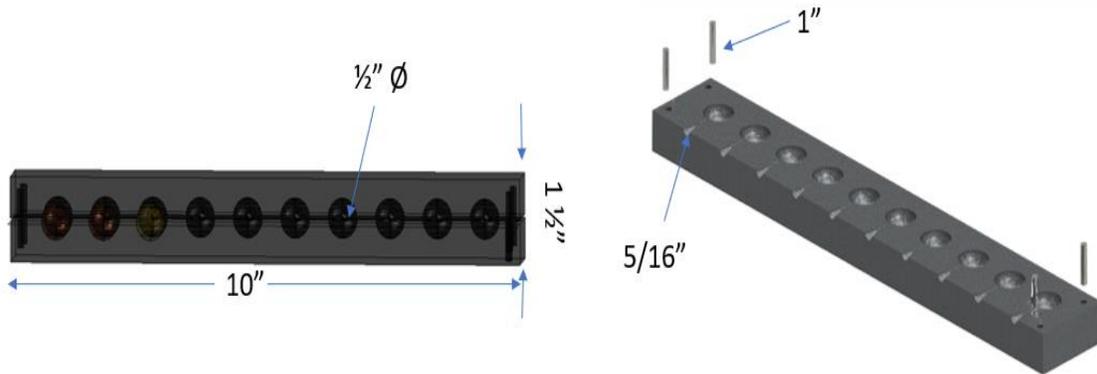


Figura 16 Diseño del molde bipartido.

Una vez fabricado el molde bipartido, se pone dentro de un horno de secado por 30 minutos para evitar deformaciones en las esferas al momento de ingresar el Pb-Sn líquido.

Las barras de Pb-Sn se funden a 280 °C en un crisol de carburo de silicio (ligeramente por arriba del punto eutéctico de la aleación). Temperatura que se mantiene por 30 minutos antes de su vaciado en el molde bipartido.

Las etapas del proceso se ilustran gráficamente mediante la figura 17.

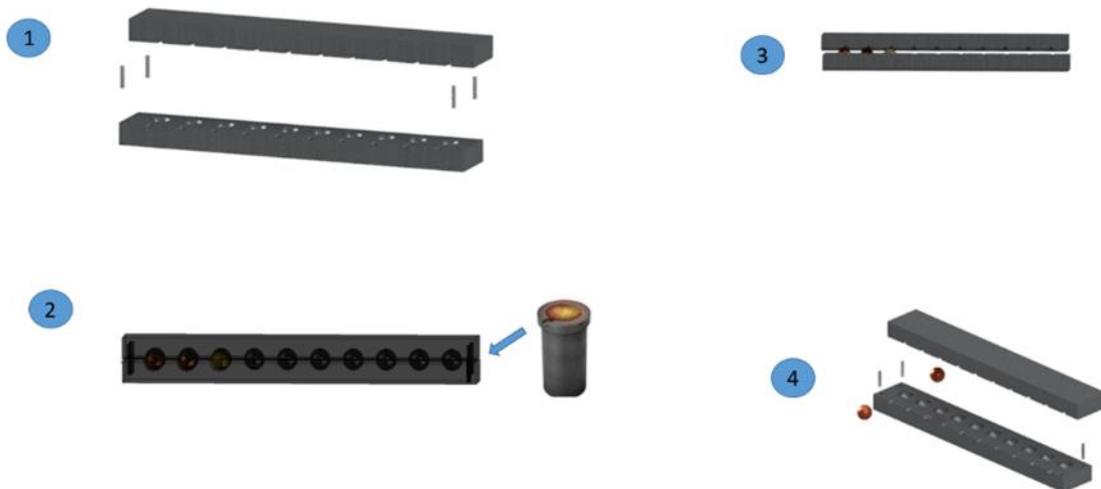


Figura 17 Fabricación de los núcleos de Pb-Sn 1) ensamble del molde bipartido 2) vaciado de la aleación de Pb-Sn 3) ensamble del molde bipartido 4) extracción de las esferas de Pb-Sn.

## 7.2.2. Proceso de electrodeposición de la coraza de cobre

**Corriente continua.** Para realizar la electrodeposición se realizó en primer lugar la limpieza ultrasónica del cátodo de Pb-Sn durante 10 minutos. Después de agregar a la celda de electrodeposición el electrolito, se sumergió en ella el ensamble cátodo (núcleo de Pb-Sn) - ánodo (molde de grafito). Posteriormente se aplicó el potencial requerido. El equipo usado para las pruebas de electrodeposición en corriente continua se muestra en la figura 18. Cada uno de sus elementos se describe en los párrafos siguientes.



Figura 18 Montaje del sistema de electrodeposición por corriente continua.

**La electrodeposición pulsada (PED por sus siglas en inglés).** Ofrece ventajas únicas al trabajar en forma de pulsos, figura 19, como la deposición de un recubrimiento uniforme y sin grietas. mejora la adherencia del recubrimiento, reduce o elimina la formación de poros y grietas, disminuye los defectos superficiales y mejora la calidad del recubrimiento sin la necesidad de aditivos, [67-69] también incrementa el intervalo de corriente y de potencial en que se depositan recubrimientos. Al aplicarse la PED mejora el poder de recubrimiento obtenido del electrolito y permite tratar partes de geometría compleja como formas irregulares, asimétricas o esferas [70].

La electrodeposición de recubrimientos de Cu se utiliza ampliamente en materiales de ingeniería por sus propiedades mecánicas, magnéticas y de corrosión [71-73].

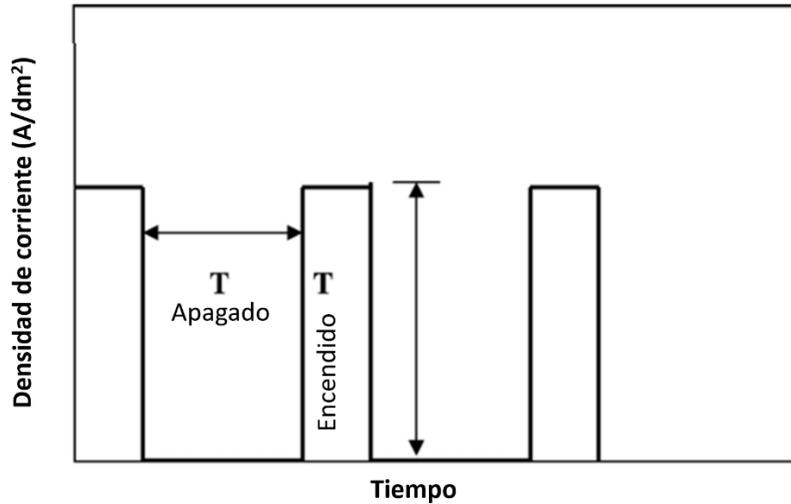


Figura 19 La forma de onda empleada para la electrodeposición de corriente pulsada.



Figura 20 Fuente de poder de corriente pulsada marca Dynatronix.

Durante el depósito se utilizó la fuente de poder mostrada en la imagen 20, la corriente se aplica por 1 ms (pulso de encendido del período) y corte por 9 ms (período de pulso apagado). Los ciclos fueron dados en 4 partes. En este caso, el ciclo de trabajo fue del 10% a 60 Hz como lo muestra la ecuación 1 y la figura 21. La relación de estos 3 parámetros es:

$$Duración\ del\ ciclo\ (DC) = \frac{Tiempo\ de\ encendido}{Tiempo\ de\ encendido + Tiempo\ de\ apagado} \quad Ecuación\ 1$$

$$DC\% = \frac{1ms}{1ms + 9ms} \times 100 = \frac{1ms}{10ms} \times 100 = 0.1 \times 100 = 10\%$$

El tiempo total del ciclo de encendido y apagado es de 10 milisegundos, compuesto por un tiempo de encendido de 1 ms y un tiempo de apagado de 9 ms, figura 21. Debido a que el tiempo de encendido es igual a 1/10 del período total (encendido + apagado), este ciclo de encendido y apagado se considera tener un ciclo de trabajo del 10%.

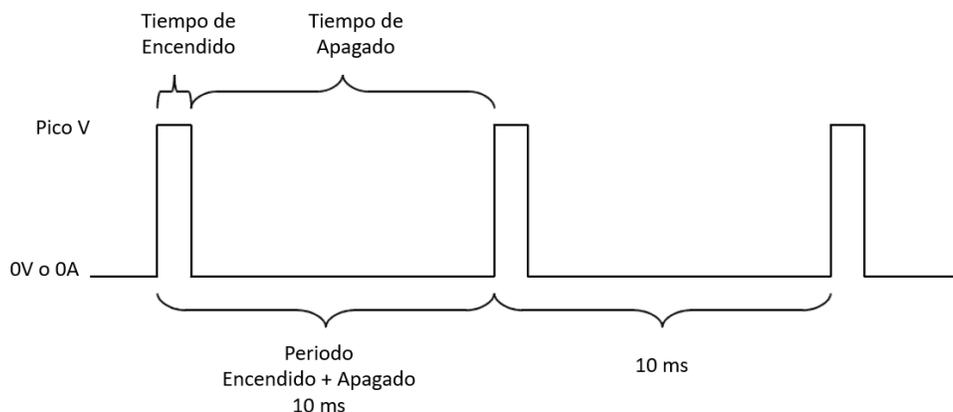


Figura 21 Ciclo de la electrodeposición pulsada.

Preparación de los electrolitos. Un primer electrolito utilizado para llevar a cabo la electrodeposición consistió en un disolvente eutéctico preparado a base de cloruro de colina: etilenglicol con relación molar 2:1. Se realizó la mezcla de los dos componentes y se mantuvo en agitación a 70°C hasta la obtención de una mezcla homogénea. Posteriormente se añadió la sal metálica de cloruro de cobre II dihidratado ( $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) a 0.03M.

Un segundo electrolito utilizado se preparó con  $\text{CuSO}_4$  con una concentración de 2.5M, preparar el electrolito de sulfato de cobre se agregaron en un vaso de precipitado 100 mililitros de agua desionizada con 40g de  $\text{CuSO}_4$  (2.5M) a temperatura ambiente. Esta solución se mantuvo en agitación a 100 RPM durante 10 minutos, posteriormente se vertió la disolución en una celda electrolítica utilizando como electrodo de trabajo un disco de Pb-Sn, como contra electrodo Pt y como electrodo de referencia Ag/AgCl.

**Condiciones de electrodeposición.** Para determinar las regiones potencial/corriente en las que se obtienen preferencialmente recubrimientos metálicos [74] se usó la voltamperometría cíclica (CV). Las pruebas electroquímicas se llevaron a cabo en una celda simple de tres

electrodos, en el ánodo se colocó un electrodo de platino, en el contraelectrodo se colocó el electrodo de trabajo (Pb-Sn). Se usaron electrodos de referencia de Ag/AgCl (para solución acuosas) y Ag/Ag<sup>+</sup> (para los DES). Para realizar la voltamperometría cíclica se realizó la limpieza ultrasónica durante 10 minutos del contra electrodo de platino y del electrodo de trabajo. Posterior a la limpieza, se ensambló la celda electrolítica con 90 mL de electrolito, como se muestra en la figura 22.

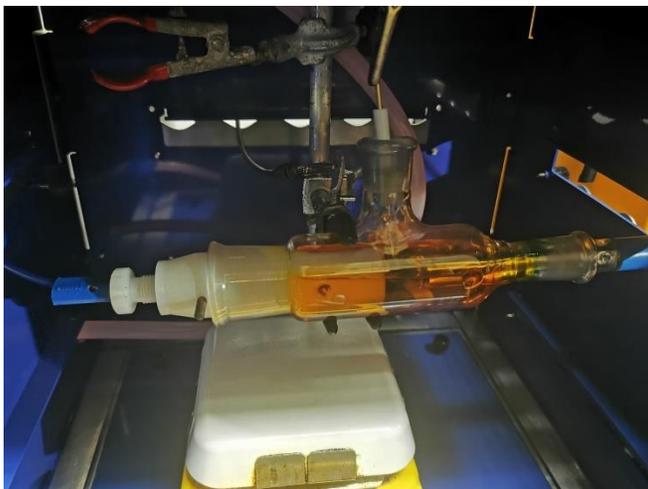


Figura 22 Montaje de la celda para las pruebas electroquímicas.

De acuerdo con los análisis de las CV se planteó un diseño de experimentos para encontrar las condiciones óptimas para depositar cobre sobre el núcleo de Pb-Sn. Para realizar la electrodeposición por corriente constante se consideraron 2 diferentes electrolitos ( $\text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$  y  $\text{ChCl-EG}$ ), considerando un ánodo de grafito y tiempos de electrodeposición de 15, 30 y 60 minutos.

**Fabricación de la celda electroquímica para fabricar las carcasas de cobre.** Se diseñó y construyó un molde de grafito con las características mostradas en la figura 23. Se decidió tomar el grafito en la electrodeposición porque es un material conductor y estable que no reacciona con la mayoría de los electrolitos utilizados en la electrodeposición. Además, el grafito es un material suave y liso que proporciona una superficie uniforme para la deposición de materiales [75]. Al molde se le realizaron orificios en las caras laterales para permitir la entrada del electrolito.

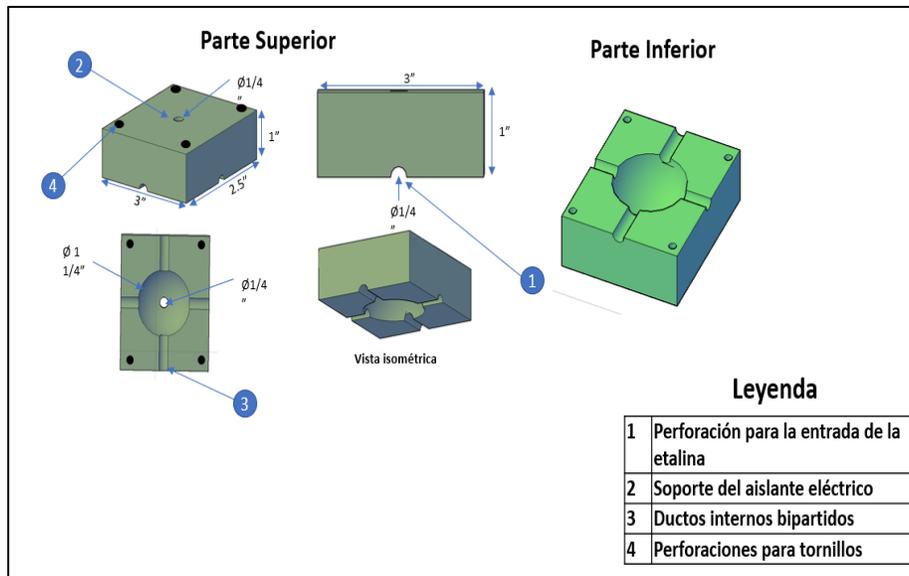


Figura 23 Diseño del ánodo de grafito.

El cuerpo del ánodo se maquinó como se muestra en la figura 24 para generar una densidad de corriente homogénea para depositar una capa uniforme de cobre sobre el núcleo esférico de Pb-Sn. El poder tener una separación homogénea entre el ánodo y el cátodo permite que la densidad de corriente que fluye entre los dos electrodos sea similar en toda la superficie por recubrir.

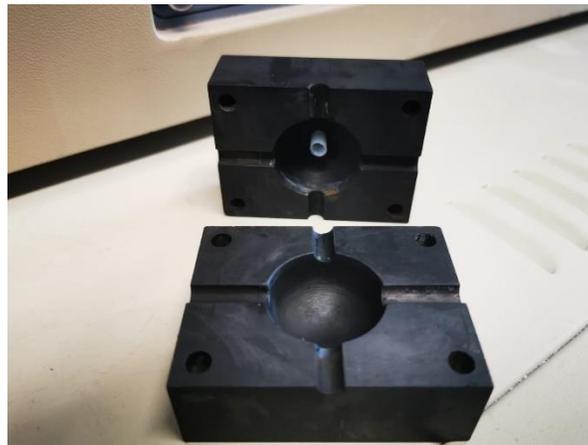


Figura 24 Molde de grafito diseñado y construido para realizar el recubrimiento sobre los núcleos de Pb-Sn.

El ensamble formado por el molde de grafito y la esfera de Pb-Sn se colocó dentro de la celda de vidrio mostrada por la figura 25 para realizar las pruebas de electrodeposición.

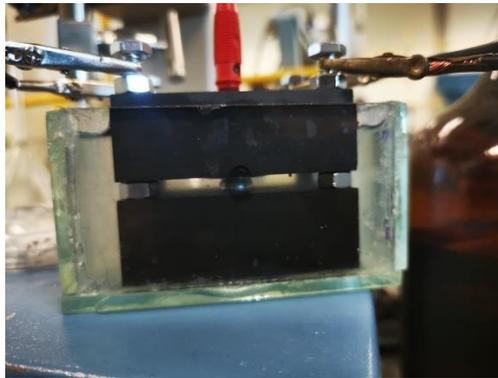


Figura 25 Celda electrolítica.

La celda de electrodeposición con sus partes para la fabricación de las cápsulas de cobre se muestra en la figura 26. En ella se muestra el ánodo de grafito y el núcleo esférico de Pb-Sn.

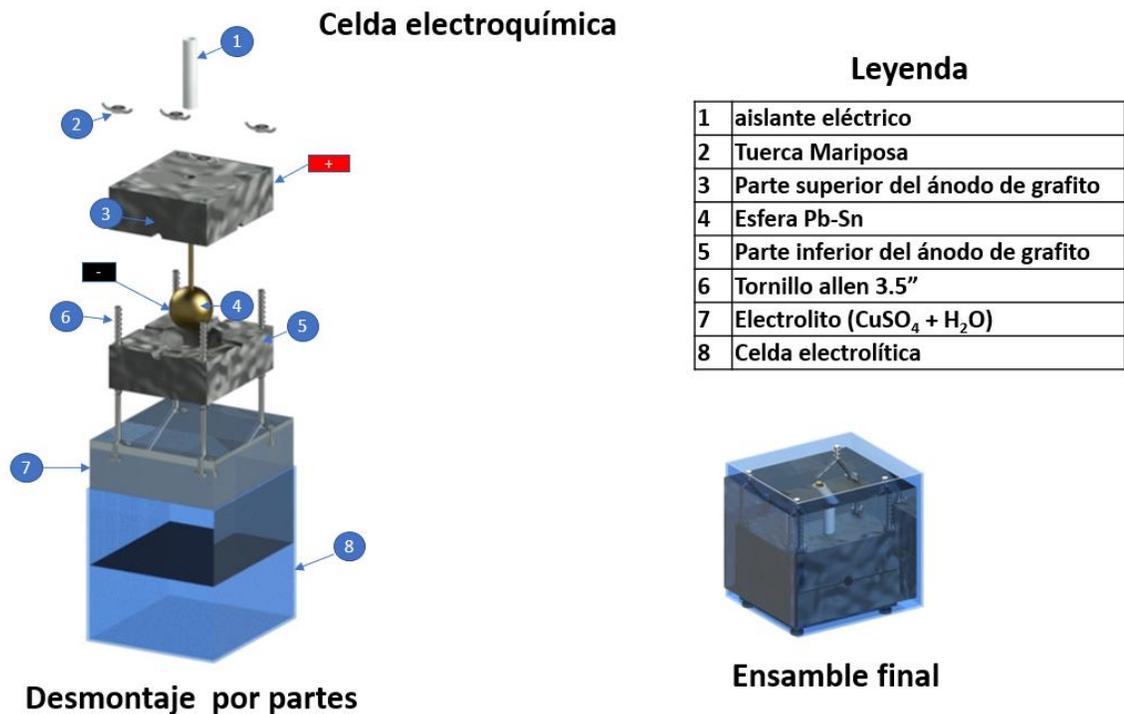


Figura 26 Diseño de la celda electroquímica para la fabricación de los núcleos recubiertos de cobre.

### 7.3. Caracterización y evaluación de materiales

Se realizaron pruebas de caracterización a los materiales con el fin de evaluar su composición química, microestructura y desempeño. En la figura 27 se muestran las técnicas usadas en las diferentes etapas del proceso de fabricación de las cápsulas y del material encapsulado.

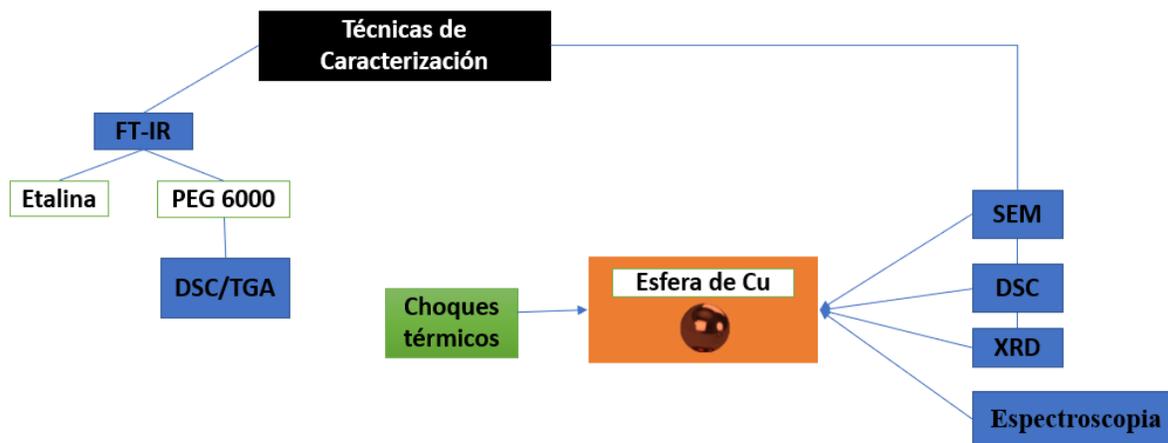


Figura 27 Pruebas de caracterización y evaluación de desempeño de los materiales en las diferentes etapas de procesamiento.

#### 7.3.1. Espectroscopía por transformada de Fourier (FT-IR).

El espectrofotómetro por transformada de Fourier (FT-IR, por sus siglas en inglés de Fourier Transformation Infrared Spectroscopy), mide la energía de fotones que puede llegar a absorber una molécula en el intervalo energético del IR. La información recabada por el detector (FTIR de Perkin Elmer) se utiliza para obtener el espectro de IR, el cual es digitalizado. Algunas de sus características más importantes incluyen un amplio rango de longitud de onda, alta resolución espectral, software de análisis avanzado, detector de alta sensibilidad, diseño ergonómico, versatilidad y fiabilidad. La técnica fue utilizada para confirmar los grupos funcionales de la etalina y del PEG 6000. También es posible analizar la evolución de los espectros FT-IR en función de la temperatura. Se utilizó un accesorio para evaluar el efecto térmico en un intervalo de 30 °C hasta 280° C, con una velocidad de calentamiento de 1°C/min.

|

### 7.3.2. Calorimetría diferencial de barrido (DSC).

La calorimetría diferencial de barrido (DSC, por sus siglas en inglés de Differential scanning calorimetry) mide el flujo de calor y las temperaturas de transición durante el cambio de fase de los materiales. Las mediciones se realizaron con el analizador térmico (DSC/TGA) modelo SDT Q600. Los segmentos obtenidos en el análisis por DSC fueron del tipo dinámico, es decir que el flujo de calor obtenido es en función de la temperatura, debido a que las muestras se calentaron a una velocidad constante hasta alcanzar la temperatura seleccionada y comprobar el cambio de fase del PEG 6000.

### 7.3.3. Análisis electroquímicos

Para el análisis electroquímico se utilizó un potenciostato monocanal PARSTAT 4000A que es capaz de realizar voltamperometría cíclica, cronoamperometría, voltamperometría de pulso diferencial y potencial constante. Su software PARSTAT se utiliza para controlar el instrumento y analizar los datos obtenidos en las mediciones electroquímicas.

El PARSTAT 4000A se utilizó para establecer la interacción entre los electrodos y el electrolito. Se realizó un estudio electroquímico del electrolito, el cual consistió en mediciones de potencial de circuito abierto, y voltamperometría cíclica para determinar los mejores parámetros de voltaje para depositar el cobre.

### 7.3.4. Microscopia óptica por estereoscopia

Los recubrimientos obtenidos por electrodeposición se analizaron utilizando un microscopio óptico keyence vhx-7000, para obtener imágenes sobre la composición superficial del recubrimiento, en busca de imperfecciones, deformaciones o grietas.

### 7.3.5. Microscopia electrónica de barrido (SEM)

La microestructura y el análisis semi-cuantitativo elemental (EDS, por sus siglas en inglés de Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy) se aplicó en las esferas de Cu y su capa superficial para identificar las diferentes composiciones, se analizó en un microscopio Philips XL-30

ESEM - MEMS Exchange en el modo de detección de electrones retrodispersados a un voltaje de aceleración de 15 y 20 Kv. Este voltaje se empleó con la finalidad de aprovechar la menor longitud de onda y obtener mejor resolución en las imágenes.

### 7.3.6. Evaluación de los ciclos de carga-descarga

Se diseñó y construyó un sistema de ciclado térmico de cápsulas de acuerdo con la figura 28 a partir de dos recirculadores de fluidos, un primer recirculador, con ayuda de un compresor de refrigeración mantuvo una temperatura de 1 °C y el otro mantuvo una temperatura entre 80-85 °C. El flujo alternado se controló mediante un sistema de válvulas solenoides conectadas a un programador. Cada 90 segundos el sistema de válvulas se abre, para recircular en circuito el fluido caliente, tiempo suficiente para llegar al equilibrio térmico. Posterior al ciclo de calentamiento se cierra el circuito y se hace pasar el flujo de agua fría, simulando así un ciclo completo de carga-descarga.

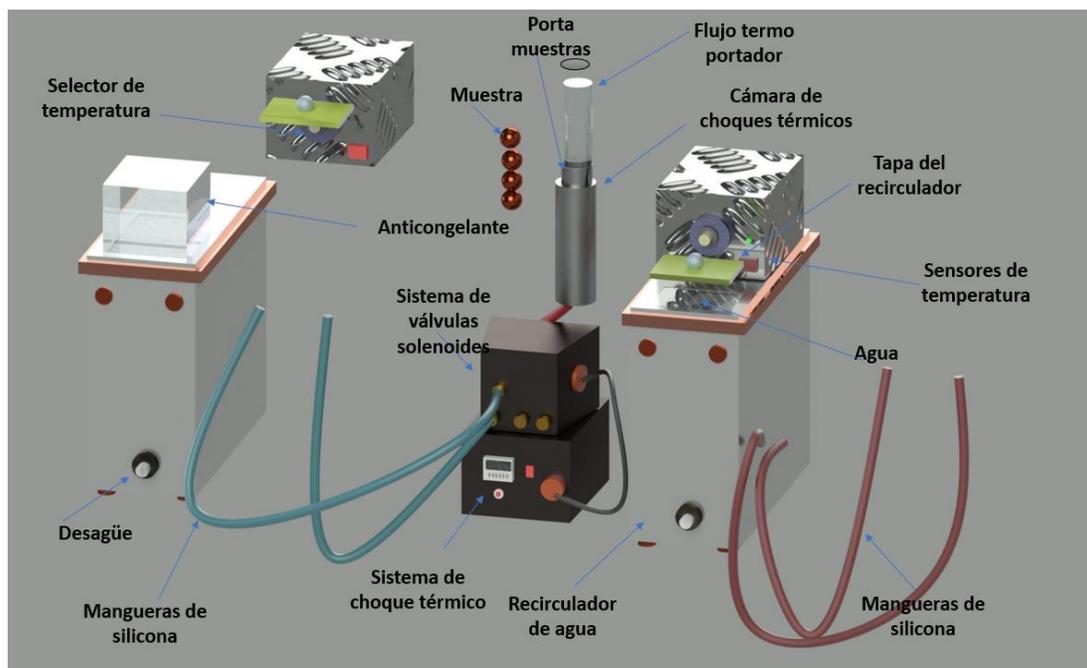


Figura 28 Diseño del sistema de ciclado térmico.

## 8. Resultados y discusión

### 8.1. Análisis de las matrices QFD

La figura 29 muestra la interrelación entre cada una de las matrices QFD consideradas para el desarrollo de un acumulador térmico de cama empacada.

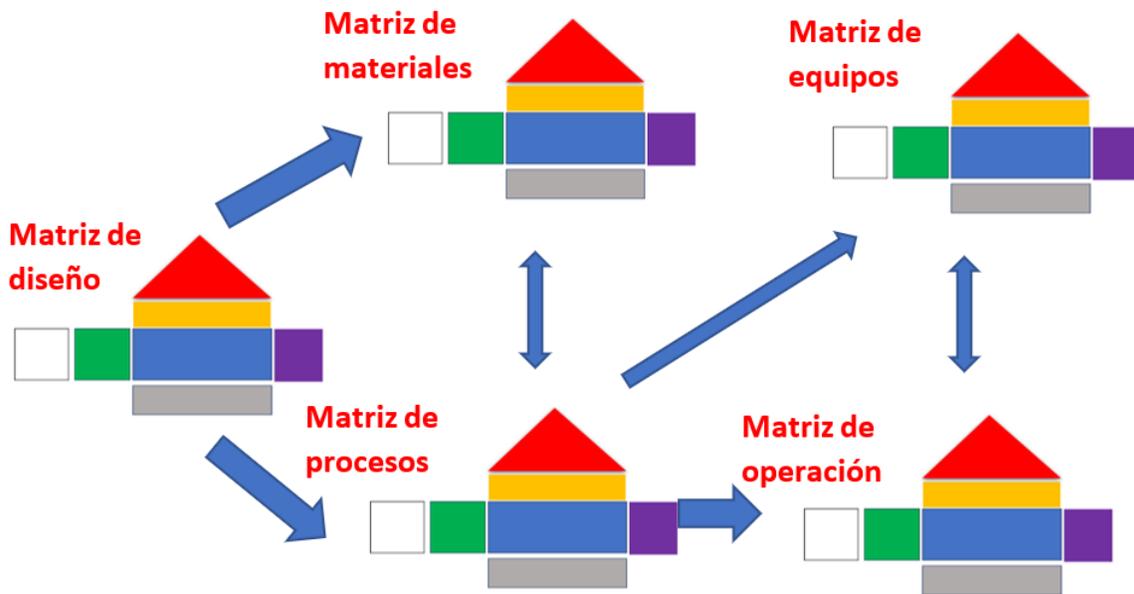


Figura 29 Interrelación entre cada una de las matrices QFD consideradas en este trabajo para el desarrollo de un acumulador térmico de cama empacada.

La simbología que se utiliza en las matrices consiste en una serie de símbolos y abreviaturas (figura 30), que representan las relaciones entre los requerimientos del cliente, los objetivos del desarrollo y las características técnicas del producto. Estos símbolos se utilizan para crear un mapa visual que ayuda a identificar las prioridades y las interacciones entre los diferentes elementos del proceso de diseño y producción.

Simbología	Significado
⊕	Relación fuerte (9)
○	Relación media (5)
▲	Relación baja (1)
x	Nulo
▲	Maximizar
▼	Minimizar
—	Correlación baja
+	Correlación media
++	Correlación fuerte

Figura 30 Simbología de la matriz QFD.

En la matriz de diseño mostrada en la figura 31 el acumulador térmico se desagregó en sus principales componentes (desglose de partes) con la finalidad de analizar áreas de oportunidad de innovación en cada uno de ellos. Los requisitos para el diseño del acumulador térmico de cama empacada fueron los siguientes:

**Requerimientos funcionales:** eficiencia (alta velocidad de transferencia térmica)

**Restricciones:** temperatura de operación, capacidad de almacenamiento térmico y vida útil

**Ciclo de vida:** consumo de materiales y energía, emisiones al medio ambiente

**Evaluación económica:** costo económico bajo de inversión, de operación y de mantenimiento.

8.1.1 Matriz de diseño

Dirección de mejora: Minimizar (∇), Maximizar (∧) o Objetivo (x)						
		∧	∇	x	∧	∧
Desglose de partes		Termotanque	Aislante térmico	Fluido de transferencia	Capsulas	PCM
Requisitos de diseño del acumulador térmico de cama empacada						
Peso	Requerimientos Funcionales					
10	Alta velocidad de transferencia térmica (Carga y Descarga)	▲	▲	○	○	○
8	Fácil operación	○	▲	○	▲	▲
9	Reducción de pérdidas térmicas	○	○	○	○	○
Restricciones						
10	Temperatura de operación: 40-90°C y 150 -250 °C	▲	○	○	○	○
10	Fluido de trabajo: Agua y aceite	○	○	○	○	○
7	Capacidad de almacenamiento 20 lt	○	▲	○	○	○
Ciclo de vida						
8	Vida útil mayor a 5 años	○	○	▲	○	○
10	Eficiencia energética mayor a 60%	○	○	○	○	○
9	Disponibilidad de materiales	○	○	○	○	○
7	Reciclabilidad de componentes	○	○	○	○	○
9	Reducción de emisiones	○	○	○	○	○
Evaluación económica						
10	Inversión requerida baja	○	○	○	○	○
10	Bajos gastos de operación	○	○	○	○	○
10	Bajos gastos de mantenimiento	▲	○	○	○	○
Valor objetivo o Limite		100 -250 litros	Pérdidas térmicas	Transferencia térmica	Alta conductividad	Entalpía de energía
Dificultad (0 = Fácil de lograr, 10 = Extremadamente difícil)		5	3	1	8	5
Importancia		7.3	7.8	9.4	9.7	9.7

Figura 31 Matriz de diseño.

|

De acuerdo con la matriz de la figura 31 los componentes más importantes son las cápsulas y el PCM.

En la etapa de la matriz de diseño, se llevó a cabo la desagrupación de las partes que conforman un acumulador térmico de cama empacada. Tras la ponderación, se encontró que la capsula y el PCM presentaban una puntuación alta en cuanto a factibilidad y materiales innovadores. Es por ello que se decidió trabajar con estas dos partes del acumulador térmico, buscando alternativas más factibles y materiales nuevos que pudieran proporcionar esferas de materiales más baratos, durables y con capacidad de almacenar energía térmica de baja temperatura. Este enfoque permitió un desarrollo más eficiente del diseño y la creación de soluciones innovadoras en el campo de los acumuladores térmicos de baja temperatura.

Se realizaron dos matrices de materiales, en la primera, la cual se muestra en matriz la figura 32, se evaluaron los materiales utilizados a nivel del termotanque, como es el contenedor, aislante térmico, el fluido de transferencia, el tipo de encapsulamiento y el origen del material PCM a utilizar. Los materiales seleccionados por su mayor puntaje para cada componente se marcaron en amarillo.

#### 8.1.2 Matriz de materiales

La selección cuidadosa de estos materiales y parámetros fue esencial para asegurar que las cápsulas cumplieran con las especificaciones y requisitos del cliente y sean producidas de manera eficiente y rentable. La matriz de materiales ayuda a identificar las mejores opciones en términos de costo, rendimiento, disponibilidad y otros factores importantes para la fabricación de las cápsulas.

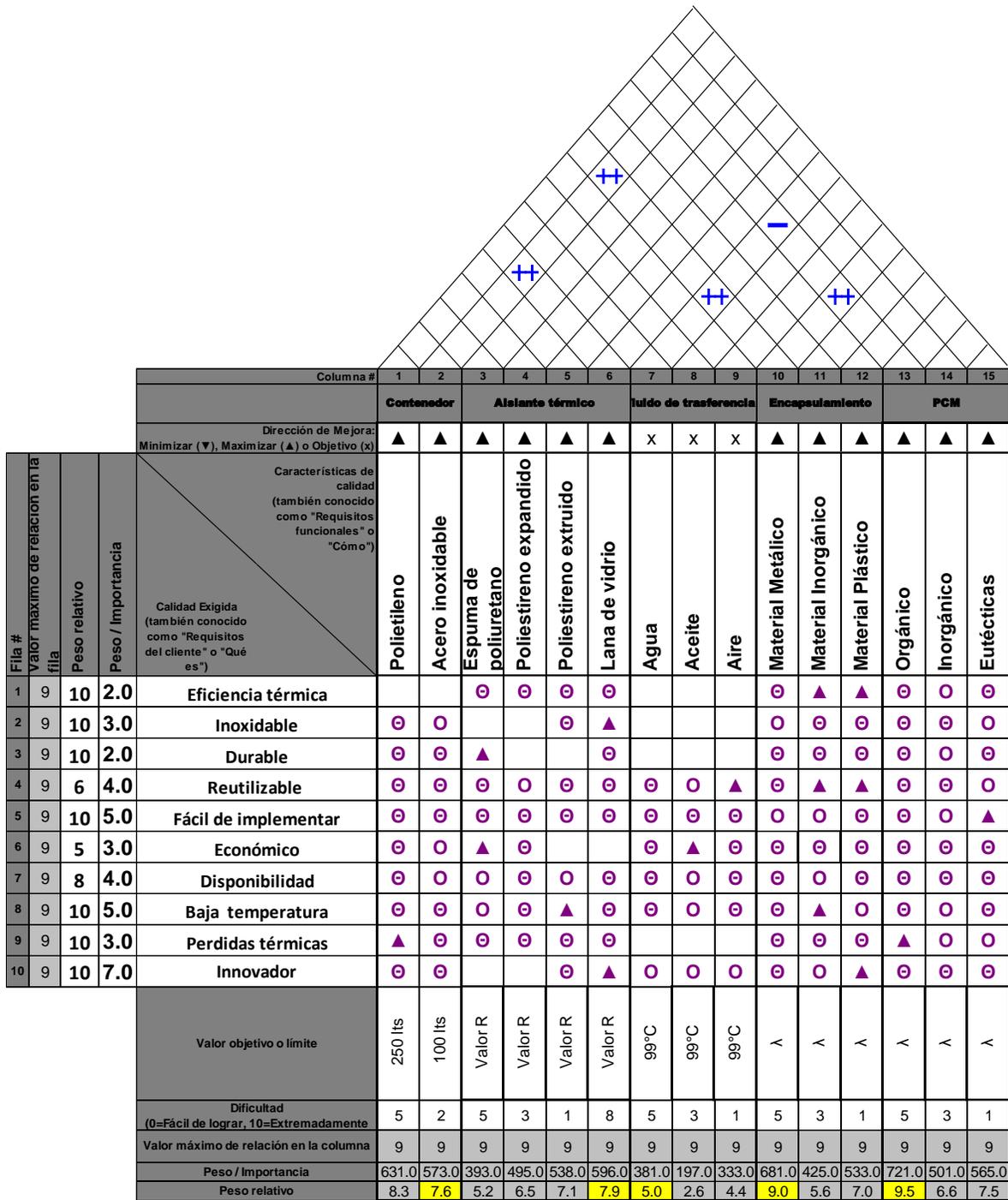


Figura 32 Matriz de materiales a nivel de termotanque.

Tomando en cuenta que el proceso de electrodeposición fue seleccionado para la fabricación de las capsulas, se desarrolló una matriz de materiales a nivel del proceso de fabricación de las cápsulas como se muestra en la figura 33. En esta matriz se seleccionaron los materiales



|

material que permite trabajar en el intervalo de temperaturas de la aplicación correspondiente al calentamiento de agua de uso doméstico, además de ser un material biodegradable.

Matriz de procesos. En la matriz mostrada por la figura 34 se indican las mejores condiciones de cada operación unitaria involucrada en el proceso de encapsulamiento. Las operaciones unitarias consideradas fueron: la fabricación de los núcleos, el proceso de electrodeposición, la extracción del núcleo metálico y el sellado de las cápsulas.

En la misma matriz se agregaron los equipos utilizados en cada proceso junto con los parámetros de operación.

### 8.1.3 Matriz de operación y equipos

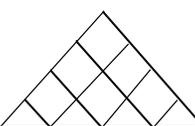
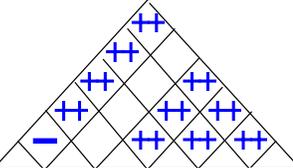
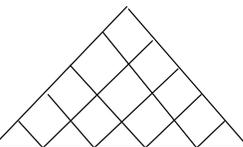
																		
				1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
				Fabricación del núcleo				Electrodeposición					Extracción relleno del núcleo					
				X	X	X	X	▲	X	▼	▼	▼	▼	X	▼	X	X	▲
Fila #	Valor máximo de relación en la fila	Peso relativo	Peso / Importancia	Características de calidad (también conocido como "Requisitos funcionales" o "Cómo")														
				Calidad Exigida (también conocido como "Requisitos del cliente" o "Qué es")														
				Condiciones de operación														
				Horno	Crisol	Molde bipartido	vaso de precipitado	Celda electrolítica	Potenciostato Parstat 4000	Electrólito	Ánodo	Cátodo	Fuente de poder	Agitador magnético con parrilla eléctrica	Pegamento epóxico	Embudo de laboratorio	PEG 6000	Pinzas de agarre
1	9	10	2.0	Temperatura ambiente														
2	9	5	3.0	30 Minutos														
3	9	10	2.0	Durable														
4	9	4	4.0	Temperatura ^200°C														
5	9	7	5.0	2 a -2V														
6	9	10	5.0	15, 30, 45 y 60 minutos														
6	9	5	3.0	Durable														
7	9	4	4.0	Disponibilidad														
8	9	10	5.0	Económico														
9	9	7	3.0	Reciclabilidad de componentes														
10	9	8	7.0	Innovador														
Valor objetivo o límite				Temperatura	Reutilizable	Reutilizable	Reutilizable	Innovador	Reutilizable	Reutilizable	Reutilizable	Reutilizable	Reutilizable	Reutilizable	Reutilizable	Económico	Económico	Durable
Dificultad (0=Fácil de lograr)				3	3	3	3	5	5	5	5	2	2	2	2	0	0	0
Valor máximo de relación en la columna				9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9
Peso / Importancia				324.0	324.0	292.0	438.0	594.0	466.0	394.0	378.0	417.0	436.0	375.0	261.0	414.0	330.0	414.0
Peso relativo				5.5	5.5	5.0	7.5	10.1	8.0	6.7	6.5	7.1	7.4	6.4	4.5	7.1	5.6	7.1
Promedio del proceso				5.9				7.6					6.1					

Figura 34 Matriz de operación y equipos.

### 8.2. Fabricación de los moldes metálicos bipartidos de aluminio y vaciado de esferas de Pb-Sn

Se diseñó y fabricó un molde bipartido de aluminio en el cual se vació la aleación Pb-Sn a 280 °C (75 °C sobre su punto de fusión) [76]. La figura 35 muestra el molde de aluminio antes y después del vaciado de las esferas de Pb-Sn.



Figura 35 Molde bipartido antes y después del proceso de vaciado de las esferas de Pb-Sn.

Después de ser extraídas las piezas del molde bipartido se cortaron con su cuello de alimentación el cual fue usado para conectarse como cátodo en la celda de electrodeposición.

### 8.3. Electrodeposición

**Preparación del electrolito compuesto por etalina y cloruro cúprico.** El primer electrolito usado fue preparado a partir de una disolución de etalina y cloruro cúprico. El disolvente eutéctico etalina se preparó a partir de cloruro de colina y etilenglicol en una relación molar de 1:2 mediante agitación continua a una temperatura de alrededor de 100 °C para evitar su hidratación, hasta que se formó un líquido incoloro y transparente como lo reportado en la literatura [77-78]. Posteriormente se redujo la temperatura a 80 °C manteniendo su agitación durante 30 minutos. El proceso de preparación de la etalina se muestra gráficamente en la figura 36.

Cabe destacar que el proceso de formación de la etalina no implica una reacción química entre ellos, sino más bien una mezcla de estos. El cloruro de colina y el etilenglicol son simplemente disueltos uno en el otro, y su mezcla en las proporciones adecuadas da lugar al disolvente eutéctico etalina. El peso molecular del cloruro de colina es de 139.63 g/mol,

mientras que el peso molecular del etilenglicol es de 62.07 g/mol. Como la relación molar es de 1:2, por lo tanto, podemos calcular el peso molecular de la etalina de la siguiente manera:

$$(1 \times 139.63 \text{ g/mol}) + (2 \times 62.07 \text{ g/mol}) = 264.77 \text{ g/mol}$$

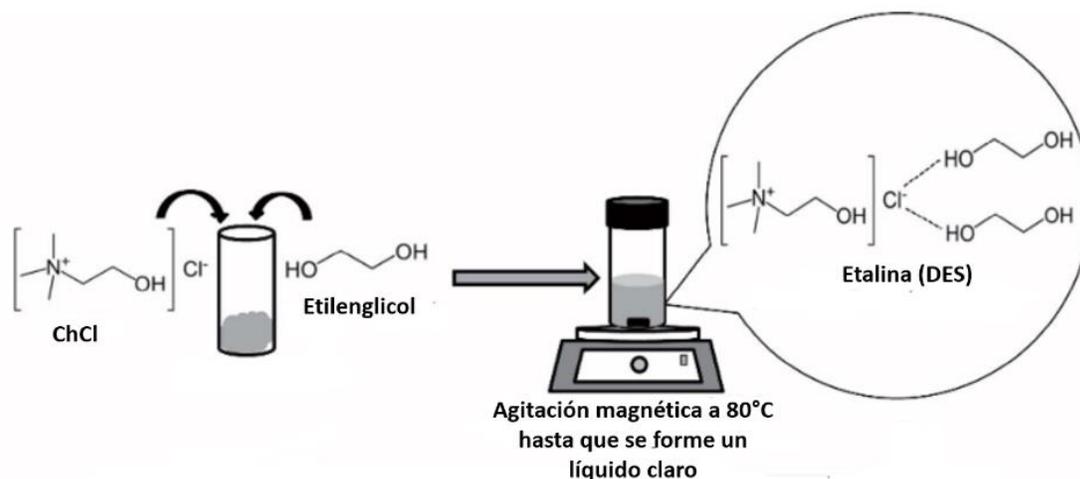


Figura 36 Diagrama esquemático de la preparación de ChCl: etilenglicol DES [79].

Para corroborar la formación de la etalina se analizó por FTIR. En la figura la 37 se observan bandas vibratorias a 2933 y 2869  $\text{cm}^{-1}$  correspondientes al estiramiento C-H, 1482  $\text{cm}^{-1}$  a la flexión  $\text{CH}_2$  de un grupo alquilo, en 1083  $\text{cm}^{-1}$ , 1038  $\text{cm}^{-1}$  y 882  $\text{cm}^{-1}$  correspondientes al estiramiento simétrico y asimétrico de C-O y C-C-O respectivamente [79]. En el espectro de la figura 37 se observan también señales de humedad y aire ambiental. Un pico a 3298  $\text{cm}^{-1}$  caracteriza la vibración de estiramiento del O-H correspondiente a un enlace de agua libre. Las señales C-O observadas a 2360  $\text{cm}^{-1}$  y 592  $\text{cm}^{-1}$  corresponden a  $\text{CO}_2$  [77-78].

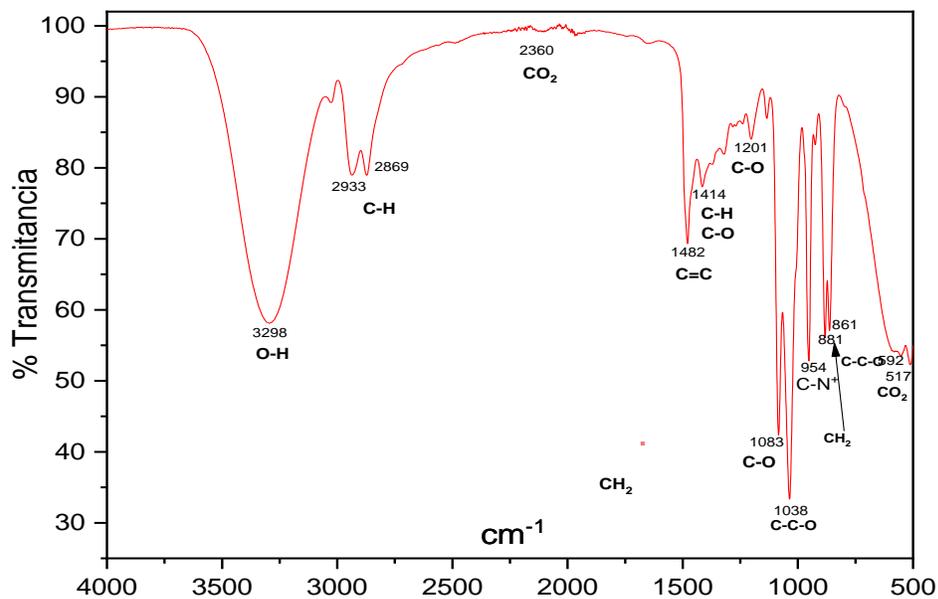


Figura 37 Espectro FT-IR de la etalina.

El potencial para depositar una capa de cobre sobre una aleación de plomo-estaño depende de factores como la concentración de las sales de cobre en el baño electrolítico, la velocidad de deposición deseada y la geometría y tamaño de la superficie de la aleación de plomo y estaño.

**Estudio electroquímico del cloruro de cobre en etalina.** Con el propósito de determinar las condiciones más adecuadas para recubrir de cobre el núcleo metálico de Pb-Sn se realizó una voltamperometría cíclica a una solución de 0.4 de cloruro cúprico dihidratado en un intervalo de -1.0 V a 1.0 V (figura 38).

Al analizar la curva de voltamperometría cíclica (CV) se observa un desfase en la región de -0.25V, donde puede existir una zona de depósito. Para demostrar este fenómeno, se realizaron análisis adicionales de depósitos en voltajes cercanos a dicha región. Estos análisis permitieron confirmar la presencia de la zona de depósito y caracterizar sus propiedades físicas y químicas con mayor detalle.

Es posible que la forma de la CV se deba a la baja disolución del  $\text{CuCl}_2$  en la etalina, lo que puede restringir su difusión y afectar la cinética de la reacción. También es posible que la presencia de reacciones secundarias interfiera en el proceso electroquímico y contribuyan a la aparición de picos distorsionados en la CV. Además, la falta de aditivos para homogenizar la capa de cobre también podría contribuir a la distorsión de la curva de la CV [80]. Sería útil realizar análisis adicionales para determinar la causa raíz de la curvatura en la CV y tomar medidas para solucionar el problema.

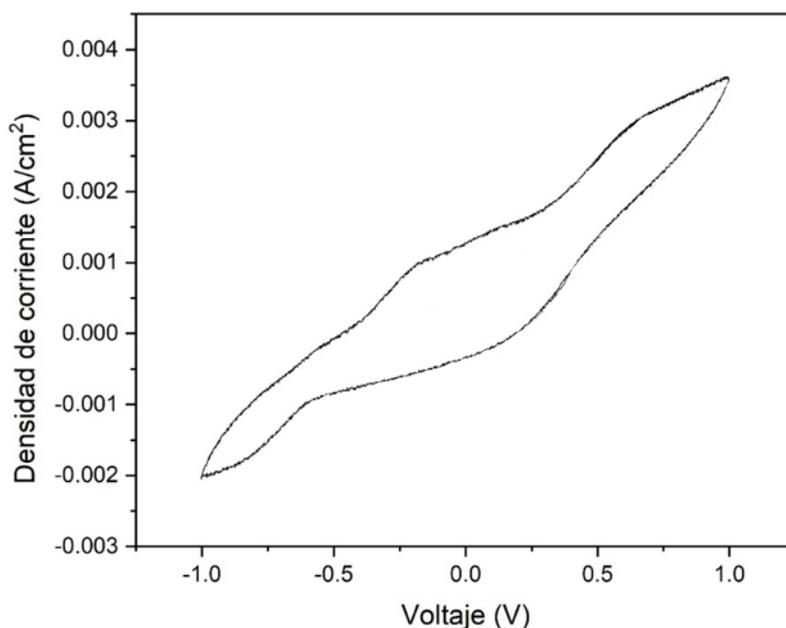


Figura 38 Voltamograma cíclico del electrolito de  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  en etalina, electrodo de trabajo Pb-Sn, electrodo de referencia no acuoso  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ .

Estudio electroquímico del sulfato de cobre en agua. El voltamograma mostrado en la figura 39, muestra la respuesta electroquímica del electrolito de sulfato de cobre. Las pruebas fueron realizadas en un intervalo de  $-1\text{V}$  a  $1\text{V}$ . Fue necesario empezar con la prueba de circuito abierto (OCP) para tener una estabilidad entre los electrodos y el electrolito, posteriormente se realizó un barrido anódico a  $0.01 \text{ V/s}$  en el intervalo ya mencionado.

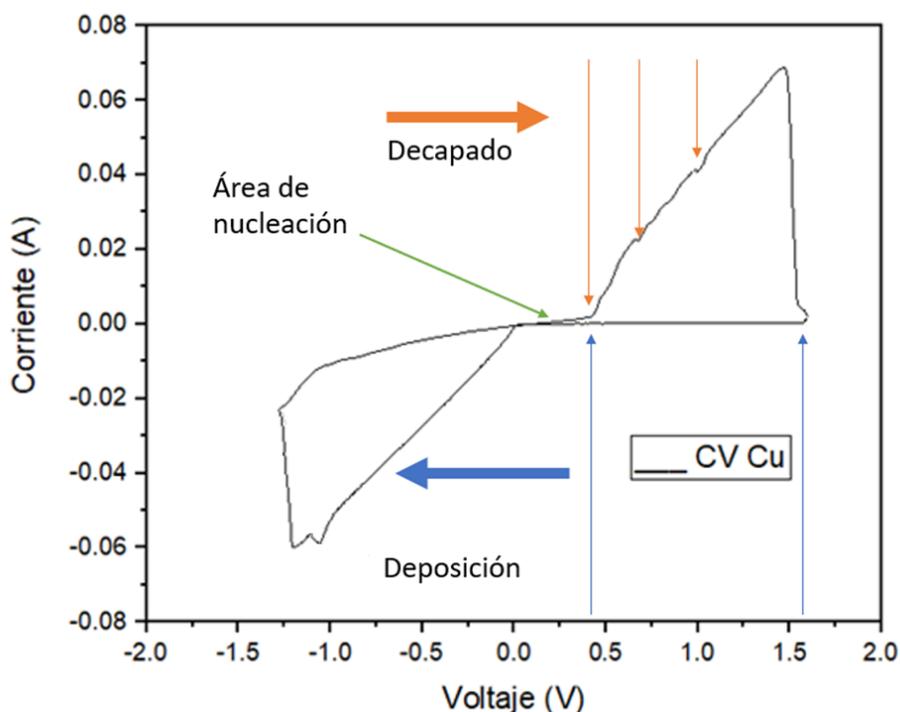


Figura 39 Voltamograma del electrolito de  $\text{CuSO}_4$  en  $\text{H}_2\text{O}$ , electrodo de trabajo Pb-Sn, electrodo de referencia acuoso Ag/AgCl., corrido de -1.5V a 1.5V.

A partir del voltamograma de la figura 39 se decidió realizar la electrodeposición del cobre en este electrolito a  $-1.0\text{V}$ . En este voltamperograma se muestra un entrecruzamiento entre los procesos redox en  $0\text{V}$  que es atribuido a un proceso “electroless” que se da en algunos metales (en este caso en la aleación de Pb-Sn) al entrar en contacto con la solución del sulfato de cobre [81]. Este proceso se caracteriza porque es posible depositar cobre sobre el sustrato metálico sin necesidad de aplicar corriente eléctrica lo cual puede ser importante para iniciar el proceso de nucleación para facilitar la electrodeposición.

**Electrodeposición del cobre en etalina.** Se realizaron las primeras pruebas con una solución de  $0.1$  de cloruro cúprico dihidratado en etalina, para probar el voltaje propuesto en diferentes lapsos de tiempo (15, 30 y 60 minutos), los niveles de potencial seleccionados además del valor de  $-0.25\text{V}$  sugerido por la voltamperometría cíclica fueron de  $-0.02\text{V}$ ,  $-0.3\text{V}$ ,  $-0.4\text{V}$  y  $-0.5\text{V}$ . En los 4 casos se evaluaron los espesores del depósito comprobando que la capa de

cobre no fue suficiente. Al pasar por el proceso de extracción térmica, la expansión del Pb-Sn agrietó y deterioro la carcasa como se muestra en la figura 40.



Figura 40 Esferas de cobre electrodepositadas en etalina.

Se encontró también que la solución era inestable y formaba un precipitado de color verde dentro de las seis horas posteriores a la aplicación de la corriente eléctrica, semejantes a lo reportado en la literatura [82]. Todo esto se debe posiblemente al hecho de no utilizar un aditivo que estabilice el electrolito. Por ejemplo, algunos estudios indican que la deposición de cobre sobre acero solo es posible manteniendo una temperatura suficientemente alta o agregando productos químicos a la etalina como la etilendiamina ya que puede desempeñar varios roles beneficiosos en la electrodeposición con DES, incluyendo la formación de complejos con los iones metálicos, la mejora de la uniformidad y calidad de la capa depositada, y la reducción de defectos en la capa.[60,82] aunque este aditivo puede elevar el punto de fusión de la mezcla permite obtener recubrimientos lisos, compactos y de grano fino [83-85]. Por las dificultades experimentales encontradas se decidió dejar de utilizar la etalina como solvente en la electrodeposición del cobre.

Electrodeposición en una solución acuosa de sulfato de cobre. Se realizó la experimentación considerando un voltaje de  $-1.19V$ , de acuerdo con la voltamperometría cíclica. Adicionalmente a este valor se realizaron pruebas a dos voltajes cercanos por arriba y por debajo de este valor como se indica en la tabla 5. Este diseño consideró también tres tiempos diferentes. Se midió el peso inicial y final del núcleo de Pb-Sn para obtener la masa depositada.

La relación entre la masa depositada y el voltaje aplicado en un proceso de electrodeposición depende de varios factores, como la concentración de la solución electrolítica, la geometría del electrodo, la temperatura, la velocidad de agitación, entre otros. Sin embargo, en general, se puede decir que existe una relación directa entre la masa depositada y el tiempo de electrodeposición.

De acuerdo con la ley de Faraday, la cantidad de Cu depositado durante la electrólisis es proporcional a la cantidad de electricidad que fluye a través del circuito. La relación matemática que describe esta ley es:

$$M = (Q * M_m) / (n * F)$$

Donde M es la masa de la sustancia depositada, Q es la carga eléctrica transferida, M<sub>m</sub> es la masa molar de la sustancia, n es el número de electrones involucrados en la reacción de reducción, y F es la constante de Faraday (96 485 C/mol).

Tabla 5 Experimentación con sulfato de cobre a diferentes niveles de voltaje con ánodo de grafito.

<b>Variables independientes</b>	<b>Niveles</b>	<b>Variables dependientes</b>
Potencial	-0.8, -1, -1.19, -1.4, -1.6 V	Masa depositada
Tiempo	15,40 y 60 minutos	
Ánodo	Grafito	
Solvente	Agua	
Sales	Sulfato de cobre	

En la voltamperometría se predijo un proceso “electroless”, que es generado de manera instantánea al sumergir el ánodo en el electrolito. En la primera deposición antes de aplicar corriente eléctrica, se logró crear una capa muy delgada de cobre; al incrementar el voltaje el espesor de la capa creció en función del tiempo y del potencial de electrodeposición. La distancia entre los electrodos y la temperatura son factores importantes para la ganancia de peso del cátodo en el proceso de electroless [62-81].

Los resultados de la experimentación son mostrados en la tabla 6 donde se registraron las medidas de peso inicial, peso final y masa depositada para diferentes condiciones de voltaje y tiempo de deposición. Los datos indican que la masa depositada varía significativamente en función de las condiciones de voltaje y tiempo de deposición, y que los valores más altos se obtienen con voltajes elevados y tiempos de deposición más largos. Se observa una variabilidad significativa en la cantidad de material depositado, lo que podría estar relacionado con la calidad de la superficie del electrodo.

Tabla 6 Peso de cobre obtenido en cada prueba de electrodeposición usando ánodo de grafito.

#	t	V	Peso final	Peso inicial	Masa depositada
1	15 minutos	-1.6 V	12.2249	12.037	0.1875
2	60 minutos	-0.8V	12.6468	12.3	0.3467
3	30 minutos	-0.8V	12.2249	12.037	0.1875
4	60 minutos	-1.6 V	12.7006	12.289	0.4113
5	15 minutos	-0.8V	12.2513	12.236	0.0152
6	30 minutos	-1.191 V	12.1379	12.026	0.1117
7	60 minutos	-1.4 V	12.5729	12.126	0.4472
8	30 minutos	-1.6 V	12.4403	11.964	0.4759
9	15 minutos	-1.191 V	12.3513	12.536	0.0152
10	60 minutos	-1 V	12.8444	12.26	0.5844
11	30 minutos	-1.4 V	12.3013	12.053	0.2487
12	60 minutos	-1.191 V	13.12	12.218	0.9018
13	15 minutos	-1 V	12.3468	12.0200	0.3268
14	15 minutos	-1.4 V	12.1534	12.2380	0.0846
15	30 minutos	-1 V	12.494	12.233	0.2609

|

Todos los recubrimientos depositados mostraron una cantidad considerable de material con buena homogeneidad, sin embargo, presentaron características frágiles. Este comportamiento puede ser atribuido a la alta resistividad eléctrica del ánodo de grafito, así como al burbujeo constante generado por este material, lo que afectó la uniformidad y calidad del recubrimiento. La fragilidad del recubrimiento impidió la extracción exitosa del núcleo debido a la expansión volumétrica del Pb-Sn.

Se optó por cambiar el ánodo de grafito por uno de cobre como se muestra en la figura 41. En este caso el electrodo de cobre actúa como ánodo de sacrificio incrementando el aporte de cobre al recubrimiento e incrementando su densidad.

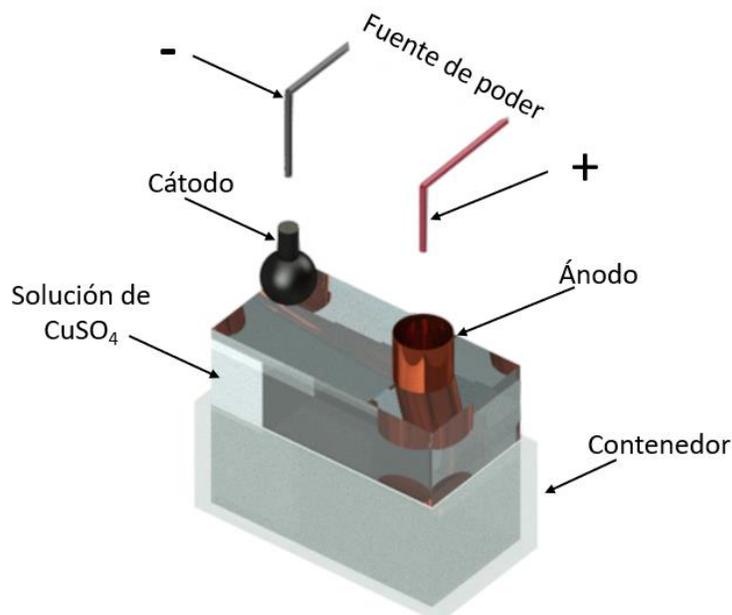


Figura 41 Celda electrolítica con ánodo de Cu.

Las reacciones que se llevan a cabo dentro de la celda al utilizar el ánodo de cobre durante el proceso de electrodeposición se describen a continuación [85].

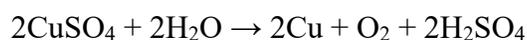
Cuando se agrega sulfato de cobre al agua, se disuelve en el agua formando iones  $\text{Cu}^{+2}$  (catión) y  $\text{SO}_4^{-2}$  (Anión) los cuales se mueven libremente en la solución.

|  
Cuando se sumergen dos electrodos en esa solución (cobre como ánodo y Pb-Sn como cátodo) los iones  $\text{Cu}^{+2}$  (catión) serán atraídos hacia el cátodo. Al llegar al cátodo, cada ion  $\text{Cu}^{2+}$  tomará electrones de él y se convertirá en átomos de cobre neutros.

De manera similar, los iones  $\text{SO}_4^{-2}$  (anión) son atraídos por el ánodo, es decir, el electrodo conectado a la terminal positiva de la batería. Entonces, los iones  $\text{SO}_4^{-2}$  se moverán hacia el ánodo donde ceden dos electrones y se convierten en radicales  $\text{SO}_4$ . Pero dado que el radical  $\text{SO}_4$  no puede existir en estado eléctrico neutro, atacará el ánodo de cobre y formará sulfato de cobre.

Después de tomar electrones, los átomos de cobre neutro se depositan en el cátodo. Al mismo tiempo, el  $\text{SO}_4$  reacciona con el ánodo de cobre y se convierte en  $\text{CuSO}_4$ , pero en soluciones acuosas no puede existir en forma molecular, sino que el  $\text{CuSO}_4$  se desagregará en  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{SO}_4^{-2}$  y se disolverá en agua.

La siguiente reacción redox muestra que el sulfato de cobre se reduce a cobre elemental el cual se deposita en el electrodo de trabajo. La formación de ácido sulfúrico incrementa la concentración de este ácido en el electrolito.



Si durante la electrólisis del sulfato de cobre, se usan electrodos de carbón en lugar de cobre u otros electrodos metálicos, entonces las reacciones de electrólisis serán diferentes. Por ejemplo, el  $\text{SO}_4$  no puede reaccionar con el carbono por lo que el  $\text{SO}_4$  reaccionará con el agua de la solución formando ácido sulfúrico y liberando oxígeno [86]. Cuando se utilizan ánodos solubles, se forma un polvo marrón, que podría contener sales u óxidos a base de cobre.[60]

La tabla 7 muestra el diseño de experimentos para determinar las mejores condiciones de extracción del núcleo de Pb-Sn y en la tabla 8 se presentan los resultados obtenidos.

Tabla 7 Experimentación con ánodo de Cu.

VARIABLES INDEPENDIENTES	NIVELES	VARIABLES DEPENDIENTES
Potencial	-1.6, -1.8, -2, -2.2 -2.4	Masa depositada
Tiempo	30 minutos	
Ánodo	Cu	
Solvente	Agua	
Sales	Sulfato de cobre	

La tabla 8 muestra que el potencial de -2.2V permitió obtener la mayor masa de cobre depositada. A potenciales mayores la deposición no es efectiva debido a que el burbujeo del agua entorpece el proceso. La extracción de los núcleos de Pb-Sn también se mejoró a -2.2V por lo que se seleccionó este potencial para fabricar las corazas de cobre.

Tabla 8 Peso de cobre obtenido en cada prueba de electrodeposición usando ánodo de cobre

Experimento	V fijo	Densidad de corriente obtenida	Peso inicial	Peso final	Masa depositada
1	-1.6	-0.291	22.3415	22.4298	0.0883
2	-1.8	-0.197	22.2919	22.3874	0.0955
3	-2	-0.226	22.3004	22.4494	0.149
4	-2.2	-0.259	22.3386	22.5254	0.1868
5	-2.4	-0.19	22.3638	22.5	0.1362

Corriente pulsada a -2.2V con ánodo de cobre. Como los resultados obtenidos con corriente constante resultaron muy delgados y frágiles se decidió usar la electrodeposición por corriente pulsada considerando el diseño de experimentos mostrado en la tabla 9.

Tabla 9 Diseño de experimentos con corriente pulsada.

VARIABLES INDEPENDIENTES	NIVELES	VARIABLES DEPENDIENTES
Densidad de corriente	-2.2V	Espesor del recubrimiento Microestructura del recubrimiento Análisis químico del recubrimiento Resistencia a la corrosión Conductividad térmica del recubrimiento
Potencial promedio obtenido	-0.344A	
Tiempo (min)	15, 30, 45, 60	
Solvente	Sulfato de cobre	
Ánodo	Grafito	

Los resultados experimentales de esta etapa mostraron masas depositadas de cobre similares a la electrodeposición por corriente continua. Sin embargo, se observó una mayor densidad de corriente en los depósitos (ver tabla 10).

Tabla 10 Masa depositada con corriente pulsada a -2.2V usando ánodo de cobre

Experimento	Tiempo	voltaje	Densidad de corriente A/m <sup>2</sup>	Peso inicial	Peso final	Masa depositada
9	15	-2.2	-0.2114	12.2636	12.3322	0.0686
10	30	-2.2	-0.4505	12.2536	12.428	0.1744
11	45	-2.2	-0.3717	12.1945	12.5192	0.3247
12	60	-2.2	-0.4272	12.2291	12.6412	0.4121

En la figura 42 se muestra gráficamente la masa depositada en función del tiempo de electrodeposición. En esta figura se puede apreciar que la electrodeposición por corriente pulsada permitió depositar mayor masa de cobre en forma más densa y homogénea como se muestra en la figura 43.

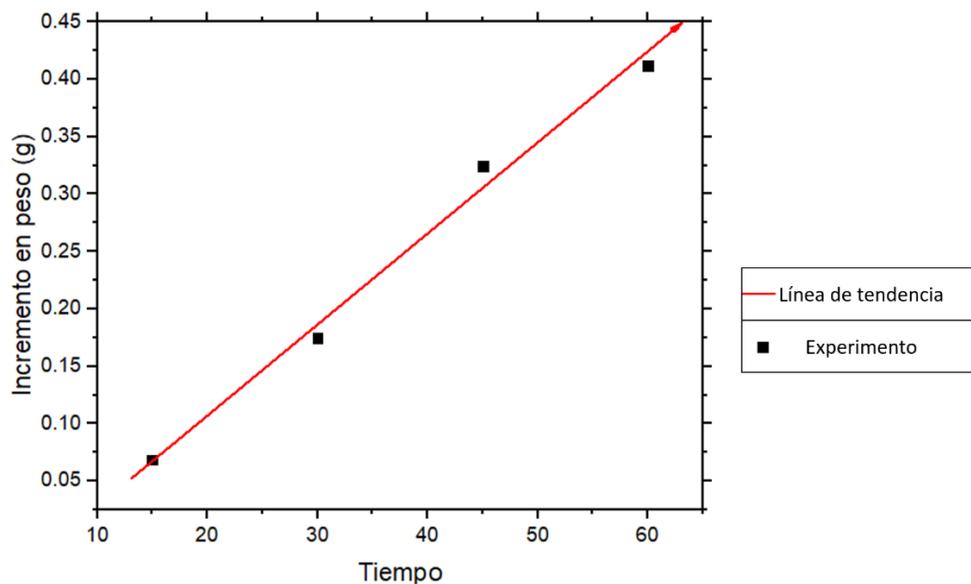


Figura 42 Correlación entre masa depositada en función del tiempo de depósito con corriente pulsada a -2.2V usando ánodo de cobre.



Figura 43 Depósitos obtenidos con corriente pulsada a -2.2V usando ánodo de cobre

#### 8.4. Llenado de PEG 6000 en la esfera de Cu y sellado con resina epóxica

Para el llenado de PEG6000 en la coraza de Cu, fue necesario calentar el PCM a 70°C para contener la mayor proporción de material dentro de la coraza dejando un pequeño espacio sin llenar para evitar agrietamientos por la expansión volumétrica del PEG. Finalmente, la cápsula fue sellada con plástiacero como se indica en la figura 44 b).

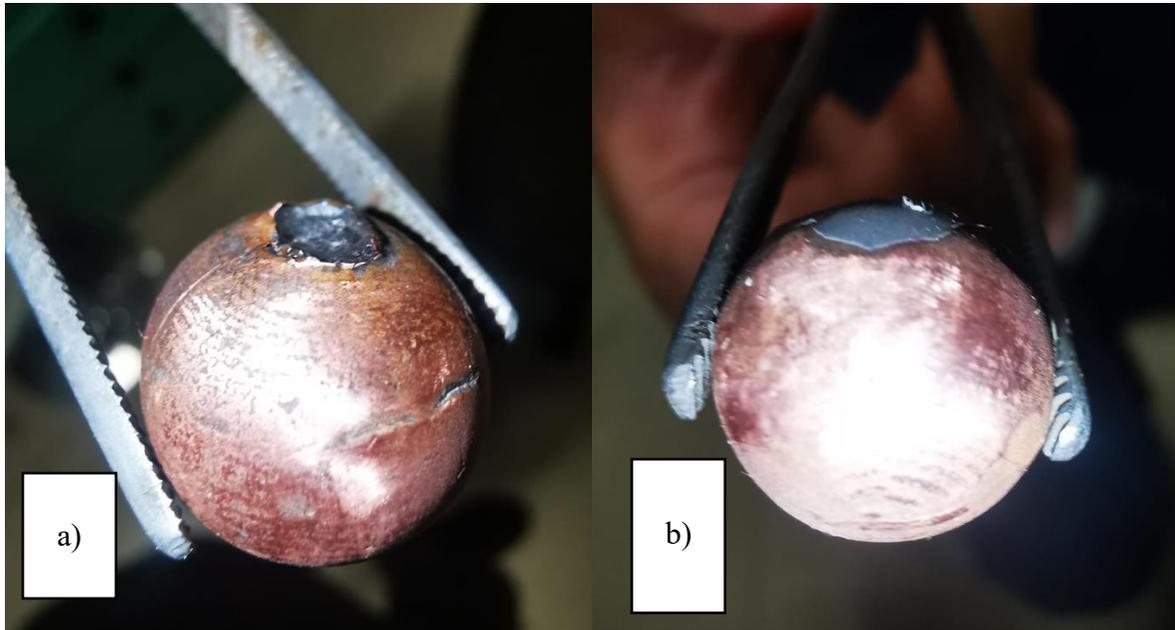


Figura 44 Proceso de llenado y sellado de la esfera de Cu.

#### 8.5. Caracterización de los recubrimientos de cobre

**XRD.** Los mejores recubrimientos de Cu depositados sobre Pb-Sn fueron caracterizados por XRD para ello se fabricaron 3 discos de 1" de Pb-Sn como se muestran en la figura 45. El análisis DRX permite identificar qué elementos existen en una determinada área, teniendo en consideración que aquellos elementos diferentes al cobre corresponden a la aleación base sobre la cual se realiza el depósito [87], en este caso la aleación Pb-Sn.

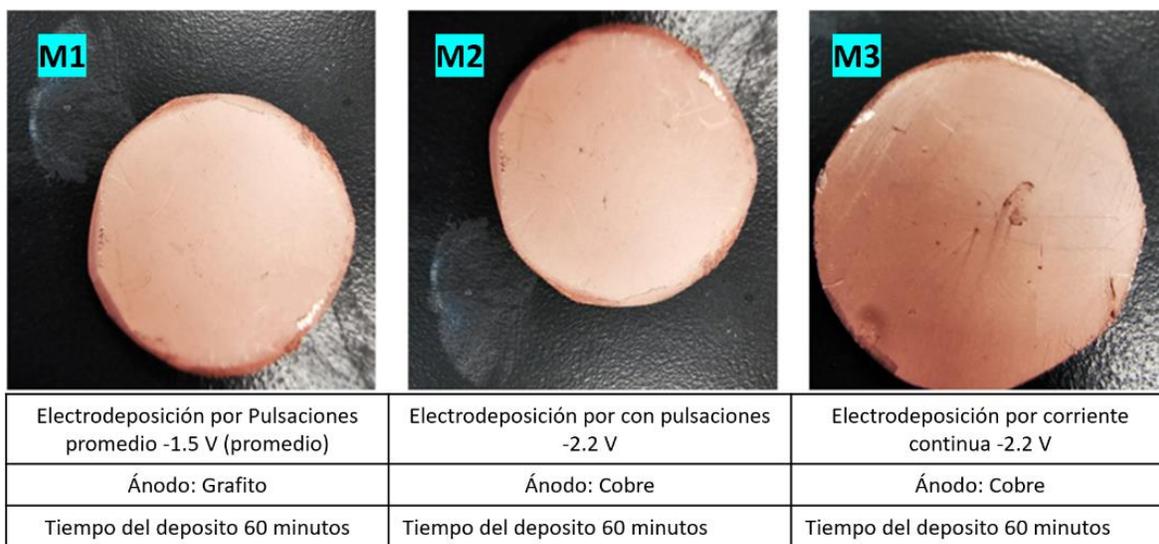


Figura 45 Depósito en discos de las mejores condiciones.

Los difractogramas de la figura 46 muestran que el recubrimiento metálico es una solución sólida de sustitución monofásica de estaño y plomo en pequeñas cantidades y cobre en mayor proporción, datos obtenidos de acuerdo con la base de datos abierta de cristalografía COD (por sus siglas en inglés de Crystallography Open Database).

El análisis DRX mostró que el depósito de la muestra M1 contiene señales de cobre (97.9 %), con pequeñas cantidades de Pb-Sn (1.3% y 0.8%, respectivamente) La figura 46 indica los índices de Miller los cuales indican los planos cristalinos específicos del cobre.

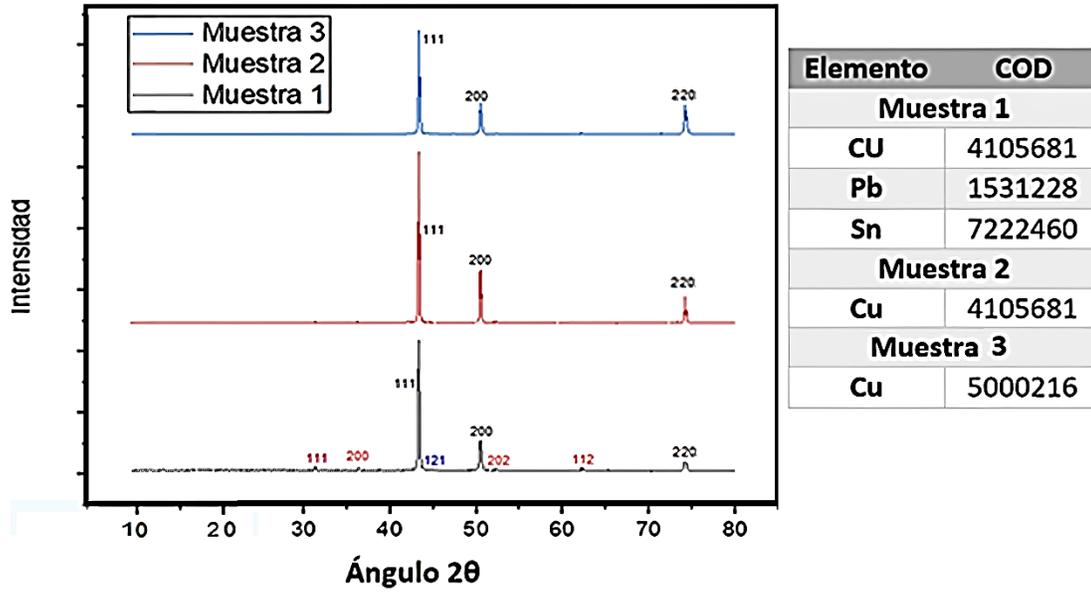


Figura 46 Análisis XRD de 3 muestras diferentes.

Las muestras 2 y 3 mostraron únicamente la presencia de cobre. La relación de intensidad para (111) :(200) :(220) indica que el depósito presentó una textura con una orientación mayoritaria en la dirección (111). Asimismo, se observó que la estructura cristalina obtenida es similar a la del depósito de cobre obtenido cuando se usó la solución electrolítica de etalina-CuCl<sub>2</sub> [82].

La ausencia de Pb y Sn en las muestras 2 y 3 indica un mayor espesor en los recubrimientos ya que la penetración de los rayos X no fue suficiente para llegar hasta el núcleo de Pb-Sn.

**SEM/EDX.** Se realizó un análisis SEM/EDX del depósito obtenido por electrodeposición pulsada a -2.2V para determinar la morfología y composición del depósito en la parte superior y superficial. De acuerdo con la figura 47 se determinó que el espesor del recubrimiento fue de 20 micras en promedio.

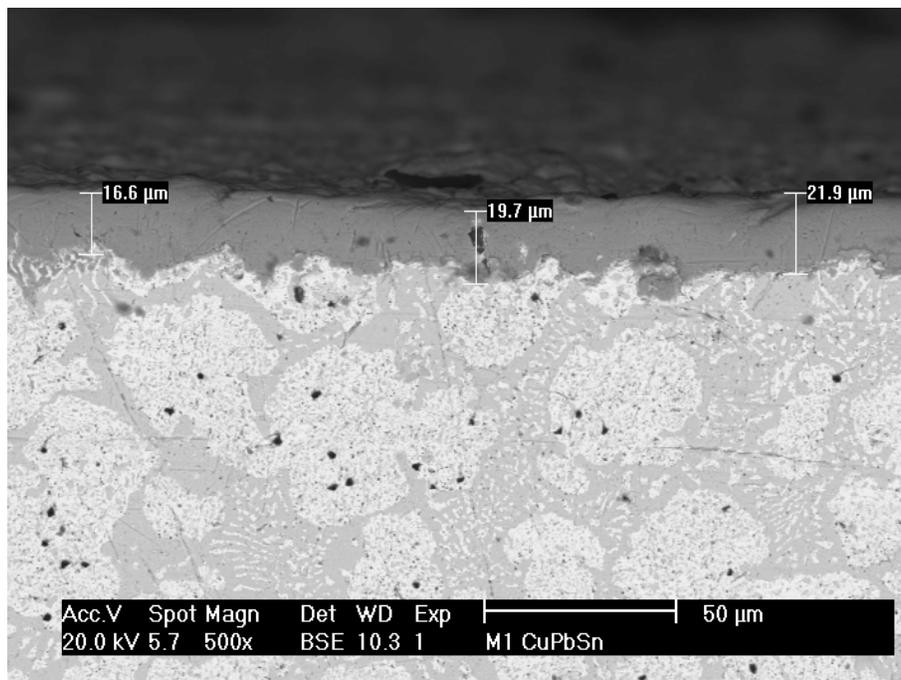


Figura 47 Espesor del recubrimiento de cobre.

Como se muestra en la figura 48, obtenida por microscopía óptica, se logró obtener una superficie homogénea de la esfera hueca.

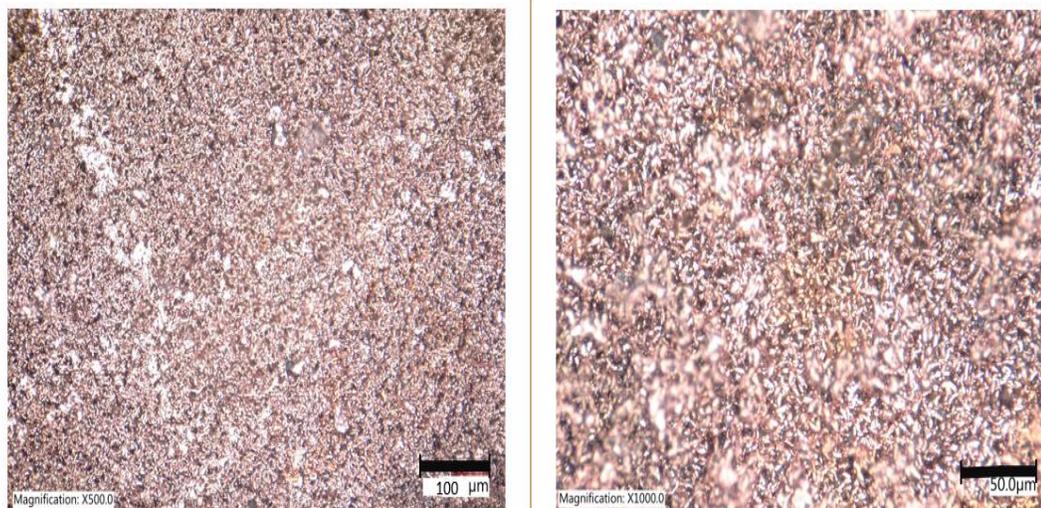


Figura 48 Morfología superficial obtenida por microscopía óptica.

Una vez caracterizada la superficie se realizó la deposición de Cu sobre los núcleos de Pb-Sn. La extracción térmica del núcleo de Pb-Sn se realizó a 220 °C, ver figura 49.



Figura 49 Esfera de Cu posterior al proceso de la extracción del núcleo de Pb-Sn

#### 8.6. Caracterización del PEG 6000

DSC - TGA del PEG 6000. La figura 50 muestra el comportamiento térmico del PEG 6000 de acuerdo con los análisis DSC-TGA. Se utilizó una rampa de temperatura de 2 °C por minuto hasta llegar a 100 °C en una atmósfera de nitrógeno de 50 ml/min. La gráfica muestra que el cambio de fase se presentó entre 68.4 °C y 70 °C Se detectó una pérdida de peso la cual fue atribuida a la evaporación del agua y a la eliminación de los componentes orgánicos.

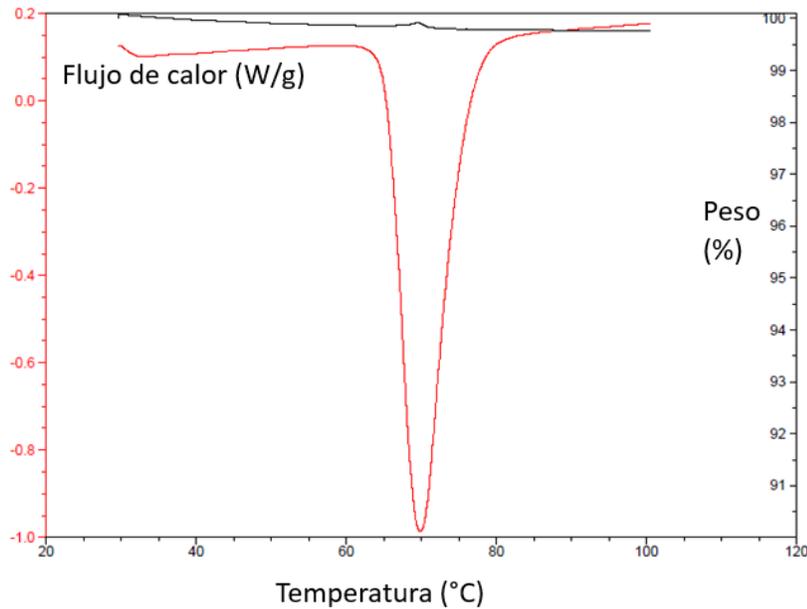


Figura 50 Análisis térmico por DSC-TGA del PEG 6000

Prueba de ciclo térmico acelerado. La estabilidad térmica de PEG 6000 fue reportada por Sharma [44] en donde el PEG fue sometido a 1500 ciclos de fusión-congelación en un banco de pruebas de ciclado térmico. El porta muestras con PEG 6000 se calentó hasta 90 °C, seguida de un proceso de enfriamiento inmediato hasta 1 °C. Teniendo en cuenta que el material se someterá a 300 ciclos de fusión congelación equivalencia aproximada de uso de un año, se realizaron 1500 ciclos considerando una vida útil de 5 años como material de almacenamiento de energía térmica [44].

En la tabla 11 se observa que en los primeros 100 ciclos existe una reducción en la fusión del PEG 6000 y posteriormente una reducción menos significativa, El PEG 6000 a temperaturas inferiores de 90 °C no sufre ningún cambio en sus grupos funcionales. Por lo tanto, se puede suponer que la degradación de las propiedades térmicas del PCM con el aumento del número de ciclos puede deberse a las impurezas ambientales presentes en el material [44]. Por lo tanto, al encapsularse el PCM podría mantener sus propiedades térmicas por mayor tiempo.

Tabla 11 Ciclo de fusión acelerado del PEG 6000

N° de ciclos	Temperatura de fusión (°C)	Calor latente de fusión (J/g)	Variaciones en la temperatura de fusión
-	59.9	231.03	-
0 - 100	56.13	200.03	6,3 %
500	56.96	186.21	8,34 %
1000	56.04	179.13	6,4 %
1500	56.11	173.16	6,3 %

FT-IR Del PEG 6000. Al no encontrar descomposición de los grupos funcionales del PCM, se decidió utilizar la caracterización de FT-IR con rampas de calentamiento, para proponer una temperatura máxima para el diseño final del TES.

Los espectros infrarrojos obtenidos por transformadas de Fourier (FTIR) fueron obtenidos con un Spectrum GX (Perkin Elmer) utilizando un controlador por temperatura (software TempPRO) a un intervalo de temperatura de 30 a 280 °C, la velocidad de calentamiento fue de 1 °C/min y la muestra se dejó en el punto de consigna durante 1 min para realizar la medición, después de 25 escaneos se procesaron los datos y se graficaron los resultados de mayor significancia en los espectros de la Figura 51.

La pérdida de la termo reversibilidad observada por FT-IR surge al momento de la formación de nuevos grupos funcionales a 180 °C ya que el material empieza a reaccionar con un pequeño burbujeo y al seguir incrementando la temperatura cambia a un color oscuro.

Se propone que el almacenamiento térmico del PEG podría utilizarse en sistemas con temperaturas inferiores a 150 °C.

En la figura 51 es posible identificar los principales grupos funcionales que conforman la estructura de PEG 6000 como es el grupo hidroxilo en la región 2942 [77]. Para la muestra de PEG, los picos en 2878, 1464 y 1339  $\text{cm}^{-1}$  se deben al estiramiento C–H., el pico de 2878  $\text{cm}^{-1}$  se debe al estiramiento alifático C–H. Los picos en 1464 y 1339  $\text{cm}^{-1}$  se deben a C–H vibraciones de flexión. Las vibraciones de estiramiento O–H y C–O–H producen picos en

1278 y 1095  $\text{cm}^{-1}$  señales ATR y su región de su huella dactilar semejante a lo reportado en la literatura [88]. Los espectros demuestran la característica absorción de la red de diamante en el intervalo de 1800-2800  $\text{cm}^{-1}$  atribuidas al ATR [89], cuando se incrementa la temperatura se forman nuevas señales en una región de cercana a los 2000  $\text{cm}^{-1}$  3 picos asignados a la reflectancia total atenuada ATR causadas por el desplazamiento físico de la muestra al momento de la descomposición del PEG 6000 [90].

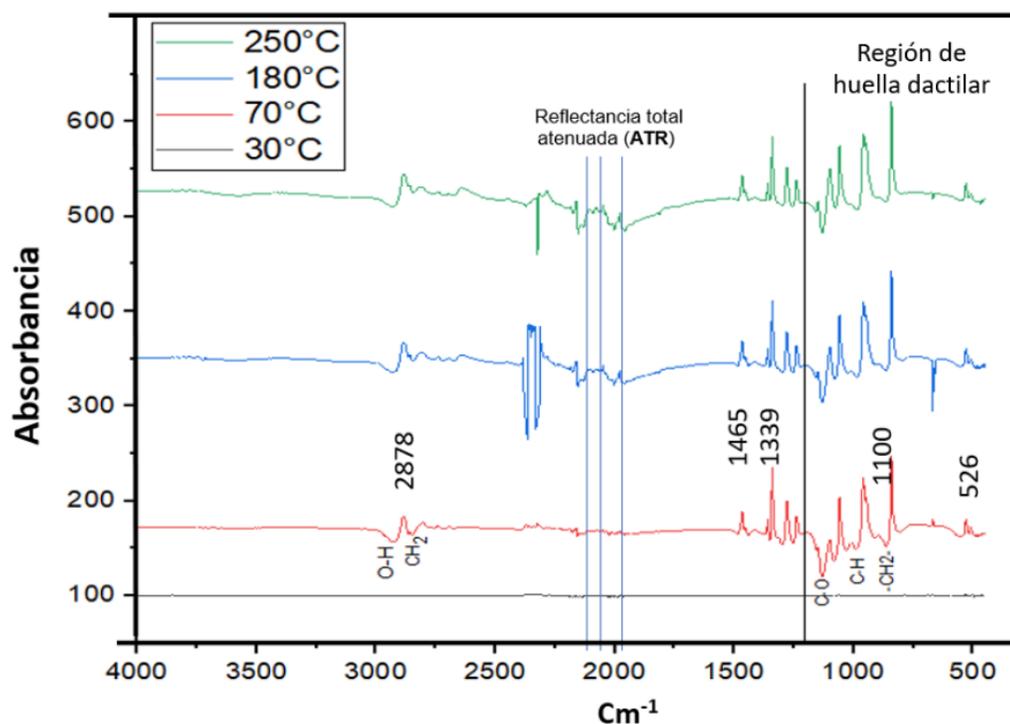


Figura 51 FT-IR PEG 6000 con rampas de calentamiento.

### 8.7. Evaluación de las cápsulas de cobre por ciclado térmico

En esta prueba se sometieron las cápsulas de PEG 6000 considerando 1500 ciclos de fusión-enfriamiento entre 90 °C y 0 °C, introduciéndolas en una cámara como se muestra en la figura 52.



Figura 52 Cámara de choques térmicos.



Figura 53 Sistema de ciclado térmico.

Al concluir las pruebas de choques térmicos, se encontraron las capsulas totalmente selladas y sin ningún tipo de grietas, se comprobó la resistencia de los cambios de temperatura. Con el análisis de ciclo térmico acelerado del PEG 6000, se comprueba que el encapsulamiento del PEG 6000 en cobre puede utilizarse en un sistema de almacenamiento térmico de cama empacada por lo menos 5 años en ciclos de operación menores a 150°C debido a la estabilidad química del PEG y la resistencia mecánica de recubrimiento de cobre.

#### 8.8. Diseño y evaluación de acumuladores térmicos de cama empacada

Una vez obtenido el recubrimiento de cobre con las mejores condiciones, se empleó el diseño asistido por computadora para diseñar un acumulador térmico de cama empacada que incluyó las cápsulas elaboradas en el presente trabajo.

El diseño de la figura 54 muestra el acumulador de energía solar térmica para uso doméstico propuesto en este trabajo. Los puntos clave para el diseño del sistema de cama empacado fueron los siguientes

- A) De acuerdo con la bibliográfica citada, un tanque de almacenamiento térmico más alto es beneficioso para una mayor eficiencia de carga.
- B) Un sistema con encapsulados de menores dimensiones incrementa la transferencia de temperatura en el proceso de carga y descarga
- C) Se implementó un sistema estructural para mantener las esferas de Cu en una posición fija y así mismo evitar desgaste mecánico por movimientos durante los ciclos de vaciado y llenado del sistema,
- D) Un tanque interno para contener el fluido caloportador del sistema, y un segundo tanque externo para mantener aislado el sistema para evitar las pérdidas térmicas
- E) Un soporte interno para darle firmeza al prototipo

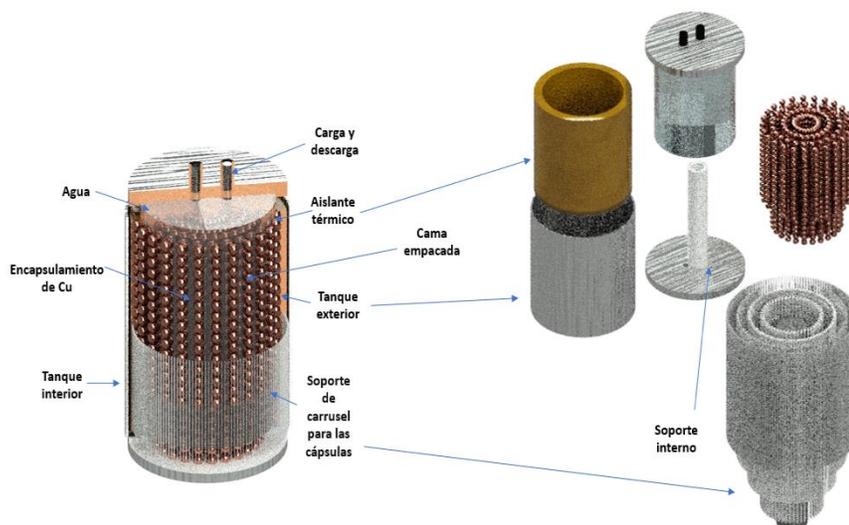


Figura 54 Propuesta del acumulador térmico.

La figura 55 muestra un renderizado de un sistema de ciclado térmico para evaluar el rendimiento de acumuladores térmicos completos de cama empacada en condiciones reales

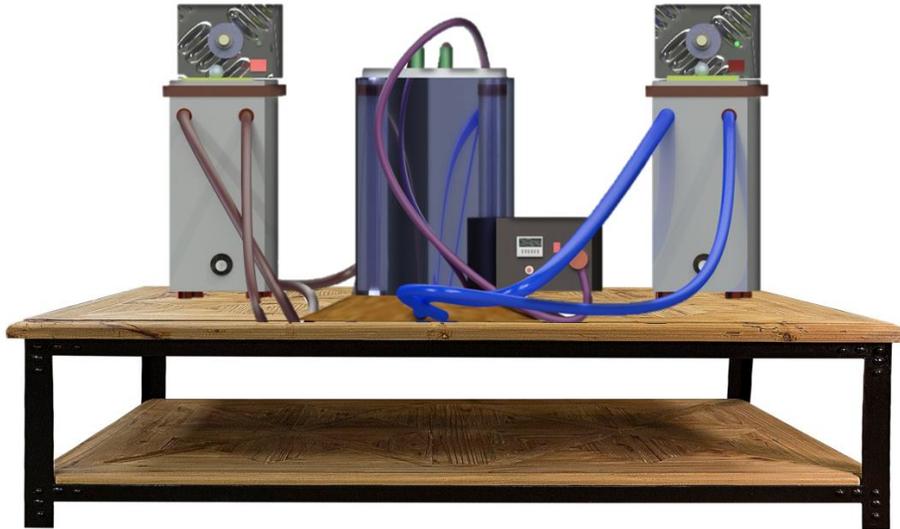


Figura 55 Sistema de ciclado térmico utilizado para evaluar acumuladores térmicos de cama empacada.

En las Figuras 56 y 57 se presenta el diseño del acumulador térmico de cama empacada instalado sobre la estructura de un calentador solar convencional de tubos evacuados, el sistema de cama empacada será un sustituto del termotanque convencional, que pretende absorber el calor sensible del agua caliente y transformarlo en calor latente de almacenamiento con ayuda de los encapsulados metálicos de PEG 6000. El implementar el acumulador térmico de cama empacada en un sistema de calentador solar nos ayuda a aprovechar la radiación solar cuando el sistema está en reposo.

Para implementar el sistema de calor sensible desarrollado el termotanque tradicional deberá ser sustituido por el acumulador térmico de cama empacada desarrollado (figura 56) ya que el diseño se pensó para ser adaptado en un calentador solar convencional de 150 a 200 litros, sin necesidad de cambiar la estructura establecida de los calentadores solares.

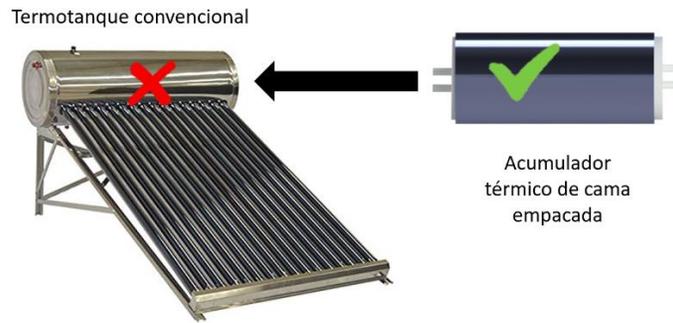


Figura 56 Reemplazamiento del termostanque convencional por el sistema del acumulador térmico de cama empacada

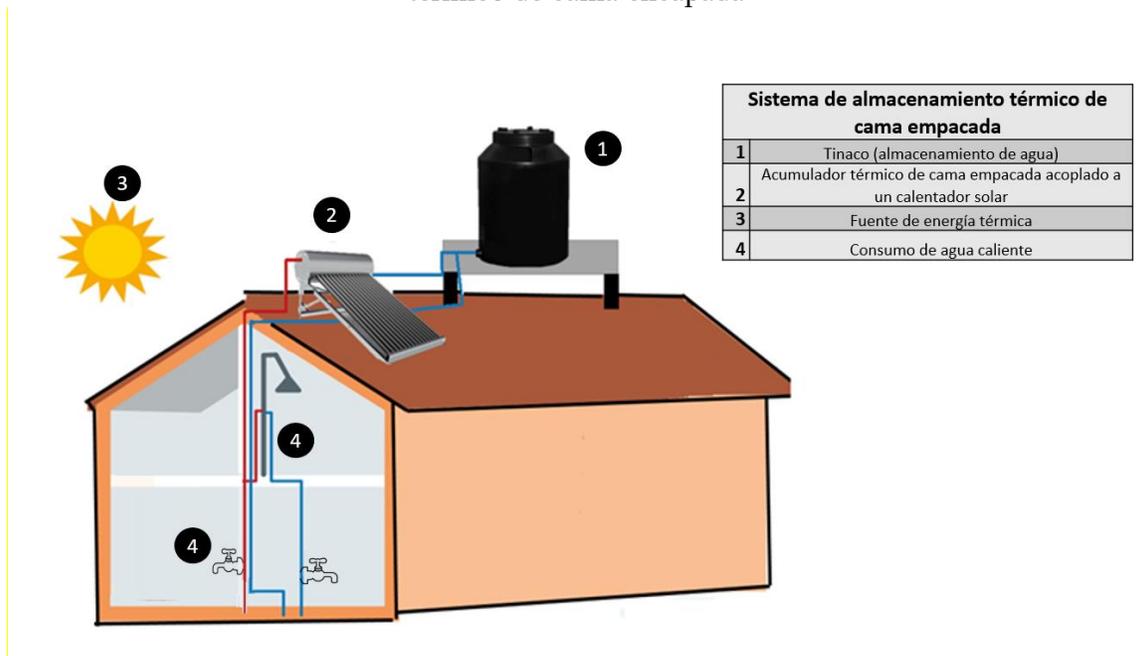


Figura 57 Diseño implementado de un acumulador térmico de cama empacada.

|

## 9. Conclusiones

Considerando la metodología multiobjetivo QFD se determinó que en un acumulador térmico de cama empacada para uso doméstico los elementos más críticos son las cápsulas y el material con cambio de estado (PCM).

Para fabricar las cápsulas, el proceso de electrodeposición de cobre con un electrolito de sulfato de cobre permitió obtener carcasas uniformes sobre núcleos de Pb-Sn con buena resistencia al termociclado.

En comparación a los recubrimientos obtenidos con corriente continua, el proceso de electrodeposición pulsada permitió obtener las corazas de cobre en un tiempo menor, con mejores características y sin la necesidad de usar aditivos especiales en el electrolito.

La electrodeposición de cobre en una solución acuosa de  $\text{CuSO}_4$  al 2.5 molar a  $-2.2\text{V}$  con corriente pulsada generó un recubrimiento de 20 micras en 15 minutos, lo que demuestra que este método es útil para la fabricación de encapsulados duraderos. Estos resultados pueden abrir nuevas oportunidades para la producción de materiales con propiedades mejoradas y mayor eficiencia en los procesos de fabricación industrial.

Los resultados obtenidos demuestran que los recubrimientos poco homogéneos, delgados y con falta de adherencia pueden ser causados por la baja conductividad eléctrica del electrolito de  $\text{CuCl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  en etalina, así como por la presencia de impurezas y burbujas en la superficie del sustrato, lo que dificulta la formación de un recubrimiento uniforme y adherente.

La electrodeposición de cobre etalina no fue efectiva para recubrir de manera homogénea y con buena adherencia el núcleo de Pb-Sn. Sin embargo, estos DES son aún objeto de estudio y se están evaluando en diversas aplicaciones

Los resultados obtenidos mediante el análisis por FT-IR y el sistema de ciclado térmico indicaron que el PEG 6000 puede ser utilizado a temperaturas inferiores a  $150\text{ }^\circ\text{C}$  sin experimentar cambios en su estructura física. Esto sugiere que el PEG 6000 puede ser una

|

opción viable para diversas aplicaciones que requieren de temperaturas moderadas, lo que podría ampliar su campo de aplicación y promover su uso en diversas industrias.

La prueba de ciclado térmico demostró que la carcasa de Cu con núcleo de PEG 6000 puede tener una durabilidad mayor a 5 años ya que en la prueba de ciclado acelerado resistió más de 1500 ciclos térmicos sin descomposición ni de la cápsula ni del PEG 6000.

## **10. Recomendaciones para trabajos futuros**

Desarrollar sistemas de control y regulación de temperatura para mejorar la eficiencia y la fiabilidad de los acumuladores solares.

Evaluar la viabilidad y eficiencia de los acumuladores solares en diferentes aplicaciones, incluyendo sistemas residenciales, comerciales e industriales.

Seguir investigando otras opciones de DES o modificar las condiciones experimentales para mejorar los resultados en futuros estudios.

## 11. Referencias

- [1] F. C. Arenas, Procesos para el uso térmico de la energía solar: Energías no convencionales y sus tecnologías, Ediciones B, 2021, p. 155.
- [2] M. F. Demirbas. Thermal Energy Storage and Phase Change Materials: An Overview. *Energy Sources B: Econ. Plan. Policy.* 1 (2006) 85-95.
- [3] J. A. Duffie, W. A. Beckman and N. Blair in *Solar Radiation*, (Ed. Wiley), 2020, pp. 3-44.
- [4] A. B. Meinel. and M. P. Meinel, *Aplicaciones de la energía solar*, Reverté S.A, 1982, p. 28-40.
- [5] A. de Gracia and L. F. Cabeza. Numerical simulation of a PCM packed bed system: A review. *Renew. Sust. Energ. Rev.* 69 (2017) 1055-1063.
- [6] H. Ghasemi Bahraseman, E. M. Languri and J. East. Fast charging of thermal energy storage systems enabled by phase change materials mixed with expanded graphite. *Int. J. Heat Mass Transf.* 109 (2017) 1052-1058.
- [7] S. M. Hasnain. Review on sustainable thermal energy storage technologies, part I: Heat Storage materials and techniques. 39 (1998) 1127-1138.
- [8] Y. Tian and C. Y. Zhao. A review of solar collectors and thermal energy storage in solar thermal applications. *Appl. Energy.* 104 (2013) 538-553.
- [9] Y. Tian and C. Y. Zhao. A numerical investigation of heat transfer in phase change materials (PCMs) embedded in porous metals. *Energy J.* 36 (2011) 5539-5546.
- [10] D. Bravo Hidalgo. Una Revisión sobre Materiales para Almacenamiento de Energía Solar Térmica. (Spanish). *J Energy Storage.* 23 (2018) 144-165.
- [11] A. I. Fernandez, M. Martínez, M. Segarra, I. Martorell and L. F. Cabeza. Selection of materials with potential in sensible thermal energy storage. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 94 (2010) 1723-1729.
- [12] H. Peng, H. Dong and X. Ling. Thermal investigation of PCM-based high temperature thermal energy storage in packed bed. *Energy Convers. Manag.* 81 (2014) 420-427.
- [13] L. A. Chidambaram, A. S. Ramana, G. Kamaraj and R. Velraj. Review of solar cooling methods and thermal storage options. *Renew. Sust. Energ. Rev.* 15 (2011) 3220-3228.
- [14] M. Bechiri and K. Mansouri. Exact solution of thermal energy storage system using PCM flat slabs configuration. *Energy Convers. Manag.* 76 (2013) 588-598.

- [15] I. Calderón-Vásquez, E. Cortés, J. García, V. Segovia, A. Caroca, C. Sarmiento, R. Barraza and J. M. Cardemil. Review on modeling approaches for packed-bed thermal storage systems. *Renew. Sust. Energ. Rev.* 143 (2021).
- [16] H. Bindra, P. Bueno, J. F. Morris and R. Shinnar. Thermal analysis and exergy evaluation of packed bed thermal storage systems. *Appl. Therm. Eng.* 52 (2013) 255-263.
- [17] M. Hänchen, S. Brueckner and A. Steinfeld. High-temperature thermal storage using a packed bed of rocks – Heat transfer analysis and experimental validation. *Appl. Therm. Eng.* 31 (2011) 1798-1806.
- [18] R. Anderson, L. Bates, E. Johnson and J. F. Morris. Packed bed thermal energy storage: A simplified experimentally validated model. *J. Energy Storage.* 4 (2015) 14-23.
- [19] A. Mawire and S. Taole. A comparison of experimental thermal stratification parameters for an oil/pebble-bed thermal energy storage (TES) system during charging. *Appl. Energy.* 88 (2011) 4766–4778.
- [20] M. Elashmawy, M. Alhadri and M. M. Z. Ahmed. Enhancing tubular solar still performance using novel PCM-tubes. *Desalination.* 500 (2021).
- [21] B. Cárdenas and N. León. High temperature latent heat thermal energy storage: Phase change materials, design considerations and performance enhancement techniques. *Renew. Sust. Energ. Rev.* 27 (2013) 724-737.
- [22] D. Zhou, C. Y. Zhao and Y. Tian. Review on thermal energy storage with phase change materials (PCMs) in building applications. *Appl. Energy.* 92 (2012) 593-605.
- [23] M. Biedenbach, F. Klunder and S. Gschwander, 12th IIR/IIF International Conference on Phase-Change Materials and Slurries for Refrigeration and Air Conditioning (PCM) (Orford, CANADA) 2018, pp. 395-402.
- [24] P. K. S. Rathore and S. K. Shukla. Potential of macroencapsulated PCM for thermal energy storage in buildings: A comprehensive review. *Constr Build Mater.* 225 (2019) 723-744.
- [25] A. Bhattacharya in *PCM-Metal Foam Composite Systems for Solar Energy Storage*, 2020, pp. 207-234.
- [26] M. Firoozzadeh, A. H. Shiravi and M. Shafiee. Thermodynamics assessment on cooling photovoltaic modules by phase change materials (PCMs) in critical operating temperature. *J. Therm. Anal. Calorim.* 144 (2020) 1239-1251.
- [27] A. Alhashash, H. Saleh and M. Shaat. Impact of Surface Undulation on Flow and Heat Transfer Characteristics in an Enclosure Filled with Nanoencapsulated Phase Change Materials (NEPCMs). *Math. Probl. Eng.* 2021 (2021) 1-13.

- [28] S. K. Padala, S. J. Deshpande and B. Bhattacharjee. Assessment of setting characteristics, water absorption, thermal performance and compressive strength of energy-efficient phase change material (PCM)–ashcrete blocks. *Sādhanā*. 46 (2021).
- [29] N. Maruoka and T. Akiyama. Thermal Stress Analysis of PCM Encapsulation for Heat Recovery of High Temperature Waste Heat. *J. Chem. Eng. Japan*. 36 (2003) 794-798.
- [30] N. Maruoka and T. Akiyama. Thermal stress analysis of PCM encapsulation for heat recovery of high temperature waste heat. *J. Chem. Eng. Japan*. 36 (2003) 794-798.
- [31] H. Mehling and L. F. Cabeza in *Solid-liquid phase change materials*, Eds.: H. Mehling and L. F. Cabeza), Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2008, pp. 11-55.
- [32] J. L. Reyez-Araiza, J. Pineda-Pinon, J. M. Lopez-Romero, J. R. Gasca-Tirado, M. Arroyo Contreras, J. C. Jauregui Correa, L. M. Apatiga-Castro, E. M. Rivera-Munoz, R. R. Velazquez-Castillo, J. J. Perez Bueno and A. Manzano-Ramirez. Thermal Energy Storage by the Encapsulation of Phase Change Materials in Building Elements-A Review. *J. Mater.* 14 (2021).
- [33] A. Sari and K. Kaygusuz. Thermal performance of myristic acid as a phase change material for energy storage application. *Renew. Energy*. 24 (2001) 303-317.
- [34] N. Sarier and E. Onder. Organic phase change materials and their textile applications: An overview. *Thermochim. Acta*. 540 (2012) 7-60.
- [35] N. Thanwit, J. Jaruwat and T. Kunlapat. Combined effect of phase change material and fluid flow on solar thermal energy storage. *Songklanakarinn J. Sci. Technol.* 43 (2021) 948-954.
- [36] E. Ubiñas in *Almacenamiento de energía térmica por calor latente en los edificios*. Tesis Doctoral Universidad Politécnica De Madrid, MADRID (2015), p. 422.
- [37] H. Kazem, Q. Al-Yasiri, M. Szabó, M. Szabo and A. S. K. Darwish. Paraffin As a Phase Change Material to Improve Building Performance: An Overview of Applications and Thermal Conductivity Enhancement Techniques. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 6 (2021).
- [38] M. Q. Wu, S. Wu, Y. F. Cai, R. Z. Wang and T. X. Li. Form-stable phase change composites: Preparation, performance, and applications for thermal energy conversion, storage and management. *Energy Stor. Mater.* 42 (2021) 380-417.
- [39] D. Feldman, M. M. Shapiro and D. Banu. Organic phase change materials for thermal energy storage. *Sol. Energy Mater.* 13 (1986) 1-10.
- [40] A. Abhat. Low temperature latent heat thermal energy storage: Heat storage materials. *Solar Energy*. 30 (1983) 313-332.

- [41] T. Wada, R. Yamamoto and Y. Matsuo. Heat storage capacity of sodium acetate trihydrate during thermal cycling. *Sol. Energy*. 33 (1984) 373-375.
- [42] S. D. Sharma and K. Sagara. Latent Heat Storage Materials and Systems: A Review. *Int. J. Green Energy*. 2 (2005) 1-56.
- [43] A. Oliver, F. J. Neila and A. García-Santos. Clasificación y selección de materiales de cambio de fase según sus características para su aplicación en sistemas de almacenamiento de energía térmica. *Mater. de Construcción*. 62 (2012) 131-140.
- [44] R. K. Sharma, P. Ganesan, V. V. Tyagi and T. M. I. Mahlia. Accelerated thermal cycle and chemical stability testing of polyethylene glycol (PEG) 6000 for solar thermal energy storage. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. 147 (2016) 235-239.
- [45] E. M. Anghel, P. M. Pavel, M. Constantinescu, S. Petrescu, I. Atkinson and E. Buixaderas. Thermal transfer performance of a spherical encapsulated PEG 6000-based composite for thermal energy storage. *Appl. Energy*. 208 (2017) 1222-1231.
- [46] R. Jacob and F. Bruno. Review on shell materials used in the encapsulation of phase change materials for high temperature thermal energy storage. *Renew. Sust. Energ. Rev.* 48 (2015) 79-87.
- [47] G. Zhang, J. Li, Y. Chen, H. Xiang, B. Ma, Z. Xu and X. Ma. Encapsulation of copper-based phase change materials for high temperature thermal energy storage. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. 128 (2014) 131-137.
- [48] L. Yang, U. Villalobos, B. Akhmetov, A. Gil, J. O. Khor, A. Palacios, Y. Li, Y. Ding, L. F. Cabeza, W. L. Tan and A. Romagnoli. A comprehensive review on sub-zero temperature cold thermal energy storage materials, technologies, and applications: State of the art and recent developments. *Appl. Energy*. 288 (2021) 116555.
- [49] Y. H. You, C. D. Gu, X. L. Wang and J. P. Tu. Electrodeposition of Ni-Co alloys from a deep eutectic solvent. *Surf. Coat. Technol.* 206 (2012) 3632-3638.
- [50] T. E. Alam, J. S. Dhau, D. Y. Goswami and E. Stefanakos. Macroencapsulation and characterization of phase change materials for latent heat thermal energy storage systems. *Appl. Energy*. 154 (2015) 92-101.
- [51] S. Pendyala in *Macroencapsulation of phase change materials for thermal Energy Storage*, Vol. Masther University of South Florida, 2012, p. 105.
- [52] E. S. Olaya Escobar, C. J. Cortés Rodríguez and O. G. Duarte Velasco. Despliegue de la función calidad (QFD): beneficios y limitaciones detectados en su aplicación al diseño de prótesis mioeléctrica de mano. *Ing. Investig.* 25 (2005) 30-38.
- [53] S. Gómez-Biedma, E. Soria and M. Vivó. Análisis electroquímico. *Rev. Diagn. Biol.* 51 (2002) 18-27.

- [54] S. Zein el-Abedin and F. Endres. Electrodeposition of metals and semiconductors in air- and water-stable ionic liquids. *ChemPhysChem*. 7 (2006) 58-61.
- [55] A. P. Abbott and K. J. McKenzie. Application of ionic liquids to the electrodeposition of metals. *Phys. Chem.* . 8 (2006) 4265-4279.
- [56] M. C. Buzzeo, R. G. Evans and R. G. Compton. Non-haloaluminate room-temperature ionic liquids in electrochemistry--a review. *ChemPhysChem*. 5 (2004) 1106-1120.
- [57] A. P. Abbott, G. Capper, D. L. Davies, R. K. Rasheed and V. Tambyrajah. Novel solvent properties of choline chloride/urea mixtures. *Chem. Commun.* (2003) 70-71.
- [58] M. Kenisarin and K. Mahkamov. Solar energy storage using phase change materials☆. *Renew. Sust. Energ. Rev.* 11 (2007) 1913-1965.
- [59] S. Kaur, A. Malik and H. K. Kashyap. Anatomy of Microscopic Structure of Ethaline Deep Eutectic Solvent Decoded through Molecular Dynamics Simulations. *J Phys Chem B*. 123 (2019) 8291-8299.
- [60] S. Ghosh and S. Roy. Electrochemical copper deposition from an ethaline-CuCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O DES. *Surf. Coat. Technol.* 238 (2014) 165-173.
- [61] A. X. Zeng, K. L. Hu and L. Luo. Electroless Ni-P Coating of Cenospheres Using Copper Sulfate Activator. *Math. Probl. Eng.* 463-464 (2012) 375-379.
- [62] S. Zhong, Z. G. Yang, J. Cai, H. J. He, J. S. Wen and C. Liu. Electroless Cu deposition on a TiN barrier in CuSO<sub>4</sub>-HF solution. *J. Electrochem. Soc.* 152 (2005) C466-C473.
- [63] C. Larson and J. P. G. Farr. Recent advances in pulsed current electrodeposition: a brief review. *Transactions of the IMF*. 88 (2013) 237-242.
- [64] A. Balasubramanian, D. S. Srikumar, G. Raja, G. Saravanan and S. Mohan. Effect of pulse parameter on pulsed electrodeposition of copper on stainless steel. *Surface Engineering*. 25 (2013) 389-392.
- [65] SENER, Balance nacional de energía 2020. (2021).
- [66] L.-K. Chan and M.-L. Wu. Quality Function Deployment: A Comprehensive Review of Its Concepts and Methods. *Qual. Eng.* 15 (2002) 23-35.
- [67] K. J. Bryden and J. Y. Ying. Electrodeposition synthesis and hydrogen absorption properties of nanostructured palladium-iron alloys. *Nanostructured Materials*. 9 (1997) 485-488.
- [68] H. Natter, M. Schmelzer and R. Hempelmann. Nanocrystalline nickel and nickel-copper alloys: Synthesis, characterization, and thermal stability. *J. Mater. Res.* 13 (1998) 1186-1197.

- [69] I. Baskaran, T. S. N. Sankara Narayanan and A. Stephen. Pulsed electrodeposition of nanocrystalline Cu–Ni alloy films and evaluation of their characteristic properties. *Mater. Lett.* 60 (2006) 1990-1995.
- [70] A. A. Kasach, D. S. Kharitonov, S. L. Radchenko, I. M. Zharskii and I. I. Kurilo. Effect of Parameters of Pulse Electrolysis on Electrodeposition of Copper–Tin Alloy from Sulfate Electrolyte. *Russ. J. Electrochem.* 56 (2020) 744-753.
- [71] K. M. Ismail, A. M. Fathi and W. A. Badawy. The Influence of Ni Content on the Stability of Copper–Nickel Alloys in Alkaline Sulphate Solutions. *J. Appl. Electrochem.* 34 (2004) 823-831.
- [72] I. C. Mizushima, Masatoshi & Watanabe, Tohru. Microstructure of Electrodeposited Cu-Ni Binary Alloy Films. *J. Electrochem. Soc.* 143 (1996) 1978-1983.
- [73] M. Cherkaoui, E. Chassaing and K. Vu Quang. Pulse plating of Ni-Cu alloys. *Surf. Coat. Technol.* 34 (1988) 243-252.
- [74] P. T. Kissinger and W. R. Heineman. Cyclic voltammetry. *J. Chem. Educ.* 60 (1983) 702.
- [75] N. C. CABRERA, E. Rainero–SCARZO and M. San Rafael in Producción de ánodos de grafito para protección catódica, Vol. Tesis de Ingeniería Universidad Nacional de Cuyo. Facultad de Ciencias Aplicadas a la Industria, (2018).
- [76] L. Matienzo and D. J. R. d. Q. VanHart. Análisis de superficies de soldaduras Eutecticas de Sn/Pb. 11 (1997) 33-47.
- [77] J. Xu, Q. Ma, H. Su, F. Qiao, P. Leung, A. Shah and Q. Xu. Redox characteristics of iron ions in different deep eutectic solvents. *Ionics.* 26 (2019) 483-492.
- [78] A. P. Abbott, G. Frisch, J. Hartley, W. O. Karim and K. S. Ryder. Anodic dissolution of metals in ionic liquids. *Prog Nat Sci-Mater.* 25 (2015) 595-602.
- [79] H. Çabuk, Y. Yılmaz and E. Yıldız. Vortex-Assisted Deep Eutectic Solvent-Based Liquid-Liquid Microextraction for the Analysis of Alkyl Gallates in Vegetable Oils. *Acta Chim Slov.* 66 (2019) 385-394.
- [80] R. G. Compton and C. E. Banks, *Understanding Voltammetry*, World Scientific Publishing Company, (2007).
- [81] S. Zhong, Z.-G. Yang and J. Cai. Behavior of Electroless Cu Deposition in CuSO<sub>4</sub>-HF Solution. *J. Electrochem. Soc.* 152 (2005) C143.
- [82] C. D. Gu, Y. H. You, X. L. Wang and J. P. Tu. Electrodeposition, structural, and corrosion properties of Cu films from a stable deep eutectics system with additive of ethylene diamine. *Surf. Coat. Technol.* 209 (2012) 117-123.

- |
- [83] I. B. Assaker and M. Dhahbi. Electrochemical study and electrodeposition of copper in the hydrophobic tri-n-octylmethylammonium chloride ionic liquid media. *J. Mol. Liq.* 161 (2011) 13-18.
- [84] S. Schaltin, N. R. Brooks, L. Stappers, L. D'Urzo, H. Plank, G. Kothleitner, C. Gspan, K. Binnemans and J. Fransaer. Electrodeposition from a Liquid Cationic Cuprous Organic Complex for Seed Layer Deposition. *J. Electrochem. Soc.* 158 (2011) D647.
- [85] E. L. Smith, A. P. Abbott and K. S. Ryder. Deep Eutectic Solvents (DESs) and Their Applications. *Chem. Rev.* 114 (2014) 11060-11082.
- [86] E. U in Principle of Electrolysis of Copper Sulfate Electrolyte, 2020.
- [87] R. Constanzo-R., A. Pagliero-N. and F. Vergara-G. Study of copper deposit on a porous electrode of carbon and stainless steel by SEM-XRD and image analysis *J DYNA.* 81 (2014) 41-48.
- [88] W.-W. Yao, T.-C. Bai, J.-P. Sun, C.-W. Zhu, J. Hu and H.-L. Zhang. Thermodynamic properties for the system of silybin and poly(ethylene glycol) 6000. *Thermochim. Acta.* 437 (2005) 17-20.
- [89] A. Chepurov, V. Sonin, D. Shcheglov, E. Zhimulev, S. Sitnikov, A. Yelisseyev and A. Chepurov. Surface Porosity of Natural Diamond Crystals after the Catalytic Hydrogenation. *crystals.* 11 (2021) 1341.
- [90] F. Chao, Y. Zhang, Z. Zhuangfei, C.-X. Shan, W. Shen and X. Jia. Preparation of “natural” diamonds by HPHT annealing of synthetic diamonds. *Cryst. Eng. Comm.* 20 (2017).