



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

Unidad Mérida

DEPARTAMENTO DE FÍSICA APLICADA

**“Electrodepósito de recubrimientos selectivos a base de cobalto-
manganeso y níquel sobre sustratos de acero inoxidable y aluminio,
para aplicaciones termosolares”**

TESIS

Que presenta

Marco de Jesús Cetina Dorantes

Para obtener el grado de

Doctor en Ciencias

en

Fisicoquímica

Director de Tesis:

Dr. Gerko Oskam

Mérida, Yucatán, México

agosto de 2023

Agradecimientos

Se agradece al Consejo Nacional de Humanidades, Ciencias y Tecnologías (CONAHCYT) por la beca de manutención otorgada y también por el apoyo a través del Centro Mexicano de Innovación en Energía Solar (CeMIE-Sol), Proyecto P-18 y P-81. También se agradece el acceso a las instalaciones del LANNBIO - CINVESTAV, financiado a través del CONAHCYT.

Al Dr. Gerko Oskam, asesor de esta tesis, Dr. Francisco Lizama y Dr. Dallely Herrera, compañeros de laboratorio, por su guía para la realización de esta Tesis.

A los sinodales Dr. Octavio García, Dr. Manuel Estrella, Dr. Miguel Ruiz, Dr. Luis Díaz y Dr. Geonel Rodríguez, por la revisión y consejos para la escritura y presentación de esta tesis.

También se agradece la ayuda técnica de Daniel Aguilar, Santiago González, Dora Huerta, Beatriz Heredia, José Bante, Dallely Herrera, Adriana Franco, Víctor Rejón, Leny Pinzón y William Cauich por su asistencia en las mediciones de DRX, TGA, DSC, SEM, EDS, Raman, XPS, pruebas de envejecimiento y espectros de reflectancia.

Por último, agradezco a mi familia y amigos por su paciencia y apoyo incondicional.

CONTENIDO

1. ANTECEDENTES Y FUNDAMENTOS.....	1
1.1. DEMANDA ENERGÉTICA Y CONTAMINACIÓN	3
1.2. ENERGÍAS RENOVABLES	3
1.2.1. Energía solar	4
1.2.2. Energía solar térmica.....	5
1.3. RECUBRIMIENTOS SELECTIVOS	7
1.3.1. Cálculo de la absorción solar y emitancia térmica.....	9
1.3.2. Métodos de obtención de recubrimientos selectivos	10
1.4. ELECTROQUÍMICA.....	11
1.4.1. Modelos de doble capa eléctrica	12
1.4.2. Reacciones REDOX	14
1.4.3. Ecuación de Nernst y potenciales estándar.....	15
1.4.4. Transporte de masa	16
1.4.5. Nucleación y crecimiento.....	17
1.4.5.1. Electrocrystalización	17
1.4.5.2. Modelos de nucleación y crecimiento	19
1.4.6. Electrodeposición de metales	21
1.4.6.1. Electrodeposición de un metal.....	21
1.4.6.2. Codeposición de metales	21
1.4.6.3. Condiciones que favorecen el codeposición.....	21
1.4.7. Electrodeposición de óxidos.....	22
1.4.8. Análisis de Randles-Sevcik	23
1.4.9. Análisis de Levich.....	25

1.4.10.	Ventajas del método de electrodeposición	27
1.5.	ÓXIDOS DE COBALTO-MANGANESO.....	27
1.6.	ELECTRODEPÓSITO DE COBRE SOBRE ALUMINIO	28
2.	<i>ELECTRODEPÓSITO DE UN RECUBRIMIENTO SELECTIVO A BASE DE ÓXIDOS DE COBALTO-MANGANESO PARA MEDIANA Y ALTA TEMPERATURA ..</i>	31
2.1.	INTRODUCCIÓN	33
2.2.	OBJETIVOS	34
2.2.1.	Objetivo general	34
2.2.2.	Objetivos específicos.....	34
2.3.	MATERIALES Y METODOLOGÍA	35
2.3.1.	Preparación del sustrato de acero inoxidable.....	35
2.3.2.	Sistemas.....	35
2.3.2.1.	Sistema de acero inoxidable/níquel/óxidos de cobalto-manganeso....	36
2.3.2.2.	Sistema de platino/óxidos de cobalto-manganeso	37
2.3.2.3.	Sistema de acero inoxidable/óxidos de cobalto-manganeso	37
2.3.3.	Caracterización de las películas de Co-Mn	38
2.3.3.1.	Propiedades ópticas.....	38
2.3.3.2.	Propiedades estructurales, morfológicas y de composición elemental	39
2.3.3.2.1.	Difracción de rayos X (DRX)	39
2.3.3.2.2.	Microscopía electrónica de barrido (SEM) y análisis por energía dispersiva de rayos X (EDS)	39
2.3.3.2.3.	Espectroscopía Raman	40
2.3.3.2.4.	Espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS).....	40
2.3.4.	Voltametría cíclica para soluciones de Co-Mn.....	41
2.3.5.	Propiedades térmicas	42

2.3.5.1. Análisis termogravimétrico (TGA) y calorimetría diferencial de barrido (DSC)	42
2.3.5.2. Estabilidad térmica.....	43
2.3.5.3. Intemperismo acelerado.....	43
2.3.6. Rugosidad	44
2.4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	46
2.4.1. Estudios electroquímicos para el electrodeposición de óxidos de cobalto-manganeso.....	46
2.4.2. Resultados del electrodeposición de óxidos de cobalto-manganeso	52
2.4.3. Caracterización de las películas de cobalto-manganeso.....	53
2.4.4. Propiedades térmicas	64
2.4.5. Escalamiento	72
2.5. CONCLUSIONES	74
2.6. PERSPECTIVAS.....	75
3. <i>ELECTRODEPÓSITO DE UN RECUBRIMIENTO SELECTIVO DE NÍQUEL NEGRO SOBRE SUSTRATO DE ALUMINIO</i>	77
3.1. INTRODUCCIÓN	79
3.2. OBJETIVOS	80
3.2.1. Objetivo general	80
3.2.2. Objetivos específicos.....	80
3.3. MATERIALES Y METODOLOGÍA	81
3.3.1. Preparación del sustrato de aluminio	81
3.3.2. Electrodeposición de cobre	81
3.3.3. Electrodeposición de Ni brillante y Ni negro.....	82
3.3.4. Voltametría cíclica para soluciones de Cu.....	83
3.3.5. Absorbancia UV-Vis	84

3.3.6. Caracterización.....	84
3.3.6.1. SEM y EDS	84
3.3.6.2. DRX, espectroscopía Raman y XPS.....	84
3.3.6.3. Reflectancia y propiedades ópticas del sistema Al/Cu/Ni brillante/Ni negro	85
3.4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	86
3.4.1. Estudios electroquímicos para el electrodeósito de Cu sobre Al.....	86
3.4.2. Resultados del electrodeósito de Cu sobre Al.....	95
3.4.3. Caracterización de Cu sobre Al.....	95
3.4.4. Resultados del electrodeósito de Ni brillante y Ni negro sobre Cu/Al.....	100
3.4.5. Caracterización de Ni metálico y Ni negro sobre Cu/Al.....	103
3.4.6. Escalamiento	105
3.5. CONCLUSIONES	108
3.6. PERSPECTIVAS.....	109
4. REFERENCIAS	111

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. a) Diagrama de un colector plano, b) diagrama de un colector de tubos evacuados y c) diagrama de un colector de canal parabólico. Imagen basada en la referencia [19].	6
Figura 2. Curva representativa de un recubrimiento selectivo ideal. $\alpha = 100\%$ de 300 nm a 2500 nm, $\varepsilon = 0\%$ de 2500 nm a 15000 nm. Imagen basada en la referencia [23].....	8
Figura 3. Esquema representativo del electrodeósito de cualquier metal en una celda electroquímica. Imagen propia.	11

Figura 4. a) Representación gráfica del Modelo de Stern de doble capa. X_1 primera capa y X_2 segunda capa de Helmholtz separadas por una distancia (d_1), d_2 es la distancia entre el plano de Helmholtz y la capa difusa. b) Representación gráfica de la tendencia del potencial con respecto a la distancia del electrodo al seno de la solución (d). Imagen basada en la referencia [39].	13
Figura 5. Representación gráfica de la densidad de corriente total con relación a los efectos de difusión y migración. Imagen basada en la referencia [38].	17
Figura 6. Esquema representativo de los pasos de electrocristalización. Imagen basada en la referencia [40].	18
Figura 7. Diagrama representativo de un análisis de Randles-Sevcik. a) Voltamperograma de ejemplo a diferentes velocidades de escaneo. b) Ajuste lineal a partir de una gráfica de $v^{1/2}$ vs i_p , relacionando la ecuación de Randles-Sevcik con la ecuación de la línea recta. Voltamperograma basado en la referencia [45].	24
Figura 8. Diagrama representativo de un análisis de Levich. a) Voltamperograma de ejemplo a diferentes velocidades de rotación. b) Ajuste lineal a partir de una gráfica de $\omega^{1/2}$ vs i , relacionando la ecuación de Levich con la ecuación de la línea recta. Voltamperograma basado en la referencia [38].	26
Figura 9. Celda electroquímica y configuración de electrodos para pruebas de voltametría cíclica. WE = electrodo de trabajo (acero inoxidable), CE = contraelectrodo (platino), y RE = electrodo de referencia Ag/AgCl (3 M NaCl).	42
Figura 10. Imagen del equipo SUNTEST XXL + ATLAS utilizado para las pruebas de intemperismo acelerado.	44
Figura 11. Curvas de voltametría cíclica para las siguientes soluciones: 0.24 M NaNO_3 (Na - línea negra); 0.1 M $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ (Mn - línea roja); 0.02 M $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ (Co - línea azul); y solución mixta, compuesta por 0.1 M $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ + 0.02 M $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ (línea verde). Las curvas corresponden a los primeros ciclos a una velocidad de escaneo de 10 mV/s.	46

Figura 12. a) Curvas de voltametría cíclica para las siguientes soluciones 0.1 M $Mn(NO_3)_2$ (línea roja); 0.02 M $Co(NO_3)_2$ (línea azul); solución mixta, compuesta por 0.1 M $Mn(NO_3)_2$ + 0.02 M $Co(NO_3)_2$ (línea verde) y una solución de 0.24 M $NaNO_3$ (Na - línea negra). Todas estas soluciones fueron preparadas añadiéndole 1 M de Na_2SO_4 para minimizar los efectos de resistencia de la solución, ajustados a un pH de 3.3; la velocidad de escaneo fue de 10 mV/s. b) Voltametría cíclica de la solución mixta con 1 M Na_2SO_4 a pH 3.3, antes y después de 20 min de burbujeo con N_2 ; ambas mediciones corresponden a los primeros ciclos con velocidad de escaneo de 10 mV/s. 48

Figura 13. a) Voltametría cíclica (primer ciclo) para solución mixta a pH 3.3 en función de la velocidad de escaneo de 1 mV/s a 100 mV/s. b) Gráfica de la dependencia del pico de densidad de corriente con la raíz cuadrada de la velocidad de escaneo a pH 3.3..... 50

Figura 14. Curva galvanostática para el electrodeposición del material en la celda electroquímica cilíndrica para placas en disposición paralela de 16 cm² de área de trabajo a $j = -0.4 \text{ mA/cm}^2$, $t = 312 \text{ s}$ y pH 3.3, con un sistema de tres electrodos. Electrodo de trabajo y contraelectrodo de acero inoxidable AISI 304 y electrodo de referencia de Ag/AgCl (3 M NaCl)..... 52

Figura 15. Imágenes de a) tres películas recién depositadas y b) dos películas tratadas térmicamente a 560 °C por 312 s. La figura c) muestra el espectro de reflectancia después del tratamiento térmico y las correspondientes propiedades ópticas para estas muestras ilustrando la reproducibilidad. 54

Figura 16. DRX de a) una película recién depositada y b) después del tratamiento térmico de 10 min a 560 °C, comparado con los PDF de algunas estructuras similares para b). $MnCo_2O_4$ (JCPDS No. 23-1237), $Mn_{0.28}Co_{2.72}O_4$ (PDF 04-018-1871) y Co_3O_4 (PDF 04-005-4386)..... 55

Figura 17. Patrones de DRX para películas electrodepositadas de Co-Mn después de un tratamiento térmico a diferentes temperaturas (°C) por 10 min: a) 560 °C; b) 350 °C; c) 250 °C; d) 150 °C; y e) película recién depositada. $MnCo_2O_4$ (JCPDS No. 23-1237),

Co₃O₄ (PDF 04-005-4386), Co(OH)₂ (PDF 00-030-0443) y MnOOH (PDF 01-088-0648).
..... 56

Figura 18. Espectros de reflectancias para películas electrodepositadas de Co-Mn, para la película recién depositada (rd) y en función de la temperatura (°C) para 10 min de tratamiento térmico..... 57

Figura 19. Espectros Raman de a) una película recién depositada y b) después del tratamiento térmico de 10 min a 560 °C..... 58

Figura 20. Micrografías SEM de a) una película recién depositada y b) después del tratamiento térmico de 10 min a 560 °C..... 59

Figura 21. Espectros XPS de películas de Co-Mn recién depositadas: a) Co; b) Mn; and c) O. Los paneles para las películas tratadas térmicamente se muestran en: d) Co; e) Mn; and f) O. Las líneas sólidas indican mediciones sin erosión de la película, mientras que las líneas punteadas corresponden a mediciones con erosión de 30 s sobre la película..... 61

Figura 22. a) Curva del análisis termogravimétrico de 30 °C a 800 °C usando una muestra en forma de polvo, obtenida de una película recién electrodepositada de Co-Mn. b) Curva de calorimetría diferencial de barrido (DSC) para las mismas condiciones de a).
..... 65

Figura 23. a) Espectro de reflectancia para películas de óxidos de Co-Mn con un tratamiento térmico de 250 °C en función del tiempo. b) Absortancia solar y emitancia térmica del espectro a 250 °C calculado con las Ecuaciones 1 y 2. 67

Figura 24. a) Espectro de reflectancia para películas de óxidos de Co-Mn sobre un sustrato de platino con un tratamiento térmico de 560 °C en función del tiempo. b) Absortancia solar y emitancia térmica del espectro a 560 °C calculado con las Ecuaciones 1 y 2..... 68

Figura 25. Imágenes de ángulo de contacto para gotas de agua dejadas caer sobre el recubrimiento selectivo a base de óxidos de cobalto-manganeso: a) antes y b) después

de las pruebas de intemperismo acelerado. c) Curvas de reflectancias y resultados de las propiedades ópticas para las películas antes y después de la prueba de intemperismo acelerado. 71

Figura 26. a) Configuración de la celda electroquímica para el electrodeposito de un recubrimiento selectivo de cobalto-manganeso sobre un tubo de acero inoxidable utilizando un contraelectrodo concéntrico del mismo material. b) Imagen de un tubo con la película recién depositada e c) imagen de un tubo después del tratamiento térmico por 10 min a 560 °C. c) Comparación del espectro de reflectancia a través de tres puntos diferentes sobre el tubo y una placa con el mismo material y condiciones similares. ... 73

Figura 27. Diagrama de especiación de los componentes que se esperan en la solución de 0.1 M de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ + 0.25 M de citrato tribásico de sodio dihidratado + 0.25 M de Na_2SO_4 con estas concentraciones y fuerza iónica de 1M, en función del pH y la concentración de Cu^{2+} 86

Figura 28. Gráfica de la absorbancia en el rango espectral de UV-Vis para diferentes soluciones individuales o combinadas que forman parte de la solución de electrodeposito, incluyendo esta solución a diferentes pH. 87

Figura 29. Voltametría cíclica de los componentes individuales de la solución de electrodeposito comparadas con la voltametría cíclica de la solución de electrodeposito; todas ellas diluidas a excepción del Na_2SO_4 , 0.01 M de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 0.025 M de citrato tribásico de sodio dihidratado, 0.25 M de Na_2SO_4 y solución de 0.01 M de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ + 0.025 M de citrato tribásico de sodio dihidratado + 0.25 M de Na_2SO_4 88

Figura 30. Voltametría cíclica de disco rotatorio de 0 rpm a 4900 rpm a diferentes pH. a) pH = 8.2, b) pH = 9 y c) pH = 10. Todas con un recuadro que muestra las zonas donde fueron tomados los puntos para los análisis de Levich. 89

Figura 31. Comparación de los resultados de voltametría cíclica a diferentes pH para la misma velocidad de rotación. a) 0 rpm, b) 900 rpm y c) 4900 rpm. 90

Figura 32. Voltametría cíclica de disco rotatorio de 400 rpm a 4900 rpm a pH = 8.2 para a) soluciones purgadas de oxígeno con nitrógeno y b) mediciones sin purgar. Ambos con un recuadro que muestra las zonas donde fueron tomados los puntos para los análisis de Levich..... 91

Figura 33. Ajuste lineal de la densidad de corriente respecto a la velocidad de rotación, obtenida de la voltametría cíclica con disco rotatorio. a) pH = 8.2, 9 y 10 para puntos tomados en -0.85 V (Ag/AgCl); b) pH = 8.2, 9 y 10 para puntos tomados en -1.105 V (Ag/AgCl); estos dos sin burbujeo de nitrógeno y c) pH = 8.2 para puntos tomados en -0.5 V (Ag/AgCl) y d) pH = 8.2 para puntos tomados en -1.1 V (Ag/AgCl); estos dos últimos con burbujeo de nitrógeno..... 92

Figura 34. Voltametría cíclica realizada sobre sustratos de aluminio. a) Comparación de las 3 diferentes condiciones de las mediciones y b) la misma imagen ampliada para poder observar mejor los límites de densidad de corriente para las diferentes condiciones. Diluido: 0.01 M de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ + 0.025 M de citrato tribásico de sodio dihidratado + 0.25 M de Na_2SO_4 . Concentrado: 0.1 M de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ + 0.25 M de citrato tribásico de sodio dihidratado + 0.25 M de Na_2SO_4 94

Figura 35. a) Imagen tomada a una placa de aluminio electrodepositada con cobre e b) imagen tomada a la misma placa, pero con un microscopio Raman antes de la medición. Condiciones de electrodeposición: $j = -1 \text{ mA/cm}^2$, $t = 500 \text{ s}$ y $a = 16 \text{ cm}^2$ 95

Figura 36. Micrografías SEM para películas de cobre sobre aluminio con sus respectivos valores de pH y magnificación. a) pH 8.2 y x 50000, b) pH 8.2 y x 5000; c) pH 9 y x 50000, d) pH 9 y x 5000; e) pH 10 y x 50000 y f) pH 10 y x 5000..... 97

Figura 37. a) Difractograma de DRX de una película de cobre sobre aluminio con los picos identificados de cobre (PDF 00-004-0836) y aluminio (PDF 00-004-0787). XPS de películas de cobre sobre aluminio para b) comparación de picos de cobre con y sin erosión a pH = 8.2, c) comparación de picos de cobre a diferentes pH con erosión y d) comparación de picos de cobre a diferentes pH sin erosión. 98

Figura 38. Gráfica de espectroscopía Raman para una película de cobre sobre aluminio.	99
Figura 39. Imágenes de electrodeposición de níquel brillante a base de citrato con condiciones de electrodeposición de $j = -1 \text{ mA/cm}^2$, $a = 16 \text{ cm}^2$, $\text{pH} = 8.2$, a) 100 s, b) 300 s, c) 500 s y d) 1000s.	100
Figura 40. Imágenes de a) una película de níquel brillante (solución convencional), b) una placa de níquel brillante tomada con un equipo Raman, c) una película de níquel negro y d) una película de níquel negro tomada con un equipo Raman. a) y b) está depositada sobre Al/Cu; y c) y d) está depositada sobre Al/Cu/Ni brillante.....	101
Figura 41. Espectro de reflectancia del sistema Al/Cu/Ni brillante/Ni negro recién depositado, con sus respectivos cálculos de absorptancia solar y emitancia térmica. Cu obtenido a $\text{pH} 8.2$, $t = 500 \text{ s}$. Ni brillante y Ni negro obtenidos por métodos convencionales.	102
Figura 42. Micrografías SEM para películas de a) níquel brillante electrodepositado sobre Al/Cu con magnificación $\times 50000$ y b) níquel negro electrodepositado sobre Al/Cu/níquel brillante con magnificación $\times 30000$	104
Figura 43. a) Difractograma de DRX para un sistema de Al/Cu/níquel brillante/níquel negro con picos observados para aluminio (PDF 00-004-0787) y cobre (PDF 00-004-0836). b) Espectro Raman para sistemas de Al/Cu/níquel brillante y Al/Cu/níquel brillante/níquel negro.....	106
Figura 44. Imágenes de los electrodepositos de a) Cu sobre Al, b) Ni brillante sobre Al/Cu y c) Ni negro sobre Al/Cu/Ni brillante en placas de 100 cm^2	107

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Recubrimientos selectivos con sus respectivos métodos de obtención, propiedades ópticas reportadas, estabilidad térmica en aire y sobre qué sustrato [23,27–34].	10
Tabla 2. Porcentajes atómicos para Mn, Co y O obtenidos por mediciones de XPS y EDS.	62
Tabla 3. Recopilación de recubrimientos selectivos obtenidos por electrodeposición, comparando sus propiedades térmicas, estabilidad en aire y sobre qué sustrato, con los resultados obtenidos en este capítulo. SS es acero inoxidable y TEOS es tetraetilo ortosilicato [23,26,34,55,95].	70
Tabla 4. Composición elemental de la película de cobre sobre aluminio estudiada con las técnicas de EDS y XPS, este último tomando medidas con erosión y sin erosión para poder estudiar lo que ocurre en capas inferiores.	99
Tabla 5. Recopilación de recubrimientos selectivos obtenidos por electrodeposición, comparando sus propiedades térmicas, estabilidad en aire y sobre qué sistema, con los resultados obtenidos en este capítulo [26,34,95,122].	103
Tabla 6. Composición elemental para películas de Ni brillante y Ni negro obtenidas de mediciones de EDS.....	105

RESUMEN

La demanda energética anual aumenta día con día. El uso de fuentes de energía fósiles ha logrado satisfacer esta demanda, sin embargo, estas fuentes son finitas y la combustión de estas generan gases contaminantes y son causantes del calentamiento global. Una alternativa como fuente de energía es el uso de energías renovables. Dentro de las energías renovables, la energía solar es la más limpia y abundante. La energía termosolar aprovecha la energía solar, convirtiéndola en energía térmica, por medio de colectores solares. Los colectores solares utilizan absorbedores que contienen recubrimientos selectivos, los cuales captan y mantienen la radiación solar eficazmente. Los recubrimientos selectivos deben tener alta absorción de luz solar, baja pérdida por emisión térmica a la temperatura de operación y ser estables en aire. Estos recubrimientos pueden ser obtenidos por métodos electroquímicos. El método de electrodeposición es atractivo debido a que el costo de equipamiento, procesos y reactivos es relativamente bajo, comparado con sputtering; además, es una técnica escalable para efectos industriales.

En esta tesis se presenta un nuevo recubrimiento selectivo basado en óxidos de cobalto-manganeso obtenido por electrodeposición sobre acero inoxidable. La interfase electrodo-electrolito es estudiada para conocer las reacciones que ocurren durante el depósito. El recubrimiento es caracterizado en estructura, morfología y composición. Los resultados muestran recubrimientos caracterizados por una alta absorción solar y baja emisividad térmica a 100°C, combinado con buena estabilidad térmica a medianas y altas temperaturas en aire, por lo que es un material prometedor para su uso en colectores de concentración solar.

También se presenta un método de electrodeposición sobre sustratos de aluminio para aplicaciones termosolares. El uso de sustratos de aluminio es atractivo debido a su bajo costo, sin embargo, el electrodeposición sobre aluminio es complicado. El método consiste en electrodepositar cobre con complejos de citrato obteniendo una capa de cobre bien adherida. Posteriormente se deposita, sobre la capa de cobre, un sistema de Ni brillante/Ni negro que funge como recubrimiento selectivo. Los procesos electroquímicos

que ocurren en el electrodo de trabajo correspondiente al depósito de cobre son estudiados con voltametría cíclica y electrodo de disco rotatorio. Las películas de cobre, níquel brillante y níquel negro fueron caracterizadas por diferentes técnicas. Los resultados muestran una capa de cobre bien adherida al aluminio, combinado con la obtención del sistema Al/Cu/Ni brillante/Ni negro el cual es un material prometedor para su uso en colectores solares planos de baja temperatura.

Ambos sistemas son escalables por electrodeposición sobre las geometrías correspondientes al colector solar de operación. Las propiedades ópticas de las figuras escaladas no varían con respecto a los sistemas de tamaño original.

ABSTRACT

The annual energy demand increases daily. The use of fossil fuels has managed to satisfy this demand; however, these sources are finite and generate polluting gases and causes global warming. An alternate source of energy is renewable energy. Within renewable energy, solar energy is the cleanest and most abundant. Solar thermal energy uses solar energy, converting it into thermal energy through solar collectors. Solar collectors use absorbers that contain selective coatings, which capture and maintain solar radiation efficiently. Selective coatings must have high solar absorptance, low thermal emittance loss at operating temperatures, and must be stable in air. These coatings can be obtained by electrochemical methods. The electrodeposition method is attractive because the cost of equipment, processes, and reagents is relatively low, compared with sputtering method; furthermore, it is a scalable technique for industrial effects.

In this thesis a new selective coating based on cobalt-manganese oxides obtained by electrodeposition on stainless steel is presented. The electrode/electrolyte interface is studied to know the reactions that occur during the deposit. The coating is characterized in structure, morphology, and composition. The results show coatings characterized by high solar absorptance and low thermal emittance at 100°C combined with good thermal stability at medium and high temperatures in air, making it a promising material for use in concentrating solar collectors.

An electrodeposition method on aluminum substrates for solar thermal applications is also presented. The use of aluminum substrates is attractive due to its low cost, however electrodeposition onto aluminum is complicated. The method consists of electrodepositing copper with citrate complexes, obtaining a well-adhered copper layer. Subsequently, a bright Ni/black Ni system is deposited on the copper layer, which serves as a selective coating. The electrochemical processes occurring at the working electrode during copper deposition are studied with cyclic voltammetry and rotating disk electrode. The copper, bright nickel and black nickel films were characterized by different techniques. The results show a copper layer well adhered to the aluminum combined with the successful completion of the Al/Cu/bright Ni/black Ni system, which is a promising material for use in low-temperature flat solar collectors.

Both systems are scalable by electrodeposition on the geometries corresponding to the operating solar collector. The optical properties of the scaled-up systems do not vary from the those of small systems.

1. ANTECEDENTES Y FUNDAMENTOS

1.1. DEMANDA ENERGÉTICA Y CONTAMINACIÓN

El consumo de energía es muy importante en todos los aspectos de la vida diaria del ser humano, este consumo se percibe en forma de energía eléctrica en casas y edificios; consumo de combustibles en vehículos y fábricas, entre otros. Este consumo de energía ha aumentado desde el inicio de la revolución industrial, alcanzando al año un aproximado de 600 EJ ($1 \text{ EJ} = 1 \times 10^{18} \text{ J}$) en 2021. La mayor parte de esta energía eléctrica o combustible proviene de la combustión de recursos fósiles, las cuales además de ser limitados, producen cantidades elevadas de gases contaminantes como CO y CO₂, el CO causa contaminación atmosférica mientras que el CO₂ propicia el aumento del calentamiento global o efecto invernadero; dañando a seres vivos, incluyendo el ser humano, en aspectos de salud, económicos y sociales. Por otro lado, el uso de energías renovables para producción de energía es menor en comparación a las fuentes fósiles [1–5].

1.2. ENERGÍAS RENOVABLES

El uso de las energías renovables es una alternativa de obtención de energía en lugar de las fuentes fósiles. Se define como energía renovable a la energía cuya fuente proviene de un recurso sostenible desde el punto de vista económico, social y medioambiental. Dentro de sus características se encuentra (i) que no se agotan, o que se regeneran muy rápido, (ii) que son limpias, no tienen un impacto dañino sobre el medio ambiente o que tienen muy poco comparado con otras fuentes de energía, (iii) que se encuentran y distribuyen en una gran área geográfica, (iv) que se pueden utilizar en casi cualquier escenario, industria, agricultura, hogar, entre otros [6–8].

El propósito de las energías renovables es captarlas y convertirlas principalmente en electricidad o calor. Algunas de las estrategias se describen a continuación [9–11]:

- a) *Energía eólica*: es la energía proveniente de una corriente de aire que se genera por la diferencia de temperaturas entre dos o más regiones. Esta corriente de aire pasa a través de unas hélices que están conectadas a una turbina para generar

electricidad. También utiliza la energía mecánica como la utilizada en aspersores en los campos de riego o para moler granos.

- b) *Energía geotérmica*: es la energía proveniente de las capas subterráneas de la tierra, desde el núcleo hasta el suelo de forma ascendente. El calor se transfiere entre rocas, subsuelo y aguas subterráneas. Una estrategia para aprovechar esta energía es por medio del vapor de agua, el cual busca salir a la superficie en forma de géiser. Este tipo de energía se aprovecha mejor en zonas donde hay volcanes y puede servir como energía térmica, mecánica o eléctrica si la corriente de vapor pasa a través de turbinas como en la energía eólica.
- c) *Biomasa*: La biomasa es un material compuesto por sustancias de origen vegetal o animal. Esta puede ser convertida en energía calórica o electricidad por combustión, o convertirla en subproductos como biogás o abono a partir de digestión anaeróbica u otros métodos.
- d) *Energía hidráulica*: La energía hidráulica aprovecha la energía cinética y potencial del movimiento del agua. Puede ser convertida en energía eléctrica y mecánica por medio de un sistema de embalse y presa. En este sistema, el embalse es cerrado por la presa que contiene turbinas, las cuales se mueven por medio del agua contenida en el embalse. La energía marina, energía que aprovecha el movimiento del mar como el oleaje, y la energía mareomotriz, que es energía generada a partir de las mareas, forman parte de la energía hidráulica.

Una energía renovable fundamental es la energía solar, pero al ser la base de este trabajo es descrita con mayor detalle en la siguiente sección.

1.2.1. Energía solar

La energía solar es energía proveniente de la radiación solar. Es una energía limpia ya que su uso no compromete o aumenta el calentamiento global, incluso el uso de esta energía disminuye el uso de fuentes fósiles las cuales si influyen negativamente en el calentamiento global por la producción de CO₂. Se presume que es una fuente abundante e infinita, debido a que la tierra recibe en poco tiempo la energía del sol suficiente para cubrir la demanda de energía anual del planeta, además de que el sol no se apagará en

unos cuantos miles de millones de años. El método o equipo para captar la energía solar, ya sea para conversión eléctrica o térmica, puede ser colocado en espacios donde no perjudica, como por ejemplo en techos de casas o edificios. También es versátil al poder ser utilizado en el hogar, la industria, la agricultura, entre otros. Otra ventaja es que es relativamente barata, debido a que no requiere mantenimientos costosos y se vuelve redituable a pesar del costo inicial [12–14].

Existen tres principales tipos de conversión de la energía solar [14–17]:

- a) *Fotocatalítica*: Es la energía solar convertida en energía química por medio de la fotocatalisis o fotoelectroquímica, que puede ser almacenada y transportada. Lamentablemente las eficiencias de los sistemas que usan esta conversión son bajas debido a la complejidad de las reacciones involucradas.
- b) *Fotovoltaica*: Esta conversión de energía solar es la más estudiada y consiste en convertir la energía solar en energía eléctrica. El principio consiste en un efecto fotoeléctrico, por el cual determinados materiales son capaces de absorber fotones y liberar electrones, generando una corriente eléctrica.
- c) *Fototérmica*: Es la conversión de la energía solar en energía térmica. También llamada termosolar. Esta conversión es tratada con mayor detalle en la siguiente sección.

1.2.2. Energía solar térmica

La conversión de energía solar a energía térmica se conoce como energía fototérmica o energía termosolar. Esta energía termosolar consiste en captar la radiación solar por medio de un material absorbedor el cual se calienta y genera calor para después transmitir dicho calor principalmente a fluidos. Es considerada una alternativa relativamente económica de conversión de energía. Es muy versátil ya que puede ser utilizado en el hogar, comercio o industrias. En el hogar y en los comercios se utiliza la energía termosolar principalmente para calentar agua o aire, mientras que, en la industria, además de calentar aire y agua, sirve para procesos de secado,

deshidratación, pasteurización, esterilización, precalentamiento, incluso calentar aceites y sales fundidas dependiendo de la tecnología [18].

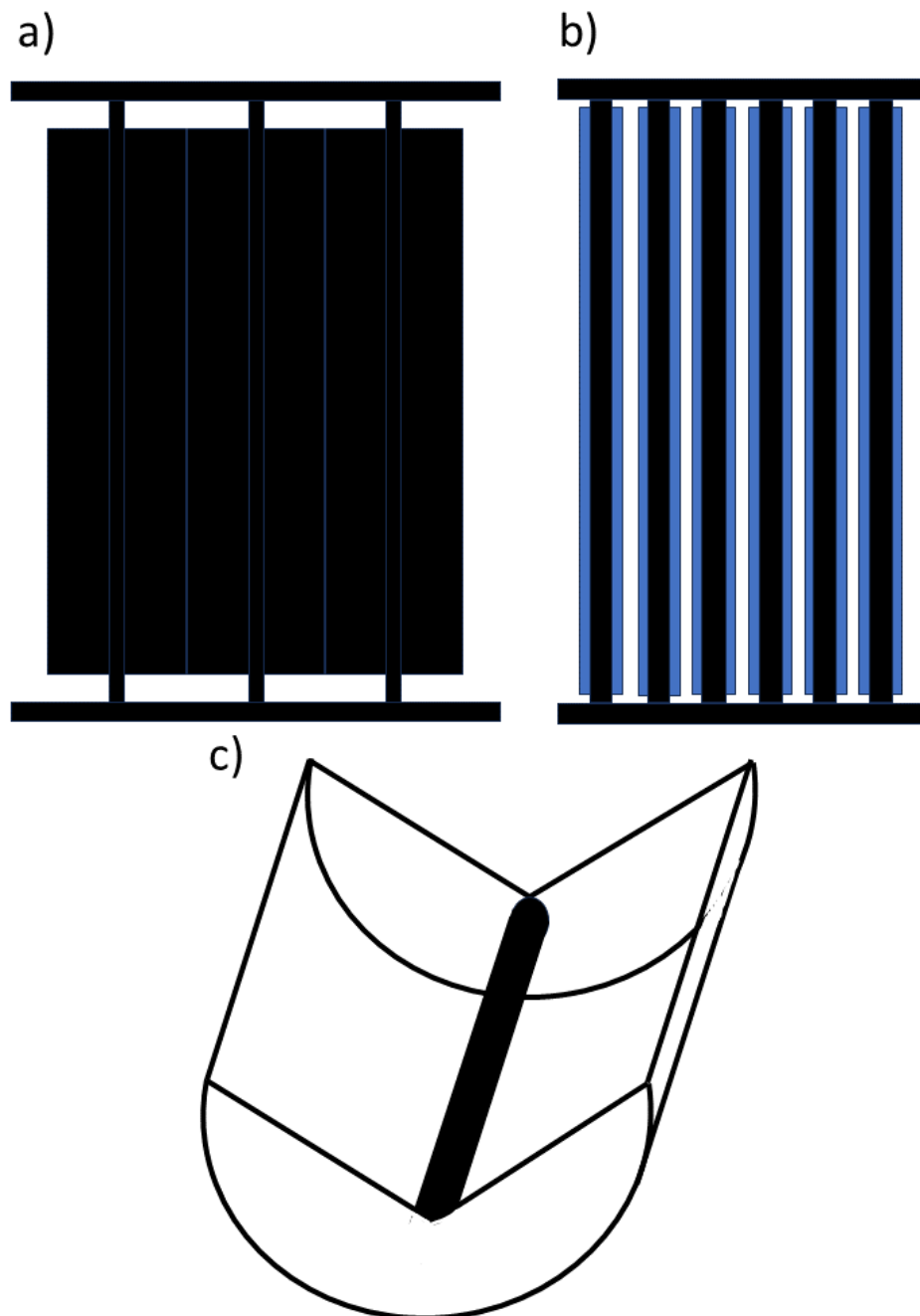


Figura 1. a) Diagrama de un colector plano, b) diagrama de un colector de tubos evacuados y c) diagrama de un colector de canal parabólico. Imagen basada en la referencia [19].

Este proceso de conversión debe ser realizado en un sistema llamado colector solar, que puede ser de diferentes tipos, dependiendo principalmente de la geometría del absorbedor. Para las necesidades tratadas en este trabajo se mencionan tres colectores a continuación. El primero es un colector solar plano (**Figura 1a**) que usa absorbedores planos conocidos como aletas, cuya temperatura de trabajo comienza desde los 30 °C hasta los 90 °C. Los absorbedores planos están conectados a una serie de tubos por donde pasa el fluido que se calienta por convección. El segundo colector es de tubos evacuados (**Figura 1b**) que utiliza absorbedores tubulares donde el fluido pasa a través de estos tubos. El rango de temperatura de operación es de 50 °C a 200 °C. El último es un colector de canal parabólico (**Figura 1c**) que funciona con absorbedores tubulares y con un rango de temperaturas de 60 °C a 400 °C aproximadamente [19–21].

1.3. RECUBRIMIENTOS SELECTIVOS

Como se mencionó en la sección anterior el sistema que convierte la energía solar en energía térmica es un colector solar el cual necesita un material absorbedor de la radiación solar. Este material debe ser un metal, ya que estos se calientan con facilidad al estar expuestos a la radiación solar. Sin embargo, estos materiales por sí solos, tienen una eficiencia muy baja; aunque absorben una cantidad considerable de radiación solar, emiten gran parte en forma de calor en todo el ambiente y no a la zona deseada. Debido a esto se ha optado por revestir estos metales con películas delgadas con alta eficiencia, en función de sus propiedades ópticas, llamados recubrimientos selectivos.

Los colectores solares convencionales utilizan un sistema de contenedores evacuados al vacío, los cuales, además de proteger al absorbedor de la intemperie, tienen el propósito de evitar pérdidas de calor al ambiente por convección, al no haber un medio de transmisión (aire). Sin embargo, este sistema supone, relativamente, altos costos de fabricación y mantenimiento, por lo que se ha optado por hallar recubrimientos selectivos que además de tener buena eficiencia sean resistentes a la exposición del medio ambiente [19,22].

Un recubrimiento selectivo en función de sus propiedades ópticas debe cumplir con los siguientes parámetros. La absorptancia solar (α) debe ser mayor a 90% ($\alpha \geq 90\%$) en un rango espectral de 300 nm a 2500 nm. La absorptancia solar representa el porcentaje de radiación solar incidente que es absorbida por un material.

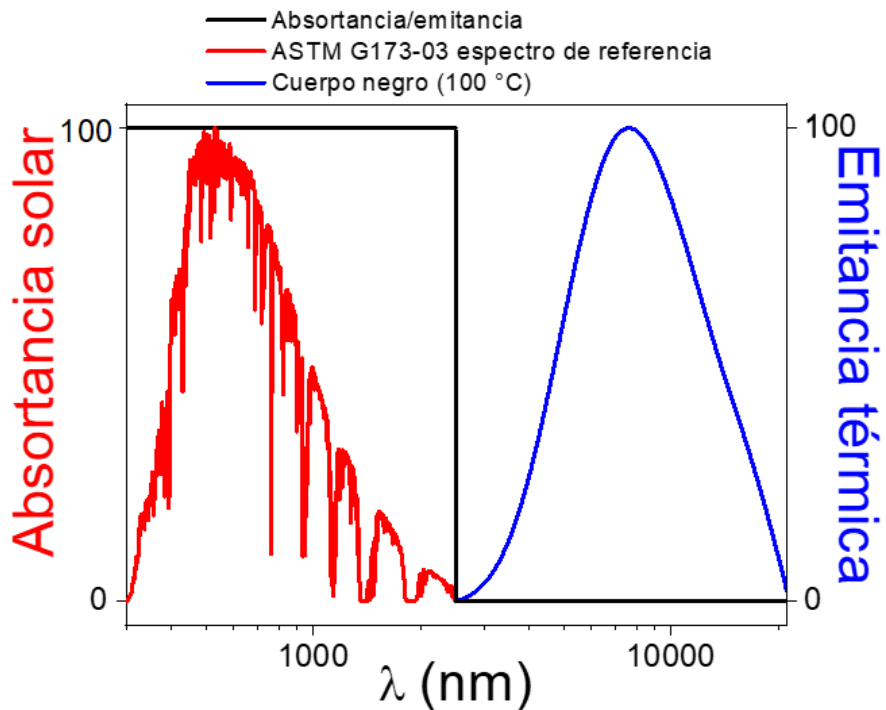


Figura 2. Curva representativa de un recubrimiento selectivo ideal. $\alpha = 100\%$ de 300 nm a 2500 nm, $\varepsilon = 0\%$ de 2500 nm a 15000 nm. Imagen basada en la referencia [23].

La emitancia térmica (ε) debe ser menor a 10% ($\varepsilon \leq 10\%$) calculada a la temperatura de operación en un rango espectral de 2500 nm a 15000 nm (**Figura 2**). La emitancia térmica es una propiedad que posee un material que relaciona la emisión de calor que irradia el material con la del cuerpo negro a la temperatura de operación. Describe el porcentaje de calor emitido con relación al absorbido.

Dependiendo de la temperatura de operación, los recubrimientos selectivos se pueden clasificar en recubrimientos de baja temperatura ($T < 100\text{ °C}$), recubrimientos de mediana temperatura ($100\text{ °C} < T < 400\text{ °C}$) y recubrimientos de alta temperatura ($T > 400\text{ °C}$). La necesidad de obtener recubrimientos selectivos con estos rangos de temperatura

depende de su aplicación, por ejemplo, para calentar agua en el hogar se recomienda un recubrimiento selectivo de baja temperatura [22,24,25].

1.3.1. Cálculo de la absorptancia solar y emitancia térmica

Para calcular la absorptancia solar y la emitancia térmica se requiere de la medición de la reflectancia (R) del material a caracterizar. La reflectancia se obtiene por medio de espectrofotómetros con rangos electromagnéticos de 100 nm a 15000 nm. El proceso de medición consta de irradiación de luz sobre la muestra y reflexión dirigida a una esfera de integración.

La absorptancia solar (α) y la emitancia térmica (ε) son valores integrados de $(1 - R)$ a partir de la superposición de la curva de reflectancia con el espectro de irradiancia solar y el espectro de irradiancia del cuerpo negro respectivamente, suponiendo que $(1 - R)$ es la absorción de la irradiancia. La **Ecuación 1** muestra la fórmula para el cálculo de la absorptancia solar, mientras que la **Ecuación 2** muestra la fórmula para el cálculo de la emitancia térmica a la temperatura de operación.

$$\alpha = \frac{\int_{0.3 \mu m}^{2.5 \mu m} [1-R(\lambda)] P_{sol}(\lambda) d\lambda}{\int_{0.3 \mu m}^{2.5 \mu m} P_{sol}(\lambda) d\lambda} \quad (1)$$

$$\varepsilon = \frac{\int_{2.5 \mu m}^{15 \mu m} [1-R(\lambda)] P_B(\lambda) d\lambda}{\int_{2.5 \mu m}^{15 \mu m} P_B(\lambda) d\lambda} \quad (2)$$

Donde $P_{sol}(\lambda)$ es la irradiancia espectral solar normal definida por la norma ISO 9845-1 (1992) para la masa de aire (AM) 1.5 y $P_B(\lambda)$ es la irradiancia espectral de un cuerpo negro a una temperatura (T). $P_B(\lambda)$ está dada por la ley de Planck (**Ecuación 3**).

$$P_B = \frac{C_1}{\lambda^5 \left[\exp\left(\frac{C_2}{\lambda T}\right) - 1 \right]} \quad (3)$$

Donde $C_1 = 3.743 \times 10^{-16} \text{ Wm}^2$ y $C_2 = 1.4387 \times 10^{-2} \text{ mK}$ [26].

1.3.2. Métodos de obtención de recubrimientos selectivos

En esta sección se mencionan algunos métodos que son utilizados para la obtención de recubrimientos selectivos. En la **Tabla 1** se pueden encontrar estos métodos junto algunos ejemplos y características representativas de los recubrimientos selectivos.

Tabla 1. Recubrimientos selectivos con sus respectivos métodos de obtención, propiedades ópticas reportadas, estabilidad térmica en aire y sobre qué sustrato [23,27–34].

Material	Método de depósito	Absortancia (%)	Emitancia (%)	Estabilidad en aire (°C)	Sustrato
Ni-Al ₂ O ₃	RF sputtering	94	7	350-400	Mo-Ni-SS
Mo-Al ₂ O ₃	RF sputtering	96	16	350-500	Ni o Al
W-Al ₂ O ₃	CVD	85	4	500	Acero
Tinox	Sputtering	95	4	350	Cu
Co-Al ₂ O ₃	Evaporación	94	4		
Ni-Sn	Sol-gel	92-98	8-25	300	Cu
PbS	Baño químico	96	7		
Cromo negro	Electrodepósito	97	9	350	Cu o acero

Como se puede observar en la **Tabla 1**, los mejores resultados se obtienen por sputtering o evaporación, sin embargo, estos depósitos requieren del uso de equipos de vacío, lo cual eleva los costos de producción de dicho material. El sol-gel es otro método atractivo para la obtención de recubrimientos selectivos con propiedades ópticas óptimas y además es de relativamente bajo costo, no obstante, el escalamiento de esta técnica a nivel industrial es problemático [35,36]. El método de electrodepósito es atractivo debido a que el costo de equipamiento, procesos y reactivos es relativamente bajo, comparado con el método de sputtering, además, es una técnica útil para la escalabilidad requerida en el sector industrial.

1.4. ELECTROQUÍMICA

La electroquímica es una rama de la química que estudia la relación de los efectos eléctricos con los químicos, principalmente estudia los cambios químicos provocados por el paso de una corriente eléctrica y la producción de energía eléctrica a través de reacciones químicas. La electroquímica puede ser utilizada en la fabricación, caracterización, funcionalidad y modificación de los materiales. El proceso electroquímico ocurre cuando un sólido capaz de conducir electrones (electrodo) entra en contacto con una solución que contiene iones conductores (electrolito). Una celda electroquímica, donde ocurren los procesos electroquímicos, consta de tres componentes, dos electrodos, electrodo de trabajo y contraelectrodo, y una solución electrolítica (**Figura 3**).

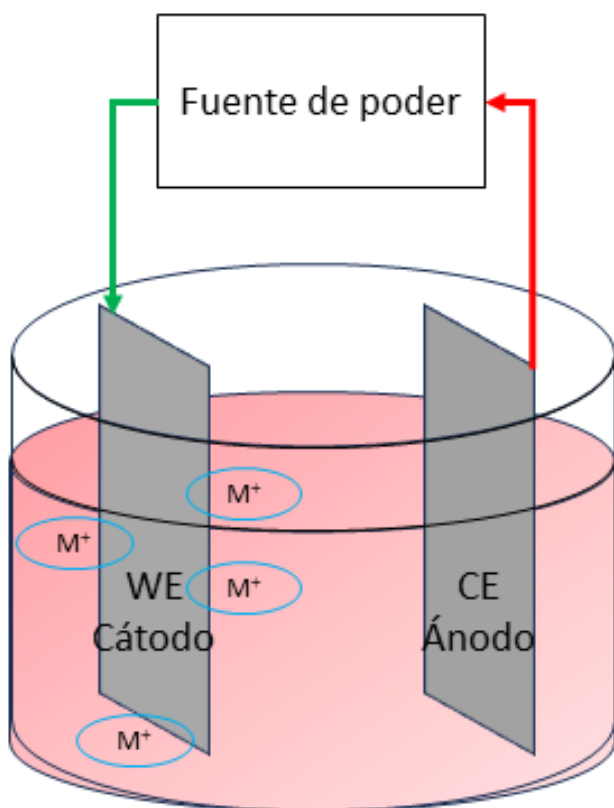


Figura 3. Esquema representativo del electrodeposición de cualquier metal en una celda electroquímica. Imagen propia.

El electrodo de trabajo funciona como cátodo, donde ocurre la reducción, y el contraelectrodo como ánodo, donde ocurre la oxidación, además el electrolito debe ser una solución con precursores solubles para que puedan existir los iones conductores. El proceso electroquímico puede ocurrir espontáneamente al entrar contacto estos tres elementos produciendo una corriente (pila galvánica) o al aplicarse una corriente eléctrica que favorece las reacciones (electrólisis). En la electrolisis el flujo de electrones, generado por una corriente externa, se dirige hacia el electrodo de trabajo permaneciendo con carga negativa, mientras que el contraelectrodo permanece con carga positiva. Los cationes disueltos en el electrolito se reducen y adhieren electroquímicamente al electrodo atraídos a este por cargas opuestas y efectos de difusión. Por otro lado, el contraelectrodo se disuelve para mantener el equilibrio iónico en la solución. Debido a eso se recomienda que el contraelectrodo sea del mismo material que los iones disueltos en el electrolito que se depositará [37,38].

1.4.1. Modelos de doble capa eléctrica

Los procesos electroquímicos se basan en las interacciones que ocurren en la interfase metal-solución. Para ello es necesario conocer el modelo de Helmholtz de la doble capa eléctrica que fue el primer modelo propuesto para estudiar esta interacción. Este modelo explica cómo se distribuyen los iones en torno al electrodo en una disolución. La superficie del electrodo cargado representa la primera capa (X_1), mientras que la segunda capa (X_2) está representada por los iones cargados opuestos a la carga del electrodo (plano de Helmholtz). Estas cargas, según Helmholtz, están unidas rígidamente y la variación del potencial entre electrodo y electrolito depende solamente de la distancia (d) que hay entre la superficie del electrodo y el centro de las cargas del electrolito, y presenta un comportamiento lineal (**Figura 4**). De acuerdo con este modelo, después del plano de Helmholtz y hacia el seno de la solución, no hay efectos de los fenómenos de doble capa. Sin embargo, el modelo de capa difusa de Gouy–Chapman sugiere que la concentración tiene un efecto sobre el acomodo de los iones y la doble capa y por consiguiente en el comportamiento de la variación del potencial (exponencial).

Esto debido al proceso de transporte de difusión que se encuentra después del plano de Helmholtz.

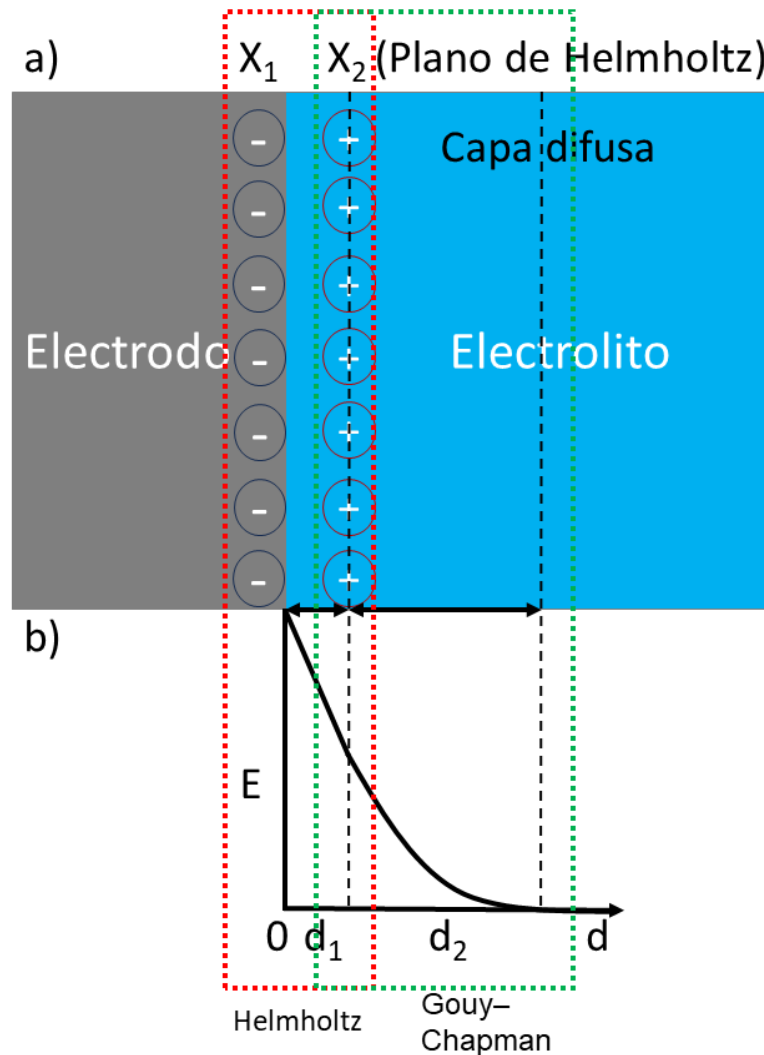


Figura 4. a) Representación gráfica del Modelo de Stern de doble capa. X_1 primera capa y X_2 segunda capa de Helmholtz separadas por una distancia (d_1), d_2 es la distancia entre el plano de Helmholtz y la capa difusa. b) Representación gráfica de la tendencia del potencial con respecto a la distancia del electrodo al seno de la solución (d). Imagen basada en la referencia [39].

El modelo de Stern contempla la capa rígida en función de la distancia del electrodo y el centro de las cargas del electrolito, y el comportamiento lineal para la variación del potencial en esta zona (modelo de Helmholtz). También contempla la concentración del electrolito en la zona de difusión y la variación de potencial con comportamiento exponencial (modelo de Gouy-Chapman). Resultando ser el modelo más completo de

los tres para la explicación de la doble capa eléctrica y la relación con el potencial (**Figura 4**) [39].

1.4.2. Reacciones REDOX

Las reacciones que ocurren en la electrólisis son llamadas reacciones redox, donde se produce una transferencia de electrones de una especie a otra y existe un cambio en el número de oxidación de los elementos. El donador de electrones se conoce como especie oxidada y el aceptor de electrones se conoce como especie reducida. Una reacción redox puede ser expresada como una diferencia de dos semi-reacciones, las cuales deben ser escritas como reducción (**Ecuación 4**):



Las especies reducidas y oxidadas en la semi-reacción forman el par redox M^{n+}/M [37].

La ecuación de Butler-Volmer (**Ecuación 5**) relaciona el sobrepotencial con la densidad de corriente. La velocidad de reacción está en función del potencial por medio de la energía de activación, que es la energía mínima que necesita un sistema para iniciar un proceso de reducción u oxidación. Por lo tanto, la ecuación de Butler-Volmer describe cómo la corriente eléctrica a través de un electrodo depende de la diferencia de potencial entre el electrodo y el electrolito (doble capa) para una reacción redox considerando que la reducción y la oxidación ocurren en el mismo electrodo.

$$j = j_0 \left[\exp\left(-\frac{\alpha z F \eta}{RT}\right) - \exp\left(\frac{(1-\alpha) z F \eta}{RT}\right) \right] \quad (5)$$

Donde j es la densidad de corriente (mA/cm^2), j_0 es la densidad de corriente de intercambio en equilibrio (mA/cm^2), T la temperatura, R la constante de los gases ($\text{J}/\text{mol K}$), F constante de Faraday (C/mol), z número de electrones implicados en la reacción, α fracción del potencial, η sobrepotencial.

De la Ecuación 5 se puede obtener la densidad de corriente anódica (j_a) y la densidad de corriente catódica (j_c) representadas en las **Ecuaciones 6 y 7**, respectivamente.

$$j_a = j_0 \exp\left(\frac{(1-\alpha) z F \eta}{RT}\right) \quad (6)$$

$$j_c = -j_0 \exp\left(-\frac{\alpha z F \eta}{RT}\right) \quad (7)$$

La densidad de corriente de intercambio de equilibrio tiene una relación directa con la velocidad de reacción, a valores mayores de j_0 más rápida será la reacción. A partir de la ecuación de Butler-Volmer se puede obtener la ecuación de Nernst lo cual le proporciona validez [39].

1.4.3. Ecuación de Nernst y potenciales estándar

La corriente de electrones genera trabajo eléctrico que depende de la diferencia de los potenciales de los electrodos. Existe una relación entre el potencial del electrodo y la energía libre de Gibbs la cual está dada por la **Ecuación 8**:

$$-vFE = \Delta G \quad (8)$$

Donde v es la cantidad de electrones que participan en la reacción, F es la constante de Faraday (C/mol), E es el potencial del electrodo (V) y ΔG la energía libre de Gibbs (J). A partir de esta ecuación, aplicando la energía de reacción estándar de Gibbs (ΔG^0) y reordenando obtenemos:

$$E = E^0 - \frac{RT}{vF} \ln Q \quad (9)$$

Donde E^0 es el potencial estándar (V), R la constante de los gases (J/mol K), y Q el cociente de reacción. **La Ecuación 9** es llamada ecuación de Nernst y presenta la dependencia del potencial de electrodo en función de la composición de las especies de la reacción y de la temperatura.

El potencial estándar del electrodo es el potencial de una reacción de reducción comparado con un electrodo estándar, generalmente de hidrógeno (SHE). La diferencia entre los potenciales estándar de los electrodos resulta en el potencial estándar de celda. Si el potencial estándar de celda tiene valores positivos la reacción se realizará espontáneamente. El potencial estándar de reducción más positivo indica que metal se deposita primero [37,39].

1.4.4. Transporte de masa

El transporte de masa para reacciones redox considera tres tipos de movimiento.

- a) *Difusión*: Es el movimiento de las especies disueltas en el electrolito bajo un efecto de gradiente de concentración. Dependiendo de la concentración de los iones y de las cargas por efecto de la doble capa de Helmholtz, existe un movimiento de las especies iónicas de una zona de mayor concentración hacia una de menor concentración (electrodo ↔ electrolito) de acuerdo con las Leyes de difusión de Fick (**Ecuación 10**).

$$J = D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (10)$$

Donde J es el flujo de masa, D el coeficiente de difusión de la especie, C la concentración de la especie y x la distancia de la especie entre el electrolito y el electrodo en dirección perpendicular.

- b) *Migración*: Es el movimiento de las especies con carga debido a un gradiente de potencial. Es el mecanismo que explica como las cargas pasan a través del electrolito. Las fuerzas que conducen a la migración son electrostáticas, por lo tanto, la carga es transportada por cualquier especie iónica en la solución.
- c) *Convección*: Es el movimiento de las especies debido a las fuerzas mecánicas. La convección se presenta por medio de agitación, flujo de fluido o movimiento del electrodo (convección forzada). La convección forzada influye en las mediciones de densidad de corriente, principio básico del electrodo de disco rotatorio. La convección natural ocurre debido a variaciones en la densidad provocadas por las reacciones químicas en el electrodo. Esta convección aparece después de tiempos largos de medición.

En un proceso común de reacciones electroquímicas se presentan principalmente los primeros dos modos. Tanto la migración como la difusión ocurren cerca del electrodo debido a la presencia de una especie electroactiva. El flujo de esta especie electroactiva sobre la superficie del electrodo controla la cinética de la reacción y, por tanto, la densidad de corriente medida. Esta densidad de corriente puede separarse en dos corrientes, una relacionada con la difusión y otra con la migración (**Ecuación 11**) [38–40].

$$j = j_d + j_m \quad (11)$$

Donde j es la densidad de corriente total, j_d es la densidad de corriente que proviene de la difusión y j_m la densidad de corriente proveniente de la migración. Este proceso puede observarse en la **Figura 5**.

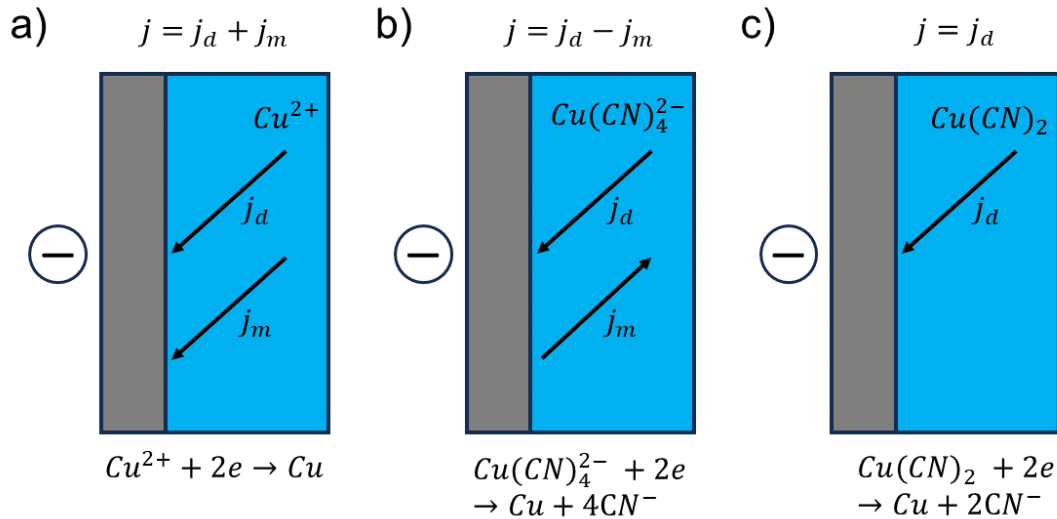


Figura 5. Representación gráfica de la densidad de corriente total con relación a los efectos de difusión y migración. Imagen basada en la referencia [38].

1.4.5. Nucleación y crecimiento

1.4.5.1. Electrocrystalización

Las reacciones que ocurren en el electrodo muchas veces incluyen formación de una fase sólida como resultado de la reducción de los iones de la solución sobre el electrodo (depósito de metales), a este proceso se le conoce como electrocrystalización. La electrocrystalización involucra principalmente siete pasos [40]:

- Difusión de los iones solvatados en la solución hacia la superficie del electrodo.
- Transferencia de electrones de la superficie del electrodo hacia los iones solvatados.
- Pérdida parcial o completa del escudo de solvatación, generando átomos adsorbidos en la superficie del electrodo.
- Difusión superficial de los átomos adsorbidos sobre el electrodo.

- e) Agrupación de átomos (cúmulos) para formar núcleos críticos en la superficie del electrodo.
- f) Incorporación de los átomos en los sitios de la red cristalina.
- g) Crecimiento cristalográfico del depósito.

Estos pasos se pueden observar en la **Figura 6**.

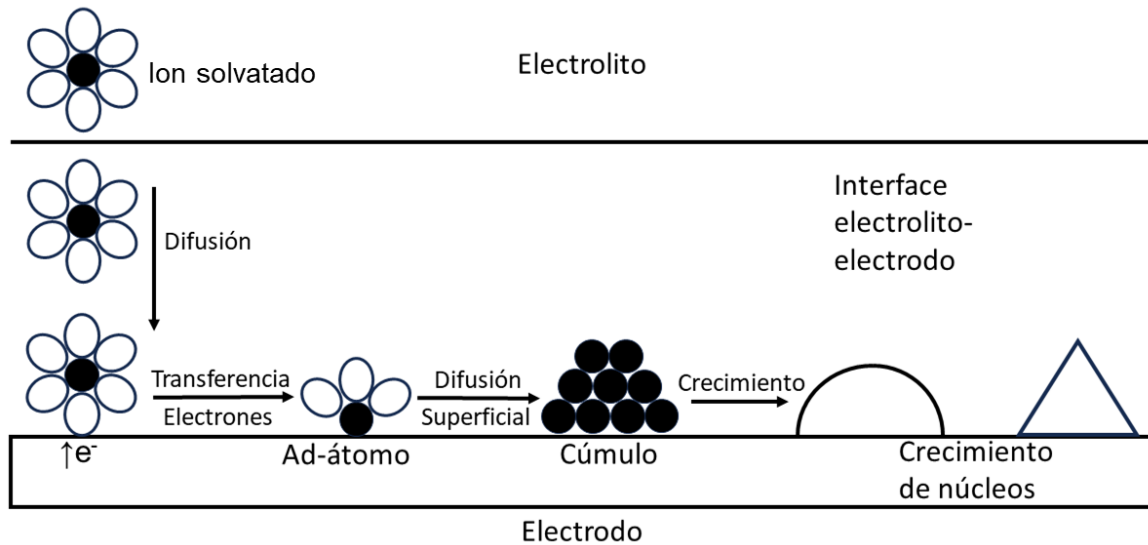


Figura 6. Esquema representativo de los pasos de electrocristalización. Imagen basada en la referencia [40].

La nucleación electroquímica es considerada una serie de reacciones parciales, donde al menos una de ellas involucra la transferencia de portadores de carga (b) a través de la doble capa en la frontera entre dos fases. La velocidad del proceso estará determinada por la diferencia de potencial que exista a través de la doble capa y de la concentración de las especies iónicas. En la formación y crecimiento de los cúmulos de iones adsorbidos, hay dos procesos de importancia fundamental: (c) la llegada y adsorción de iones (átomos) a la superficie, y (d) el movimiento de estos átomos adsorbidos en la superficie. Los átomos adsorbidos individualmente no permanecen en la superficie del electrodo debido a que la energía de enlace como cristal es muy pequeña, sin embargo, cuando se encuentran unidos en forma de cúmulos su estabilidad aumenta y permanecen adheridos a la superficie [40].

1.4.5.2. Modelos de nucleación y crecimiento

En la nucleación, si el crecimiento de los núcleos ocurre sobre el plano xy de la superficie del electrodo, el proceso de nucleación y crecimiento será en dos dimensiones. Si el núcleo presenta forma cónica o semiesférica el proceso será en tres dimensiones. Existen varios modelos que dependen de las formas geométricas para el crecimiento de los núcleos. Los más utilizados son los núcleos cilíndricos bidimensionales, semiesféricos tridimensionales, tronco cónico y piramidal de cuadrada. La velocidad de nucleación es un parámetro muy importante para los modelos de nucleación y crecimiento, si los núcleos se forman en un tiempo corto comparado con el tiempo de crecimiento el proceso se denomina instantáneo, si los núcleos se forman con tiempos largos, la nucleación es progresiva. A partir de datos experimentales y del uso de estos modelos mediante simulaciones por computadora es posible determinar la forma de los núcleos, el coeficiente de difusión de los iones y la velocidad de nucleación. A continuación, se enlistan cuatro modelos de nucleación y crecimiento [41,42].

- a) Modelo de Bewick-Fleischman-Thirsk (BFT): Este modelo describe un crecimiento bidimensional y considera la nucleación instantánea y progresiva descrita por las **Ecuaciones 12 y 13.**

$$j_{ins} = \left(\frac{2\pi nFMhN_0k_g^2}{\rho} \right) \cdot t \cdot \exp\left(-\frac{\pi N_0M^2k_g^2t^2}{\rho^2}\right) \quad (12)$$

$$j_{prog} = \left(\frac{\pi nFMhN_0k_g^2}{\rho} \right) \cdot t^2 \cdot \exp\left(-\frac{\pi AN_0M^2k_g^2t^3}{3\rho^2}\right) \quad (13)$$

Donde N_0 es el número de sitios superficiales activos (m^{-2}), k_g es la constante de la velocidad de crecimiento de un núcleo (s^{-1}), A es la constante de velocidad de nucleación (s^{-1}), M es la masa molar (kg/mol), ρ densidad del elemento depositado (kg/m^3), n el número de electrones transferidos, F la constante de Faraday (C/mol), t el tiempo de nucleación y h la altura de la monocapa. Utilizando valores de j_{max} y t_{max} se obtienen expresiones teóricas adimensionales que sirven para determinar si los datos se ajustan a este modelo.

$$\frac{j_{ins}}{j_{max}} = \frac{t}{t_{max}} \cdot \exp\left(-\frac{1}{2} \cdot \frac{t^2 - t_{max}^2}{t_{max}^2}\right) \quad (14)$$

$$\frac{j_{prog}}{j_{max}} = \left(\frac{t}{t_{max}}\right)^2 \cdot \exp\left(-\frac{2}{3} \cdot \frac{t^3 - t_{max}^3}{t_{max}^3}\right) \quad (15)$$

- b) Modelo de Armstrong-Fleischmann-Thirsk (AFT): Este modelo describe una nucleación tridimensional instantánea (**Ecuación 16**) y progresiva (**Ecuación 17**) con forma de cono. El modelo considera el crecimiento paralelo a la superficie (k_g) y el crecimiento perpendicular (k'_g).

$$j_{ins} = nFk'_g \left[1 - \exp\left(-\frac{\pi N_0 M^2 k_g^2 t^2}{\rho^2}\right) \right] \quad (16)$$

$$j_{prog} = nFk'_g \left[1 - \exp\left(-\frac{\pi N_0 A M^2 k_g^2 t^3}{3\rho^2}\right) \right] \quad (17)$$

- c) Modelo de Scharifker-Hills (SH): Es un modelo tridimensional de núcleos semiesféricos. Este método en conjunto con el BFT es de los modelos más utilizados con ajuste de datos experimentales. Las expresiones para nucleación instantánea (**Ecuación 18**) y progresiva (**Ecuación 19**) se muestran a continuación.

$$j_{ins} = \frac{zFD^{1/2}c}{\pi^{1/2}t^{1/2}} [1 - \exp(-N\pi kDt)] \quad (18)$$

$$j_{prog} = \frac{zFD^{1/2}c}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \left[1 - \exp\left(-\frac{AN\pi k'Dt^2}{2}\right) \right] \quad (19)$$

Donde z es la carga de la especie que se deposita, c la concentración de la especie en la disolución (mol/cm³), D el coeficiente de difusión de la especie (cm²/s), N la densidad de núcleos (cm⁻²) y k y k' son constantes adimensionales del material depositado. Al igual que con BFT en este modelo también se obtienen variables adimensionales para determinar si los datos se ajustan a este modelo mediante las **Ecuaciones 20** y **21**.

$$\left(\frac{j_{ins}}{j_{max}}\right)^2 = \frac{1.9542}{t/t_{max}} \left[1 - \exp\left(-1.2564 \frac{t}{t_{max}}\right) \right]^2 \quad (20)$$

$$\left(\frac{j_{prog}}{j_{max}}\right)^2 = \frac{1.2254}{t/t_{max}} \left[1 - \exp\left(-2.3367 \frac{t^2}{t_{max}^2}\right) \right]^2 \quad (21)$$

- d) Modelo de Scharifker-Mostany (SM): Este modelo es una evolución del modelo SH, en el cuál la nucleación instantánea y progresiva se encuentran incluidas en la misma **Ecuación 22**.

$$j = \frac{zFD^{1/2}c}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \left[1 - \exp\left(-N_0\pi kD \left(t - \frac{1-\exp(-At)}{A}\right)\right) \right] \quad (22)$$

Donde k es una constante adimensional del material depositado y los demás parámetros han sido mencionados en los modelos anteriores. De este modelo también es posible obtener una ecuación dimensional (**Ecuación 23**).

$$\left(\frac{j}{j_{max}}\right)^2 = \frac{1}{t/t_{max}} \cdot \frac{\left(1 - \exp\left[-x \frac{t}{t_{max}} + \alpha \left(1 - \exp\left(-\frac{xt}{\alpha t_{max}}\right)\right)\right]\right)^2}{\left(1 - \exp\left[-x + \alpha \left(1 - \exp\left(-\frac{x}{\alpha}\right)\right)\right]\right)^2} \quad (23)$$

1.4.6. Electrodepósito de metales

1.4.6.1. Electrodepósito de un metal

El proceso de electrodepósito de un metal es descrito por: $M^{n+} + ne^- \rightarrow M$ (**Ecuación 4**), donde se observa una reacción de reducción del metal en función de su potencial estándar (E^0). Para que la reducción del metal pueda ocurrir se debe observar un inicio en el aumento de densidad de corriente al potencial estándar de esta reacción, que aparece en la medición de voltametría cíclica [39].

1.4.6.2. Codepósito de metales

Siguiendo la condición del párrafo anterior, para que exista el codepósito de n metales, se requiere que los valores de los potenciales estándar de los metales estén muy cercanos, de lo contrario el codepósito resulta imposible en condiciones normales y se deposita sólo el metal más noble. Sin embargo, en función de la ecuación de Nernst (**Ecuación 9**), si se modifican los valores de las actividades, al cambiar la concentración iónica, el codepósito de estos metales es posible [39].

1.4.6.3. Condiciones que favorecen el codepósito

- a) *Uso de aditivos*: El uso de aditivos que formen complejos con los iones metálicos favorece el cambio de la concentración iónica haciendo que los potenciales estándar se asemejen. Ejemplos de estos aditivos son el cianuro (CN^-) y citrato ($C_6H_5O_7^{2-}$), que también evitan la formación de precipitados en la solución.

- b) *Formación de hidróxidos:* La reducción de agua genera $H_2(g)$ y iones OH^- . Se observa un aumento en el pH cerca del electrodo debido a los iones hidróxido que atraen preferentemente al metal menos noble para la formación de hidróxidos metálicos momentáneos, los cuales son transportados hasta la superficie del electrodo donde se descomponen para que el metal se pueda adsorber sobre el electrodo. Mientras que el metal noble se deposita de modo convencional. Este método ocurre sólo en situaciones específicas.
- c) *Parámetros de electrodeposición:* La agitación, la temperatura, el pH y la concentración de los precursores de la solución implican cambios significativos en la densidad de corriente el cual es un factor importante para el codepósito de metales, debido a que un aumento en la densidad de corriente tiende a incrementar la proporción del metal menos noble [39].

1.4.7. Electrodeposición de óxidos

- a) El primer método se basa en el electrodeposición convencional del metal, añadiendo oxígeno saturado a la solución. El metal electrodepositado reacciona con el oxígeno disuelto en la solución, formando el óxido del metal. En caso de que no todo el metal electrodepositado se oxide y coexistan el metal y el óxido en el electrodeposición, se aplica un tratamiento térmico en aire que oxida el metal remanente, obteniendo sólo óxido en la película [43].
- b) El segundo método implica la reducción nitratos que generan la formación de iones hidróxido cerca de la superficie del electrodo, los cuales reaccionan con los iones metálicos para formar hidróxidos del metal y formar un precipitado sobre el electrodo. Subsecuentemente se aplica un tratamiento térmico para una transición de hidróxido a óxido [43].
- c) El tercer método se basa en la reducción de agua. Esta reducción genera la formación de iones hidróxido cerca de la superficie del electrodo que reaccionan con los iones metálicos para formar hidróxidos del metal que se adsorben como precipitado, similar al punto anterior. Al mismo tiempo durante el electrodeposición se observa la presencia de metal puro y oxihidróxidos del metal, esto último debido

a que el hidróxido del metal continúa reaccionando con los iones hidróxido. Finalmente, se aplica un tratamiento térmico generando una transición de todas las especies a óxidos [44].

1.4.8. Análisis de Randles-Sevcik

El análisis de Randles-Sevcik estudia las corrientes medidas en función de la variación de la velocidad de escaneo para un electrodo estacionario. Por lo tanto, la relación puede ser expresada como $i_p = f(v)$, donde i_p es el pico máximo de corriente y v la velocidad de escaneo. Para sistemas irreversibles las reacciones en el electrodo también son determinadas por aspectos cinéticos, por lo que al aplicar la cinética de Butler-Volmer la ecuación de Randles-Sevcik resulta en:

$$i_p = (2.69 \times 10^5) n^{3/2} A c D^{1/2} v^{1/2} \quad (23)$$

Donde i_p es el pico máximo de corriente (A), n es el número de electrones intercambiados, A es el área superficial del electrodo (cm^2), c es la concentración de la especie electroactiva (mol/cm^3), D es el coeficiente de difusión de la especie electroactiva (cm^2/s) y v es la velocidad de escaneo (V/s), para una temperatura de 25°C .

De la **Ecuación 23** podemos obtener una línea recta al graficar $v^{1/2}$ vs i_p donde $(2.69 \times 10^5) n^{3/2} A c D^{1/2}$ es la pendiente. A partir de esta relación se puede calcular el coeficiente de difusión [45–47]. En la **Figura 7** se muestra un diagrama representativo del análisis de Randles-Sevcik, desde la forma de los voltamperogramas a diferentes velocidades de escaneo (**Figura 7a**), hasta el ajuste lineal y cómo se obtienen los valores para calcular el coeficiente de difusión (**Figura 7b**), relacionando la ecuación de Randles-Sevcik con la ecuación de la línea recta.

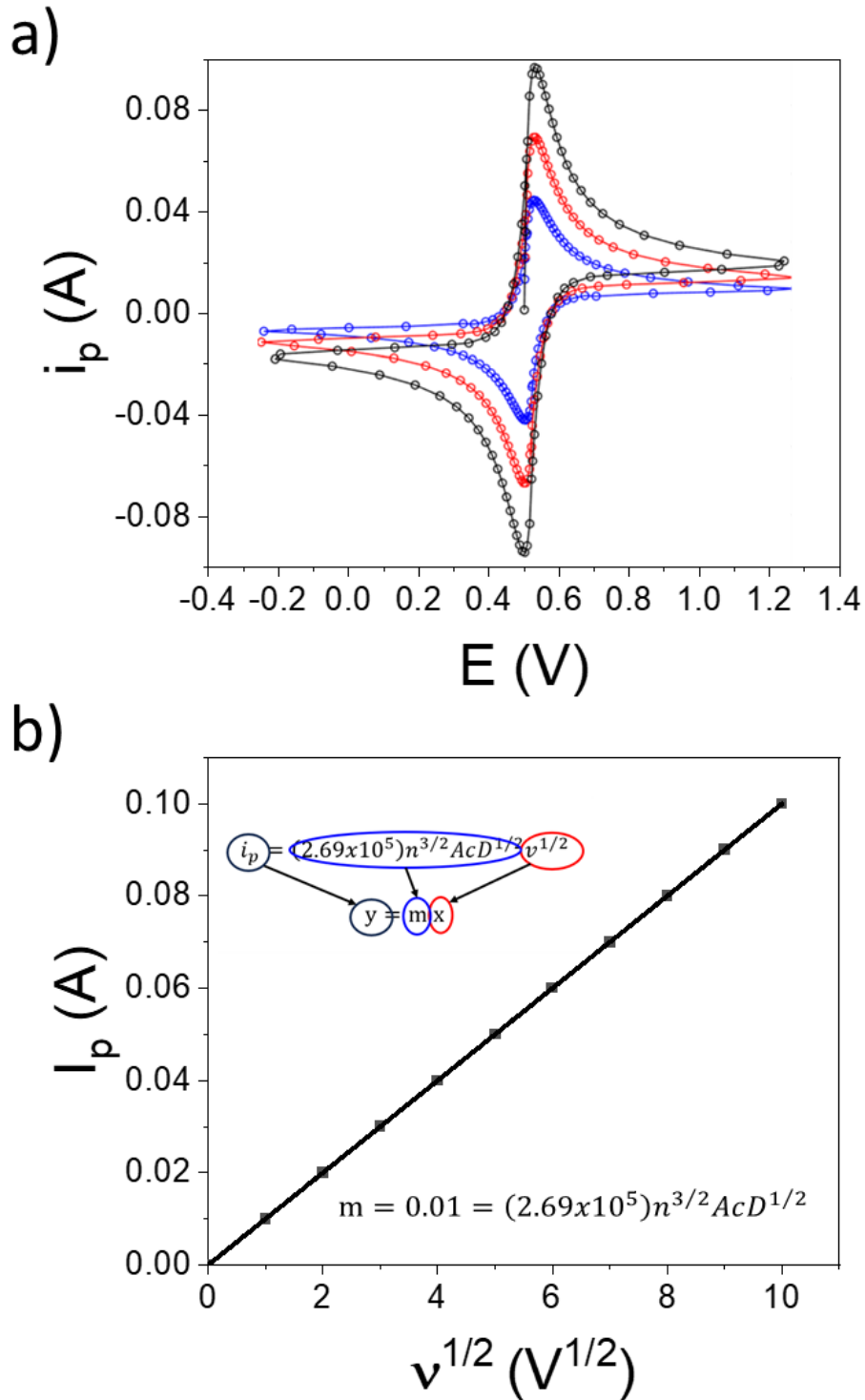


Figura 7. Diagrama representativo de un análisis de Randles-Sevcik. a) Voltamperograma de ejemplo a diferentes velocidades de escaneo. b) Ajuste lineal a partir de una gráfica de $v^{1/2}$ vs i_p , relacionando la ecuación de Randles-Sevcik con la ecuación de la línea recta. Voltamperograma basado en la referencia [45]

1.4.9. Análisis de Levich

Levich demostró que, en un electrodo de disco rotatorio, la capa de difusión es uniforme sobre la superficie de dicho electrodo, ya que la rotación del disco genera una fuerza centrífuga sobre la solución, atrayéndola hacia el centro del disco. De acuerdo con lo anterior y relacionando la concentración de la especie con el coeficiente de difusión, viscosidad cinemática y la dirección perpendicular al plano del disco, Levich encontró que:

$$i = 0.62nFAD^{2/3}\nu^{-1/6}\omega^{1/2}C \quad (24)$$

Donde i es la corriente limitada (A), n es el número de electrones transferidos, F es la constante de Faraday (C/mol), A es el área del electrodo (cm^2), D es el coeficiente de difusión (cm^2/s), ν es la viscosidad cinemática (cm^2/s), ω es la velocidad de rotación (radian/s) y C es la concentración de la especie electroactiva (mol/cm^3). Entonces la ecuación de Levich relaciona la corriente limitante con la variación de la velocidad de rotación del disco. Similar a la ecuación de Randles-Sevcik, de la ecuación de Levich (**Ecuación 24**) se obtiene una línea recta graficando $\omega^{1/2}$ vs i , donde $0.62nFAD^{2/3}\nu^{-1/6}C$ es la pendiente. Tomando como base lo anterior se puede calcular el coeficiente de difusión [48]. En la **Figura 8** se muestra un diagrama representativo del análisis de Levich con el ajuste lineal y voltamperogramas característicos.

El análisis de Levich considera que las reacciones sólo están limitadas por difusión, sin embargo, existen reacciones que también están limitadas por aspectos cinéticos. Debido a esto la ecuación de Levich fue modificada considerando los efectos cinéticos de acuerdo con la siguiente ecuación.

$$\frac{1}{i_{DR}} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{i_d} \quad (25)$$

La **Ecuación 25** es llamada ecuación de Koutecky-Levich, donde i_{DR} es la corriente en el disco rotatorio, i_k es la corriente correspondiente a la cinética (**Ecuación 26**) e i_d es la corriente limitada por difusión (**Ecuación 27**) [49].

$$i_k = i_0 \exp\left(-\frac{(1-\alpha)zF\eta}{RT}\right) \quad (26)$$

$$i_d = 0.62nFAD^{2/3}v^{-1/6}\omega^{1/2}C \quad (27)$$

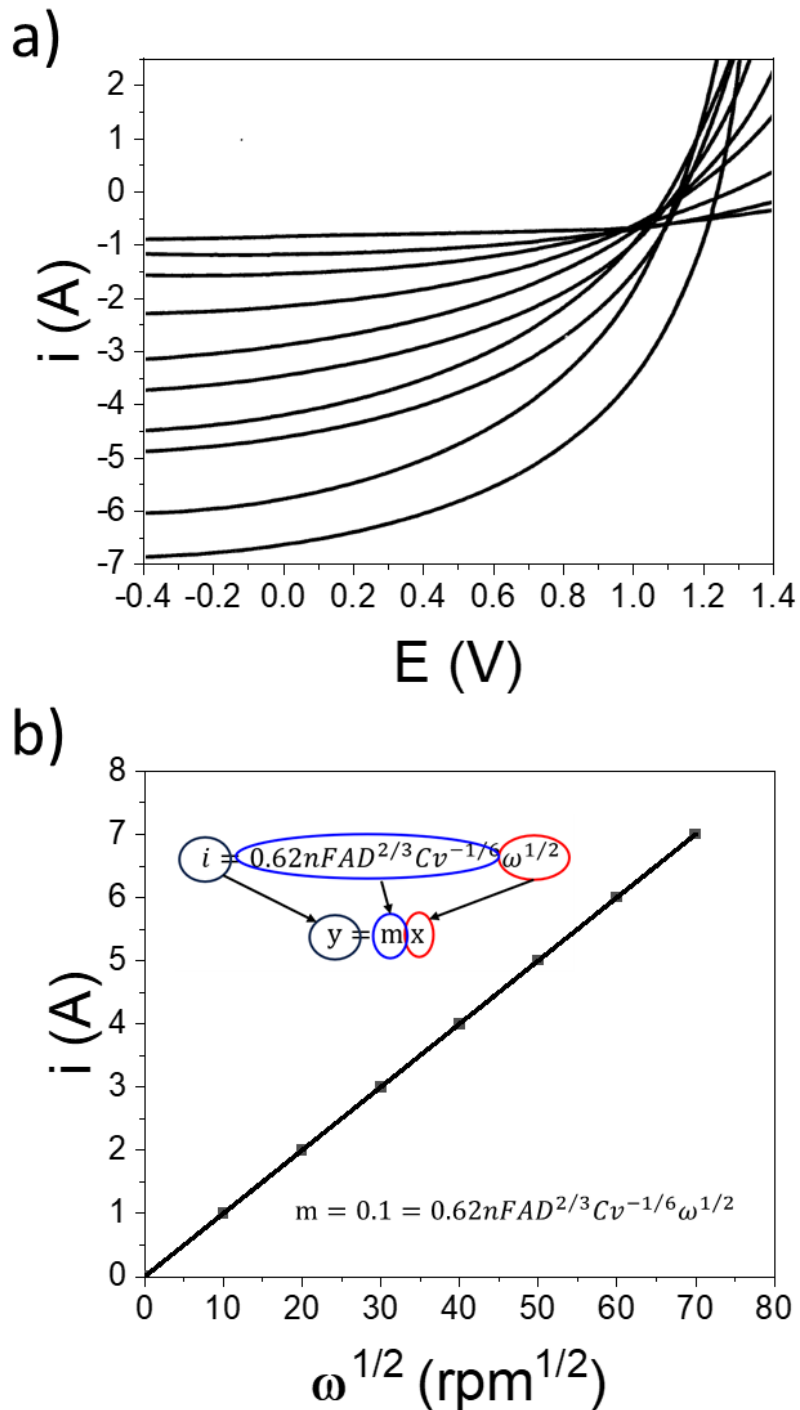


Figura 8. Diagrama representativo de un análisis de Levich. a) Voltamperograma de ejemplo a diferentes velocidades de rotación. b) Ajuste lineal a partir de una gráfica de $\omega^{1/2}$ vs i , relacionando la ecuación de Levich con la ecuación de la línea recta. Voltamperograma basado en la referencia [38].

1.4.10. Ventajas del método de electrodeposición

A continuación, se enlistan las ventajas del método de electrodeposición para la obtención de recubrimientos selectivos, en comparación a otros [50–52].

- a) El grosor y la morfología de las películas pueden controlarse con precisión ajustando los parámetros electroquímicos.
- b) Pueden obtenerse películas uniformes sobre una gran variedad de sustratos.
- c) La velocidad de depósito es relativamente rápida.
- d) El equipo no requiere vacío ni altas temperaturas, por lo que el proceso es de bajo costo.
- e) El método es fácilmente escalable.

Algunos de los recubrimientos selectivos más comunes obtenidos por electrodeposición son la familia de los metales negros, que se caracterizan generalmente por tener una estructura escalonada desde la base metálica hasta la superficie oxidada, como son el cromo, cobalto, níquel, molibdeno, cobre y aluminio [53].

1.5. ÓXIDOS DE COBALTO-MANGANESO

Los recubrimientos selectivos dependen de sus propiedades ópticas, de su resistencia a la temperatura de operación y de su estabilidad en aire. Debido a ello, recubrimientos selectivos con estas características aplicados a medianas y altas temperaturas son interesantes para su estudio.

Materiales a base de óxidos de metales negros como el Co_3O_4 , con estructura de espinela, son alternativas prometedoras por su alta resistencia a la temperatura y propiedades ópticas ($\alpha = 95\%$ y $\epsilon = 7\%$), en comparación con otras espinelas que contienen cobre o hierro [54–59]. Por otro lado, materiales como el MnCo_2O_4 , también con estructura de espinela, presentan ventaja debido a que la obtención de este material es menos costosa, ya que sus precursores son más baratos y consumen menos reactivo en comparación con la obtención del Co_3O_4 . Al no utilizar altas cantidades de reactivo la solución resulta ser menos dañina, ya que se ha demostrado que el cobalto es tóxico,

mientras que el manganeso no reporta toxicidad. Se ha reportado que el MnCo_2O_4 se utiliza en baterías, supercondensadores, pilas de combustible de óxido sólido (SOFC), recubrimientos absorbentes solares y soporta temperaturas mayores a $700\text{ }^\circ\text{C}$ [60–67].

El electrodepósito de manganeso y cobalto metálico ha sido ampliamente reportado en la literatura, a diferencia del electrodepósito de óxidos de cobalto manganeso cuya información es relativamente escasa [67–71]. Dentro de estos reportes se han encontrado dos métodos de electrodepósito de MnCo_2O_4 . El primero consta de depósito de películas metálicas de cobalto y manganeso y posterior oxidación. El segundo método involucra el uso de soluciones con precursores de nitratos, donde se generan precipitados sobre el electrodo de trabajo en forma de hidróxidos de cobalto y manganeso y posterior oxidación. En este último método los potenciales de reducción del cobalto y manganeso no son determinantes, en cambio, el electrodepósito se basa en la solubilidad de los hidróxidos de estos metales [67,71].

Debido a la resistencia térmica del MnCo_2O_4 , a su relativamente baja toxicidad y fácil obtención por electrodepósito, este material es prometedor para su uso en colectores solares como recubrimiento selectivo de mediana y alta temperatura.

1.6. ELECTRODEPÓSITO DE COBRE SOBRE ALUMINIO

De la sección de métodos de obtención de recubrimientos selectivos se observa que existen diversos sustratos sobre los cuales se puede electrodepositar. Al igual que los recubrimientos selectivos, los factores principales para seleccionar el sustrato adecuado son las propiedades ópticas y la temperatura de operación. El aluminio es un sustrato prometedor para aplicaciones a bajas temperaturas debido a su bajo costo y propiedades físicas. Sin embargo, el electrodepósito sobre este material es complicado debido a que sobre la superficie se forma alúmina (óxido de aluminio) de forma inmediata, por la exposición al aire, lo que involucra problemas de adherencia. A pesar de estas limitaciones, en la literatura se encuentran métodos que demuestran depósitos de metales sobre sustratos de aluminio bien adheridos. Uno de estos métodos es el zincado, que como su nombre lo indica involucra el depósito de una delgada capa de zinc sobre

el sustrato de aluminio. El principio de esta técnica es remover la capa de alúmina del aluminio y sustituirla por una capa de zinc que impida la oxidación de la superficie. Algunas variaciones de esta técnica involucran el uso de aleaciones de zinc que mejoran la capa depositada. El principal problema de este método es que para poder realizar el zincado es necesario el uso de cianuro, el cual es mortal para el ser humano [72,73]. Otro método reportado es el anodizado, en el cual se forma una capa gruesa y rugosa de óxido del sustrato sobre la superficie de este. Esta capa es buena para aplicaciones en corrosión. En electrodeposición sirve para obtener nanohilos de metales dentro de los poros generados por el anodizado. A pesar de su efectividad, este método resulta tardado y complejo, además de que esta capa de óxido, al ser gruesa, tiende a romperse por efectos térmicos. Independientemente de estos métodos el aluminio requiere de un pretratamiento que consiste en sumergirlo en soluciones ácidas y básicas [74,75].

Una alternativa a estos métodos es cambiar el zinc por otro metal y el cianuro por otros complejantes como glutamato o citrato. El electrodeposición de cobre sobre TiN y TaN por medio de estos complejantes ha sido reportado en la literatura. Debido a que el cobre ha resultado ser un buen material para sistemas de colectores solares a bajas y medianas temperaturas, y que el citrato es un complejante que no requiere de aditivos y no es tóxico, el uso de una solución a base de cobre y citrato para el electrodeposición sobre aluminio es prometedora [76–79].

***2. ELECTRODEPÓSITO DE
UN RECUBRIMIENTO
SELECTIVO A BASE DE
ÓXIDOS DE COBALTO-
MANGANESO PARA
MEDIANA Y ALTA
TEMPERATURA***

2.1. INTRODUCCIÓN

En este capítulo se presenta un recubrimiento selectivo a base de óxidos de cobalto-manganeso obtenido por electrodeposición para aplicaciones termosolares a medianas y altas temperaturas, material prometedor para ser usado en colectores con concentración solar. Primero se establecen los objetivos a seguir para el estudio de este sistema. Seguido de la metodología, que contiene los procedimientos y técnicas utilizadas para estudiar el material. En los resultados se describen los procesos electroquímicos que ocurren en la interfase electrodo-electrolito usando voltametría cíclica. La estructura, composición y morfología es estudiada por técnicas de DRX, Raman, SEM, EDS y XPS, esto debido a que se pretende obtener una película con estructura de espinela por su estabilidad térmica a altas temperaturas. El recubrimiento selectivo se caracteriza en función de su absorptancia solar y emitancia térmica, a partir de los espectros de reflectancia medidos. La estabilidad térmica y envejecimiento del material es estudiado a partir de tratamientos térmicos largos, mediciones de TGA y DSC, y pruebas de intemperismo acelerado. También se demuestra la escalabilidad del proceso de electrodeposición de la película sobre tubos de acero inoxidable, paso previo para la aplicación de este material en colectores solares. Por último, se escriben las conclusiones a las que se llegó con base a los resultados obtenidos y a la discusión realizada.

2.2. OBJETIVOS

2.2.1. Objetivo general

Electrodepositar un recubrimiento selectivo sobre acero inoxidable basado en óxidos de cobalto y manganeso para aplicaciones termosolares a medianas y altas temperaturas.

2.2.2. Objetivos específicos

- Hacer estudios electroquímicos usando voltametría cíclica para determinar las reacciones que ocurren en la interfase.
- Electrodepositar un material a base de óxidos de cobalto y manganeso con propiedades ópticas óptimas para aplicación como recubrimiento selectivo.
- Caracterizar el material electrodepositado en estructura, morfología y composición elemental.
- Determinar si el material es estable a temperaturas de operación mediana (250 °C) y alta (560 °C).
- Determinar si el proceso de electrodeposición es escalable en tubos de acero inoxidable para su uso en sistemas de colectores solares.

2.3. MATERIALES Y METODOLOGÍA

2.3.1. Preparación del sustrato de acero inoxidable

El primer paso para poder realizar el electrodepósito es tener una superficie adecuada y limpia donde se pueda depositar el material para obtener un recubrimiento homogéneo de buena adherencia. Para la limpieza se lavaron las placas de acero inoxidable con agua, jabón, isopropanol y papel, esto último con el fin de eliminar restos de tinta u otras imperfecciones orgánicas.

El siguiente paso es el lijado y pulido. El lijado se realiza con papel de lija de números de grano 1000, 1200, 1500, 2000, 3000 y 5000. El lijado tiene que ser en una sola dirección, es decir, de arriba abajo o de derecha a izquierda, para obtener una mejor reflexión. En el caso del pulido se utilizaron pastas de alúmina de 1, 0.3 y 0.05 μm de tamaño de partícula (marca Buehler), en algunas ocasiones se cambió la alúmina de 0.05 μm por una dispersión de diamante del mismo tamaño de partícula. Para aplicar estas pastas o dispersión se usaron borlas.

Una vez que el sustrato está limpio, lijado y pulido se procede a encintar la parte de atrás y de adelante delimitando el área de depósito a 16 cm^2 . Para preparar el sustrato para el depósito, se sumerge en isopropanol en un baño ultrasónico y se agita por aproximadamente 15 min. Dependiendo del tamaño del limpiador ultrasónico y del recipiente donde se sumerge el sustrato, puede tratarse más de una placa al mismo tiempo.

2.3.2. Sistemas

Dentro de esta serie de experimentos se utilizaron diferentes sistemas para poder ser estudiados en diferentes aspectos, a continuación, se describen dichos sistemas y por qué son requeridos. Todos los electrodepósitos fueron realizados con un potencióstato/galvanostato Gamry Reference 3000.

2.3.2.1. Sistema de acero inoxidable/níquel/óxidos de cobalto-manganeso

Este sistema se basa en un sustrato de acero inoxidable seguido de una capa intermedia de níquel metálico que refleja de manera eficiente la luz infrarroja y posteriormente se deposita el recubrimiento selectivo a base de óxidos de cobalto y manganeso. Antes de depositar la capa de níquel metálico es necesario aplicar un tratamiento previo (activación) al acero inoxidable para poder generar una mejor adherencia de la capa de níquel. Este tratamiento consta de una solución de NiCl_2 y HCl , 1:1 en peso. Para esta activación se utilizan 2 pulsos de corriente, uno positivo de 10.7 mA/cm^2 por 120 s, y uno negativo de -21.5 mA/cm^2 por 240 s.

La capa intermedia de níquel metálico es electrodepositada bajo las siguientes condiciones. Se utiliza una solución acuosa con 120 g/L de NiSO_4 , 20 g/L de NaCl y 25 g/L de H_3BO_3 , todos los reactivos son de la marca Sigma-Aldrich. La densidad de corriente (j) del electrodeposito es de -5 mA/cm^2 que se aplica durante 585 s. Este sistema se seleccionó para hacer pruebas con un sistema conocido (acero inoxidable/Ni) que funciona a temperaturas medias de $250 \text{ }^\circ\text{C}$, y con ello estudiar la estabilidad térmica del recubrimiento selectivo.

El recubrimiento selectivo se fabricó también por electrodeposito a partir de una solución acuosa de $0.02 \text{ M Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (98% Sigma-Aldrich) y $0.1 \text{ M Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($\geq 97.0\%$ Sigma-Aldrich) con base en la literatura [67]. La densidad de corriente fue de -0.4 mA/cm^2 , que se aplicó por 312 s. Para el tratamiento y los electrodepositos, debido al área de electrodeposito de 16 cm^2 , se utilizó una celda electroquímica Pyrex de 70 mm de diámetro y 50 mm de alto, usando una configuración de tres electrodos, con un electrodo de referencia de Ag/AgCl (3 M NaCl). El electrodo de trabajo es un sustrato de acero inoxidable AISI 304, para el depósito de níquel metálico se utilizó como contraelectrodo una placa de níquel y para el depósito de cobalto-manganeso se usó un contraelectrodo de acero inoxidable AISI 304. Después del electrodeposito es necesario aplicar un tratamiento térmico de $560 \text{ }^\circ\text{C}$ por 10 min para oxidar el recubrimiento selectivo por medio de una mufla $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ Thermo Scientific [67].

2.3.2.2. Sistema de platino/óxidos de cobalto-manganeso

El sistema de platino/óxidos de cobalto-manganeso fue diseñado para hacer pruebas térmicas a altas temperaturas (560 °C) por tiempos prolongados. Estas pruebas térmicas fueron realizadas a esta temperatura debido a que dentro de los objetivos principales de la obtención de este recubrimiento selectivo es su uso a altas temperaturas ($T > 400$ °C), para ser utilizado en colectores de concentración solar. A diferencia del sistema anterior, en este sistema se utilizó platino como sustrato junto con el recubrimiento selectivo, ya que las altas temperaturas a las que el sistema fue expuesto, no permiten la presencia de capas intermedias. Por este motivo se optó por un sustrato de platino, que soporta temperaturas mayores a 1000 °C. A pesar del alto costo que implica el uso del platino, este sólo se utilizó para las pruebas térmicas, por lo que para aplicaciones industriales se recomienda utilizar otro sustrato resistente al calor, con propiedades ópticas óptimas y de menor costo. Para este sistema se utilizó la misma metodología para obtener el recubrimiento selectivo, es decir, electrodeposición a partir de una solución acuosa de 0.02 M $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (98% Sigma-Aldrich) y 0.1 M $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($\geq 97.0\%$ Sigma-Aldrich). La densidad de corriente fue de -0.4 mA/cm², aplicado por 312 s. El área de electrodeposición fue de 16 cm², se utilizó una celda electroquímica Pyrex de 70 mm de diámetro y 50 mm de alto, usando una configuración de tres electrodos, con un electrodo de referencia de Ag/AgCl (3 M NaCl). El electrodo de trabajo es un sustrato de platino y el contraelectrodo es de acero inoxidable AISI 304. Después del electrodeposición se aplicó un tratamiento térmico de 560 °C durante 10 min.

2.3.2.3. Sistema de acero inoxidable/óxidos de cobalto-manganeso

El último sistema utilizado para este capítulo fue de acero inoxidable/óxidos de cobalto-manganeso para estudiar la superficie, o el polvo obtenido del recubrimiento. Al igual que el sistema anterior este recubrimiento sobre acero inoxidable se obtuvo por electrodeposición en la celda de tres electrodos, usando una solución acuosa de 0.02 M $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (98% Sigma-Aldrich) y 0.1 M $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($\geq 97.0\%$ Sigma-Aldrich), y

una densidad de corriente de -0.4 mA/cm^2 aplicada por 312 s. Después del electrodepósito se aplicó el tratamiento térmico de $560 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 10 min.

2.3.3. Caracterización de las películas de Co-Mn

Para poder caracterizar los recubrimientos selectivos obtenidos en forma de película se utilizaron varias técnicas de caracterización descritas a continuación.

2.3.3.1. Propiedades ópticas

En la introducción se menciona la importancia de las propiedades ópticas de los recubrimientos selectivos, es decir, para considerarse un recubrimiento selectivo, este debe cumplir con valores de absorptancia solar (α) y emitancia térmica (ε) de $\alpha \geq 90\%$ y $\varepsilon \leq 10\%$. Para determinar estos valores se midió la reflectancia espectrofotométrica de las películas; para ello se utilizaron tres espectrofotómetros que cubren el rango de longitudes de onda desde $0.3 \text{ }\mu\text{m}$ hasta $15 \text{ }\mu\text{m}$. Para la zona UV-Vis se usó un espectrofotómetro Avantes modelo AvaSpec-2048 y para el infrarrojo un espectrofotómetro Avantes modelo AvaSpec-NIR256-2.5, ambos con una esfera de integración Avantes modelo 50-LS-HAL y como referencia un material blanco, difuso y de alta calidad a base de PTFE. Para el espectro de reflectancia de 2.5 a $15 \text{ }\mu\text{m}$ fue utilizado un espectrofotómetro FTIR de la marca Perkin Elmer modelo Frontier NIR/MIR, con una esfera de integración PICO modelo Integrat IR y como referencia se utilizó una película de oro. Todas las mediciones fueron realizadas a temperatura ambiente ($25 \text{ }^\circ\text{C}$).

La absorptancia solar y la emitancia térmica fueron calculadas por medio de las **Ecuaciones 1, 2 y 3** previamente explicadas en la introducción. Para pruebas normales, la emitancia térmica se calculó a $100 \text{ }^\circ\text{C}$, que es considerada una temperatura estándar de referencia, y para las pruebas térmicas se calculó a la temperatura de operación, es decir, $250 \text{ }^\circ\text{C}$ y $560 \text{ }^\circ\text{C}$. La temperatura no afecta al cálculo de la absorptancia solar, pero

la emitancia térmica se calcula integrando la reflectancia contra el espectro de radiación del cuerpo negro, que depende de la temperatura.

2.3.3.2. Propiedades estructurales, morfológicas y de composición elemental

2.3.3.2.1. Difracción de rayos X (DRX)

La difracción de rayos X se realizó en un difractómetro Bruker D8-Advance con la finalidad de estudiar la estructura química del sólido obtenido, además sirve para comparar esta estructura a diferentes temperaturas y decidir la mejor temperatura para la activación del recubrimiento selectivo. Esta técnica permite conocer el patrón de picos de una estructura cristalina que es propia para cada material, dependiendo de los planos formados por la celda unitaria de dicho compuesto y aplicando la ley de Bragg. Los resultados preliminares muestran picos muy pequeños o con mucho ruido, por lo tanto, se optó por hacer mediciones de tiempos largos para refinar los picos y disminuir el ruido. Para estas mediciones se utilizaron las siguientes condiciones: tiempo de paso de 6 segundos, tamaño de paso de 0.01 grados, duración de 12.88 hrs, 40kV, 30 mA. tubo de $\text{CuK}\alpha 1$. Por contener cobalto el rango del detector se cerró a 0.18 - 0.25 eV.

2.3.3.2.2. Microscopía electrónica de barrido (SEM) y análisis por energía dispersiva de rayos X (EDS)

La microscopía electrónica de barrido, SEM, por sus siglas en inglés (scanning electron microscopy) es una técnica que nos ayuda a obtener información morfológica, estructural y de composición a diferentes aumentos de tamaño del objeto a analizar. Dentro de la información morfológica podemos estudiar la textura, topografía y características superficiales de polvos o películas ya que los resultados muestran imágenes 3D. La técnica se basa en un haz de electrones que es disparado sobre la superficie de la muestra; al interactuar este haz con la muestra se producen electrones secundarios que son percibidos por un detector generando una imagen 3D. El análisis por energía dispersiva de rayos X, EDS, por sus siglas en inglés (energy-dispersive analysis of X-

rays) usa el mismo equipo y principio que el SEM, la diferencia radica en que el haz de electrones además de producir electrones secundarios también produce electrones retrodispersados, los cuales son de mayor energía. La detección de estos electrones permite identificar los elementos presentes en la muestra. Este estudio se realizó en un equipo FESEM JEOL modelo JSM-7600, con las condiciones siguientes: energía de 2.0 a 5.0 kV, detector SEI, con magnificaciones desde x10 000 hasta x200 000.

2.3.3.2.3. Espectroscopía Raman

En esta técnica se ilumina la muestra con luz monocromática, generada por un láser. Cuando la luz contacta con la muestra se produce luz dispersa. Tanto la luz incidente como la luz dispersa tienen una frecuencia vibracional propia, la cual al restarse forman la frecuencia Raman. Por lo tanto, los picos Raman muestran transiciones vibracionales concretas, para grupos funcionales, principalmente para compuestos orgánicos, aunque también sirve para identificar enlaces covalentes como grupos hidroxilo, agua u oxianiones, para compuestos inorgánicos, resultando así un espectro específico para cada compuesto o material. En este trabajo se utilizó un equipo de espectroscopía Raman WITec Alpha 300.

2.3.3.2.4. Espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS)

La espectroscopía de fotoelectrones de rayos X, XPS, por sus siglas en inglés (X-ray photoelectron spectroscopy) es una técnica que mide la energía cinética de los electrones emitidos por la materia al ser bombardeada con rayos X de alta energía. Esta energía cinética es propia para cada elemento, por lo cual el XPS es una técnica que analiza la superficie de una muestra y brinda información de la composición del material, pudiendo identificar los elementos de forma cuantitativa y cualitativa. El equipo utilizado fue un Thermo Fisher Scientific K-Alpha Surface Analysis.

2.3.4. Voltametría cíclica para soluciones de Co-Mn

La voltametría cíclica es una técnica que se usa para identificar las reacciones REDOX presentes en un proceso de electrodeposición. Este método proporciona una estimación directa de la reversibilidad del proceso de óxido-reducción. La voltametría cíclica es una medición rápida y sencilla para estudiar los procesos en el electrodo de trabajo.

Para este estudio se utilizó una configuración de celda de tres electrodos (**Figura 9**). El electrodo de trabajo fue una placa de acero inoxidable AISI 304, el contraelectrodo fue un alambre de platino y el electrodo de referencia de Ag/AgCl (3 M NaCl) ($E^0 = +0.20$ V (SHE)). Estas mediciones fueron realizadas con un potenciostato/galvanostato Gamry Reference 3000 con las condiciones siguientes: velocidad de escaneo de 10 mV/s, rango de potencial de -1.1 a 0.5 V (Ag/AgCl), área de trabajo de 2.54 cm². Las soluciones utilizadas son la solución acuosa de 0.02 M Co(NO₃)₂·6H₂O (98% Sigma-Aldrich) y 0.1 M Mn(NO₃)₂·4H₂O (≥97.0% Sigma-Aldrich), además, se hicieron mediciones a las soluciones individuales de 0.02 M Co(NO₃)₂·6H₂O (98% Sigma-Aldrich), 0.1 M Mn(NO₃)₂·4H₂O (≥97.0% Sigma-Aldrich) y a una solución de referencia de 0.24 M NaNO₃. El pH de cada solución fue de 3.3.

Adicionalmente, se agregó 1 M Na₂SO₄ (≥99.0% Sigma-Aldrich) para evitar efectos de resistencia de la solución, debido a que es un electrolito fuerte. Este compuesto es elegido debido a que es inerte para las condiciones de electrodeposición. Cabe mencionar que se hicieron estudios con y sin el sulfato de sodio. Para identificar las reacciones electroquímicas que ocurren en la solución original, la concentración de nitratos de las demás soluciones se ajustó a 0.24 M agregando NaNO₃ (J.T.Baker).

También se realizaron mediciones de voltametría cíclica con burbujeo con nitrógeno (99.999%, Praxair) por 20 min, para eliminar el exceso de oxígeno presente en la solución, previo a la medición. Durante la medición se mantuvo la aplicación de nitrógeno sobre la superficie de la solución para evitar que el oxígeno se reincorpore. Las condiciones para estas mediciones son: velocidad de escaneo de 10 mV/s, rango de potencial de -1.1 a 0.5 V (Ag/AgCl), área de trabajo de 2.54 cm².

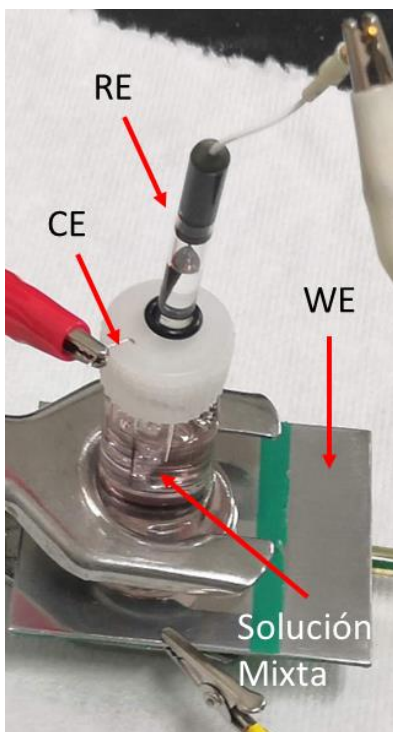


Figura 9. Celda electroquímica y configuración de electrodos para pruebas de voltametría cíclica. WE = electrodo de trabajo (acero inoxidable), CE = contraelectrodo (platino), y RE = electrodo de referencia Ag/AgCl (3 M NaCl).

2.3.5. Propiedades térmicas

2.3.5.1. Análisis termogravimétrico (TGA) y calorimetría diferencial de barrido (DSC)

El análisis térmico se basa en la medición de las propiedades físicas y químicas del material en función del cambio de temperatura. El análisis termogravimétrico o TGA por sus siglas en inglés (thermogravimetric analysis), muestra la masa de la materia en función de la temperatura, es decir, mide el cambio de peso de óxidos, hidróxidos o hidratos cuando se descomponen al calentarse o realizan transiciones de fase. En la calorimetría electrónica de barrido o DSC (differential scanning calorimetry) se miden los cambios de entalpía que se producen por los procesos de descomposición o transición mencionados anteriormente.

Estos dos análisis se llevaron a cabo en un equipo TA Instruments Discovery. Las muestras se calentaron en un intervalo de temperatura a partir de 30 °C hasta llegar a 800 °C, con una rampa de temperatura de 10 °C min⁻¹ en un ambiente de aire. La cantidad de muestra usada es aproximadamente 5 mg.

2.3.5.2. Estabilidad térmica

La estabilidad térmica se evaluó para determinar si el material se mantiene estable, sin cambios en sus propiedades ópticas, a través de tratamientos por tiempos largos a temperaturas altas y medias. Para temperaturas medias, T = 250 °C, se utilizó el sistema de acero inoxidable/níquel/óxidos de cobalto-manganeso, mientras que, para temperaturas altas, T = 560 °C, se utilizó el sistema de platino/óxidos de cobalto-manganeso. La prueba consiste en calentar a temperaturas de 250 °C y 560 °C, por 500 horas y 200 horas, respectivamente, tomando mediciones de las propiedades ópticas en intervalos de 100 horas.

2.3.5.3. Intemperismo acelerado

Las pruebas de intemperismo acelerado fueron llevadas a cabo sobre el sistema de acero inoxidable/óxidos de cobalto-manganeso. Se utilizó un equipo SUNTEST XXL + ATLAS (**Figura 10**) con la evaluación basada en el estándar ASTM G155. La muestra se expuso un tiempo total de 208 h con ciclos que se mencionan a continuación. Cada ciclo dura 8 horas y consta de 3 fases: (i) tiempo de exposición de 102 minutos, irradiancia de 0.35 W/m², temperatura de 30 °C a 42 °C, humedad relativa de 70% sin lluvia; (ii) tiempo de exposición de 18 minutos, irradiancia de 0.35 W/m², temperatura de 30 °C a 42 °C, humedad relativa de 70% - 90% con lluvia; y (iii) tiempo de exposición de 360 minutos, sin irradiancia, temperatura de 30 °C, humedad relativa de 95% sin lluvia (prueba de simulación de noche). Se realizaron un total de 26 ciclos que suman las 208 horas. Antes y después de las pruebas se hicieron mediciones de las propiedades ópticas para comparar.



Figura 10. Imagen del equipo SUNTEST XXL + ATLAS utilizado para las pruebas de intemperismo acelerado.

2.3.6. Rugosidad

La rugosidad fue calculada a partir de las mediciones de perfilometría que fueron realizadas en un perfilómetro KLA Tencor D -120. Estas mediciones fueron hechas sobre las películas obtenidas del recubrimiento selectivo, tomando tres zonas de la muestra,

en cada uno de los costados y en el centro. La rugosidad fue calculada con la siguiente fórmula:

$$R_Z = \frac{Z_1 + Z_2 + Z_3 + \dots + Z_N}{N} \quad (28)$$

donde R_Z es la rugosidad, Z_N es la distancia que hay entre cresta superior y cresta inferior trazando una línea paralela imaginaria sobre la gráfica de perfilometría, y N es el número de medidas.

2.4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

2.4.1. Estudios electroquímicos para el electrodeposición de óxidos de cobalto-manganeso

Como se mencionó en la introducción, el mecanismo de electrodeposición de cobalto y manganeso metálico ha sido ampliamente estudiado, mientras que el electrodeposición de óxidos mixtos de estos dos metales no ha sido reportado en detalle.

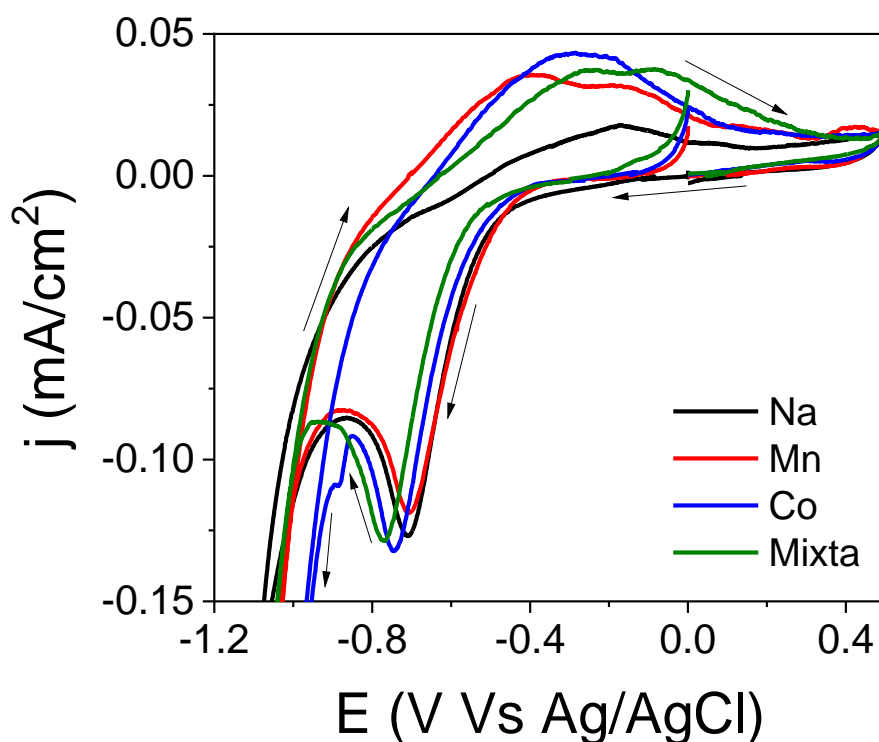


Figura 11. Curvas de voltametría cíclica para las siguientes soluciones: 0.24 M NaNO₃ (Na - línea negra); 0.1 M Mn(NO₃)₂ (Mn - línea roja); 0.02 M Co(NO₃)₂ (Co - línea azul); y solución mixta, compuesta por 0.1 M Mn(NO₃)₂ + 0.02 M Co(NO₃)₂ (línea verde). Las curvas corresponden a los primeros ciclos a una velocidad de escaneo de 10 mV/s.

Con el fin de entender las reacciones químicas que ocurren en la solución y superficie del sustrato durante el electrodeposición del recubrimiento selectivo a base óxidos de cobalto-manganeso, se realizaron diferentes pruebas utilizando la técnica de voltametría cíclica. La **Figura 11** muestra los resultados de la solución de 0.02 M Co(NO₃)₂·6H₂O con 0.1 M Mn(NO₃)₂·4H₂O y las soluciones individuales que conforman esta solución, es

decir, 0.02 M $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y 0.1 M $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, además de una solución de referencia de 0.24 M NaNO_3 , todas ellas sin ningún aditivo. Comparando la **Figura 11** con la **Figura 12a**, donde se añadió 1 M de Na_2SO_4 para minimizar los efectos de resistencia de la solución, se puede observar que, con y sin el sulfato de sodio, se encuentra un máximo de densidad de corriente catódica alrededor de -0.75 V (Ag/AgCl).

Los potenciales estándar de Nernst para la reducción de Co^{2+} a Co metálico y de Mn^{2+} a Mn metálico son de -0.48 V (Ag/AgCl) y -1.38 V (Ag/AgCl) respectivamente [80]; lo cual significa que el Co es un metal más noble, por lo que se espera que se deposite antes que el Mn. Sin embargo, como se discutirá a continuación esto puede ser menos importante, ya que la reacción favorecida es la reducción de nitratos. El proceso de reducción de nitratos es la base para la obtención de óxidos de cobalto manganeso, debido a que sin la reducción de nitratos el proceso estaría en función de los potenciales de reducción de los metales, dando como resultado un material de Co_3O_4 , sin la presencia de Mn. En todos los voltamperogramas se observa un inicio de aumento en la densidad de corriente en un potencial alrededor de -0.5 V (Ag/AgCl), indicando que la corriente está dominada por otras reacciones de reducción. De modo que, para los baños galvánicos de este trabajo, la corriente es atribuida a la reducción de nitratos. En la solución de NaNO_3 se observa que la reducción del nitrato comienza a un potencial de aproximadamente -0.45 V (Ag/AgCl), según la siguiente reacción [81,82]:



La reducción de protones y agua se espera que ocurra a potenciales negativos con respecto al potencial de Nernst de -0.4 V (Ag/AgCl) debido al pH de 3.3 de la solución, que también genera iones OH^- superficiales. Estos iones OH^- en la superficie se combinan con los cationes metálicos en solución para formar $\text{Mn}(\text{OH})_2$, $\text{Co}(\text{OH})_2$ e hidróxidos mixtos sobre la superficie del electrodo de trabajo en forma de precipitado; dicho mecanismo está de acuerdo con varios reportes encontrados en la literatura para sistemas similares [62–65,67,68,81,83,84]. A continuación, se muestra la reacción general para el proceso de formación de hidróxidos:



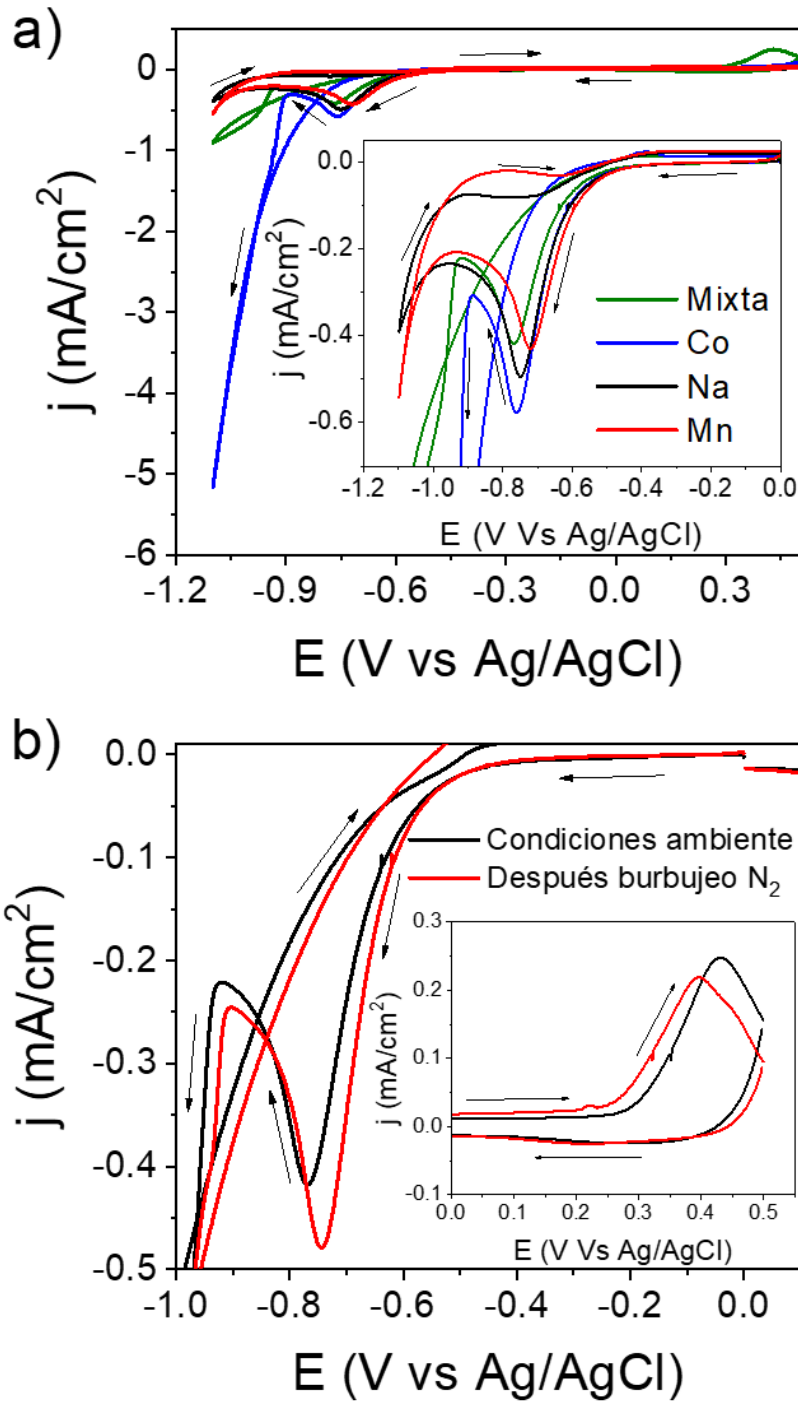


Figura 12. a) Curvas de voltametría cíclica para las siguientes soluciones 0.1 M $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ (línea roja); 0.02 M $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ (línea azul); solución mixta, compuesta por 0.1 M $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ + 0.02 M $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ (línea verde) y una solución de 0.24 M NaNO_3 (Na - línea negra). Todas estas soluciones fueron preparadas añadiéndole 1 M de Na_2SO_4 para minimizar los efectos de resistencia de la solución, ajustados a un pH de 3.3; la velocidad de escaneo fue de 10 mV/s. b) Voltametría cíclica de la solución mixta con 1 M Na_2SO_4 a pH 3.3, antes y después de 20 min de burbujeo con N_2 ; ambas mediciones corresponden a los primeros ciclos con velocidad de escaneo de 10 mV/s.

A pesar de que las curvas de voltametría para las diferentes soluciones son similares, se pueden encontrar pequeñas diferencias que indican que la composición de estas soluciones afecta a la cinética de reducción, así como la química superficial relacionada con el depósito de los hidróxidos metálicos que se oxidarán posteriormente para obtener óxidos de estos metales.

Cuando la solución mixta entra en contacto con los electrodos de acero, el nitrato termodinámicamente puede reducirse a nitrito, sin la necesidad de la aplicación de corriente, debido a la presencia de Fe en el acero, que se puede oxidar a Fe^{2+} ya que el potencial de Nernst es de -0.64 V (Ag/AgCl) [85]. Para electrodos de platino, se ha reportado en la literatura que el nitrito causa un aumento en la corriente observada en la voltametría para soluciones a base de nitratos [86]. Sin embargo, en este caso el acero es inoxidable por lo que esta reacción es muy poco probable, por lo que se espera que el nitrito no juegue un papel importante.

La **Figura 12a** muestra un pico catódico para todas las soluciones, incluyendo al blanco, esto sugiere que la corriente está limitada por un proceso de difusión. La **Figura 12b** muestra voltametrías de la solución mixta ($0.1 \text{ M Co}(\text{NO}_3)_2 + 0.02 \text{ M Mn}(\text{NO}_3)_2$) con y sin burbujeo de N_2 . De esta figura se puede apreciar que las curvas son similares, por lo que el oxígeno no juega un papel significativo en el proceso de electrodeposición, sin embargo, hay un pequeño cambio en la densidad de corriente, en el pico de -0.75 V , relacionado a la presencia de oxígeno disuelto en la solución.

Por otro lado, el pico de corriente catódica depende de la velocidad de escaneo, de acuerdo con la **Figura 13a**, donde se ve que el máximo de densidad de corriente se desplaza a potenciales más negativos mientras aumenta la velocidad de escaneo. Sin embargo, el máximo de densidad de corriente es muy bajo indicando un fuerte efecto cinético. Además, el proceso es irreversible, ya que el pico de oxidación varía en el potencial con la presencia de Na_2SO_4 [82,87].

La **Figura 13b** muestra la densidad de corriente de pico catódico contra la raíz cuadrada de la velocidad de escaneo, indicando una relación lineal.

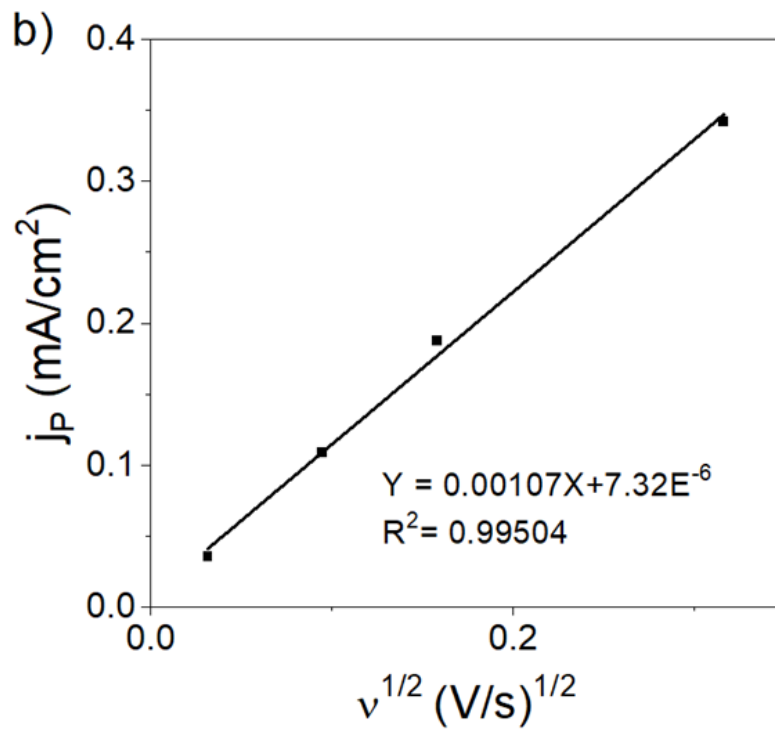
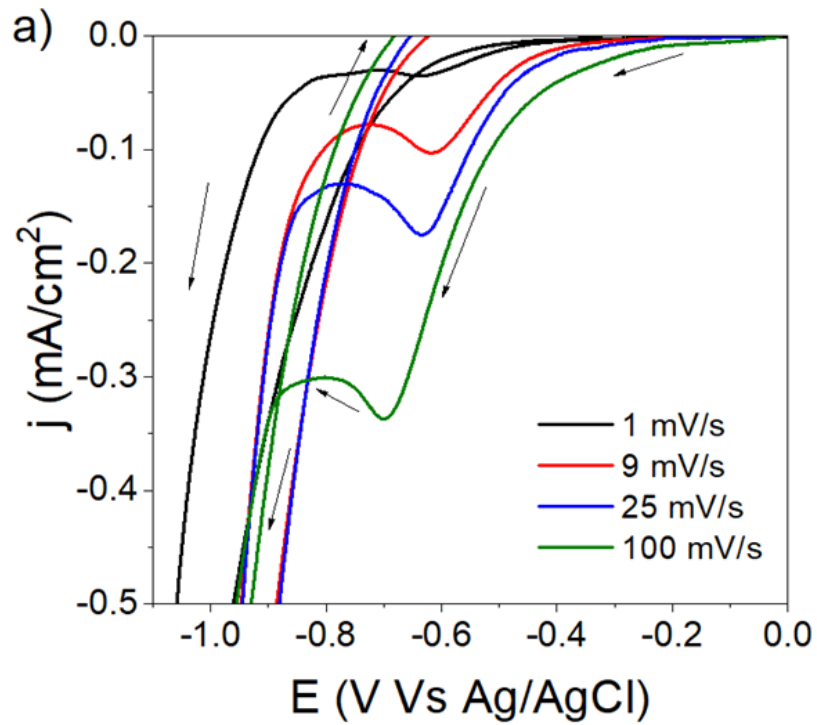


Figura 13. a) Voltametría cíclica (primer ciclo) para solución mixta a pH 3.3 en función de la velocidad de escaneo de 1 mV/s a 100 mV/s. b) Gráfica de la dependencia del pico de densidad de corriente con la raíz cuadrada de la velocidad de escaneo a pH 3.3.

Sin embargo, si se aplica la ecuación de Randles-Sevcik (**Ecuación 23**), el coeficiente de difusión del nitrato que se obtiene es 5 órdenes de magnitud menor de los valores reportados [82]. Esto indica que el electrodo de acero inoxidable se pasiva fácilmente por la reducción de nitrato.

A potenciales más negativos otras reacciones ocurren, como la reducción de agua y cationes metálicos. A partir de XPS, resultados discutidos en la sección “Caracterización de las películas de cobalto-manganeso” (**Figura 21**), se concluye que la reducción de cationes metálicos no ocurre por la falta de picos distintivos para los metales. Por lo tanto, como la reducción de nitrato rige esta reacción, se espera que aumente el pH de la superficie, generando así un incremento en la concentración de OH^- , facilitando la precipitación de hidróxido metálico.

De la **Figura 12a**, se observa que la actividad catalítica del electrodo depende de la composición de la solución, es decir, para la solución de manganeso y de referencia, se observan voltamperogramas similares, mientras que ocurre lo mismo con la solución de cobalto y la solución mixta, teniendo estas últimas una corriente catódica cataliza, por la precipitación de $\text{Co}(\text{OH})_2$ en la superficie del electrodo, y significativamente mayor en comparación a las primeras dos curvas. Por lo tanto, los hidróxidos depositados sobre la superficie del electrodo, principalmente el $\text{Co}(\text{OH})_2$, determinan la velocidad de la reacción que a su vez determinan la velocidad de crecimiento de la película y no la difusión de nitrato.

Por lo tanto, los resultados muestran que el mecanismo de electrodeposición del óxido mixto Mn-Co consiste principalmente en: (i) generación de hidróxido ($M^{n+} + n\text{OH}^- \rightarrow M(\text{OH})_n$) cerca de la superficie del electrodo de trabajo debido a la reducción del nitrato ($\text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightarrow \text{NO}_2^- + 2\text{OH}^-$); (ii) aumento del pH local de la superficie; (iii) precipitación de hidróxidos metálicos en la superficie y (iv) depósito de hidróxido de cobalto catalizador para la reducción de nitrato [88–91].

2.4.2. Resultados del electrodeposición de óxidos de cobalto-manganeso

El electrodeposición se llevó a cabo en una celda electroquímica cilíndrica de $\approx 200 \text{ cm}^3$, ideal para depositar sobre un área de 16 cm^2 , donde los electrodos están uno frente al otro de forma paralela, como se puede observar en la **Figura 3**. Las condiciones del electrodeposición son: densidad de corriente de -0.4 mA/cm^2 , tiempo de depósito de 312 s, solución mixta de $0.1 \text{ M Co(NO}_3)_2 + 0.02 \text{ M Mn(NO}_3)_2$, electrodos de acero inoxidable AISI 304 y un electrodo de referencia de Ag/AgCl (3 M NaCl). La **Figura 14** muestra la curva de electrodeposición galvanostática para la obtención de hidróxidos mixtos. En esta figura se muestran tres zonas que se describen como: (i) aumento del potencial, probablemente debido a una fuerte limitación cinética sobre el acero inoxidable causada por la formación y aproximación de los iones OH^- , ya que el potencial de depósito tiene un valor muy negativo alrededor de -1.85 V(Ag/AgCl) ; (ii) una disminución del potencial, relacionado con la nucleación y posterior crecimiento del material, debido a la formación de los hidróxidos sobre el sustrato ($M^{n+} + n\text{OH}^- \rightarrow M(\text{OH})_n$); (iii) una zona plana de potencial constante que indica estabilización y crecimiento del material, favoreciendo el depósito de una buena película de Mn(OH)_2 , Co(OH)_2 y $\text{Mn}_x\text{Co}_{1-x}(\text{OH})_2$ [92].

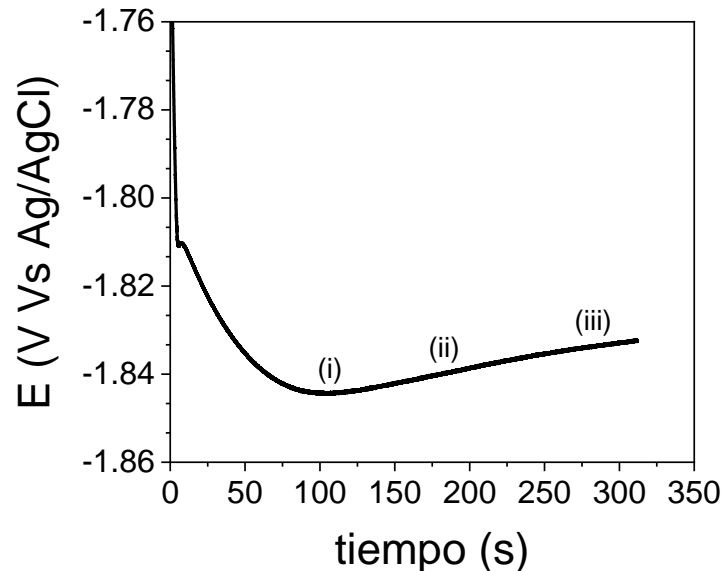


Figura 14. Curva galvanostática para el electrodeposición del material en la celda electroquímica cilíndrica para placas en disposición paralela de 16 cm^2 de área de trabajo a $j = -0.4 \text{ mA/cm}^2$, $t = 312 \text{ s}$ y $\text{pH } 3.3$, con un sistema de tres electrodos. Electrodo de trabajo y contraelectrodo de acero inoxidable AISI 304 y electrodo de referencia de Ag/AgCl (3 M NaCl).

Las **Figuras 15a** y **15b** muestran imágenes tomadas a las placas recién recubiertas y después del tratamiento térmico de 10 min para la conversión de hidróxidos a óxidos de los metales presentes. Aquí se puede observar que las películas recién depositadas tienen un color entre amarillo y beige, mientras que las tratadas térmicamente muestran una coloración más fuerte, un negro más intenso, lo cual es el color deseado para recubrimientos selectivos y puede indicar alta absorción solar. El color negro es similar al color observado en recubrimientos de cobalto negro, debido a esto es importante determinar la presencia y cantidad del manganeso incorporado. La **Figura 15c** muestra el espectro de reflectancia de tres muestras diferentes obtenidas con las mismas condiciones. Con esta figura se puede demostrar que, al no haber cambios significativos en la curva de reflectancia, el método de electrodeposición es reproducible. La absorción solar y emisividad térmica a 100 °C fueron calculadas con las **Ecuaciones 1** y **2** resultando $\alpha = 89.5 \pm 0.6\%$ and $\epsilon = 14.9 \pm 0.4\%$.

2.4.3. Caracterización de las películas de cobalto-manganeso

Las **Figuras 16a** y **16b** muestran los patrones de difracción de rayos X (DRX) para la película recién depositada y después del tratamiento térmico de 10 min a 560 °C, respectivamente. Comparando ambas se observan picos después del tratamiento térmico que no aparecen para la película recién depositada, esto significa que existe un cambio en la estructura. Después del tratamiento térmico los picos de DRX pueden relacionarse con diferentes espinelas estequiométricas y no estequiométricas que cumplen con la siguiente ecuación $Mn_xCo_{3-x}O_4$ donde $0 \leq x \leq 1$. Como se puede apreciar, los picos obtenidos de la base de datos con los que se compara son muy similares con estructuras tipo espinela $MnCo_2O_4$ (JCPDS No. 23-1237), $Mn_{0.28}Co_{2.72}O_4$ (PDF 04-018-1871) y Co_3O_4 (PDF 04-005-4386). Por lo tanto, a pesar de tener una composición química diferente siguen teniendo una estructura tipo espinela y no es posible identificar el valor exacto de x para esta estructura, incluso utilizando las mediciones largas.

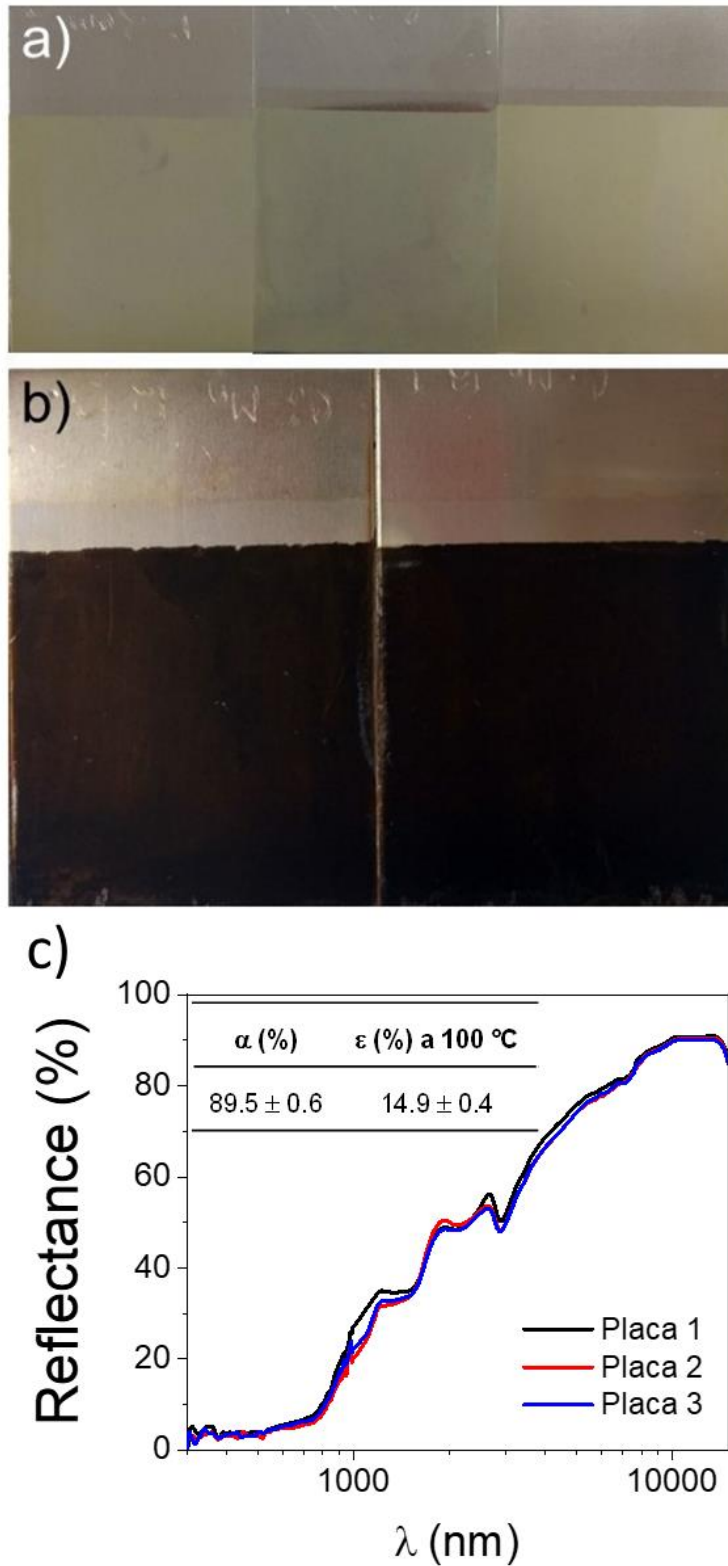


Figura 15. Imágenes de a) tres películas recién depositadas y b) dos películas tratadas térmicamente a 560 °C por 312 s. La figura c) muestra el espectro de reflectancia después del tratamiento térmico y las correspondientes propiedades ópticas para estas muestras ilustrando la reproducibilidad.

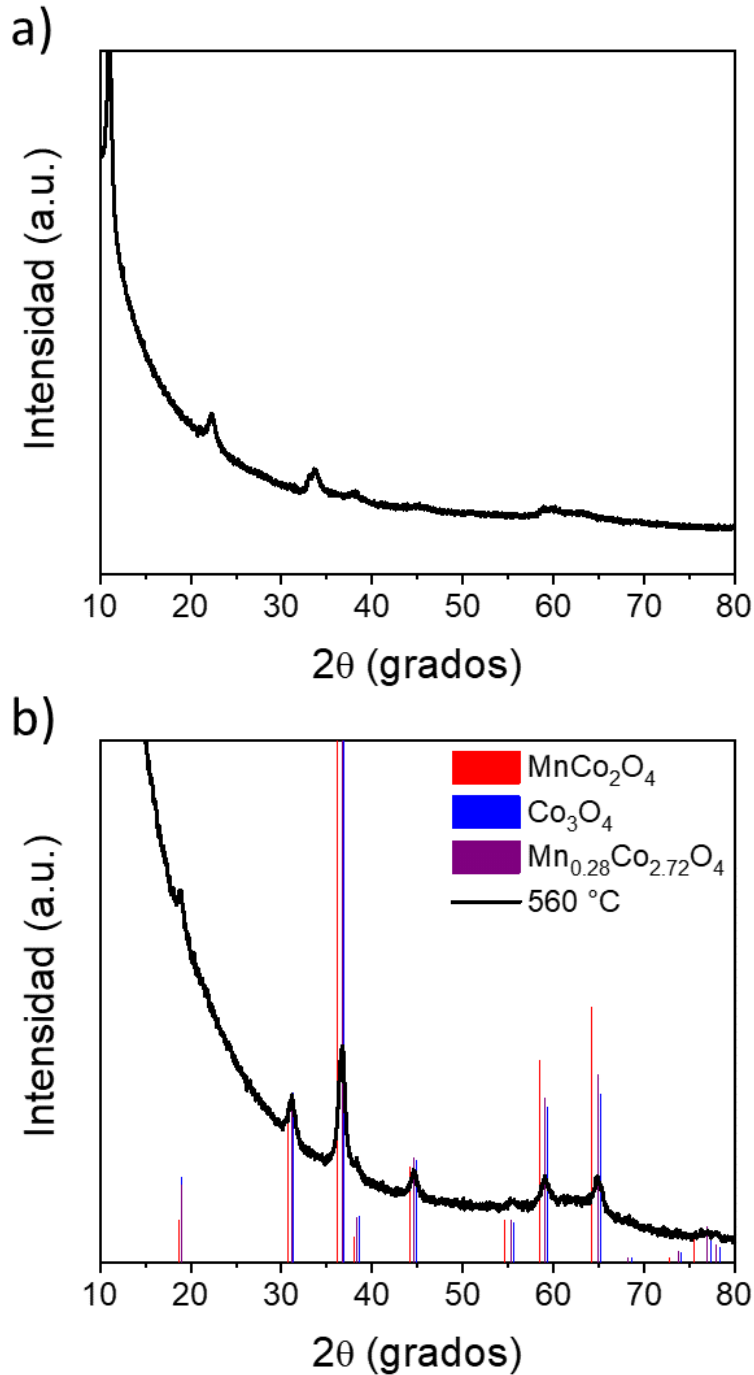


Figura 16. DRX de a) una película recién depositada y b) después del tratamiento térmico de 10 min a 560 °C, comparado con los PDF de algunas estructuras similares para b). $MnCo_2O_4$ (JCPDS No. 23-1237), $Mn_{0.28}Co_{2.72}O_4$ (PDF 04-018-1871) y Co_3O_4 (PDF 04-005-4386).

Otro estudio que se realizó con la técnica de DRX fue el comportamiento del cambio de estructura a diferentes temperaturas para conocer la temperatura óptima para el

tratamiento térmico. La **Figura 17** muestra los patrones de películas tratadas a las siguientes temperaturas: recién depositado, 150 °C, 250 °C, 350 °C y 560 °C. En esta figura se puede observar que el cambio de hidróxidos a óxidos ocurre entre las temperaturas de 150 °C y 250 °C.

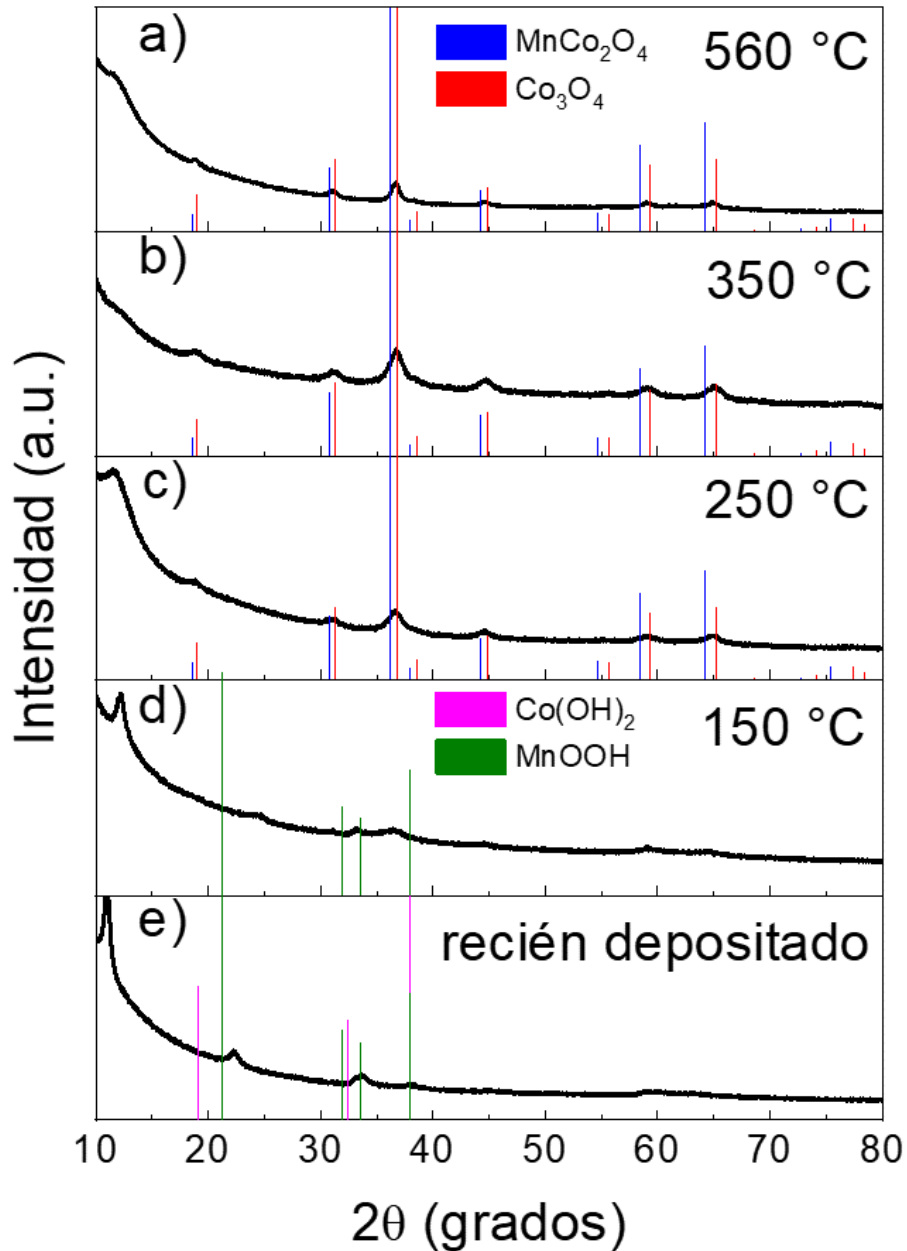


Figura 17. Patrones de DRX para películas electrodepositadas de Co-Mn después de un tratamiento térmico a diferentes temperaturas (°C) por 10 min: a) 560 °C; b) 350 °C; c) 250 °C; d) 150 °C; y e) película recién depositada. MnCo₂O₄ (JCPDS No. 23-1237), Co₃O₄ (PDF 04-005-4386), Co(OH)₂ (PDF 00-030-0443) y MnOOH (PDF 01-088-0648).

La **Figura 18**, muestra los espectros de reflectancia de las películas tratadas a las diferentes temperaturas, y se observa que la mayor absorción solar y menor emitancia térmica se obtienen para la película tratada a 560 °C, inclusive el color de las placas evoluciona de amarillo claro-beige a varios tonos de café, para terminar en el negro característico de un recubrimiento selectivo.

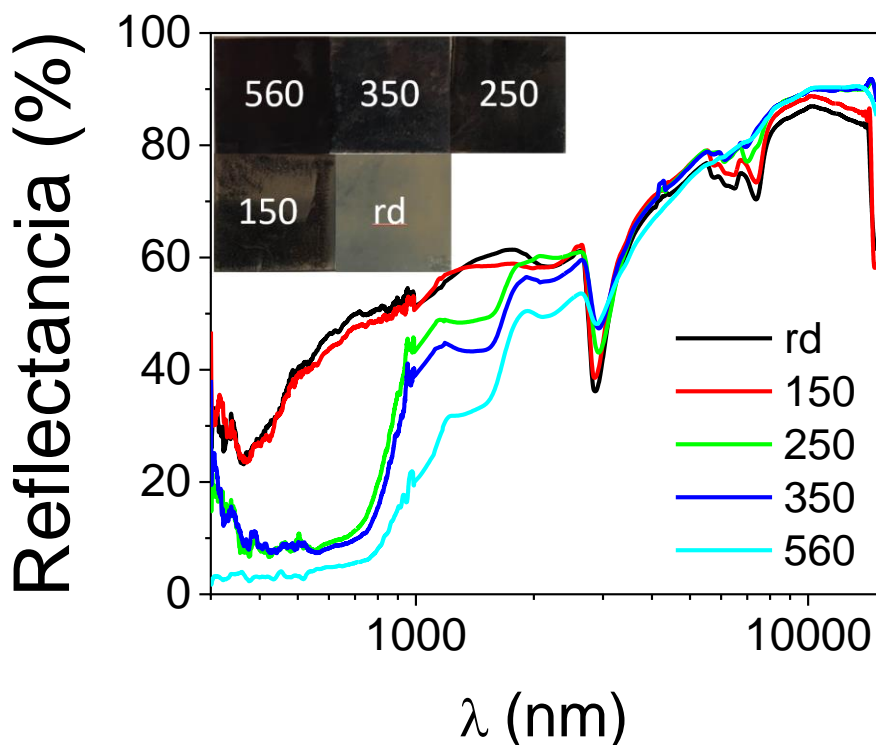


Figura 18. Espectros de reflectancias para películas electrodepositadas de Co-Mn, para la película recién depositada (rd) y en función de la temperatura (°C) para 10 min de tratamiento térmico.

Los espectros Raman para placas recién depositadas y después de tratamiento térmico son mostrados en la **Figura 19**. En la **Figura 19a** se observan picos en 464 cm^{-1} , 526 cm^{-1} y 615 cm^{-1} , los cuales son asociados a $\text{Co}(\text{OH})_2$, $\text{Mn}(\text{OH})_2$ e hidróxidos mixtos de la forma $\text{Mn}_x\text{Co}_{1-x}(\text{OH})_2$ tomando en cuenta que la formación de estos hidróxidos ocurren al mismo tiempo durante la reacción electroquímica [67,89]. Por el contrario, después del tratamiento térmico (**Figura 19b**) aparecen picos en 191 cm^{-1} , 476 cm^{-1} , 519 cm^{-1} , 615 cm^{-1} , and 678 cm^{-1} , que se asemejan a los picos obtenidos para estructuras tipo espinela

de la forma $Mn_xCo_{3-x}O_4$ [93,94]. Sin embargo, aún no se puede determinar el valor de x para esta estructura.

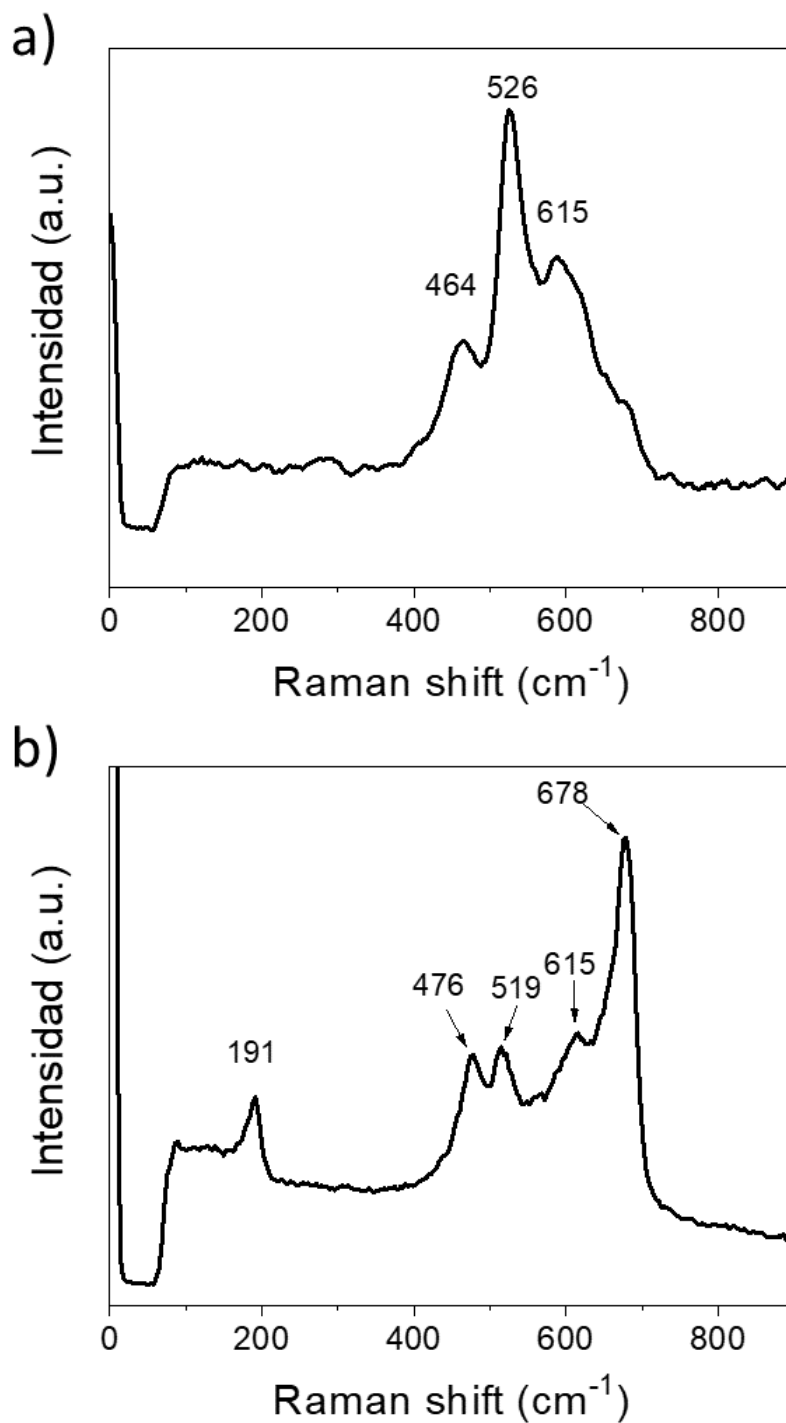


Figura 19. Espectros Raman de a) una película recién depositada y b) después del tratamiento térmico de 10 min a 560 °C.

La **Figura 20** muestra las micrografías SEM para películas recién depositadas y después de tratamiento térmico, que ilustra la morfología de dicho material. Aquí se observa que la estructura está formada por hojas entrelazadas que dejan al descubierto muchos poros en la superficie, lo cual es un buen indicativo para recubrimientos selectivos ya que en estos poros se capta la luz solar [22].

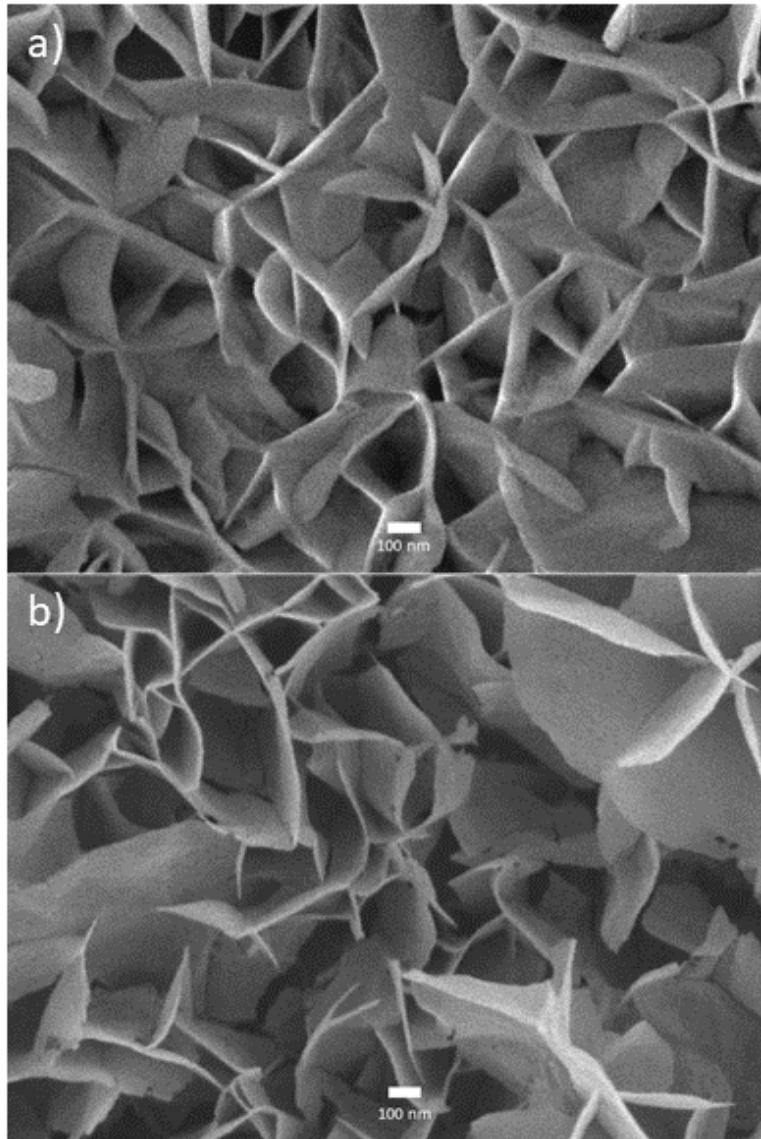


Figura 20. Micrografías SEM de a) una película recién depositada y b) después del tratamiento térmico de 10 min a 560 °C.

La morfología no sufre cambios significativos después del tratamiento de 560 °C, se puede observar un ligero adelgazamiento de las hojas y la aparición de algunos puntos negros sobre las mismas, posiblemente debido a la transición de hidróxido a óxido. Esta morfología es igual a la observada para recubrimientos selectivos como cobalto negro y níquel negro ya que tienen similitudes en las hojas entrelazadas y los poros sobre la superficie [26,55,95]. El mecanismo de reacción durante el electrodepósito es diferente, debido a que la película de cobalto-manganeso fue obtenida a partir de soluciones de nitrato, mientras que las películas de cobalto y níquel fueron obtenidas por soluciones de cloruro. Entonces la morfología de los diferentes materiales no depende de su mecanismo de reacción, sino del crecimiento preferencial de las láminas de hidróxido de Ni, Co y Mn tras las etapas iniciales de nucleación y crecimiento.

La rugosidad de la superficie fue estudiada inicialmente haciendo pruebas de perfilometría a diferentes placas electrodepositadas con el material tratado térmicamente y en diferentes zonas de la misma placa para estudiar también la homogeneidad del depósito. La rugosidad R_z se calculó con la **Ecuación 28** obteniendo un valor de 0.75 μm que es relativamente similar al grosor de la película de 1.2 μm , obtenido por perfilometría, y que está de acuerdo con los poros observados en las micrografías SEM.

La composición elemental de las películas recién depositadas y tratadas térmicamente fue estudiada por XPS. En la **Figura 21** se muestra los espectros XPS correspondientes a los elementos Co, Mn y O antes y después del tratamiento térmico y con y sin erosión de 30 s sobre la superficie de la película.

Para las películas recién depositadas no se encuentran cambios significativos con y sin erosión sobre la superficie de la película. Para cobalto los picos presentes son 780.4 eV y 786 eV, correspondientes a (Co-2p_{3/2}) y (Co-2p_{1/2}) respectivamente; mientras que para el manganeso los picos se observan a 641.6 eV (Mn-2p_{3/2}) and 653.1 eV (Mn-2p_{1/2}) [96–100]. Estos espectros no muestran la presencia de manganeso o cobalto metálico cuyos picos se encuentran en 638.6 eV, 649.7 eV para manganeso, y 778 eV, 793.3 eV para cobalto [101–105]. Los valores de los picos para el oxígeno, 531.5 eV (antes de la erosión) y 530 eV (después de la erosión), y la forma de ellos indican la

presencia de grupos hidróxido [106], resultados que va de acuerdo con el análisis electroquímico respecto a la precipitación de hidróxidos sobre la superficie de electrodo de trabajo.

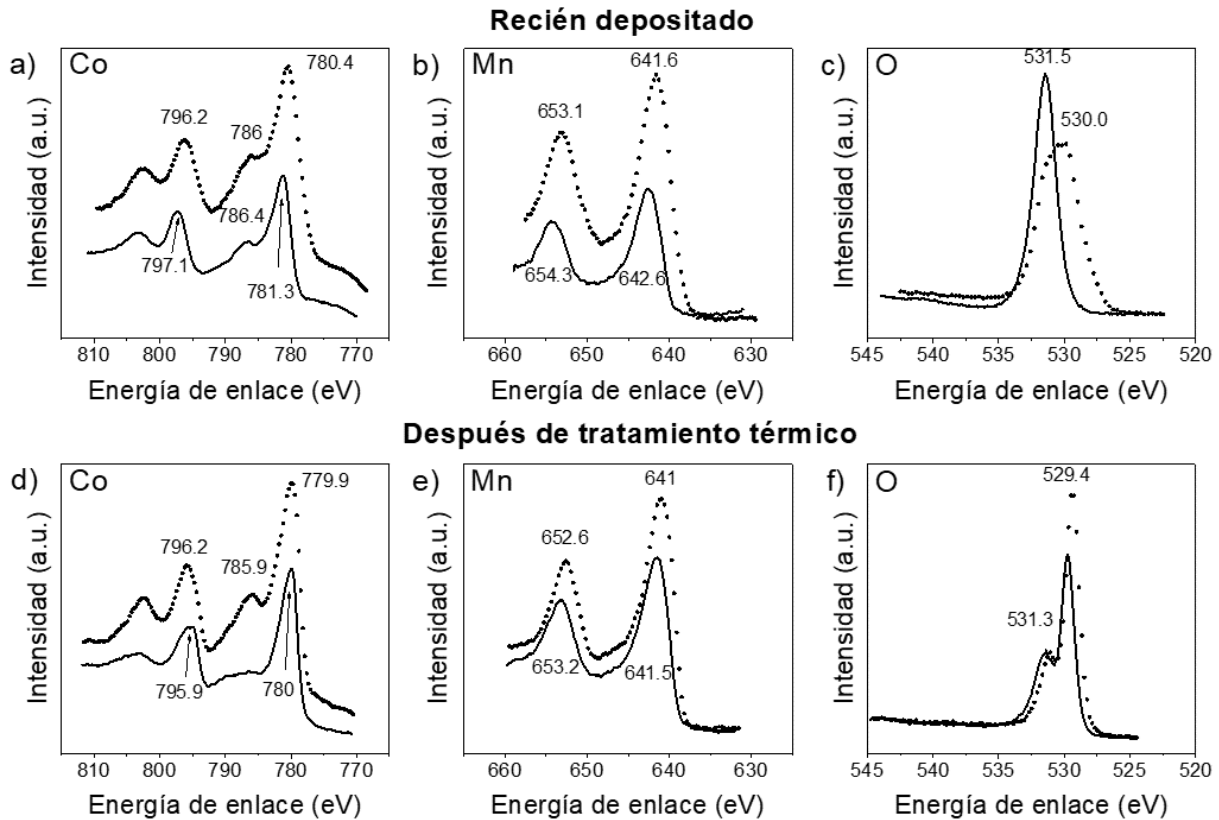


Figura 21. Espectros XPS de películas de Co-Mn recién depositadas: a) Co; b) Mn; and c) O. Los paneles para las películas tratadas térmicamente se muestran en: d) Co; e) Mn; and f) O. Las líneas sólidas indican mediciones sin erosión de la película, mientras que las líneas punteadas corresponden a mediciones con erosión de 30 s sobre la película.

Respecto a las mediciones después del tratamiento térmico a 560 °C las posiciones de los picos antes y después de erosionar no presentan cambios significativos, aunque las intensidades relativas parecen tener ciertos cambios. Se observan picos a 652.6 eV y 641 eV que son característicos del manganeso por lo que se confirma la presencia de este elemento en la película después del tratamiento térmico, lo cual es un resultado muy importante porque como se mencionó en la sección de DRX, existe la posibilidad de que se haya depositado un material con estructura de espinela sólo de Co_3O_4 sin manganeso.

Del mismo modo, también se observan picos de cobalto a 779.9 eV y 796.2 eV, cuyas posiciones y formas corresponden a la estructura ya mencionada de $Mn_xCo_{3-x}O_4$ [96–98]. El espectro de oxígeno después del tratamiento térmico presenta un pico extra en comparación con la película recién depositada lo cual indica que el oxígeno está en forma de espinela, según lo reportado en la literatura [99,100]. Después de analizar los resultados de DRX y XPS se llega a la conclusión de que la película consiste en una estructura del tipo $Mn_xCo_{3-x}O_4$, sin embargo, sin poder calcular el valor de x. Para hallar esta composición se analizan en más detalle los resultados de las mediciones de XPS y EDS. En la **Tabla 2** se muestran los valores del porcentaje atómico, donde se observan resultados similares entre estas dos técnicas.

Tabla 2. Porcentajes atómicos para Mn, Co y O obtenidos por mediciones de XPS y EDS.

Técnica	Elemento	% Atómico	Estequiometría $A_xB_{3-x}O_4$
XPS	O	65	4
	Co	26	2.3
	Mn	9	0.7
EDS	O	57	4
	Co	33	2.3
	Mn	10	0.7

Para poder estimar la última columna donde se muestra una posible estequiometría del recubrimiento selectivo, se supuso que el oxígeno mantiene sus 4 átomos correspondientes a la espinela. El valor de Co y Mn se calculó utilizando los valores de los porcentajes atómicos como razón de Co/Mn, tomando en cuenta que la suma de estos metales debe ser igual 3, dando como resultado los valores que aparecen en la **Tabla 2**, donde el valor de $x \approx 0.7$. Si comparamos la composición estequiométrica del Co (2.3) con la del Mn (0.7) podemos notar que la presencia del manganeso es alrededor tres veces menor que la del Co. Esta observación resulta extraña ya que las concentraciones de estos iones en la solución 0.02 M $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ y 0.1 M

$Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ favorecen por un factor 5 al manganeso. Una posible explicación para esta observación es que, debido a la reducción de nitratos y la formación de hidróxidos en la superficie, la solubilidad de estos hidróxidos propicia el precipitado de uno más que el otro. Según la literatura la constante de solubilidad para hidróxidos de cobalto y manganeso en soluciones acuosas es de 1.6×10^{-15} y 1.9×10^{-13} respectivamente, lo cual indica que el compuesto menos soluble es el hidróxido de cobalto depositándose en mayor cantidad [107]. Además, se observa que el depósito de Co es más catalizador para la reducción de nitrato, que también puede favorecer al depósito de más hidróxido de cobalto.

Para finalizar con la caracterización de la estructura del recubrimiento selectivo a base de óxidos de Co-Mn y con base en los resultados obtenidos, se evaluaron los estados de oxidación y la distribución de cationes en la espinela. Las espinelas tienen dos tipos de estructura, cúbicas o tetragonales, y esto depende de la composición de cobalto y manganeso presente en la espinela. Para poder realizar este estudio catiónico es recomendable el uso de la técnica de dispersión de neutrones, lamentablemente no se pudieron realizar estas mediciones. Sin embargo, con base a un artículo científico [108] se permite evaluar estos detalles estructurales. Para saber si la espinela es cúbica o tetragonal, se requiere conocer el valor de x , que se determinó en $x \approx 0.7$. Los criterios de cambio de fase son: si $x > 1.25$ la estructura presenta una distorsión tetragonal, mientras que si $x \leq 1.25$ la espinela es cúbica. Como se puede observar la película depositada cumple con el criterio para una espinela cúbica. Tomando el valor de composición de Co de 2.3, se encuentra que la distribución catiónica en los sitios tetraédricos y octaédricos para el Co son 0.973 y 1.395 respectivamente, mientras que para el manganeso los sitios tetraédricos y octaédricos tienen una distribución de carga de 0.027 y 0.605, respectivamente.

Dentro de las fases cúbicas los espacios tetraédricos son ocupados por cationes $2+$, de acuerdo con los resultados anteriores estos sitios son ocupados con Co (0.973), por lo tanto, los sitios octaédricos se llenan con cationes Co^{2+} , Co^{3+} , Mn^{3+} y Mn^{4+} . Debido a ello la distribución catiónica debe cumplir con lo siguiente: $Co^{2+} [Co_y^{2+} Co_{2-x-y}^{3+} Mn_{x-y}^{3+} Mn_y^{4+}] O_4^{2-}$ (con $0 \leq y \leq 0.4$). Para la composición de Co ≈ 2.3 , y ≈ 0.26 , por lo que la distribución

catiónica resulta $Co^{2+}[Co_{0.26}^{2+}Co_{1.04}^{3+}Mn_{0.44}^{3+}Mn_{0.26}^{4+}]O_4^{2-}$ con $x \approx 0.7$ e $y \approx 0.26$, respectivamente [108]. Sin embargo, cabe destacar que toda esta información está basada en un análisis de la literatura, por lo que la dirección de crecimiento preferencial, la morfología compleja y el diferente método de preparación química pueden afectar a la distribución catiónica del material electrodepositado en este trabajo.

2.4.4. Propiedades térmicas

A lo largo de este capítulo se ha mencionado que el proceso de obtención del material final se basa en la reducción de nitratos para la formación de hidróxidos metálicos que precipitan sobre la superficie y que después de un tratamiento térmico son convertidos en óxidos de los metales. Esta sección se centra en la conversión de hidróxido a óxido y la estabilidad de la película, utilizando las técnicas de TGA-DSC. La **Figura 22a** muestra los cambios de peso y peso diferencial en función de la temperatura para polvo obtenido de la película recién depositada, desde 30 °C hasta 800 °C. En el rango de temperaturas de 30 °C a 100 °C el peso perdido está relacionado a la desorción de agua remanente en el polvo. De 100 °C a 190 °C se observa la segunda mayor disminución de peso, el cual se atribuye a la conversión de hidróxido a óxido y la formación de la espinela, tomando como comparación la conversión de $Co(OH)_2$ a Co_3O_4 donde dichas transiciones ocurren entre 150 °C y 229 °C [109,110]. Interesantemente estos resultados concuerdan con lo observado en las mediciones de DRX, donde se observan cambios en los patrones de DRX y en el espectro de reflectancia entre 100 °C y 200 °C. Finalmente, para el rango de 400 °C a 800 °C, se observa un ligero incremento en la masa el cual se puede relacionar con una continuación de la oxidación y cristalización del material [111]. Según la literatura, a temperaturas mayores a 650 °C la espinela tipo $Mn_xCo_{3-x}O_4$ tiende a cristalizar a $MnCo_2O_4$, y a más alta temperatura, $T > 1050$ °C, la espinela se descompone en CoO y Mn_2O_3 [30, 59, 61]. Por último, la **Figura 22b** muestra una medición de DSC donde se observa un pico endotérmico a 160 °C correspondiente a la conversión de hidróxidos a óxidos que refuerza toda la discusión anterior.

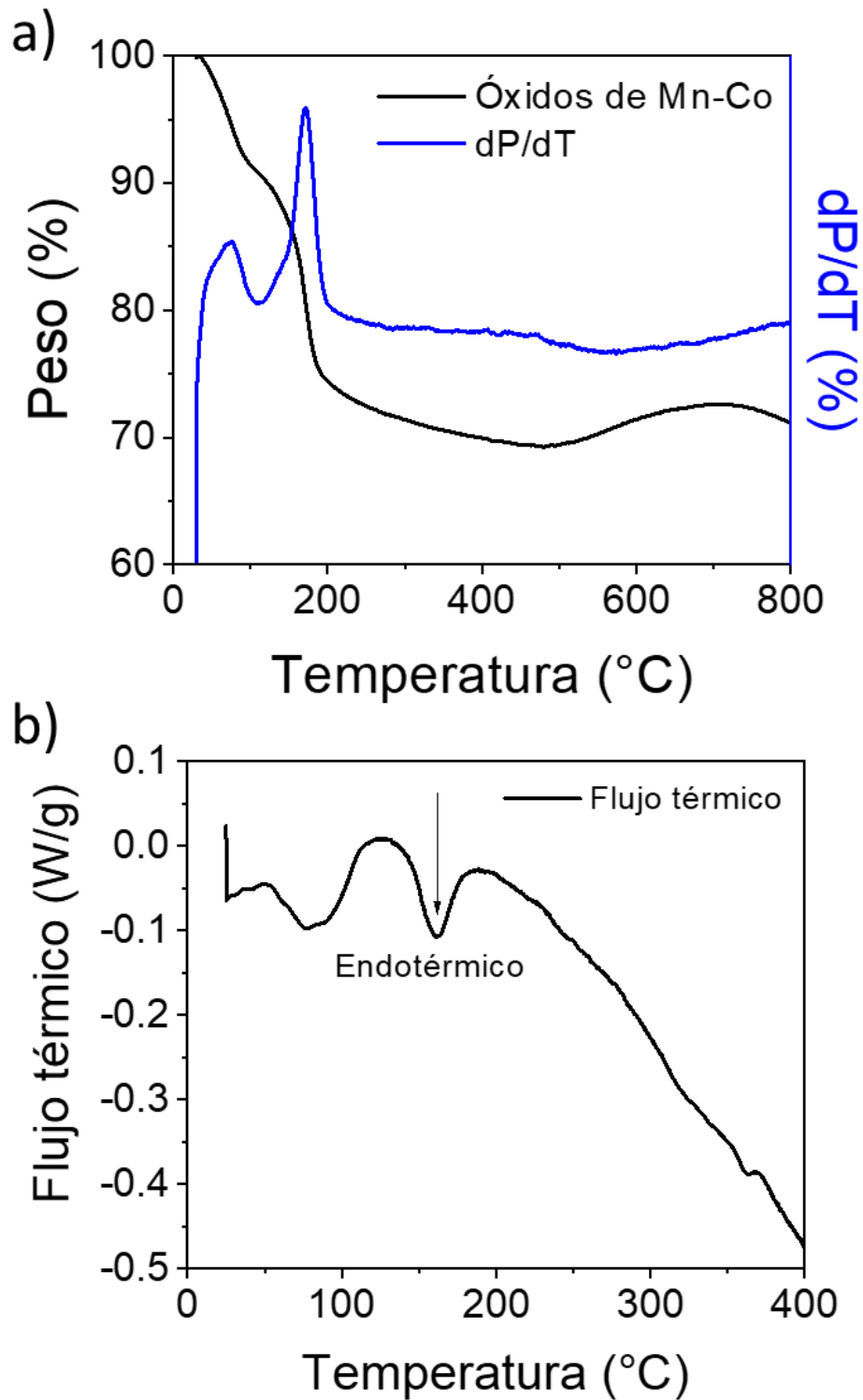


Figura 22. a) Curva del análisis termogravimétrico de 30 $^{\circ}\text{C}$ a 800 $^{\circ}\text{C}$ usando una muestra en forma de polvo, obtenida de una película recién electrodepositada de Co-Mn. b) Curva de calorimetría diferencial de barrido (DSC) para las mismas condiciones de a).

Los recubrimientos selectivos deben tener propiedades ópticas óptimas y soportar la temperatura de operación a la que son expuestos. También es recomendable conocer su estabilidad a los cambios térmicos y a la interacción con la intemperie, esto último porque es atractivo para los recubrimientos selectivos que no requieran cámaras o tubos de vacío que los protejan de la intemperie. En esta ocasión se hicieron pruebas térmicas de tiempos largos para diferentes sistemas como se menciona en la metodología.

El primer sistema está diseñado para pruebas térmicas a temperaturas medias, en este caso la temperatura a la que se realizó el experimento fue de 250 °C. El sistema consta de un sustrato de acero inoxidable AISI 304, una capa de níquel metálico que funciona como un antirreflejante que mejora la emitancia térmica del sistema, seguido de la película de óxidos de cobalto manganeso. El motivo del uso del níquel metálico o níquel brillante, es que este material ha sido usado con el mismo propósito para sistemas de recubrimientos selectivos de níquel negro y cobalto negro, para temperaturas similares. La **Figura 23a** muestra las mediciones de espectros de reflectancia de las mismas placas en función del tiempo que tardó el tratamiento térmico (500 h). En la **Figura 23b** se muestran los resultados para la absorptancia solar y emitancia térmica también en función del tiempo. De esta figura se observa que tanto el espectro de reflectancia como los valores de las propiedades ópticas se mantienen estables, no hay cambios positivos o negativos a través de las 500 h, lo que indica buena estabilidad del sistema a temperatura media.

El segundo sistema consta de un sustrato de platino y la película de óxidos de cobalto manganeso; dicho sistema sirve para observar la estabilidad térmica de esta película a 560 °C durante 200 h de tratamiento. La **Figura 24** muestra los resultados obtenidos para esta prueba generando conclusiones similares que para la prueba de 250 °C. Los cambios observados en los espectros de reflectancia y propiedades ópticas no son significativos, y de haberlos, serían cambios positivos pues se observa que la absorptancia solar mejora con el tiempo. Este resultado se puede atribuir a la cristalización de la espinela. Con base a estos resultados se concluye que, a 560 °C, la película de óxidos de cobalto manganeso es estable.

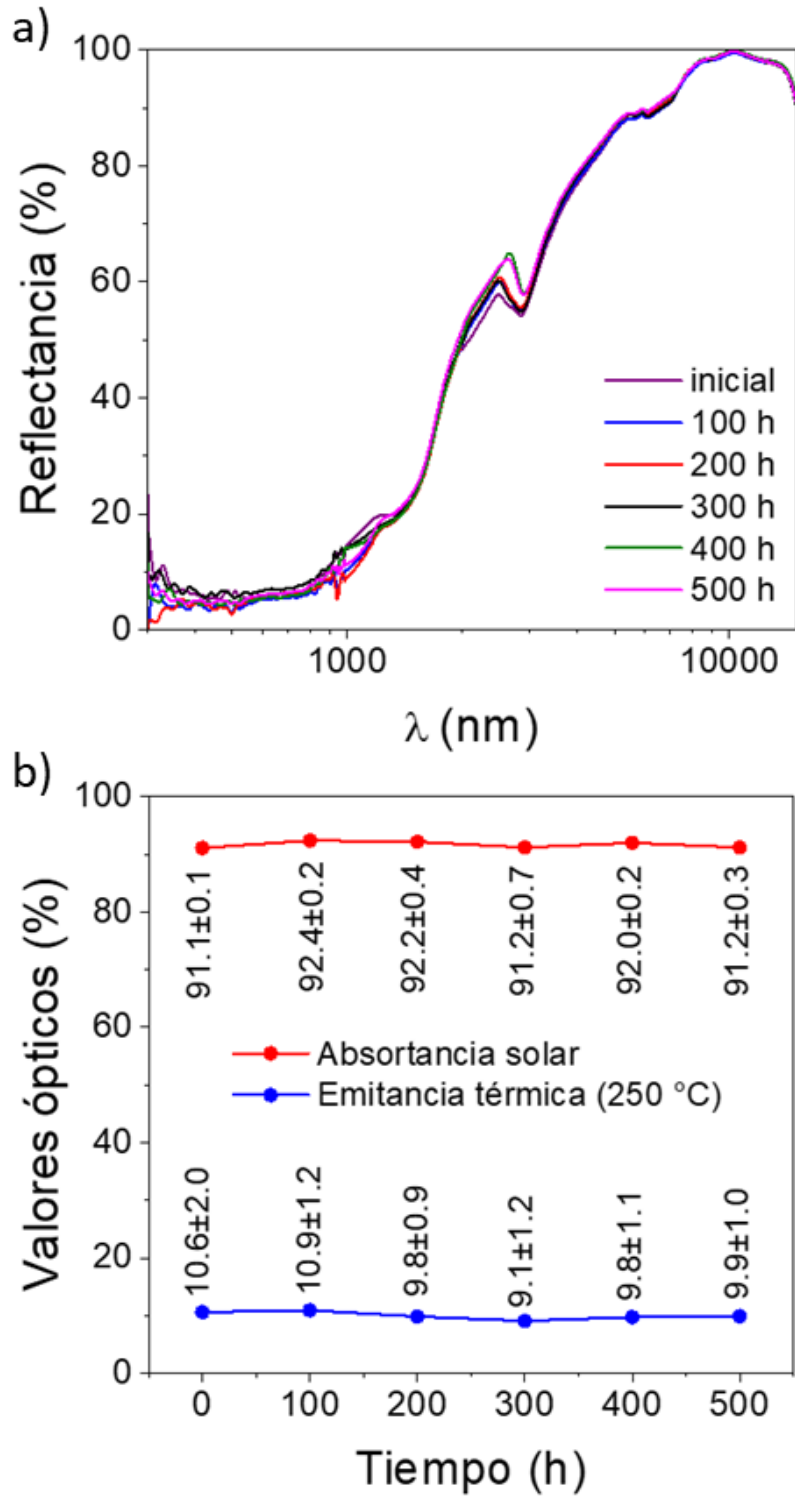


Figura 23. a) Espectro de reflectancia para películas de óxidos de Co-Mn con un tratamiento térmico de 250 °C en función del tiempo. b) Absortancia solar y emitancia térmica del espectro a 250 °C calculado con las Ecuaciones 1 y 2.

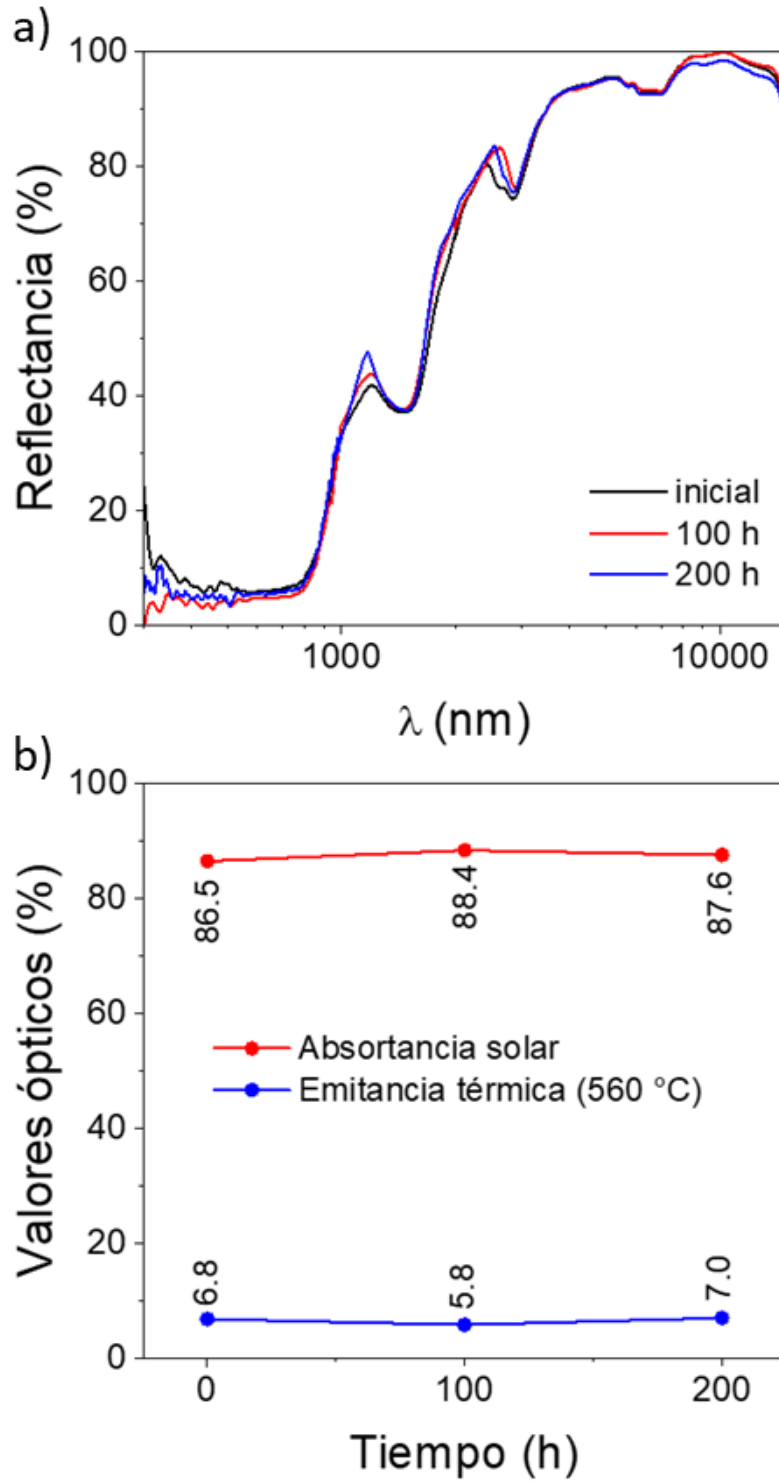


Figura 24. a) Espectro de reflectancia para películas de óxidos de Co-Mn sobre un sustrato de platino con un tratamiento térmico de 560 °C en función del tiempo. b) Absortancia solar y emitancia térmica del espectro a 560 °C calculado con las Ecuaciones 1 y 2.

La diferencia que se puede observar en las propiedades térmicas entre las pruebas a diferentes temperaturas es debido a las propiedades ópticas del sustrato, debido a ello se observa que para el acero inoxidable la absorción solar es alta, mientras que con el platino la absorción disminuye, pero la emisivida térmica mejora ligeramente.

Como se menciona en la metodología, el uso de platino en lugar del acero inoxidable es porque el platino es estable a temperaturas altas por tiempos prolongados, mientras que el acero se empieza a descomponer. De hecho, se puede observar un cambio en la coloración del acero, partiendo de su color común gris metálico a un color amarillento después del tratamiento térmico de 560 °C por 10 min. Un material que podría funcionar para altas temperaturas supliendo al platino es el Inconel, el cual tiene un menor costo que el platino. Se realizaron pruebas de estabilidad térmica a 560 °C con un sistema de Inconel/Ni brillante/óxidos de Co-Mn y por la presencia del níquel brillante, que no es estable a altas temperaturas, los resultados no fueron satisfactorios. Sin embargo, no se han realizado pruebas de Inconel/ óxidos de Co-Mn, ni con otras capas intermedias. Otra observación de estas dos figuras es que en ambos espectros de reflectancia aparece un pico en el rango de 6 μm a 7 μm el cual podemos asociar a la presencia de compuestos NO_x adsorbidos [112,113], lo cual es comprensible dada la naturaleza de las soluciones.

La **Tabla 3** muestra la comparación de diferentes recubrimientos selectivos electrodepositados sobre diferentes sustratos o sistemas con los resultados de las propiedades ópticas y estabilidad en aire de este trabajo. En la tabla se puede observar que todos los resultados se asemejan entre sí en la absorción solar y la emisivida térmica, siendo el platino el resultado menos favorable en absorción, sin embargo, es el sistema que muestra mayor estabilidad térmica en aire. Se debe tomar en cuenta que los óxidos de cobalto-manganeso son nuevos para aplicaciones termosolares y que los sistemas pueden mejorar su eficiencia eligiendo el sustrato y la capa antirreflejante correctos, dependiendo de la temperatura de operación deseada. Esto se observa cuando al sustrato de acero inoxidable se le agrega la capa de níquel, para medianas temperaturas, mejorando ambas propiedades ópticas en comparación con el sustrato de acero inoxidable sin antirreflejante.

Tabla 3. Recopilación de recubrimientos selectivos obtenidos por electrodeposición, comparando sus propiedades térmicas, estabilidad en aire y sobre qué sustrato, con los resultados obtenidos en este capítulo. SS es acero inoxidable y TEOS es tetraetilo ortosilicato [23,26,34,55,95].

Material	Absortancia (%)	Emitancia (%)	Estabilidad en aire (°C)	Sustrato
Cromo negro	97	9	350	Cu o acero
Niquel negro	92	9	200	Cu/Ni
	90	11		SS/Ni
	92	10	200	SS/Ni y TEOS sobre níquel negro
Cobalto negro	94	7	300	Cu/Ni
	96	7	300	SS/Ni
Óxidos de Co-Mn	90	15		SS
	91	11	250	SS/Ni
	87	7	560	Pt

El intemperismo acelerado es otra prueba que ayuda a conocer la estabilidad del recubrimiento para tecnologías termosolares con sistemas no evacuados. La prueba cuenta con un total de 208 h con ciclos que se mencionan a continuación. Cada ciclo dura 8 horas y consta de 3 fases: (i) tiempo de exposición de 102 minutos, irradiancia de 0.35 W/m², temperatura de 30 °C a 42 °C, humedad relativa de 70% sin lluvia; (ii) tiempo de exposición de 18 minutos, irradiancia de 0.35 W/m², temperatura de 30 °C a 42 °C, humedad relativa de 70% - 90% con lluvia; y (iii) tiempo de exposición de 360 minutos, sin irradiancia, temperatura de 30 °C, humedad relativa de 95% sin lluvia (prueba de simulación de noche). Se realizaron un total de 26 ciclos que suman las 208 horas.

En las **Figuras 25a** y **25b** se muestran imágenes de la medición del ángulo de contacto de una gota de agua sobre la película antes y después de la prueba, respectivamente. El ángulo de contacto para la película antes de la prueba es de $114 \pm 8.4^\circ$, mientras que para la película después de la prueba es de $122 \pm 6.2^\circ$, que son resultados muy similares

sin cambios significativos demostrando buena estabilidad y catalogando al material como una película hidrofóbica.

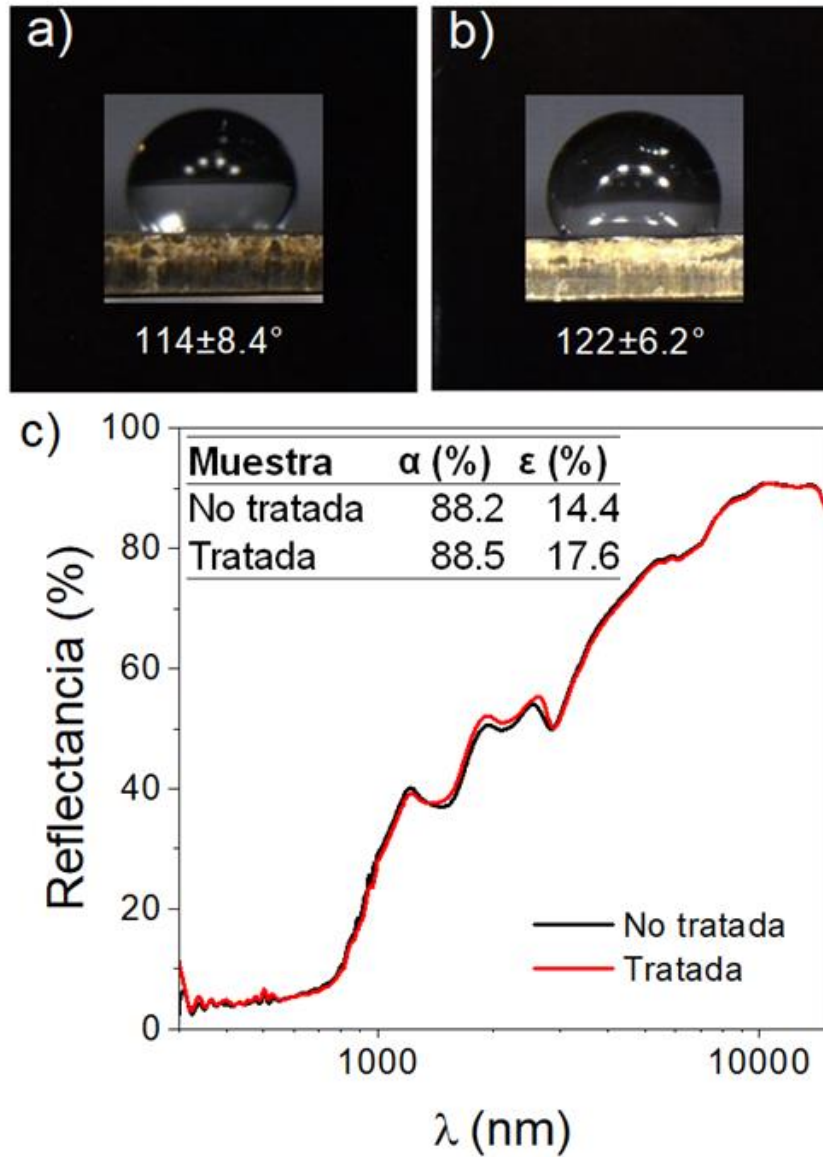


Figura 25. Imágenes de ángulo de contacto para gotas de agua dejadas caer sobre el recubrimiento selectivo a base de óxidos de cobalto-manganeso: a) antes y b) después de las pruebas de intemperismo acelerado. c) Curvas de reflectancias y resultados de las propiedades ópticas para las películas antes y después de la prueba de intemperismo acelerado.

Para complementar esta información, la **Figura 25c** muestra los espectros de reflectancia y los cálculos de las propiedades ópticas antes y después de la prueba de

intemperismo donde se observa que tanto visualmente como en los valores de absorptancia solar y emitancia térmica la película de Co-Mn se mantiene estable bajo condiciones ambiente.

2.4.5. Escalamiento

Para finalizar se ha evaluado la factibilidad para escalar el electrodeposición de este material a sistemas más grandes. En esta sección se describe el método usado para escalar el proceso desde placas de área de 16 cm^2 hasta tubos con área de aproximadamente 170 cm^2 . Para ello se utilizó un tubo de acero inoxidable AISI 304 de 15 cm de largo y 1.5 in de diámetro, como sustrato para el electrodeposición de la película de óxidos de cobalto-manganeso con las mismas condiciones que para la placa en una solución acuosa de $0.02 \text{ M Co(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $0.1 \text{ M Mn(NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y densidad de corriente de -0.4 mA/cm^2 , aplicado por 312 s.

La **Figura 26a** muestra la configuración de la celda electroquímica donde un contraelectrodo de acero inoxidable AISI 304 rodea concéntricamente al electrodo de trabajo para favorecer la homogeneidad de la película. En las **Figuras 26b** y **26c** se observa la película recién depositada y después del tratamiento térmico demostrando buena homogeneidad de la película en ambas imágenes. La **Figura 26d** muestra los espectros de reflectancia medidos en tres zonas diferentes del tubo comparadas entre sí y con un espectro de un depósito sobre placa. En esta figura se ilustra la homogeneidad dado que en las tres zonas donde se tomaron las mediciones los espectros son muy similares, al menos en la zona de UV-Vis e infrarrojo cercano. Si comparamos los espectros del tubo con el de la placa, se observa un ligero aumento para el tubo en la zona medida. Esto se puede atribuir a posibles cambios en la densidad de corriente debido a la forma del electrodo de trabajo. Los espectros de reflectancia a longitudes de onda mayores a $2 \mu\text{m}$ no pudieron ser medidos por la forma del sustrato, ya que los equipos que miden esta zona no están adaptados para tubos. Sin embargo, se espera que sean mediciones muy similares a las obtenidas en las placas. De esto podemos

concluir que la escalabilidad de este material a tubos más largos o incluso otras formas es posible.

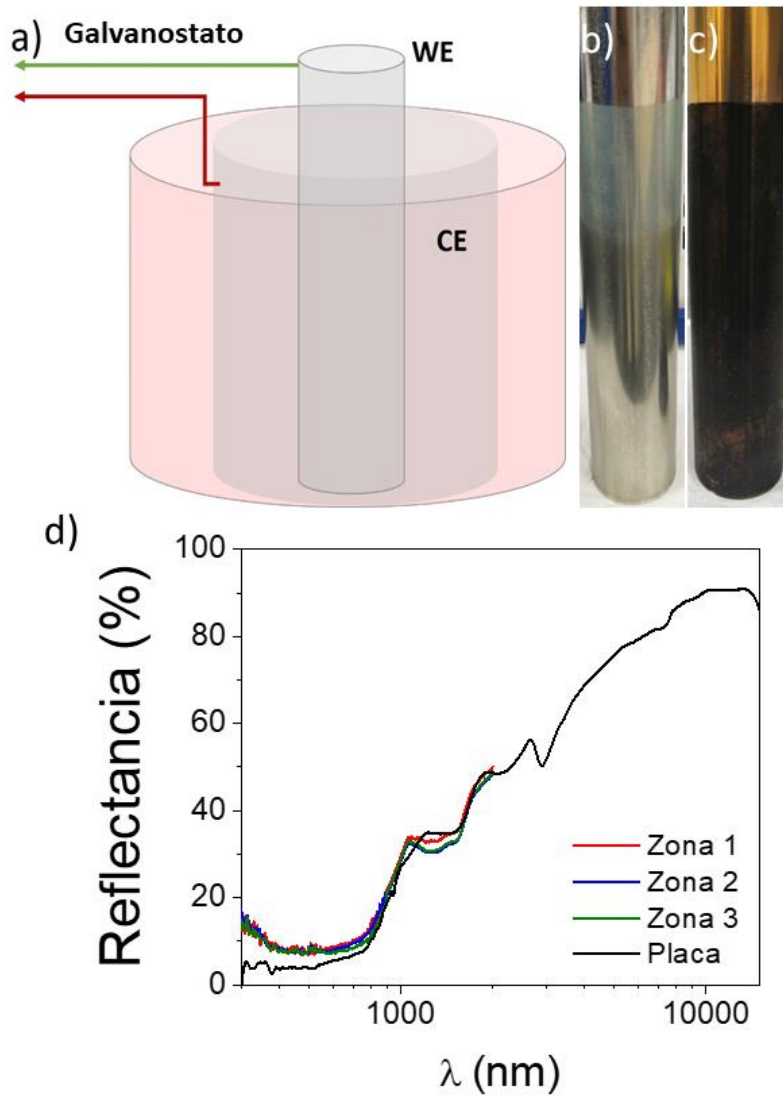


Figura 26. a) Configuración de la celda electroquímica para el electrodepósito de un recubrimiento selectivo de cobalto-manganeso sobre un tubo de acero inoxidable utilizando un contraelectrodo concéntrico del mismo material. b) Imagen de un tubo con la película recién depositada e c) imagen de un tubo después del tratamiento térmico por 10 min a 560 °C. c) Comparación del espectro de reflectancia a través de tres puntos diferentes sobre el tubo y una placa con el mismo material y condiciones similares.

2.5. CONCLUSIONES

Se puede concluir que el electrodeposición es un método adecuado para la obtención de una película de óxidos de Co-Mn. El estudio electroquímico muestra que el proceso que ocurre durante el electrodeposición es: (i) generación de hidróxido cerca de la superficie del electrodo de trabajo debido a la reducción del nitrato; (ii) aumento del pH local de la superficie; y (iii) precipitación de hidróxidos metálicos en la superficie. El material obtenido resulta ser una espinela cúbica del tipo $Mn_xCo_{3-x}O_4$ con $x \approx 0.7$, donde la distribución catiónica de Co y Mn es $Co^{2+}[Co_{0.26}^{2+}Co_{1.04}^{3+}Mn_{0.44}^{3+}Mn_{0.26}^{4+}]O_4^{2-}$ con $x \approx 0.7$ e $y \approx 0.26$. Para obtener esta espinela a partir de hidróxidos de Co-Mn un tratamiento térmico de 560 °C es requerido, donde la oxidación ocurre entre los 150 y 200 °C, pero la temperatura de 560 °C es necesaria para obtener mejores propiedades ópticas. Este material resulta ser un buen recubrimiento selectivo pues está dentro de los rangos de las propiedades ópticas con $\alpha = 89.5 \pm 0.6\%$ and $\varepsilon = 14.9 \pm 0.4\%$ sin antirreflejante. Con los tratamientos térmicos, pruebas de intemperismo acelerado y medición de ángulo de contacto se demuestra la estabilidad de esta película en condiciones ambiente y a medianas y altas temperaturas. Esta película puede ser escalada a áreas más grandes y con formas geométricas diferentes, y conservar sus propiedades ópticas propias de un buen recubrimiento selectivo.

2.6. PERSPECTIVAS

Para mejorar la absorción solar y emisividad térmica del recubrimiento selectivo obtenido en este capítulo, se pretende encontrar un sustrato y una película antirreflejante adecuadas para altas temperaturas. El sustrato puede ser una placa de Inconel que soporta altas temperaturas, el cual ha sido estudiado para recubrimientos selectivos. La película antirreflejante puede ser una película de molibdeno que también ha sido utilizada a altas temperaturas y para recubrimientos selectivos pero obtenidos por sputtering. Para poder observar su estabilidad térmica, se pretende realizar pruebas similares a las pruebas térmicas de tiempos largos. También se pretende aplicar un tratamiento térmico corto, pero a mayor temperatura (650 °C) para comprobar si a esta temperatura se puede obtener una espinela estequiométrica de la forma $MnCo_2O_4$.

Respecto a la escalabilidad, aún falta escalar el electrodeposición de óxidos de cobalto manganeso a tubos de mayor longitud y optimizar la preparación de sustrato para obtener una cantidad de tubos factible para un proceso industrial. Dentro de las posibles ideas para mejorar el proceso de preparación de sustrato está el uso de la técnica de sandblast, que es una técnica que expulsa un abrasivo granulado a presión con aire comprimido por una boquilla. La finalidad de esta técnica es limpiar el sustrato, sustituyendo el lijado manual. Para el pulido se pueden utilizar pulidoras profesionales que agilizan el proceso. La parte de electrodeposición es relativamente sencilla, lo más complicado podría ser el almacenamiento y la regeneración de los iones metálicos al ser una solución mixta.

***3. ELECTRODEPÓSITO DE
UN RECUBRIMIENTO
SELECTIVO DE NÍQUEL
NEGRO SOBRE SUSTRATO
DE ALUMINIO***

3.1. INTRODUCCIÓN

En este capítulo se presenta el electrodepósito y caracterización de una película de cobre bien adherida sobre sustratos de aluminio, a través de una solución a base de citratos, para aplicaciones termosolares a bajas temperaturas. Primero se muestran los objetivos a seguir para el estudio de este sistema. Después, se describe la metodología para el tratamiento del aluminio y el electrodepósito y caracterización de las películas de cobre, níquel brillante y níquel negro. En los resultados y discusión encontramos estudios de voltametría cíclica utilizados para identificar los procesos químicos que ocurren durante el electrodepósito de cobre a diferentes valores de pH. Estos estudios son complementados con mediciones de absorbancia y diagramas de especiación. También se pueden encontrar los resultados de los electrodepósitos, así como los resultados de las caracterizaciones de cada una de las películas obtenidas. Los resultados muestran la caracterización principalmente de la solución a base de citratos para el electrodepósito de níquel brillante, debido a que el níquel brillante obtenido por sulfatos ha sido ampliamente estudiado. Se muestra el escalamiento del proceso de electrodepósito para todas las películas del sistema, obteniendo resultados prometedores para la aplicación de este sistema en colectores solares planos para bajas temperaturas. Por último, se escriben las conclusiones a las que se llegó con base a los resultados obtenidos y a la discusión realizada.

3.2. OBJETIVOS

3.2.1. Objetivo general

Electrodepositar cobre sobre un sustrato de aluminio para posterior obtención de un sistema basado en níquel brillante y níquel negro para aplicaciones termosolares.

3.2.2. Objetivos específicos

- Realizar estudios electroquímicos a partir de voltametría cíclica para determinar las reacciones que ocurren en la superficie en función de la composición de la solución.
- Electrodepositar cobre sobre un sustrato de aluminio a partir de una solución a base de citrato.
- Caracterizar el material electrodepositado en estructura y morfología.
- Electrodepositar un sistema de níquel brillante/níquel negro sobre el sistema de aluminio/cobre.
- Caracterizar el nuevo sistema en estructura, morfología y composición elemental.
- Determinar si el material es escalable en placas de 100 cm² para posterior escalamiento a aletas de 188 cm por 12 cm para colectores solares planos.

3.3. MATERIALES Y METODOLOGÍA

3.3.1. Preparación del sustrato de aluminio

El proceso de preparación del sustrato es muy importante como se mencionó en el capítulo anterior, de esta preparación depende la buena adherencia y homogeneidad de la película que se desea electrodepositar. Por las diferentes propiedades superficiales, el procedimiento de preparación del aluminio será diferente en algunos aspectos respecto al acero inoxidable.

Se inicia con limpieza con isopropanol para eliminar imperfecciones en la superficie. Después las placas de aluminio son lavadas con agua y jabón. Se aplica un lijado sencillo con una lija de grano 5000 en una sola dirección y sin pulido. Posteriormente las placas se encintan para delimitar el área de depósito y se limpian en un baño ultrasónico por 15 min.

A continuación, se aplica un tratamiento al aluminio, el cual es crucial para obtener un buen depósito. Se prepara una solución básica de NaOH 5% en peso y una solución ácida de HNO₃ 42% en volumen. Se preparan cuatro recipientes que serán llenados con las soluciones anteriores y agua. Primero se introduce la placa dentro del NaOH 5% y se agita por 1 min para que la superficie del aluminio quede rugosa. Al retirar del NaOH 5% se enjuaga durante 10 s para después introducir dentro del HNO₃ 42% por 1 min con agitación para eliminar cualquier residuo de alúmina remanente en la superficie. Al retirar del HNO₃ 42% se enjuaga durante 10 s. Es importante dejar una capa de agua sobre la superficie del aluminio hasta introducirla en la solución para electrodepositar, para evitar la exposición al aire y generar alúmina.

3.3.2. Electrodepósito de cobre

El electrodepósito de cobre es el primer paso del sistema estudiado en este capítulo. Este paso es la parte más importante en este sistema ya que el cobre debe formar el nexo entre el aluminio y el níquel brillante. Si se logra una buena película de cobre sobre

el aluminio es altamente probable que el sistema funcione porque el sistema Cu/Ni brillante/Ni negro es bien conocido. Para el electrodeposición de cobre se utilizaron las siguientes condiciones: solución acuosa de 0.1 M $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (ACS reagent, $\geq 98.0\%$ Sigma-Aldrich), 0.25 M citrato tribásico de sodio dihidratado (ACS reagent, $\geq 99.0\%$ Sigma-Aldrich) y 0.25 M Na_2SO_4 (ACS reagent, $\geq 99.0\%$, anhydrous, powder Sigma-Aldrich), $j = -1 \text{ mA/cm}^2$, $t = 500 \text{ s}$ y área de electrodeposición de 16 cm^2 . El electrodo de trabajo fue la placa de aluminio pre-tratada y el contraelectrodo una placa de cobre. El electrodeposición de cobre fue estudiado a valores de pH 8.2, 9 y 10 para evaluar la morfología de la película en función de este parámetro.

3.3.3. Electrodeposición de Ni brillante y Ni negro

Al igual que en el capítulo anterior el níquel brillante funciona como antirreflejante de la luz infrarroja para minimizar la emitancia térmica. El níquel negro funciona como material absorbedor eficiente de energía solar entre 300 nm y 2500 nm.

Se realizan dos tipos de electrodeposición de níquel brillante, el primero es a base de una solución de citrato de níquel que tiene las mismas concentraciones que el baño de cobre, solución acuosa de 0.1 M $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ACS reagent, 99% Sigma-Aldrich), 0.25 M citrato tribásico de sodio dihidratado (ACS reagent, $\geq 99.0\%$ Sigma-Aldrich) y 0.25 M Na_2SO_4 (ACS reagent, $\geq 99.0\%$, anhydrous, powder Sigma-Aldrich), $j = -1 \text{ mA/cm}^2$, $t = 100, 300, 500, 1000 \text{ s}$ y área de electrodeposición de 16 cm^2 , con pH = 8.2. Para el electrodeposición de níquel brillante a base de sulfato se utilizó una solución acuosa de 120 g/L NiSO_4 , 20 g/L NaCl y 25 g/L H_3BO_3 de concentración, todos los reactivos de la marca Sigma-Aldrich, pH = 4.5, con $j = -5 \text{ mA/cm}^2$ y $t = 585 \text{ s}$.

Las condiciones para el electrodeposición de níquel negro son, una solución acuosa de 150 g/L NiCl_2 y 30 g/L NaCl de concentración, reactivos de la marca Sigma-Aldrich, pH = 6.5, con dos pulsos de corriente, primer pulso $j = -2.6 \text{ mA/cm}^2$ y $t = 90 \text{ s}$; y segundo pulso $j = -1.4 \text{ mA/cm}^2$ y $t = 60 \text{ s}$. Para todos los electrodeposiciones se utilizó como celda electroquímica un vaso de precipitado de 250 mL con una configuración de tres

electrodos, con un electrodo de referencia de Ag/AgCl (3 M NaCl) y contraelectrodo de níquel.

3.3.4. Voltametría cíclica para soluciones de Cu

La voltametría cíclica se realizó para evaluar el mecanismo y los procesos de electrodeposición. Las condiciones son: velocidad de escaneo de 10 mV/s desde -1.4 V (Ag/AgCl) hasta 0.35 V (Ag/AgCl). Para determinar si la reacción se rige por difusión de los electrolitos presentes, cinética o ambas, se realizó un estudio de voltametría cíclica con disco rotatorio con velocidades de 100, 400, 900, 1600, 2500, 3600 y 4900 rpm, utilizando como electrodo de trabajo una barra cilíndrica de platino, cuya área de contacto es una superficie circular de 0.031 cm², y un contraelectrodo de platino en forma de malla, esta medición se realizó a los tres valores de pH 8.2, 9 y 10. También se hicieron mediciones con burbujeo de N₂ (99.999%, Praxair) por 20 min, para observar la influencia de oxígeno en la solución de pH 8.2. Por último, se hicieron pruebas de voltametría cíclica para el electrodo de trabajo de aluminio para comparación con el electrodo de platino. Estas mediciones se hicieron con una solución concentrada sobre aluminio tratado, una solución diluida sobre aluminio tratado y una solución diluida sobre aluminio no tratado. Para estas mediciones se utilizó una celda electroquímica Pyrex de 70 mm de diámetro y 50 mm de alto, usando una configuración de tres electrodos, con un electrodo de referencia de Ag/AgCl (3 M NaCl). La solución diluida fue preparada con 0.01 M CuSO₄·5H₂O (ACS reagent, ≥ 98.0% Sigma-Aldrich), 0.025 M citrato tribásico de sodio dihidratado (ACS reagent, ≥ 99.0% Sigma-Aldrich) y 0.25 M Na₂SO₄ (ACS reagent, ≥ 99.0%, anhydrous, powder Sigma-Aldrich). La solución diluida sirve para limitar la corriente durante la medición y obtener voltametrías cíclicas con zonas de reducción u oxidación más marcadas. Para las mediciones de Levich la solución diluida muestra mejores platos para la obtención de la densidad de corriente.

3.3.5. Absorbancia UV-Vis

La espectroscopía de UV-Vis se utilizó para identificar los componentes en la solución para el electrodeposición de cobre. El equipo utilizado fue un espectrofotómetro de arreglo de diodos Agilent 8453 y las soluciones evaluadas fueron: agua desionizada, 0.01 M $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (ACS reagent, $\geq 98.0\%$ Sigma-Aldrich) pH = 4, 0.025 M citrato tribásico de sodio dihidratado (ACS reagent, $\geq 99.0\%$ Sigma-Aldrich) y 0.25 M NaSO_4 (ACS reagent, $\geq 99.0\%$, anhydrous, powder Sigma-Aldrich) por separado, una solución combinada de 0.025 M citrato tribásico de sodio dihidratado + 0.25 M NaSO_4 , todas las soluciones anteriores con pH = 8.2 a excepción de la primera. Por último, la solución diluida para mediciones de voltametría cíclica a los tres valores de pH 8.2, 9 y 10.

3.3.6. Caracterización

En el capítulo anterior se describieron las técnicas de caracterización utilizadas, por lo que en este apartado solo se menciona la aplicación de estas técnicas para la caracterización de este material.

3.3.6.1. SEM y EDS

SEM se utiliza para visualizar la morfología de la película y distinguir entre cada una de las películas presentes en este sistema. EDS se usa para determinar la composición elemental de las películas de Cu sobre Al y también para identificar la presencia de níquel y oxihidróxidos de níquel al depositar el níquel brillante y níquel negro respectivamente.

3.3.6.2. DRX, espectroscopía Raman y XPS

DRX se aplica para identificar la estructura del estado sólido de los compuestos cristalinos. La espectroscopía Raman también provee información sobre la estructura de

la película relacionando los picos de las vibraciones de ciertas moléculas con los componentes de la película. Por último, XPS junto con EDS se utiliza para determinar la composición elemental de la película y también para asociar los picos con los estados de oxidación de cada elemento estudiado.

3.3.6.3. Reflectancia y propiedades ópticas del sistema Al/Cu/Ni brillante/Ni negro

Los espectros de reflectancia de las películas fueron medidos con la misma metodología del Capítulo 2, Sección 2.3.3.1, usando tres espectrofotómetros equipados con esferas de integración. La referencia fue un material blanco, difuso y de alta calidad a base de PTFE, para el rango de longitud de onda de 0.3 a 2.5 μm . Para el espectro de reflectancia de 2.5 a 15 μm fue utilizada una referencia de película de oro. Todas las mediciones fueron realizadas a temperatura ambiente (25 °C). La absortancia solar y emitancia térmica fueron calculadas por medio de las **Ecuaciones 1 y 2**. La absortancia solar se calcula integrando la reflectancia contra la irradiancia del espectro solar normal, mientras que la emitancia térmica se calcula integrando la reflectancia contra el espectro de radiación del cuerpo negro usando una temperatura de 100 °C en la **Ecuación 2**.

3.4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.4.1. Estudios electroquímicos para el electrodeposición de Cu sobre Al

Para estudiar los compuestos presentes en la solución se elaboró un diagrama de especiación con ayuda del programa Medusa. En este programa se seleccionaron las concentraciones de los compuestos iónicos que están presentes en la solución acuosa los cuales son: $[Cu^{2+}] = 0.1 \text{ M}$, $[Na^+] = 1.25 \text{ M}$, $[cit^{3-}] = 0.25 \text{ M}$ y $[SO_4^{2-}] = 0.35 \text{ M}$ con una fuerza iónica de 1.00 M a temperatura ambiente. La **Figura 27** muestra el diagrama de especiación en función del pH y de la concentración de Cu^{2+} , donde se pueden observar todos los compuestos presentes en la solución en todo el rango de pH.

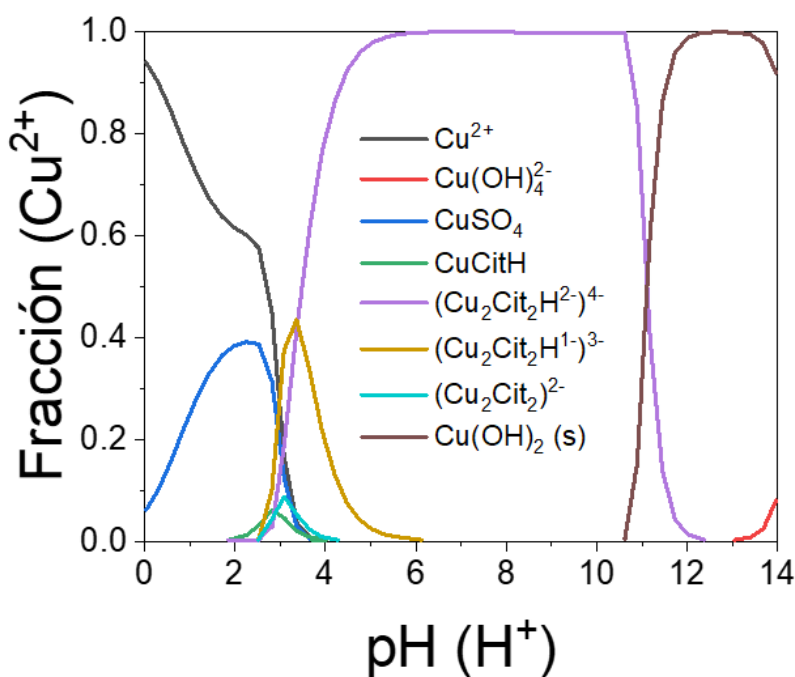


Figura 27. Diagrama de especiación de los componentes que se esperan en la solución de 0.1 M de $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ + 0.25 M de citrato tribásico de sodio dihidratado + 0.25 M de Na_2SO_4 con estas concentraciones y fuerza iónica de $1M$, en función del pH y la concentración de Cu^{2+} .

Bajo las condiciones de electrodeposición en el rango de pH de 8.2 a 10, la única especie observada es el complejo $(Cu_2Cit_2H^2)^{4-}$. Los complejos de citrato mejoran la calidad de la película generando buena adherencia sobre el sustrato sin la necesidad de una capa

semilla. Además, ayudan a que no existan precipitados de Cu a pH alto. En la **Figura 28** se observan los espectros de absorbancia de varias soluciones para comparar y relacionar los picos de absorción. Para las soluciones de agua, sulfato de sodio, citrato de sodio y sulfato/citrato/sodio no se aprecia ningún pico de absorción en el espectro de UV-Vis por lo que se puede decir que las especies presentes no incluyen complejos que absorben la luz visible. Sin embargo, para el caso de sulfato de cobre y las soluciones de electrodeposición a diferentes pH sí se observan picos. Para el sulfato de cobre el pico aparece a 810 nm y para la solución de electrodeposición, Cu/citrato, se aprecian dos picos, el primero en 310 nm y el segundo en 740 nm.

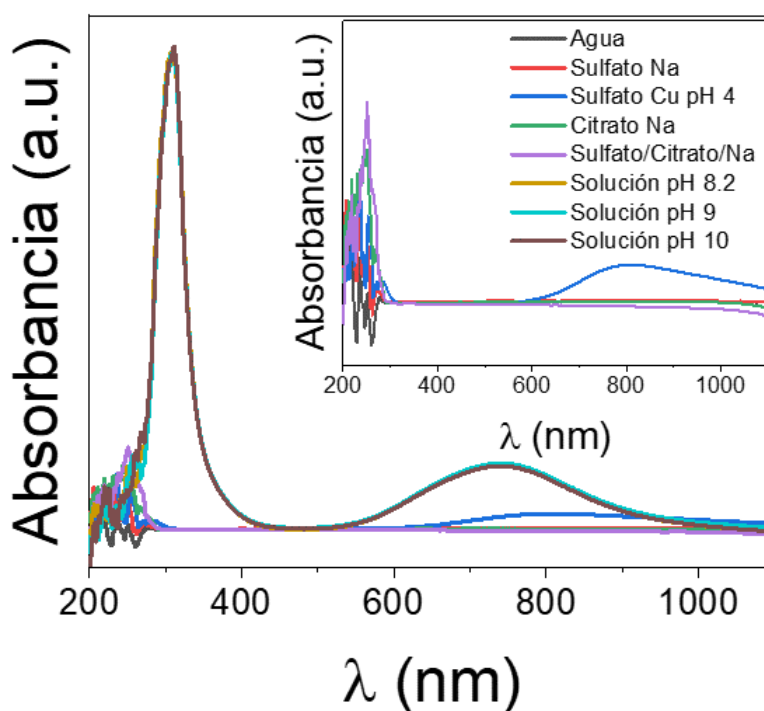


Figura 28. Gráfica de la absorbancia en el rango espectral de UV-Vis para diferentes soluciones individuales o combinadas que forman parte de la solución de electrodeposición, incluyendo esta solución a diferentes pH.

El primer pico es debido a la transición de los ligandos citrato, mientras que el segundo pico está relacionado con las interacciones Cu-Cu debido a que en el sulfato de cobre aparece un pico en una longitud de onda similar. Además, se ha reportado que Cu^{2+} tiene picos de absorbancia alrededor de 550 y 600 nm [114–117]. Estos datos concuerdan con

el diagrama de especiación donde muestra que la única especie presente es un complejo de citrato de cobre.

La **Figura 29** muestra voltamperogramas para la solución de Cu/citrato y las soluciones individuales que conforman la solución de Cu/citrato.

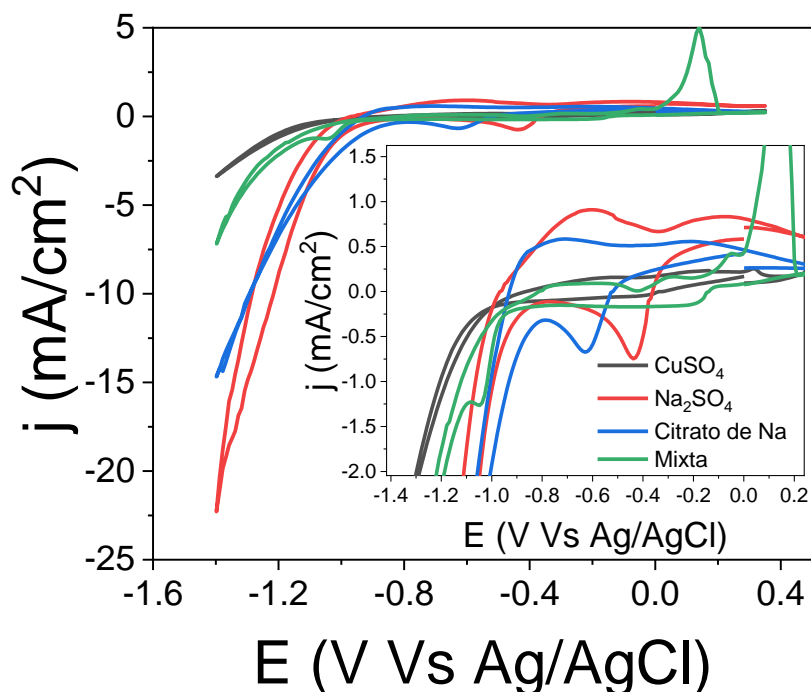


Figura 29. Voltametría cíclica de los componentes individuales de la solución de electrodepósito comparadas con la voltametría cíclica de la solución de electrodepósito; todas ellas diluidas a excepción del Na_2SO_4 , 0.01 M de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 0.025 M de citrato tribásico de sodio dihidratado, 0.25 M de Na_2SO_4 y solución de 0.01 M de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ + 0.025 M de citrato tribásico de sodio dihidratado + 0.25 M de Na_2SO_4 .

De resultados anteriores y con base en esta figura, se puede deducir que la reducción del complejo Cu/citrato a Cu^0 ocurre a partir de -1.05 V (Ag/AgCl). Esta observación se corroboró usando una medición que se detuvo a -0.8 V (Ag/AgCl) al observar que sobre el electrodo de trabajo no había presencia de cobre metálico, mientras que al detener la medición a -1.1 V (Ag/AgCl) se podía observar la presencia de este. A potenciales más negativos de -1.1 V (Ag/AgCl) se espera reducción de agua. El pico que se observa a 0.14 V (Ag/AgCl) corresponde a la disolución de la película.

En la **Figura 30** se muestran los resultados de voltametría cíclica de disco rotatorio para velocidades de 0 rpm a 4900 rpm a diferentes pH. Durante el electrodepósito de cobre y de las siguientes capas, el burbujeo de hidrógeno es muy severo y este puede interferir en el buen depósito de estas capas, trabajar con una solución de pH alcalino podría reducir la generación de hidrógeno y mejorar la calidad de las películas. En los tres incisos de la **Figura 30** se observa una relación entre la velocidad de rotación y la densidad de corriente.

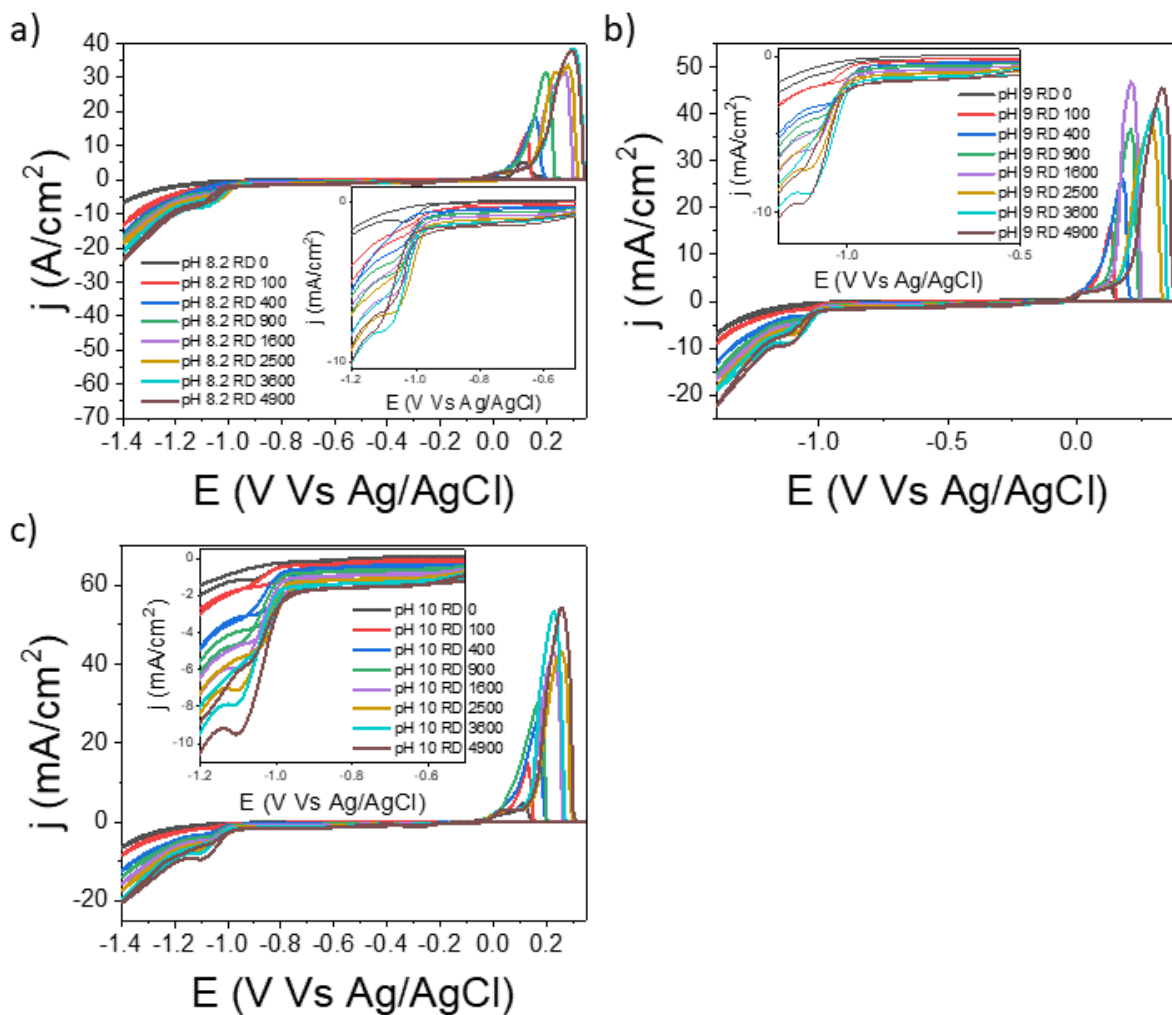


Figura 30. Voltametría cíclica de disco rotatorio de 0 rpm a 4900 rpm a diferentes pH. a) pH = 8.2, b) pH = 9 y c) pH = 10. Todas con un recuadro que muestra las zonas donde fueron tomados los puntos para los análisis de Levich.

Por otro lado, en la **Figura 31** se observa que, a pesar de tener diferentes pH para las mediciones, los resultados no muestran un cambio significativo tanto en el potencial como en la densidad de corriente, por lo que podemos decir que son iguales al menos en el aspecto electroquímico.

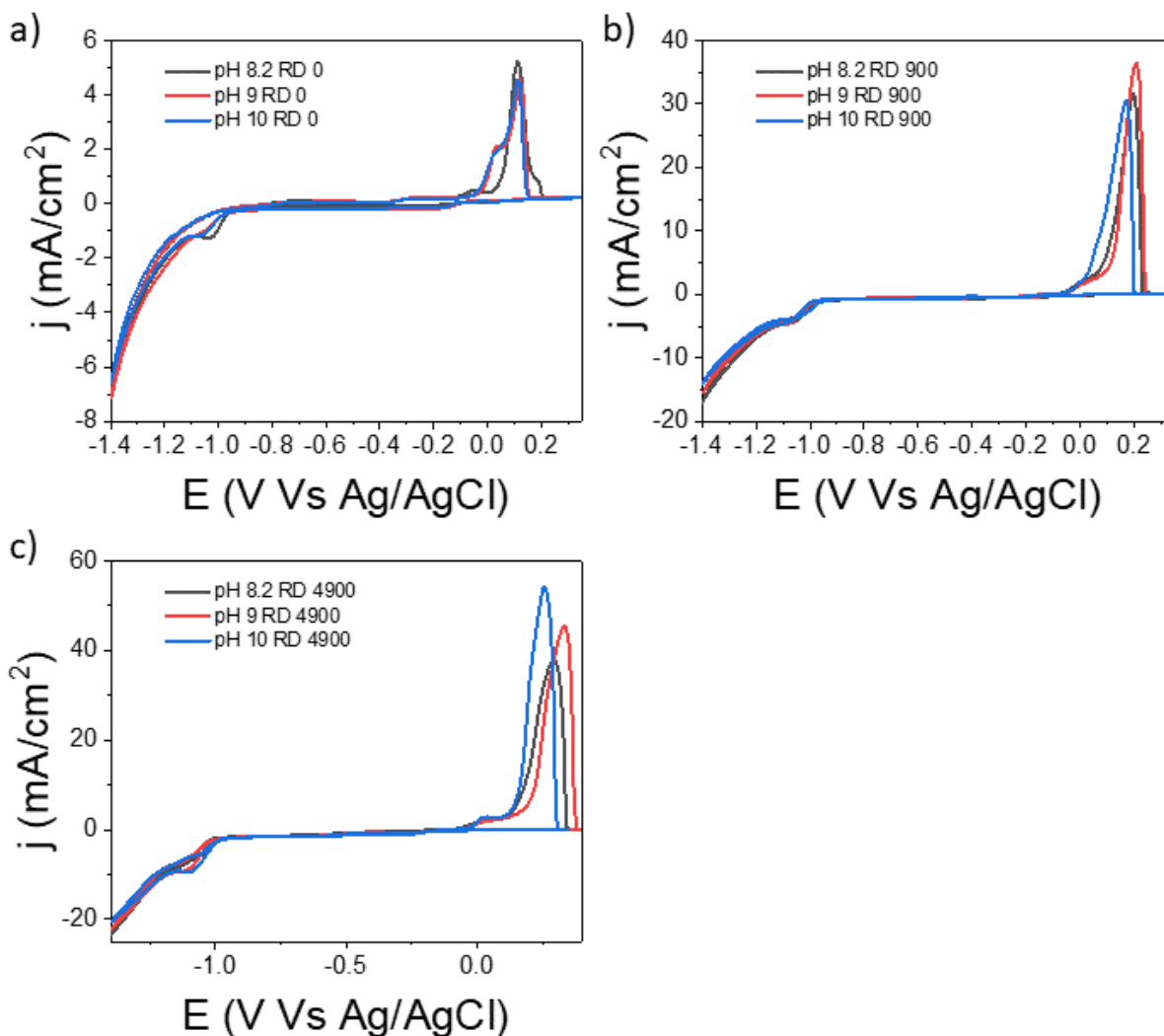


Figura 31. Comparación de los resultados de voltametría cíclica a diferentes pH para la misma velocidad de rotación. a) 0 rpm, b) 900 rpm y c) 4900 rpm.

Para descartar efectos de oxígeno dentro de la solución, se hicieron mediciones de disco rotatorio con burbujeo de nitrógeno. Estos resultados pueden ser observados en la **Figura 32**. Aquí se aprecia que el primer plato donde se toman las corrientes para el análisis de Levich tiene un cambio en el potencial de -0.85 V (Ag/AgCl) a -0.5 V

(Ag/AgCl). Otra observación se encuentra en la zona de oxidación del Cu donde se aprecia un aumento en la densidad de corriente, posiblemente debido a la reducción de la concentración de oxígeno.

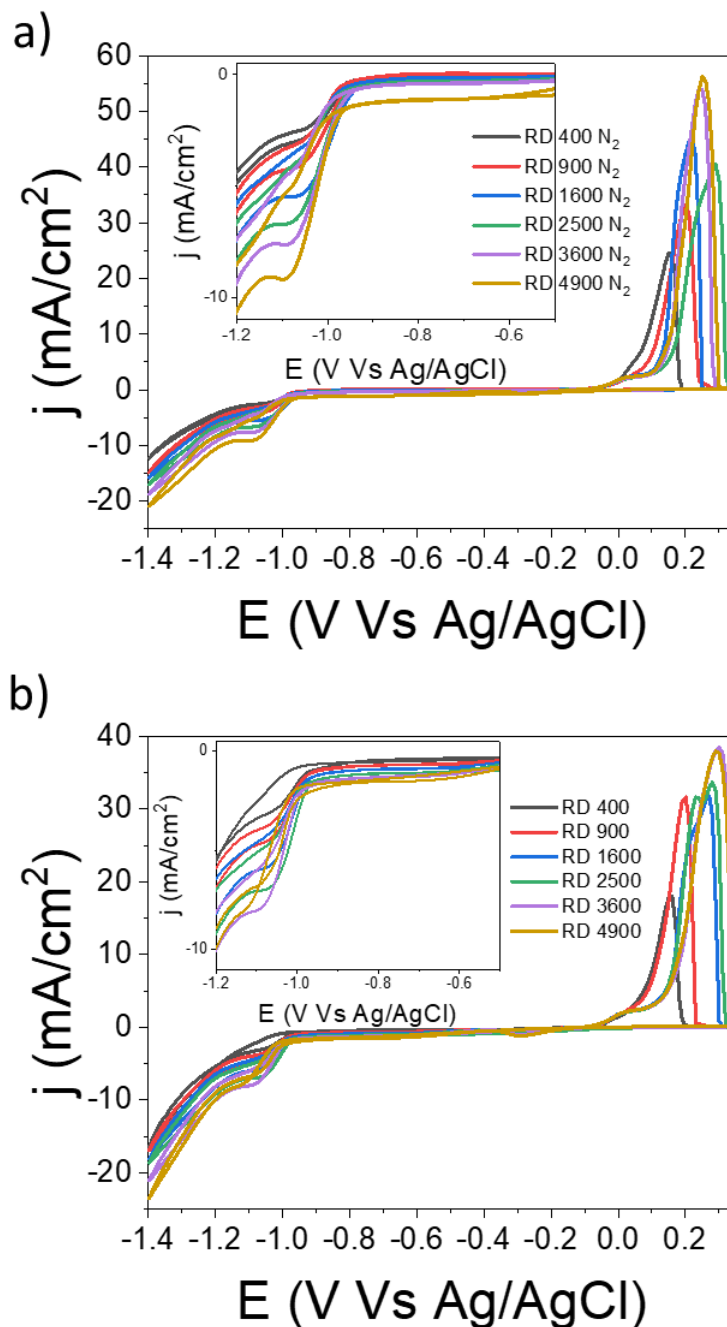


Figura 32. Voltametría cíclica de disco rotatorio de 400 rpm a 4900 rpm a pH = 8.2 para a) soluciones purgadas de oxígeno con nitrógeno y b) mediciones sin purgar. Ambos con un recuadro que muestra las zonas donde fueron tomados los puntos para los análisis de Levich.

En la **Figura 33a** se observan los ajustes lineales para la densidad de corriente obtenida a -0.85 V (Ag/AgCl), para los tres valores de pH se puede observar un buen ajuste en la linealidad, al igual que en la **Figura 33b** donde la densidad de corriente fue obtenida a -1.105 V (Ag/AgCl). Estas mediciones fueron realizadas a estos dos potenciales debido a que se encuentran sobre un plato de corriente donde se pueden hacer mediciones que involucren el depósito de cobre.

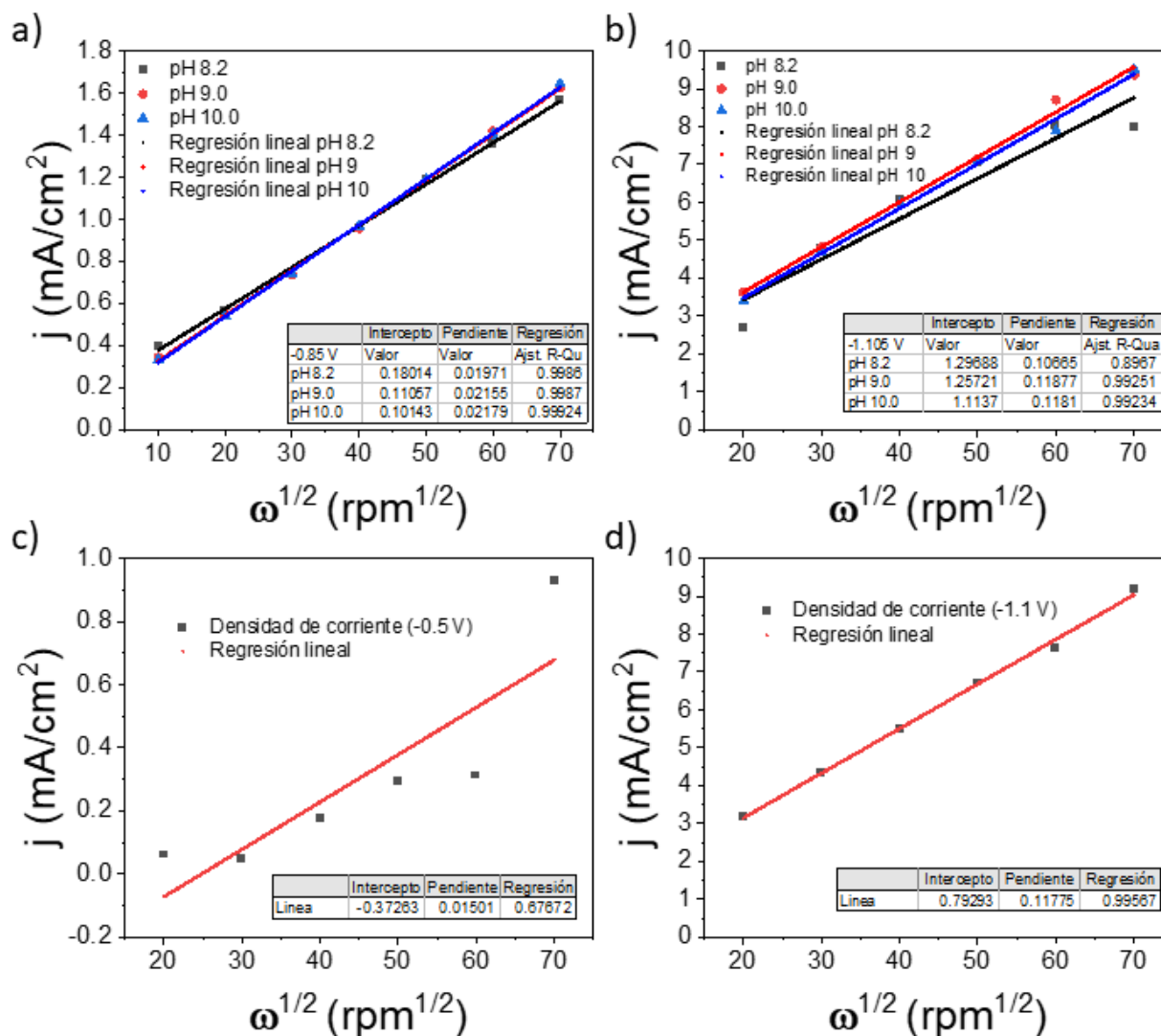


Figura 33. Ajuste lineal de la densidad de corriente respecto a la velocidad de rotación, obtenida de la voltametría cíclica con disco rotatorio. a) pH = 8.2, 9 y 10 para puntos tomados en -0.85 V (Ag/AgCl); b) pH = 8.2, 9 y 10 para puntos tomados en -1.105 V (Ag/AgCl); estos dos sin burbujeo de nitrógeno y c) pH = 8.2 para puntos tomados en -0.5 V (Ag/AgCl) y d) pH = 8.2 para puntos tomados en -1.1 V (Ag/AgCl); estos dos últimos con burbujeo de nitrógeno.

Sin embargo, se considera que el potencial de -0.85 V (Ag/AgCl) es una reducción del complejo de Cu/citrato, de Cu^{2+} a Cu^+ , mientras que el potencial de -1.105 V (Ag/AgCl) es debido a la reducción del nuevo complejo, de Cu^+ a Cu^0 [118]. Aplicando la ecuación de Levich (**Ecuación 24**) se obtiene el coeficiente de difusión en $D_0 = 1.2 \times 10^{-3}\text{ cm}^2/\text{s}$ para -1.05 V (Ag/AgCl) y $D_0 = 3.88 \times 10^{-4}\text{ cm}^2/\text{s}$ para -0.85 V (Ag/AgCl), el cual no se acerca a lo esperado en la literatura de D_0 entre $4.1 \times 10^{-6}\text{ cm}^2/\text{s}$ y $5.3 \times 10^{-6}\text{ cm}^2/\text{s}$ [79,119]. Es posible que esta diferencia entre el D_0 calculado y el D_0 teórico se deba a que la reacción no está limitada simplemente por difusión, sino que también hay un efecto cinético, esto se puede apreciar en todas las intersecciones con el eje y de la **Figura 33**, pues para el análisis de Levich, la línea siempre debe intersectar al eje y en cero.

Para finalizar el estudio electroquímico se hicieron experimentos de voltametría cíclica sobre sustratos de aluminio, para observar el comportamiento electroquímico sobre el sustrato donde se va a depositar el cobre. En la **Figura 34** se pueden observar los voltamperogramas de tres sistemas diferentes. El primer sistema es con las concentraciones originales de depósito: $0.1\text{ M CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + 0.25\text{ M}$ citrato tribásico de sodio dihidratado + $0.25\text{ M Na}_2\text{SO}_4$, usando aluminio pre-tratado. El segundo sistema corresponde a la solución diluida $0.01\text{ M CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + 0.025\text{ M}$ citrato tribásico de sodio dihidratado + $0.25\text{ M Na}_2\text{SO}_4$, también depositado sobre aluminio pre-tratado. El último sistema tiene las mismas concentraciones que el segundo sistema, pero medido sobre aluminio no tratado.

En esta imagen se puede apreciar que los picos se desplazan ligeramente hacia la parte catódica en comparación con las mediciones sobre platino; si se compara la solución concentrada con la diluida, se observa un cambio ligero en el potencial que se puede despreciar. Donde sí hay un gran cambio es en la densidad de corriente que está en función del aumento de la concentración de los demás componentes en la solución. Para la medición sobre aluminio no tratado no se puede observar con claridad ningún proceso, posiblemente porque la alúmina formada sobre la superficie del sustrato ha impedido el electrodeposición del cobre.

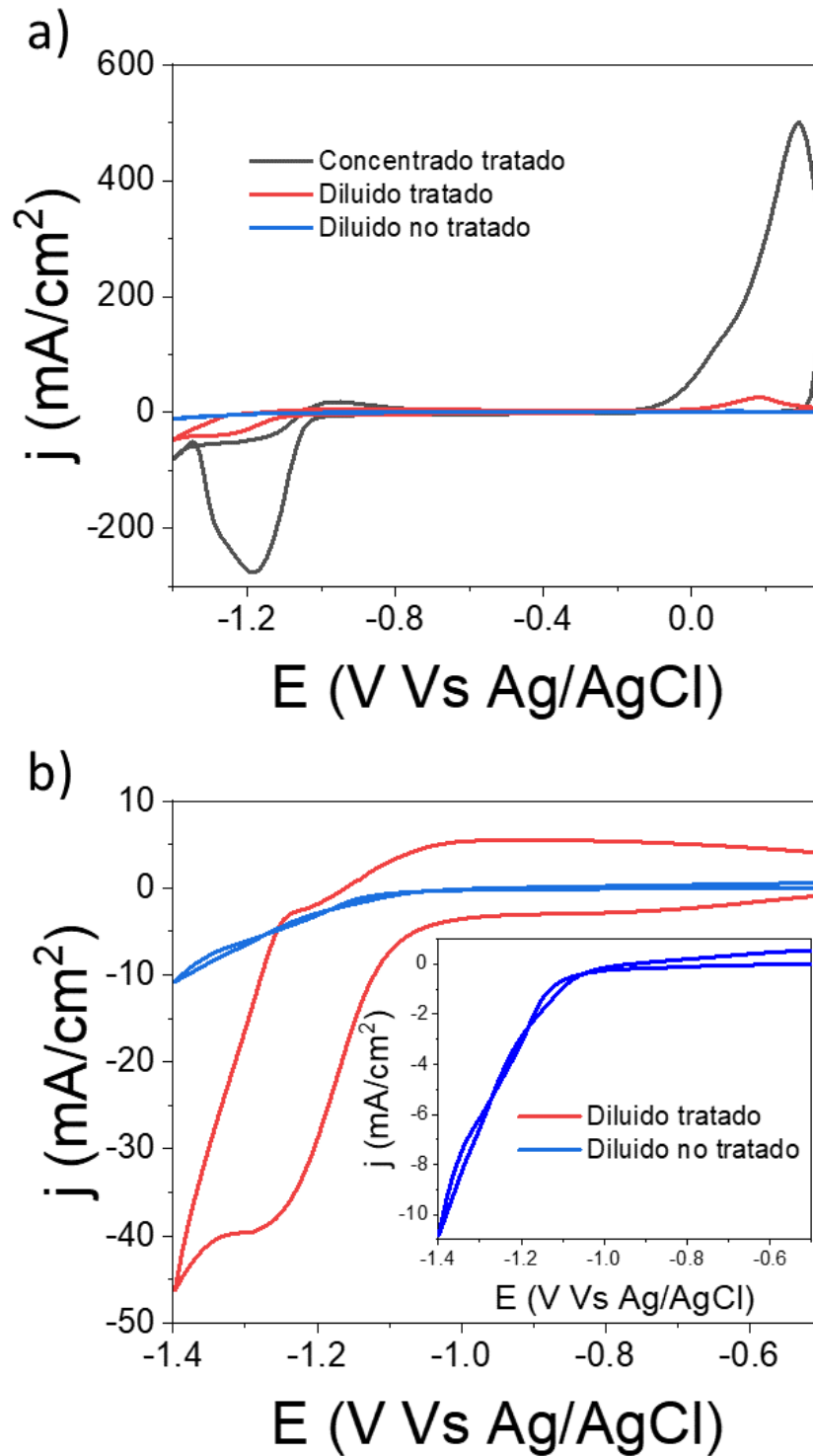


Figura 34. Voltametría ciclica realizada sobre sustratos de aluminio. a) Comparación de las 3 diferentes condiciones de las mediciones y b) la misma imagen ampliada para poder observar mejor los límites de densidad de corriente para las diferentes condiciones. Diluido: 0.01 M de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ + 0.025 M de citrato tribásico de sodio dihidratado + 0.25 M de Na_2SO_4 . Concentrado: 0.1 M de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ + 0.25 M de citrato tribásico de sodio dihidratado + 0.25 M de Na_2SO_4 .

3.4.2. Resultados del electrodeposición de Cu sobre Al

En la **Figura 35** se pueden observar imágenes del resultado del electrodeposición de cobre con una solución de 0.1 M $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 0.25 M citrato tribásico de sodio dihidratado y 0.25 M Na_2SO_4 sobre aluminio pre-tratado, sumergido en una solución básica y otra ácida, y condiciones de depósito de $j = -1 \text{ mA/cm}^2$, $t = 500 \text{ s}$ y $a = 16 \text{ cm}^2$. En ambas imágenes se aprecia una buena homogeneidad a lo largo de la placa. La **Figura 35a** muestra además el color propio del cobre metálico el cual se considera el único compuesto presente en la película, lo cual se confirma en las siguientes secciones.

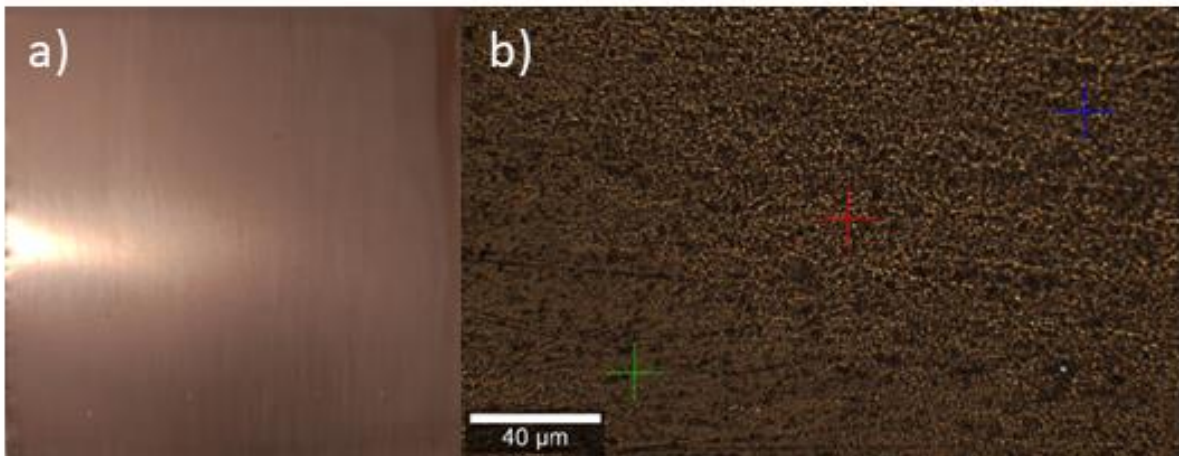


Figura 35. a) Imagen tomada a una placa de aluminio electrodepositada con cobre e b) imagen tomada a la misma placa, pero con un microscopio Raman antes de la medición. Condiciones de electrodeposición: $j = -1 \text{ mA/cm}^2$, $t = 500 \text{ s}$ y $a = 16 \text{ cm}^2$.

3.4.3. Caracterización de Cu sobre Al

En esta sección se describe la estructura, morfología y composición de la película de cobre y de otras estructuras presentes como óxidos o especies que conforman la solución. La **Figura 36** muestra la morfología de la película de cobre, aquí se observa que está formada por gránulos de menos de 100 nm (**Figura 36a**) que a su vez forman gránulos más grandes, de alrededor de 1 μ (**Figura 36b**). En la misma imagen se compara la morfología de las películas a distintos pH, donde se aprecia una mayor

rugosidad para el valor de pH 8.2, lo cual indica que este pH es el adecuado para propiciar una mejor adherencia entre la capa de cobre y la subsecuente capa de níquel brillante. De igual forma se observa una buena homogeneidad en la película y pocas zonas no depositadas.

En la **Figura 37a** se muestra el difractograma de DRX para la película de cobre sobre aluminio, en él se pueden observar picos característicos para el aluminio (líneas rojas) y para el cobre (líneas azules), demostrando que el cobre se depositó como estructura cristalina, sin conocer por lo pronto si hay o no otros componentes. La **Figura 37b** muestra los resultados de los espectros de XPS para el cobre con y sin erosión, aquí se observa que con erosión (línea roja) los picos coinciden perfectamente con los que se esperan para Cu^0 (932.6 eV y 952.4 eV) [120,121], algo similar ocurre con el espectro sin erosión, los picos coinciden con los del Cu^0 , sin embargo, tienen una forma ligeramente diferente como se aprecia en la **Figura 37d**. Dicho cambio en la forma del espectro se puede asociar a las interacciones que posiblemente esté teniendo el cobre con otros componentes en la capa más superficial. Las **Figuras 37c** y **37d** muestran los espectros con erosión y sin erosión respectivamente a los diferentes valores de pH. En estas figuras se aprecia nuevamente el ligero cambio en las formas de los espectros con y sin erosión; además se observa que a los diferentes valores de pH los picos de los espectros no cambian, lo que sugiere que la variación del pH no modifica la estructura de la película. De las mediciones de XPS se puede obtener la composición elemental de la película de cobre sobre aluminio con y sin erosión cuyos resultados se encuentran en la **Tabla 4**, donde también se detalla el análisis de la composición elemental a través de las mediciones de EDS.

La composición elemental sin erosión muestra un alto porcentaje de carbono y oxígeno, mientras que en la medición con erosión se nota disminución de estos elementos, esto puede deberse a que en la superficie de la película puede estar adsorbido algún componente probablemente de citrato, dado que los precursores de la solución contienen esta especie. Es posible que esta especie se observe más en la superficie de la película debido a la porosidad anteriormente mencionada. La presencia de carbono y oxígeno se confirma con las mediciones de EDS. No se realizaron análisis exhaustivos para estos

elementos debido a que el principal interés de este trabajo es el electrodepósito de cobre sobre aluminio.

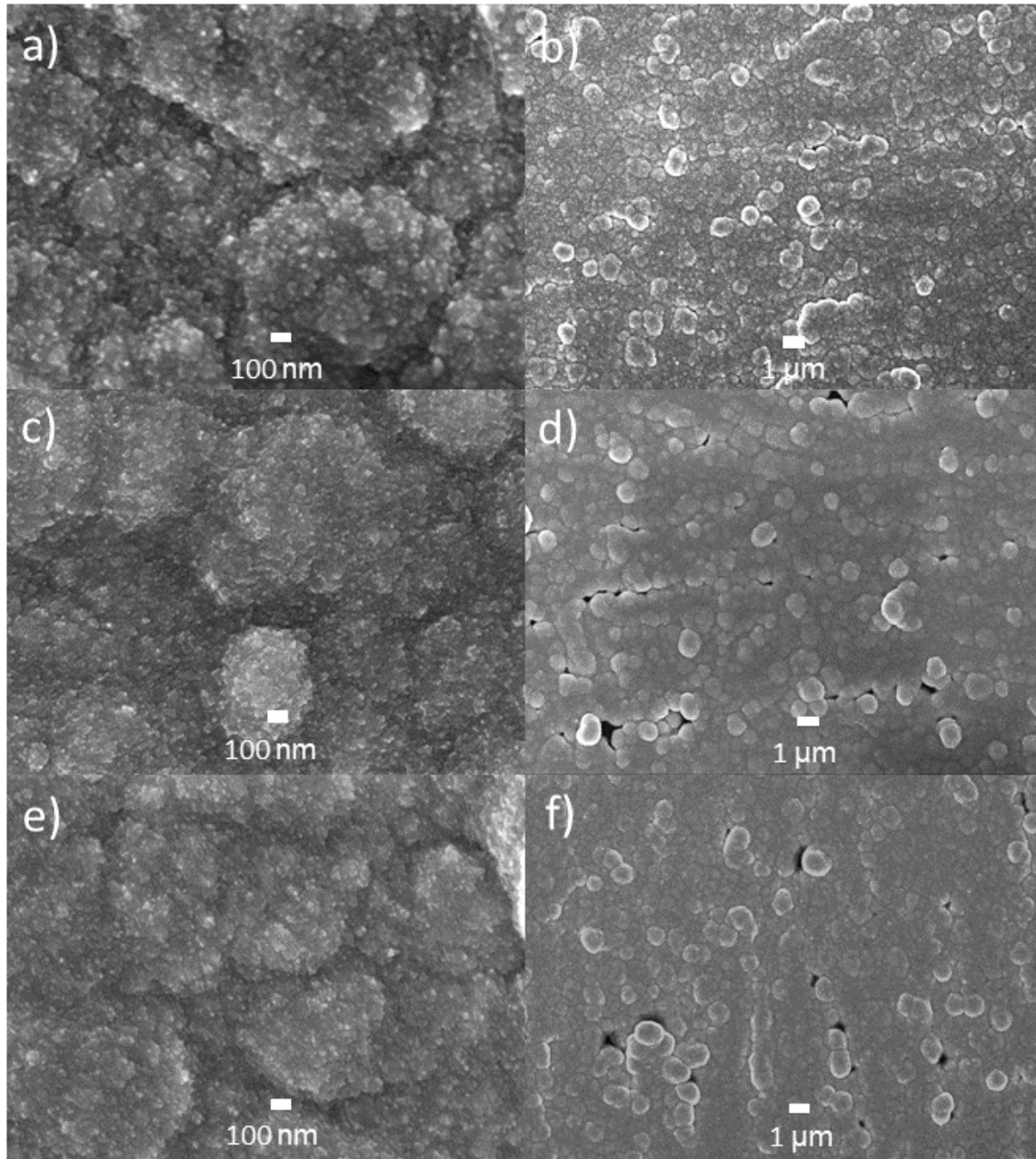


Figura 36. Micrografías SEM para películas de cobre sobre aluminio con sus respectivos valores de pH y magnificación. a) pH 8.2 y x 50000, b) pH 8.2 y x 5000; c) pH 9 y x 50000, d) pH 9 y x 5000; e) pH 10 y x 50000 y f) pH 10 y x 5000.

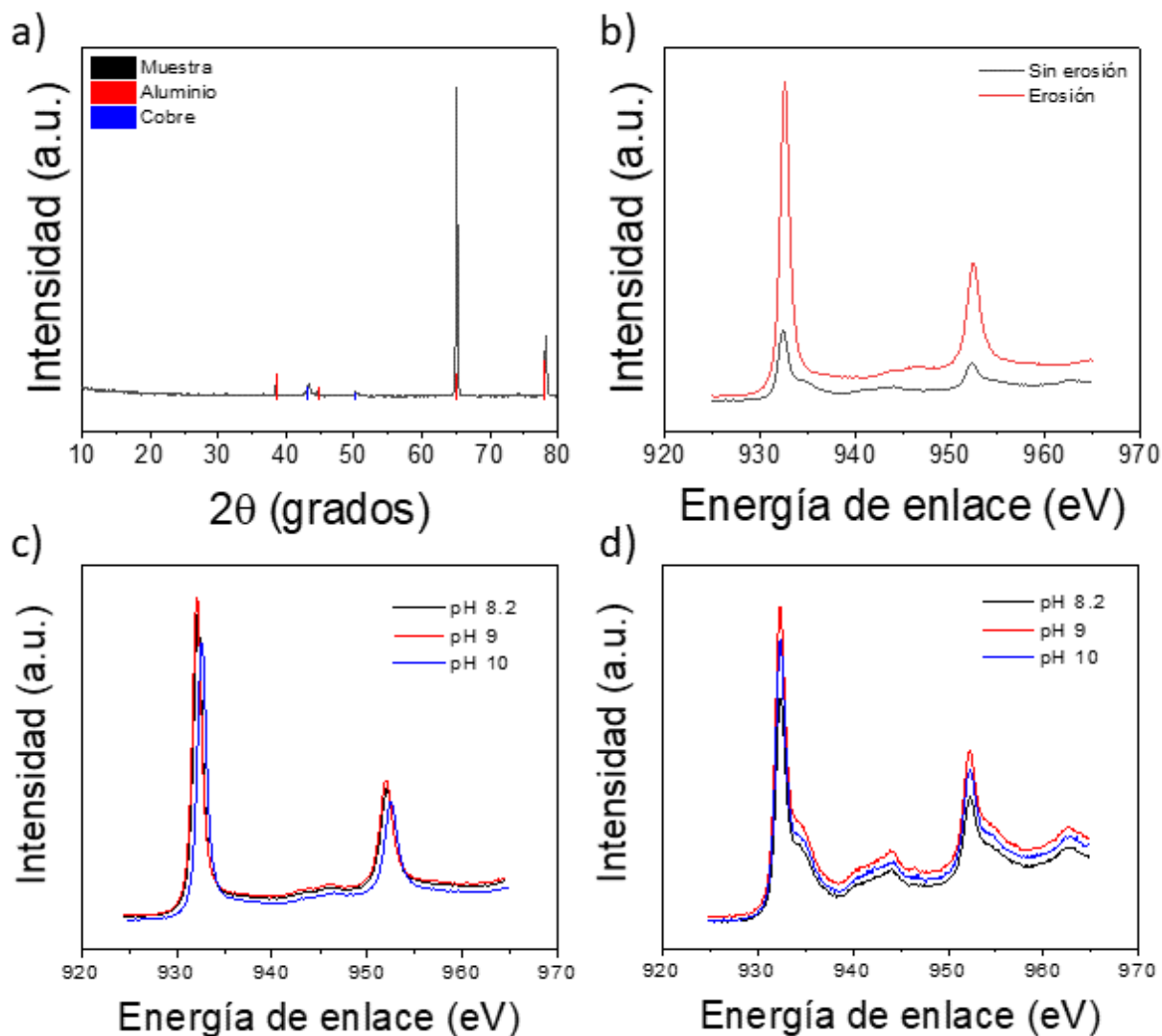


Figura 37. a) Difractograma de DRX de una película de cobre sobre aluminio con los picos identificados de cobre (PDF 00-004-0836) y aluminio (PDF 00-004-0787). XPS de películas de cobre sobre aluminio para b) comparación de picos de cobre con y sin erosión a pH = 8.2, c) comparación de picos de cobre a diferentes pH con erosión y d) comparación de picos de cobre a diferentes pH sin erosión.

Para finalizar con la caracterización de la película de cobre sobre aluminio se realizó espectroscopía Raman. La **Figura 38** muestra un ejemplo de espectro Raman de una película de cobre, en esta figura no se observa ningún pico lo cual indica que la película consta principalmente de cobre metálico.

Tabla 4. Composición elemental de la película de cobre sobre aluminio estudiada con las técnicas de EDS y XPS, este último tomando medidas con erosión y sin erosión para poder estudiar lo que ocurre en capas inferiores.

Elemento	% Atómico		
	XPS		EDS
	Sin erosión	Con erosión	
Al	52	73	1
C	22	3	24
O	19	10	6
Cu	7	14	69

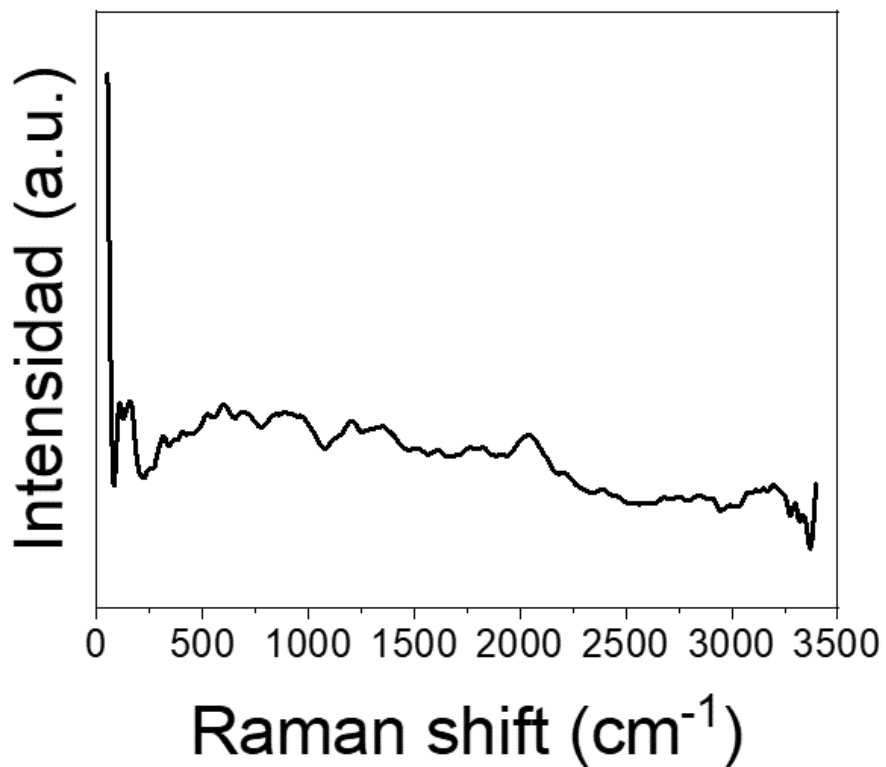


Figura 38. Gráfica de espectroscopía Raman para una película de cobre sobre aluminio.

3.4.4. Resultados del electrodeposición de Ni brillante y Ni negro sobre Cu/Al

La **Figura 39** muestra imágenes del resultado del electrodeposición de níquel brillante a base de una solución de citrato. La idea de utilizar esta solución tiene como fundamento que la película de níquel brillante, electrodepositado con solución convencional, no presentó buena adherencia, por lo que posiblemente al utilizar una solución con los mismos componentes que el electrodeposición de cobre, se puede obtener una mejor adherencia sin la necesidad de aplicar agitación durante el electrodeposición de la película, lo cual es una alternativa, de no funcionar la solución de citrato.

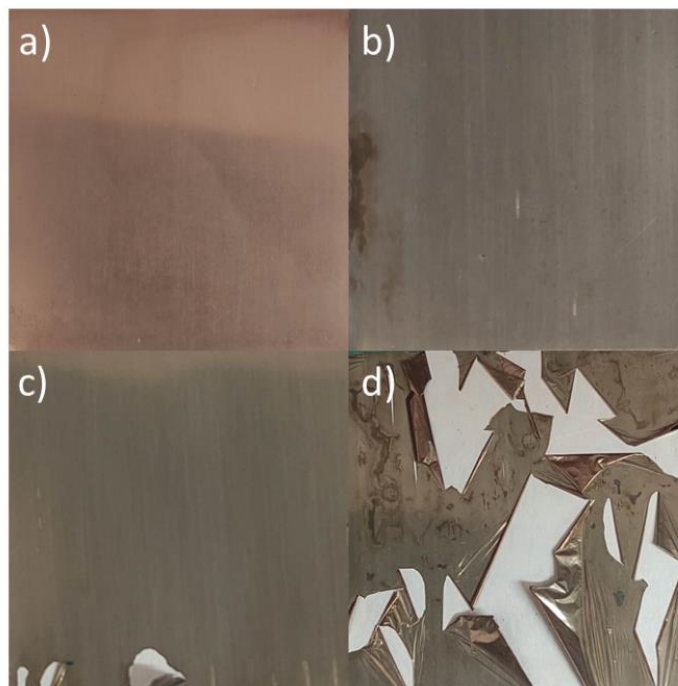


Figura 39. *Imágenes de electrodeposición de níquel brillante a base de citrato con condiciones de electrodeposición de $j = -1 \text{ mA/cm}^2$, $a = 16 \text{ cm}^2$, $\text{pH} = 8.2$, a) 100 s, b) 300 s, c) 500 s y d) 1000s.*

En la figura anterior se observa cómo el color de la película de níquel brillante cambia en función del tiempo, esto debido a que a mayor tiempo de depósito el espesor de la película incrementa. Del mismo modo también se puede observar cómo mientras más gruesa es la película, mayor es la probabilidad de que la película se resquebraje y subsecuentemente se desprenda de la placa. De acuerdo con estos resultados se tomó la decisión de proseguir con el electrodeposición de níquel negro sobre la película de 300

s de níquel brillante, ya que para este tiempo se observa que la película no se separa del sustrato. Los resultados mostrados en la sección de caracterización corresponden a la obtención de níquel brillante por la ruta de citrato.

Para finalizar esta sección se describe el electrodeposito de níquel brillante convencional y el electrodeposito de níquel negro. En la **Figura 40** se observan estos dos electrodepositos obteniendo de la **Figura 40a** y **40b** la coloración habitual para una película de níquel brillante. De igual forma, en la **Figura 40c** y **40d** se observa la coloración negra característica de una película de níquel negro, lo cual también es una característica propia para un buen recubrimiento selectivo, recordando que el níquel negro en esta ocasión es la película absorbedora. La **Figura 41** muestra el espectro de reflectancia del sistema Al/Cu/Ni brillante/Ni negro junto a los valores calculados de absorptancia solar y emitancia térmica de 90.2% y 19.8% respectivamente, los cuales son resultados prometedores si los comparamos con pinturas negras que se encuentran en el mercado con emitancias térmicas altas [122].

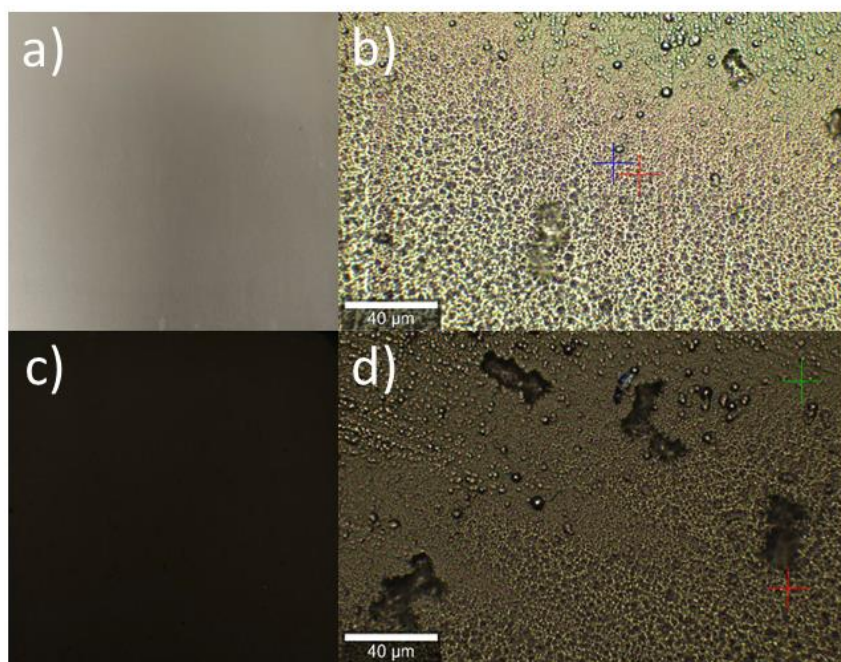


Figura 40. Imágenes de a) una película de níquel brillante (solución convencional), b) una placa de níquel brillante tomada con un equipo Raman, c) una película de níquel negro y d) una película de níquel negro tomada con un equipo Raman. a) y b) está depositada sobre Al/Cu; y c) y d) está depositada sobre Al/Cu/Ni brillante.

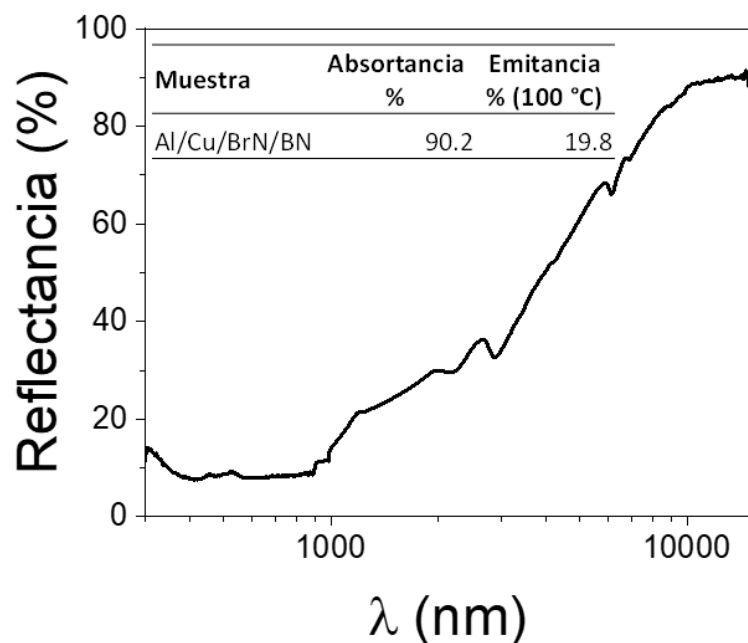


Figura 41. Espectro de reflectancia del sistema Al/Cu/Ni brillante/Ni negro recién depositado, con sus respectivos cálculos de absorptancia solar y emitancia térmica. Cu obtenido a pH 8.2, $t = 500$ s. Ni brillante y Ni negro obtenidos por métodos convencionales.

La **Tabla 5** muestra la comparación del sistema Ni/Ni negro, electrodepositado sobre diferentes sustratos, con los resultados obtenidos en este capítulo, en función de las propiedades ópticas. Respecto a la absorptancia se observa que el sistema Al/Ni/Ni negro está dentro de los rangos reportados en la literatura, mientras que la emitancia térmica está por encima de los valores esperados. Sin embargo, se ha reportado que, para colectores solares de sistemas no evacuados (estables en aire), la emitancia térmica no representa un factor importante en la eficiencia del colector, pero sí la absorptancia. Tomando en cuenta lo anterior, la eficiencia del sistema Al/Ni/Ni negro es equiparable con el sistema de Cu/Ni/Ni negro que ha sido aplicado a aletas para colectores solares. Además, el costo del aluminio sigue siendo un factor importante para considerar este sustrato como parte del sistema de colectores solares para escalamiento a nivel industrial.

Tabla 5. Recopilación de recubrimientos selectivos obtenidos por electrodeposición, comparando sus propiedades térmicas, estabilidad en aire y sobre qué sistema, con los resultados obtenidos en este capítulo [26,34,95,122].

Sistema	Absortancia (%)	Emitancia (%)
Cu/Ni/Ni negro	92	9
SS/Ni/Ni negro	90	11
SS/Ni/Ni negro/TEOS	92	10
Cu/Ni/Ni negro (aleta para colector)	89	13
Al/Ni/Ni negro	90	20

3.4.5. Caracterización de Ni metálico y Ni negro sobre Cu/Al

En esta sección se describe la estructura, morfología y composición de las películas de níquel brillante y níquel negro, recordando que todas estas técnicas fueron realizadas para películas de níquel brillante obtenidas por soluciones a base de citrato. La **Figura 42** muestra las micrografías SEM para las películas de níquel brillante y níquel negro. La **Figura 42a** fue tomada con una magnificación de x 30000, donde se observan granos con medidas desde 100 nm. También se observa una buena homogeneidad en el depósito de la película. La **Figura 42b** muestra una micrografía SEM con una magnificación de x 50000 donde se observan hojuelas intercaladas con orientación perpendicular hacia el sustrato, lo cual propicia unos espacios entre hojuelas donde se permite captar la luz al tener buena rugosidad, característica propia de buenos recubrimientos selectivos [22].

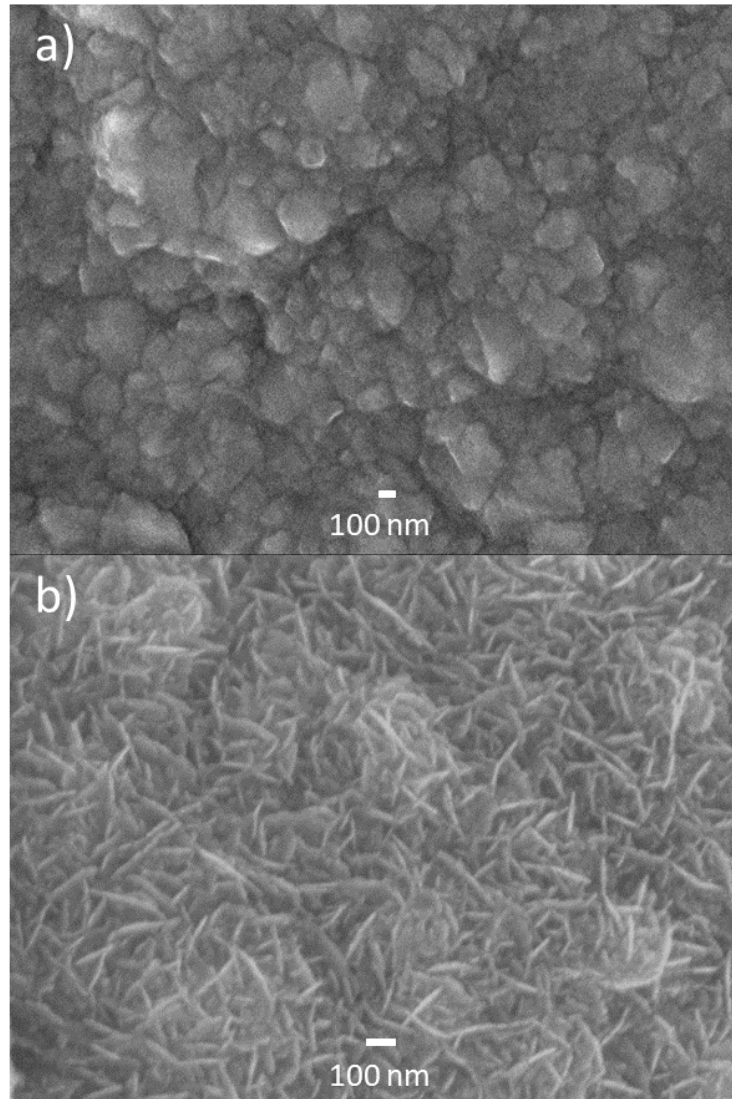


Figura 42. Micrografías SEM para películas de a) níquel brillante electrodepositado sobre Al/Cu con magnificación $\times 50000$ y b) níquel negro electrodepositado sobre Al/Cu/níquel brillante con magnificación $\times 30000$.

Para estudiar la estructura se realizaron mediciones de DRX que se aprecian en la **Figura 43a**. En esta figura se observa que ni el Ni brillante ni el Ni negro aparecen como estructuras cristalinas, lo que significa que son estructuras amorfas. En realidad, se esperaría que se obtenga un níquel brillante a base de nitratos como se obtuvo el cobre metálico, debido a que el cobre y el níquel tienen características similares y fueron depositados con las mismas condiciones para las soluciones y para el electrodeposito.

En la **Figura 43b** se muestra un espectro Raman, donde el espectro para níquel brillante no se asocia con ningún otro material en la literatura. Sin embargo, al comparar los espectros obtenidos para níquel brillante y níquel negro se puede observar que son espectros diferentes, indicando que se obtuvieron materiales diferentes. Para el espectro de níquel negro el pico observado a 501 nm se puede asociar a la presencia de NiO según la literatura [123,124]. La presencia de oxhidróxidos de níquel se confirma con los resultados de la **Tabla 6**, debido a que la medición de la composición de níquel brillante muestra bajo porcentaje de oxígeno, mientras que la composición de níquel negro muestra más oxígeno, lo cual está de acuerdo con que el níquel brillante es níquel metálico y que el níquel negro es una mezcla de oxyhidroxidos de níquel.

Tabla 6. Composición elemental para películas de Ni brillante y Ni negro obtenidas de mediciones de EDS.

Elemento	% Atómico	
	Ni brillante	Ni negro
C	25	19
O	5	20
Al	5	1
Ni	65	60

3.4.6. Escalamiento

A pesar de los resultados prometedores para la obtención de Ni brillante a base de soluciones que contienen citratos, esta técnica aún no se ha optimizado al máximo, por lo que el escalamiento se realizó con el método convencional de obtención de Ni brillante. La **Figura 44** muestra los resultados para cada una de las películas electrodepositadas en el orden preestablecido (Cu/Ni brillante/Ni negro) sobre un sustrato de aluminio con un área de 100 cm². El electrodepósito de cobre se realizó sin problemas y de forma homogénea, mientras que el depósito de Ni brillante y Ni negro presentan ciertas

imperfecciones en las zonas inferiores, mismas que se habían notado también para placas de áreas menores (16 cm^2). Estos electrodepósitos se hicieron sin agitación, por lo que se espera que para depósitos con agitación se reduzca el burbujeo excesivo, generado en el fondo de la placa, impidiendo entonces las imperfecciones.

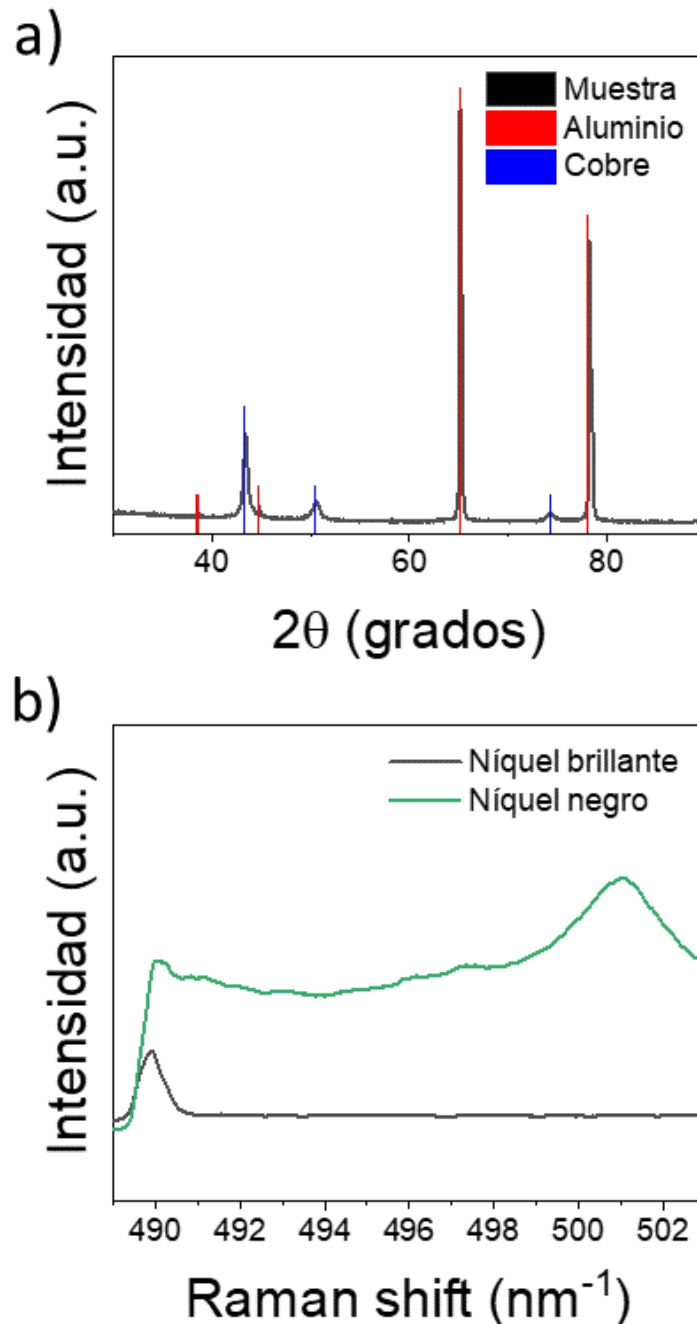


Figura 43. a) Difractograma de DRX para un sistema de Al/Cu/níquel brillante/níquel negro con picos observados para aluminio (PDF 00-004-0787) y cobre (PDF 00-004-0836). b) Espectro Raman para sistemas de Al/Cu/níquel brillante y Al/Cu/níquel brillante/níquel negro.

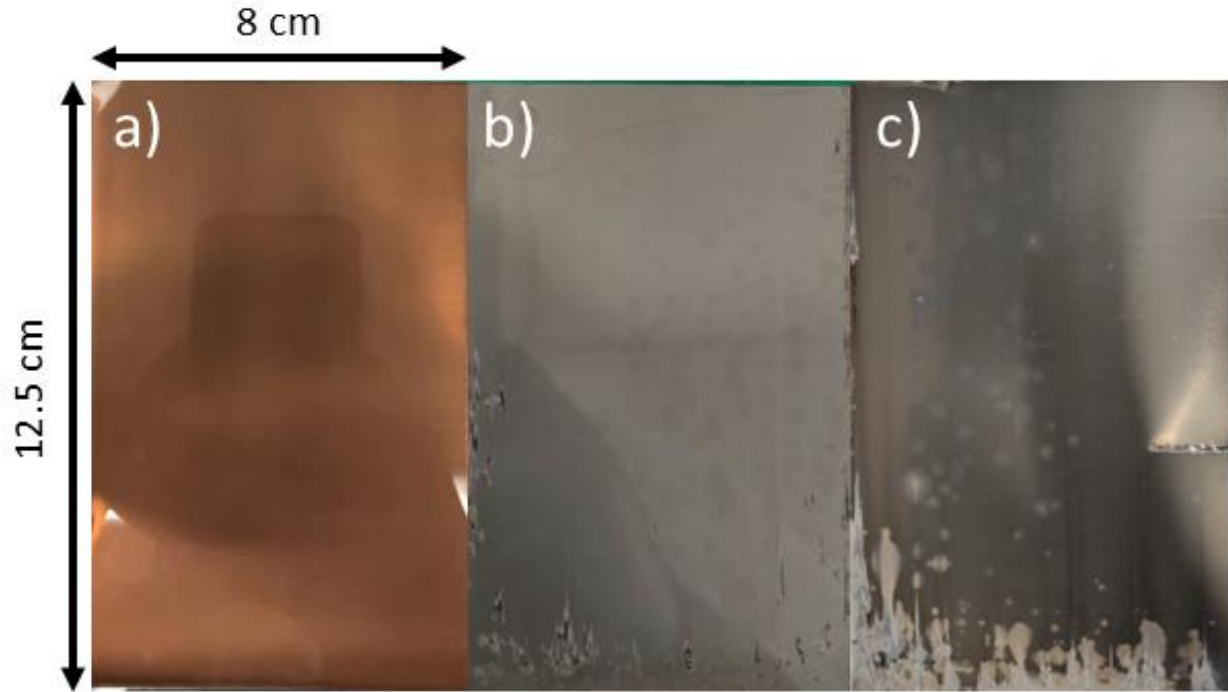


Figura 44. Imágenes de los electrodepósitos de a) Cu sobre Al, b) Ni brillante sobre Al/Cu y c) Ni negro sobre Al/Cu/Ni brillante en placas de 100 cm².

3.5. CONCLUSIONES

Se puede obtener una película de Cu^0 sobre un sustrato de aluminio por medio de electrodeposición con una solución a base de citratos. La especie que predomina debido al pH en la solución es $(\text{Cu}_2\text{Cit}_2\text{H}^{2-})^{4-}$ el cual se reduce para formar la película de Cu^0 . La electroquímica de la reacción está limitada por cinética y difusión del complejo Cu-citrato. La variación del pH no afecta la electroquímica, pero sí la morfología. Se utilizaron diferentes técnicas de caracterización para mostrar que la película está principalmente formada por cobre, pero que hay pequeños trazos de citratos. Sobre el sistema de Al/Cu se electrodepositó Ni brillante y Ni negro, en ese orden. Se utilizaron dos métodos de obtención de Ni brillante tomando el método convencional como el principal y dejando el método a base de precursores de citrato para optimizar. Se escaló con éxito el electrodeposición de cobre sobre una placa de aluminio de 100 cm^2 y no con tanto éxito las películas de Ni brillante y Ni negro, pero con resultados prometedores, pues se cree que con el uso de agitación durante el depósito se mejorará la homogeneidad y adherencia de la película, para escalamiento a aletas de 188 cm por 12 cm para colectores solares planos.

3.6. PERSPECTIVAS

El método de obtención del níquel brillante con precursores de citratos puede ser mejorada y caracterizada por otras técnicas que muestren la estructura de esta película de níquel. Se puede aplicar un tratamiento térmico para ver si la estructura cristaliza a un níquel brillante similar al que se obtiene con precursores de sólo sulfato. También sería interesante determinar si la estructura y composición de la película está en función de la variación de los valores de pH, realizando las mediciones de caracterización correspondientes.

La adherencia y homogeneidad del sistema de Ni brillante/Ni negro sobre Al/Cu pudiera ser mejorada aplicando agitación durante el proceso de electrodeposición. Esto debido a que, al ser agitada la solución, las burbujas generadas en la parte inferior de la placa ya no se concentrarán en esa zona pues serán desprendidas de la superficie por efectos del movimiento de la solución.

Al igual que en el capítulo anterior, se espera escalar el electrodeposición de este sistema, a placas más grandes e incluso aletas para colectores solares planos. En la actualidad se están realizando pruebas en aletas pequeñas que luego serán unidas para obtener una aleta mayor y posteriormente ser ensambladas en un colector. El hecho de que las aletas sean cortas facilita la manipulación de la aleta para ser trasladada a través de todos los procesos para la obtención del sistema. Dependiendo del tamaño de las cubas (celdas electroquímicas) y la cantidad de solución preparada, se podría preparar más de una aleta por electrodeposición.

4. REFERENCIAS

- [1] P. Nejat, F. Jomehzadeh, M.M. Taheri, M. Gohari, M.Z. Muhd, A global review of energy consumption, CO₂ emissions and policy in the residential sector (with an overview of the top ten CO₂ emitting countries), *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 43 (2015) 843–862. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.11.066>.
- [2] K. Holmberg, A. Erdemir, The impact of tribology on energy use and CO₂ emission globally and in combustion engine and electric cars, *Tribol Int*. 135 (2019) 389–396. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2019.03.024>.
- [3] K. Holmberg, P. Andersson, N.O. Nylund, K. Mäkelä, A. Erdemir, Global energy consumption due to friction in trucks and buses, *Tribol Int*. 78 (2014) 94–114. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2014.05.004>.
- [4] J. Chen, C. Zhou, S. Wang, S. Li, Impacts of energy consumption structure, energy intensity, economic growth, urbanization on PM_{2.5} concentrations in countries globally, *Appl Energy*. 230 (2018) 94–105. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2018.08.089>.
- [5] M. Perez, R. Perez, Update 2022 – A fundamental look at supply side energy reserves for the planet, *Solar Energy Advances*. 2 (2022) 100014. <https://doi.org/10.1016/j.seja.2022.100014>.
- [6] R. Kothari, V. V. Tyagi, A. Pathak, Waste-to-energy: A way from renewable energy sources to sustainable development, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 14 (2010). <https://doi.org/10.1016/j.rser.2010.05.005>.
- [7] N.Kh.M.A. Alrikabi, Renewable Energy Types, *Journal of Clean Energy Technologies*. (2014) 61–64. <https://doi.org/10.7763/jocet.2014.v2.92>.
- [8] B. Ghobadian, G. Najafi, H. Rahimi, T.F. Yusaf, Future of renewable energies in Iran, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 13 (2009) 689–695. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2007.11.010>.

- [9] Varun, R. Prakash, I.K. Bhat, Energy, economics and environmental impacts of renewable energy systems, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 13 (2009) 2716–2721. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2009.05.007>.
- [10] O. Edenhofer, L. Hirth, B. Knopf, M. Pahle, S. Schlömer, E. Schmid, F. Ueckerdt, On the economics of renewable energy sources, *Energy Econ*. 40 (2013). <https://doi.org/10.1016/j.eneco.2013.09.015>.
- [11] M. Bortoluzzi, C. Correia de Souza, M. Furlan, Bibliometric analysis of renewable energy types using key performance indicators and multicriteria decision models, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 143 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.110958>.
- [12] K.H. Solangi, M.R. Islam, R. Saidur, N.A. Rahim, H. Fayaz, A review on global solar energy policy, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 15 (2011) 2149–2163. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2011.01.007>.
- [13] F. Guangul, G. Chala, Solar Energy as Renewable Energy Source: SWOT Analysis, in: *IEEE*, 2019. <https://doi.org/10.1109/ICBDSC.2019.8645580>.
- [14] C.M.S. Kumar, S. Singh, M.K. Gupta, Y.M. Nimdeo, R. Raushan, A. V. Deorankar, T.M.A. Kumar, P.K. Rout, C.S. Chanotiya, V.D. Pakhale, A.D. Nannaware, Solar energy: A promising renewable source for meeting energy demand in Indian agriculture applications, *Sustainable Energy Technologies and Assessments*. 55 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.seta.2022.102905>.
- [15] J. Gong, C. Li, M.R. Wasielewski, Advances in solar energy conversion, *Chem Soc Rev*. 48 (2019) 1862–1864. <https://doi.org/10.1039/c9cs90020a>.
- [16] P. Zhang, X.W. (David) Lou, Design of Heterostructured Hollow Photocatalysts for Solar-to-Chemical Energy Conversion, *Advanced Materials*. 31 (2019). <https://doi.org/10.1002/adma.201900281>.
- [17] R. Rawat, R. Lamba, S.C. Kaushik, Thermodynamic study of solar photovoltaic energy conversion: An overview, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 71 (2017) 630–638. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.12.089>.

- [18] S. Mekhilef, R. Saidur, A. Safari, A review on solar energy use in industries, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 15 (2011) 1777–1790. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2010.12.018>.
- [19] O. García, I. Pilatowsky, *Aplicaciones térmicas de la energía solar*, Primera edición, Instituto de energías renovables, UNAM, Ciudad de México, 2017.
- [20] D. Ginley, M.A. Green, R. Collins, Solar Energy Conversion Toward 1 Terawatt, *MRS Bull.* 33 (2008) 355–364.
- [21] R. Foster, G. Majid, A. Cota, *Solar Energy: Renewable Energy and the Environment*, 2010.
- [22] C.M. Lampert, Coatings for Enhanced Photothermal Energy Collection: I. Selective absorbers, *Solar Energy Materials*. 1 (1979) 319–341.
- [23] C.E. Kennedy, *Review of Mid- to High-Temperature Solar Selective Absorber Materials*, 2002.
- [24] J. Jyothi, H. Chaliyawala, G. Srinivas, H.S. Nagaraja, H.C. Barshilia, Design and fabrication of spectrally selective TiAlC/TiAlCN/TiAlSiCN/TiAlSiCO/TiAlSiO tandem absorber for higher temperature solar thermal power applications, *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 140 (2015) 209–216. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2015.04.018>.
- [25] F. Cao, D. Kraemer, T. Sun, Y. Lan, G. Chen, Z. Ren, Enhanced thermal stability of W-Ni-Al₂O₃ Cermet-based spectrally selective solar absorbers with tungsten infrared reflectors, *Adv Energy Mater.* 5 (2015). <https://doi.org/10.1002/aenm.201401042>.
- [26] M.A. Estrella-Gutiérrez, F.I. Lizama-Tzec, O. Arés-Muzio, G. Oskam, Influence of a metallic nickel interlayer on the performance of solar absorber coatings based on black nickel electrodeposited onto copper, *Electrochim Acta*. 213 (2016) 460–468. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.07.125>.
- [27] N. Selvakumar, H.C. Barshilia, Review of physical vapor deposited (PVD) spectrally selective coatings for mid- and high-temperature solar thermal applications, *Solar*

- Energy Materials and Solar Cells. 98 (2012) 1–23.
<https://doi.org/10.1016/j.solmat.2011.10.028>.
- [28] C. Nunes, V. Teixeira, M.L. Prates, N.P. Barradas, A.D. Sequeira, Graded selective coatings based on chromium and titanium oxynitride, *Thin Solid Films*. 442 (2003) 173–178. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(03\)00967-2](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(03)00967-2).
- [29] G.A. Niklasson, C.G. Granqvist, Optical properties and solar selectivity of coevaporated Co-Al₂O₃ composite films, *J Appl Phys*. 55 (1984) 3382–3410. <https://doi.org/10.1063/1.333386>.
- [30] A. Antonaia, A. Castaldo, M.L. Addonizio, S. Esposito, Stability of W-Al₂O₃ cermet based solar coating for receiver tube operating at high temperature, *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 94 (2010) 1604–1611. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2010.04.080>.
- [31] J. Moon, T.Y. Lee, H.J. Ahn, T.I. Lee, W.S. Hwang, B.J. Cho, Fluorine Effects Originating from the CVD-W Process on Charge-Trap Flash Memory Cells, *IEEE Trans Electron Devices*. 66 (2019) 378–382. <https://doi.org/10.1109/TED.2018.2873693>.
- [32] R.S. Sonawane, M.K. Dongare, Sol-gel synthesis of Au/TiO₂ thin films for photocatalytic degradation of phenol in sunlight, *J Mol Catal A Chem*. 243 (2006) 68–76. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2005.07.043>.
- [33] M.M. Abbas, A. Ab-M. Shehab, A.K. Al-Samuraee, N.A. Hassan, Effect of deposition time on the optical characteristics of chemically deposited nanostructure PbS thin films, in: *Energy Procedia*, Elsevier Ltd, 2011: pp. 241–250. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2011.05.028>.
- [34] M. Lira-Cantú, A. Morales Sabio, A. Brustenga, P. Gómez-Romero, Electrochemical deposition of black nickel solar absorber coatings on stainless steel AISI316L for thermal solar cells, *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 87 (2005) 685–694. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2004.07.045>.

- [35] H.Y.B. Mar, R.E. Peterson, P.B. Zimmer, Low Cost Coatings for Flat Plate Solar Collectors, *Thin Solid Films*. 39 (1976) 95–103.
- [36] M.S. Prasad, K.K.P. Kumar, S.R. Atchuta, B. Sobha, S. Sakthivel, High performance and thermally stable tandem solar selective absorber coating for concentrated solar thermal power (CSP) application, in: *AIP Conf Proc*, American Institute of Physics Inc., 2018. <https://doi.org/10.1063/1.5035197>.
- [37] P.W. Atkins, *Química Física*, Sexta edición, Omega, n.d.
- [38] A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochemical methods: Fundamentals and applications*, 2nd ed., Jhon Wiley & Sons, INC., n.d.
- [39] M. Paunovic, M. Schlesinger, *Fundamentals of Electrochemical Deposition*, Second edition, Wiley-Interscience, n.d.
- [40] D. Pletcher, R. Greff, R. Peat, L.M. Peter, J. Robinson, *Instrumental Methods in Electrochemistry*, Woodhead Publishing Limited, n.d.
- [41] J.A. Corona-Castro, *Síntesis y aplicación de materiales electrocatalíticos a base de Pt, Ag y Cu mediante electrodeposición*, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, 2018.
- [42] M.D. Reyes-Tolosa, *Modelo de nucleación y crecimiento de capas nanoestructuradas de óxido de zinc sobre sustratos cerámicos con aplicación a materiales fotovoltaicos híbridos*, Universidad Politécnica de Valencia, n.d.
- [43] E.J. Canto-Aguilar, M. Rodríguez-Pérez, R. García-Rodríguez, F.I. Lizama-Tzec, A.T. De Denko, F.E. Osterloh, G. Oskam, ZnO-based dye-sensitized solar cells: Effects of redox couple and dye aggregation, *Electrochim Acta*. 258 (2017) 396–404. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.11.075>.
- [44] F.I. Lizama-Tzec, J.D. Macías, M.A. Estrella-Gutiérrez, A.C. Cahue-López, O. Arés, R. de Coss, J.J. Alvarado-Gil, G. Oskam, Electrodeposition and characterization of nanostructured black nickel selective absorber coatings for solar–thermal energy conversion, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 26 (2015) 5553–5561. <https://doi.org/10.1007/s10854-014-2195-5>.

- [45] O.A. González-Meza, E.R. Larios-Durán, A. Gutiérrez-Becerra, N. Casillas, J.I. Escalante, M. Bárcena-Soto, Development of a Randles-Ševčík-like equation to predict the peak current of cyclic voltammetry for solid metal hexacyanoferrates, *Journal of Solid State Electrochemistry*. 23 (2019) 3123–3133. <https://doi.org/10.1007/s10008-019-04410-6>.
- [46] T.R.L.C. Paixão, Measuring Electrochemical Surface Area of Nanomaterials versus the Randles-Ševčík Equation, *ChemElectroChem*. 7 (2020) 3414–3415. <https://doi.org/10.1002/celec.202000633>.
- [47] M.C. Henstridge, E. Laborda, E.J.F. Dickinson, R.G. Compton, Redox systems obeying Marcus-Hush-Chidsey electrode kinetics do not obey the Randles-Ševčík equation for linear sweep voltammetry, *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 664 (2012) 73–79. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2011.10.015>.
- [48] W.-Y. Kuu, M.R. Prisco, R.W. Wood, T.J. Roseman, Studies of dissolution behavior of highly soluble drugs using a rotating disk, *Int J Pharm*. 55 (1989) 77–89.
- [49] S. Xu, Y. Kim, D. Higgins, M. Yusuf, T.F. Jaramillo, F.B. Prinz, Building upon the Koutecky-Levich Equation for Evaluation of Next-Generation Oxygen Reduction Reaction Catalysts, *Electrochim Acta*. 255 (2017) 99–108. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.09.145>.
- [50] J. Lee, H. Varela, S. Uhm, Y. Tak, Electrodeposition of PbO onto Au and Ti substrates, *Electrochem Commun*. 2 (2000) 646–652.
- [51] A.B. Velichenko, V.A. Knysh, T. V. Luk'Yanenko, Y.A. Velichenko, D. Devilliers, Electrodeposition PbO₂-TiO₂ and PbO₂-ZrO₂ and its physicochemical properties, *Mater Chem Phys*. 131 (2012) 686–693. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2011.10.035>.
- [52] N.F. El Boraie, M.A.M. Ibrahim, Black binary nickel cobalt oxide nano-powder prepared by cathodic electrodeposition; characterization and its efficient application on removing the Remazol Red textile dye from aqueous solution, *Mater Chem Phys*. 238 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.121894>.

- [53] C.N. Tharamani, S.M. Mayanna, Low-cost black Cu-Ni alloy coatings for solar selective applications, *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 91 (2007) 664–669. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2006.12.004>.
- [54] G. McDonald, A preliminary study of a solar selective coating system using a black cobalt oxide for high temperature solar collectors, *Thin Solid Films*. 72 (1980) 83–87.
- [55] D.M. Herrera-Zamora, F.I. Lizama-Tzec, I. Santos-González, R.A. Rodríguez-Carvajal, O. García-Valladares, O. Arés-Muzio, G. Oskam, Electrodeposited black cobalt selective coatings for application in solar thermal collectors: Fabrication, characterization, and stability, *Solar Energy*. 207 (2020) 1132–1145. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2020.07.042>.
- [56] P. Ma, Q. Geng, X. Gao, S. Yang, G. Liu, Aqueous chemical solution deposition of spinel $\text{Cu}_{1.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ single layer films for solar selective absorber, *RSC Adv*. 6 (2016) 54820–54829. <https://doi.org/10.1039/c6ra08777a>.
- [57] L. Kaluza, B. Orel, G. Drazic, M. Kohl, Sol-gel derived CuCoMnO_x spinel coatings for solar absorbers: Structural and optical properties, *Solar Energy Materials & Solar Cells*. 70 (2001) 187–201.
- [58] J. Vince, A. Šurca Vuk, U. Opara Krašovec, B. Orel, M. Köhl, M. Heck, Solar absorber coatings based on CoCuMnO_x spinels prepared via the sol-gel process: Structural and optical properties, *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 79 (2003) 313–330. [https://doi.org/10.1016/S0927-0248\(02\)00457-9](https://doi.org/10.1016/S0927-0248(02)00457-9).
- [59] L. Kaluža, A. Surca-Vuk, B. Orel, G. Drazic, P. Pelicon, Structural and IR Spectroscopic Analysis of Sol-Gel Processed CuFeMnO_4 Spinel and CuFeMnO_4 /Silica Films for Solar Absorbers, *J Solgel Sci Technol*. 20 (2001) 61–83.
- [60] Y. Zhang, S. Liu, Y. Li, D. Deng, X. Si, Y. Ding, H. He, L. Luo, Z. Wang, Electrospun graphene decorated MnCo_2O_4 composite nanofibers for glucose biosensing, *Biosens Bioelectron*. 66 (2015) 308–315. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2014.11.040>.

- [61] E. Davari, A.D. Johnson, A. Mittal, M. Xiong, D.G. Ivey, Manganese-cobalt mixed oxide film as a bifunctional catalyst for rechargeable zinc-air batteries, *Electrochim Acta*. 211 (2016) 735–743. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.06.085>.
- [62] S.L. Kadam, S.M. Mane, P.M. Tirmali, S.B. Kulkarni, Electrochemical synthesis of flower like Mn-Co mixed metal oxides as electrode material for supercapacitor application, *Current Applied Physics*. 18 (2018) 397–404. <https://doi.org/10.1016/j.cap.2018.01.019>.
- [63] J. Wu, Y. Jiang, C. Johnson, X. Liu, DC electrodeposition of Mn-Co alloys on stainless steels for SOFC interconnect application, *J Power Sources*. 177 (2008) 376–385. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.11.075>.
- [64] G. Salek, P. Dufour, S. Guillemet-Fritsch, C. Tenailleau, Sustainable low temperature preparation of $Mn_{3-x}Co_xO_4$ ($0 \leq x < 3$) spinel oxide colloidal dispersions used for solar absorber thin films, *Mater Chem Phys*. 162 (2015) 252–262. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2015.05.065>.
- [65] F.M.M. Borges, D.M.A. Melo, M.S.A. Câmara, A.E. Martinelli, J.M. Soares, J.H. de Araújo, F.A.O. Cabral, Magnetic behavior of nanocrystalline $MnCo_2O_4$ spinels, *J Magn Mater*. 302 (2006) 273–277. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2005.09.017>.
- [66] A. Gaur, V.M. Sglavo, Flash-sintering of $MnCo_2O_4$ and its relation to phase stability, *J Eur Ceram Soc*. 34 (2014) 2391–2400. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2014.02.012>.
- [67] T. Nguyen, M. Boudard, L. Rapenne, O. Chaix-Pluchery, M.J. Carmezim, M.F. Montemor, Structural evolution, magnetic properties and electrochemical response of $MnCo_2O_4$ nanosheet films, *RSC Adv*. 5 (2015) 27844–27852. <https://doi.org/10.1039/c5ra03047a>.
- [68] W.J. Zhou, M.W. Xu, D.D. Zhao, C.L. Xu, H.L. Li, Electrodeposition and characterization of ordered mesoporous cobalt hydroxide films on different

- substrates for supercapacitors, *Microporous and Mesoporous Materials*. 117 (2009) 55–60. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2008.06.004>.
- [69] J.S. Santos, R. Matos, F. Trivinho-Strixino, E.C. Pereira, Effect of temperature on Co electrodeposition in the presence of boric acid, *Electrochim Acta*. 53 (2007) 644–649. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2007.07.025>.
- [70] P.Y. Chen, C.L. Hussey, The electrodeposition of Mn and Zn-Mn alloys from the room-temperature tri-1-butylmethylammonium bis((trifluoromethane)sulfonyl)imide ionic liquid, *Electrochim Acta*. 52 (2007) 1857–1864. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2006.07.049>.
- [71] M.R. Bateni, P. Wei, X. Deng, A. Petric, Spinel coatings for UNS 430 stainless steel interconnects, *Surf Coat Technol*. 201 (2007) 4677–4684. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2006.10.011>.
- [72] T. Pearson, S.J. Wake, Improvements in the pretreatment of aluminium as a substrate for electrodeposition, *Transactions of the Institute of Metal Finishing*. 75 (1997) 93–97. <https://doi.org/10.1080/00202967.1997.11871150>.
- [73] V. Saxena, R.U. Rani, A.K. Sharma, Studies on ultra high solar absorber black electroless nickel coatings on aluminum alloys for space application, *Surf Coat Technol*. 201 (2006) 855–862. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2005.12.050>.
- [74] J.G. Buijnsters, R. Zhong, N. Tsyntsar, J.P. Celis, Surface wettability of macroporous anodized aluminum oxide, *ACS Appl Mater Interfaces*. 5 (2013) 3224–3233. <https://doi.org/10.1021/am4001425>.
- [75] C. Frantz, C. Vichery, J. Zechner, D. Frey, G. Bürki, H. Cebeci, J. Michler, L. Philippe, Pulse electrodeposition of adherent nickel coatings onto anodized aluminium surfaces, *Appl Surf Sci*. 330 (2015) 39–47. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.12.091>.
- [76] J. Reid, Copper Electrodeposition: Principles and Recent Progress, *Jpn. J. Appl. Phys.* 40 (2001) 2650–2657. <http://iopscience.iop.org/1347-4065/40/4S/2650>.

- [77] C.A. Rico-Yuson, G.L. Hornyak, T. Bora, Cyanide-free environment-friendly alternative to copper electroplating for zinc die-cast alloys, *Environmental Science and Pollution Research*. 28 (2021) 38065–38073. <https://doi.org/10.1007/s11356-021-13398-4>.
- [78] S. Kim, D.J. Duquette, Growth of conformal copper films on TaN by electrochemical deposition for ULSI interconnects, *Surf Coat Technol*. 201 (2006) 2712–2716. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2006.05.022>.
- [79] F.I. Lizama-Tzec, L. Canché-Canul, G. Oskam, Electrodeposition of copper into trenches from a citrate plating bath, *Electrochim Acta*. 56 (2011) 9391–9396. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.08.023>.
- [80] P. Atkins, T. Overton, J. Rourke, M. Weller, F. Armstrong, M. Hagerman, *Inorganic Chemistry*, Fifth Edition, Oxford University Press, 2010.
- [81] S. Djokić, *Electrodeposition and Surface Finishing Fundamentals and Applications*, Springer, n.d. <http://www.springer.com/series/6251>.
- [82] M. Nobial, O. Devos, O.R. Mattos, B. Tribollet, The nitrate reduction process: A way for increasing interfacial pH, *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 600 (2007) 87–94. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2006.03.003>.
- [83] J.R.S. Brownson, C. Lévy-Clément, Electrodeposition of α - and β -cobalt hydroxide thin films via dilute nitrate solution reduction, *Phys Status Solidi B Basic Res*. 245 (2008) 1785–1791. <https://doi.org/10.1002/pssb.200879534>.
- [84] F. Gobal, S. Jafarzadeh, A comparative study of sequentially layer-deposited and co-deposited Co-Mn oxides as potential redox capacitors, *Journal of Solid State Electrochemistry*. 16 (2012) 1561–1569. <https://doi.org/10.1007/s10008-011-1561-y>.
- [85] E. Lacasa, P. Cañizares, J. Llanos, M.A. Rodrigo, Effect of the cathode material on the removal of nitrates by electrolysis in non-chloride media, *J Hazard Mater*. 213–214 (2012) 478–484. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.02.034>.

- [86] X. Li, F. Gui, H. Cong, C.S. Brossia, G.S. Frankel, Evaluation of nitrate and nitrite reduction kinetics related to liquid-air-interface corrosion, *Electrochim Acta*. 117 (2014) 299–309. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.11.136>.
- [87] P.M. Tucker, M.J. Waite, B.E. Hayden, Electrocatalytic reduction of nitrate on activated rhodium electrode surfaces, *J Appl Electrochem*. 34 (2004) 781–796.
- [88] A. Biswal, P. Panda, Z.T. Jiang, B. Tripathy, M. Minakshi, Facile synthesis of a nanoporous sea sponge architecture in a binary metal oxide, *Nanoscale Adv*. 1 (2019) 1880–1892. <https://doi.org/10.1039/c8na00402a>.
- [89] A. Biswal, P.K. Panda, A.N. Acharya, S. Mohapatra, N. Swain, B.C. Tripathy, Z.T. Jiang, M. Minakshi Sundaram, Role of Additives in Electrochemical Deposition of Ternary Metal Oxide Microspheres for Supercapacitor Applications, *ACS Omega*. 5 (2020) 3405–3417. <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b03657>.
- [90] A. Biswal, P.K. Panda, P.K. Panda, A.N. Acharya, B.C. Tripathy, B.C. Tripathy, F. Alenazey, Z.T. Jiang, M. Minakshi Sundaram, Tuning the morphology and redox behaviour by varying the concentration of Fe in a CoNiFe ternary oxide heterostructure for hybrid devices, *New Journal of Chemistry*. 44 (2020) 9921–9932. <https://doi.org/10.1039/d0nj01486a>.
- [91] X. Wang, A. Yuan, Y. Wang, Supercapacitive behaviors and their temperature dependence of sol-gel synthesized nanostructured manganese dioxide in lithium hydroxide electrolyte, *J Power Sources*. 172 (2007) 1007–1011. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.07.066>.
- [92] R. Salazar, C. Lévy-Clément, V. Ivanova, Galvanostatic deposition of ZnO thin films, *Electrochim Acta*. 78 (2012) 547–556. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.06.070>.
- [93] V. Venkatachalam, A. Alsalmeh, A. Alghamdi, R. Jayavel, High performance electrochemical capacitor based on MnCo₂O₄ nanostructured electrode, *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 756 (2015) 94–100. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2015.08.019>.

- [94] L. Liu, J. Shi, R. Wang, Mild Strategy to Fabricate $Mn_xCo_{3-x}O_4$ Multi-Shelled Hollow Spheres with Superior Catalytic Property in CO Oxidation, *J Nanosci Nanotechnol.* 18 (2018) 7775–7785. <https://doi.org/10.1166/jnn.2018.15554>.
- [95] F.I. Lizama-Tzec, J.D. Macías, M.A. Estrella-Gutiérrez, A.C. Cahue-López, O. Arés, R. de Coss, J.J. Alvarado-Gil, G. Oskam, Electrodeposition and characterization of nanostructured black nickel selective absorber coatings for solar–thermal energy conversion, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics.* 26 (2015) 5553–5561. <https://doi.org/10.1007/s10854-014-2195-5>.
- [96] H. Liu, J. Wang, Hydrothermal synthesis and electrochemical performance of $MnCo_2O_4$ nanoparticles as anode material in lithium-ion batteries, *J Electron Mater.* 41 (2012) 3107–3110. <https://doi.org/10.1007/s11664-012-2210-7>.
- [97] K.N. Hui, K.S. Hui, Z. Tang, V. V. Jadhav, Q.X. Xia, Hierarchical chestnut-like $MnCo_2O_4$ nanoneedles grown on nickel foam as binder-free electrode for high energy density asymmetric supercapacitors, *J Power Sources.* 330 (2016) 195–203. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.08.116>.
- [98] A. Restovic, E. Ríos, S. Barbato, J. Ortiz, J.L. Gautier, Oxygen reduction in alkaline medium at thin $Mn_xCo_{3-x}O_4$ ($0 \leq x \leq 1$) spinel films prepared by spray pyrolysis. Effect of oxide cation composition on the reaction kinetics, *Journal of Electroanalytical Chemistry.* 522 (2002) 141–151.
- [99] M.C. Biesinger, B.P. Payne, A.P. Grosvenor, L.W.M. Lau, A.R. Gerson, R.S.C. Smart, Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni, *Appl Surf Sci.* 257 (2011) 2717–2730. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.10.051>.
- [100] J.K. Chang, M.T. Lee, C.H. Huang, W.T. Tsai, Physicochemical properties and electrochemical behavior of binary manganese-cobalt oxide electrodes for supercapacitor applications, *Mater Chem Phys.* 108 (2008) 124–131. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2007.09.013>.

- [101] K.M. Ismail, W.A. Badawy, Electrochemical and XPS investigations of cobalt in KOH solutions, *J Appl Electrochem.* 30 (2000) 1303–1311.
- [102] M.P. Hyman, J.M. Vohs, Reaction of ethanol on oxidized and metallic cobalt surfaces, *Surf Sci.* 605 (2011) 383–389. <https://doi.org/10.1016/j.susc.2010.11.005>.
- [103] W. Fredriksson, K. Edström, C.O.A. Olsson, XPS analysis of manganese in stainless steel passive films on 1.4432 and the lean duplex 1.4162, *Corros Sci.* 52 (2010) 2505–2510. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2010.03.014>.
- [104] H. Sun, F. Zaera, Chemical vapor deposition of manganese metallic films on silicon oxide substrates, *Journal of Physical Chemistry C.* 116 (2012) 23585–23595. <https://doi.org/10.1021/jp309083a>.
- [105] B.J. Tan, K.J. Klabunde, P.M.A. Sherwood, XPS Studies of Solvated Metal Atom Dispersed Catalysts. Evidence for Layered Cobalt—Manganese Particles on Alumina and Silica, *J Am Chem Soc.* 113 (1991) 855–861. <https://doi.org/10.1021/ja00003a019>.
- [106] H.B. Li, M.H. Yu, X.H. Lu, P. Liu, Y. Liang, J. Xiao, Y.X. Tong, G.W. Yang, Amorphous cobalt hydroxide with superior pseudocapacitive performance, *ACS Appl Mater Interfaces.* 6 (2014) 745–749. <https://doi.org/10.1021/am404769z>.
- [107] R.H. Petrucci, F. Geoffrey. Herring, J.D. Madura, C. Bissonnette, *Química general: Principios y aplicaciones modernas*, Décima edición, Pearson, 2011.
- [108] H. Bordeneuve, C. Tenailleau, S. Guillemet-Fritsch, R. Smith, E. Suard, A. Rousset, Structural variations and cation distributions in $Mn_{3-x}Co_xO_4$ ($0 \leq x \leq 3$) dense ceramics using neutron diffraction data, *Solid State Sci.* 12 (2010) 379–386. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2009.11.018>.
- [109] X. Liu, R. Yi, N. Zhang, R. Shi, X. Li, G. Qiu, Cobalt hydroxide nanosheets and their thermal decomposition to cobalt oxide nanorings, *Chem Asian J.* 3 (2008) 732–738. <https://doi.org/10.1002/asia.200700264>.

- [110] Y. Zhu, H. Li, Y. Koltypin, A. Gedanken, Preparation of nanosized cobalt hydroxides and oxyhydroxide assisted by sonication, *J Mater Chem.* 12 (2002) 729–733. <https://doi.org/10.1039/b107750c>.
- [111] E. Rios, P. Lara, D. Serafini, A. Restovic, J.L. Gautier, Synthesis and Characterization of Manganese-Cobalt Solid Solutions Prepared at Low Temperature, *J. Chil. Chem. Soc.* 55 (2010).
- [112] D.J. Goebbert, E. Garand, T. Wende, R. Bergmann, G. Meijer, K.R. Asmis, D.M. Neumark, Infrared spectroscopy of the microhydrated nitrate ions $\text{NO}_3^-(\text{H}_2\text{O})_{1-6}$, *Journal of Physical Chemistry A.* 113 (2009) 7584–7592. <https://doi.org/10.1021/jp9017103>.
- [113] S.D. Ebbesen, B.L. Mojet, L. Lefferts, Effect of pH on the nitrite hydrogenation mechanism over $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ and $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$: Details obtained with ATR-IR spectroscopy, *Journal of Physical Chemistry C.* 115 (2011) 1186–1194. <https://doi.org/10.1021/jp106521t>.
- [114] S.H.Y. Lo, Y.Y. Wang, C.C. Wan, Synthesis of PVP stabilized Cu/Pd nanoparticles with citrate complexing agent and its application as an activator for electroless copper deposition, *J Colloid Interface Sci.* 310 (2007) 190–195. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2007.01.057>.
- [115] P. Georgiev, S. Simeonova, A. Chanachev, L. Mihaylov, D. Nihtianova, K. Balashev, Acceleration effect of copper(II) ions on the rate of citrate synthesis of gold nanoparticles, *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp.* 494 (2016) 39–48. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2015.12.031>.
- [116] P.K. Khanna, S. Gaiwad, P. V. Adhyapak, N. Singh, R. Marimuthu, Synthesis and characterization of copper nanoparticles, *Mater Lett.* 61 (2007) 4711–4714. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2007.03.014>.
- [117] P. Wang, K. Yao, J. Fu, Y. Chang, B. Li, K. Xu, Novel fluorescent probes for relay detection copper/citrate ion and application in cell imaging, *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc.* 211 (2019) 9–17. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2018.11.038>.

- [118] C.L. Aravinda, M. Mayanna, V.S. Muralidharan, Electrochemical behaviour of alkaline copper complexes, *Chem. Sci.* 112 (2000) 543–550.
- [119] C. Han, Q. Liu, D.G. Ivey, Nucleation of Sn and Sn-Cu alloys on Pt during electrodeposition from Sn-citrate and Sn-Cu-citrate solutions, *Electrochim Acta*. 54 (2009) 3419–3427. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2008.12.064>.
- [120] R. Fu, N. Yoshizawa, M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, J.H. Satcher, T.F. Baumann, XPS study of copper-doped carbon aerogels, *Langmuir*. 18 (2002) 10100–10104. <https://doi.org/10.1021/la020556v>.
- [121] P. Cornette, S. Zanna, A. Seyeux, D. Costa, P. Marcus, The native oxide film on a model aluminium-copper alloy studied by XPS and ToF-SIMS, *Corros Sci*. 174 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2020.108837>.
- [122] F.I. Lizama-Tzec, D.M. Herrera-Zamora, O. Arés-Muzio, V.H. Gómez-Espinoza, I. Santos-González, M. Cetina-Dorantes, A.G. Vega-Poot, O. García-Valladares, G. Oskam, Electrodeposition of selective coatings based on black nickel for flat-plate solar water heaters, *Solar Energy*. 194 (2019) 302–310. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2019.10.066>.
- [123] C.S. Wondergem, J.J.G. Kromwijk, M. Slagter, W.L. Vrijburg, E.J.M. Hensen, M. Monai, C. Vogt, B.M. Weckhuysen, In Situ Shell-Isolated Nanoparticle-Enhanced Raman Spectroscopy of Nickel-Catalyzed Hydrogenation Reactions, *ChemPhysChem*. 21 (2020) 625–632. <https://doi.org/10.1002/cphc.201901162>.
- [124] J.E. Maslar, W.S. Hurst, W.J. Bowers, J.H. Hendricks, M.I. Aquino, In Situ Raman Spectroscopic Investigation of Nickel Hydrothermal Corrosion, 2002.