



Casa abierta al tiempo

**UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA**

**COBALTO NEGRO PARA LA CONVERSION  
FOTOTERMICA DE LA ENERGIA SOLAR  
A ALTA TEMPERATURA.**

**TESIS QUE PRESENTA EL:  
M. en C. ENRIQUE BARRERA CALVA  
PARA LA OBTENCION DEL GRADO DE DOCTOR EN CIENCIAS**

**NOVIEMBRE, 2000**

**UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA  
UNIDAD IZTAPALAPA**

**DIVISION DE CIENCIAS BASICAS E INGENIERIA**

**Asesor :**

**Dr Tomás Viveros G.**

**Jurado Evaluador de la Tesis:**

**Dr. José Antonio de los Reyes (Presidente)**

**Dr.P.J. Sebastian (Vocal)**

**Dra. Elsa Arce (Vocal)**

**Dra. Teresita Oropeza (Vocal)**

**Dr. Tomás Viveros G (Secretario)**

## AGRADECIMIENTOS

Mi más grande reconocimiento y admiración al Dr. Tomás Viveros García por su asesoría, fe y confianza en el presente trabajo de tesis doctoral.

También deseo agradecer profundamente el apoyo central del Dr. Ignacio González Martínez, que me abrió las puertas de su prestigioso laboratorio de Electroquímica, en donde no sólo se aprenden conocimientos científicos sino también los valores de una gran riqueza espiritual, basada en la amistad, confianza y apoyo recíproco. Los Doctores Viveros y González aparte de su amistad, paciencia y profundo respeto, me han brindado todo su apoyo profesional, científico y de calidez humana, que jamás olvidaré. Por todo su invaluable apoyo, muchas gracias.

A todo el jurado de esta tesis, que aportó su disposición, tiempo, conocimientos y confianza a este trabajo, muchas gracias a:

Dr. José Antonio de los Reyes, IPH, UAM-I.

Dr P.J. Sebastian, CIE, UNAM

Dra. Elsa Arce, Esiquie, IPN

Dra. Teresita Oropeza, Química, UAM-I

Dr. Tomás Viveros G. IPH, UAM-I

Son innumerables la cantidad de amigos, a las que en más de una ocasión les pedí su ayuda, su apoyo, su conocimiento, y de todos ellos siempre recibí una respuesta positiva, entusiasta y de servicio. Gracias a todos ustedes, pues sin esa ayuda, no hubiera sido posible mi sueño de concluir esta meta, y gran parte de toda esa ayuda, se encuentra presente en esta tesis. Dr Manuel Palomar, y a ti que en este momento lees estas líneas, te deseo expresar mi infinito agradecimiento. Gracias a todo Mi México lindo y sufrido. Estoy en deuda con todos ustedes.

A la Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, y a sus autoridades que han sabido hacer de esta institución, uno de las mejores casas académicas abiertas al tiempo, brindando oportunidades y recursos para, entre otros, hacer posible este tipo de proyectos.

A mi amada esposa Norma, y a nuestros tres hijos (Normita, Daniela y Enrique Zeferino) que dios nos ha regalado, y en los que tengo cifradas mis esperanzas de que aporten su granito de arena en luchar por nuestro México. A mi familia adorada que tanto quiero y debo. ¡MIL GRACIAS A TODOS!

## INDICE

	Página
<b>RESUMEN</b>	i
<b>ABSTRACT</b>	ii
<b>CAPITULO I. INTRODUCCION</b>	1
1.1. Definición del problema	1
1.2. Relevancia del proyecto.	5
1.3. Objetivos del trabajo.	6
1.3.1. Objetivos generales.	6
1.3.2. Objetivos específicos.	6
1.4. Metodología y esquema del trabajo	7
Referencias Capítulo I.	11
<b>CAPITULO II. ANTECEDENTES. PELICULAS DELGADAS POR ELECTRODEPOSITO Y LA TECNICA SOL-GEL POR INMERSION</b>	
2.1. Estado actual de la tecnología de películas selectivas fototérmicas.	12
2.1.1. Estudios a nivel internacional. Caso de Cobalto negro.	12
2.1.2. Oxidos metálicos	14
2.1.3. Materiales protectores.	15
2.1.4. Estudios a nivel nacional.	16
2.2. Parámetros de operación del proceso de electrodeposición.	16
2.3. Celda Hull.	18
2.4. Técnicas de microelectrólisis.	20
2.4.1. Voltametría de barrido triangular.	20
2.4.2. Cronamperometría.	21
2.5. Formación y crecimiento electroquímico de núcleos metálicos de Cobalto negro.	23
2.6. Formación de películas delgadas por el proceso sol-gel por inmersión.	24
2.6.1. Proceso de recubrimiento.	25
2.6.1.1. Recubrimiento por inmersión.	26
2.6.1.2. Secado de películas.	31

2.6.2. Características generales del proceso sol-gel	35
Referencias Capítulo II:	36
<b>CAPITULO III. PELICULAS FOTOTERMICAS DE COBALTO NEGRO POR ELECTRODEPOSITO.</b>	
3.1. Introducción.	39
3.2. Metodología de preparación de una película de cobalto negro electrodepositada.	40
3.3. Optimización de la composición química del baño electrolítico para el depósito de cobalto negro.	42
3.3.1. Estudio Electroquímico.	42
3.3.1.1. Celda Hull.	42
3.3.1.2. Estudio potenciodinámico.	45
3.3.1.3. Estudio potencioestático.	46
3.3.2. Caracterización de los recubrimientos.	46
3.3.2.1. Difracción de rayos X.	46
3.3.2.2 Microscopía electrónica de barrido-WDX.	47
3.3.2.3. Espesor de película.	47
3.3.2.4. Propiedades ópticas.	47
3.3.3. Pruebas de estabilidad térmica.	47
3.4. Resultados.	48
3.4.1. Resultados de las pruebas en Celda Hull.	48
3.4.2. Caracterización del mecanismo de electrocristalización del depósito de Cobalto.	53
3.4.2.1. Influencia Del potencial de inversión en el depósito de cobalto	54
3.4.3. Estudio potencioestático	56
3.4.3.1. Mecanismo de electrodepósito de cobalto.	58
3.4.3.2 Estudio de la Nucleación electroquímica de cobalto sobre acero inoxidable.	61
3.4.3.2.1 Nucleación electroquímica. Caso del cobalto blanco, baño (a).	62
3.4.3.2.2. Nucleación electroquímica de cobalto negro, baño (b).	65

3.4.4. Caracterización de los recubrimientos.	78
3.4.4.1. Microscopía Electrónica de Barrido, (SEM).	78
3.4.4.2. Caracterización morfológica de películas de cobalto por AFM.	78
3.4.4.3. Difracción de Rayos X.	81
3.4.4.3.1. Análisis de WDX.	82
3.4.4.4. Efecto del tratamiento térmico	83
3.4.4.5. Propiedades ópticas.	86
3.5. Discusión y Conclusiones.	89
Referencias Capítulo III.	91
<b>CAPITULO IV. PREPARACION DE PELICULAS DELGADAS PROTECTORAS DE OXIDO DE ESTAÑO Y TITANIO, OBTENIDAS POR LA TECNICA SOL-GEL POR INMERSION.</b>	
4.1. Introducción	93
4.2. Metodología de preparación de películas protectoras por sol-gel e inmersión.	94
4.3. Experimentación.	96
4.3.1. Preparación de muestras.	96
4.3.2. Pruebas de estabilidad a la temperatura.	100
4.4 Técnicas de caracterización y pruebas de materiales.	100
4.4.1. Propiedades ópticas	100
4.4.2 Determinación de las concentraciones de estaño y titanio.	101
4.4.3 Difracción de rayos X.	101
4.4.4. Microscopía electrónica de barrido.	102
4.4.5. Determinación del espesor de película.	102
4.4.5.1 Método perfilométrico	102
4.4.5.2 Método de transmitancia	102
4.4.5.3 Microscopía electrónica de barrido	103
4.4.5.4 Cálculo del espesor de película fluida, mediante la determinación de propiedades fisicoquímicas del sol.	103
4.4.6. DTA y TGA de los geles	104
4.5 Resultados y Discusión	104
4.5.1 TGA y DTA	105

4.5.2. Análisis de fases por difracción de rayos X	106
4.5.2.1 Oxido de estaño	106
4.5.2.2. Oxido de titanio	107
4.5.2.3 Películas mixtas de óxido de Ti:Sn en vidrio	108
4.5.2.4 Recubrimiento de superficies de Cobalto negro en acero.	109
4.5.2.5 Cobalto negro recubierto con $TiO_2/SnO_2$	109
4.5.2.6 Análisis por absorción atómica	111
4.5.3. Espesor de películas de óxidos de Sn, Ti y Ti:Sn	112
4.5.3.1 Oxido de estaño	112
4.5.3.2 Oxido de titanio	113
4.5.3.3 Películas de óxido de Ti:Sn	114
4.5.3.4 Predicción del espesor de la película de fluido adherida al sustrato. Método de Landau y Lievich.	116
4.5.4 Propiedades ópticas	119
4.5.4.1 Oxido de estaño.	119
4.5.4.2 Oxido de titanio	120
4.5.4.3 Oxidos mixtos Ti:Sn	121
4.5.5. Estudio de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	125
4.6. Discusión.	130
4.6.1 . Electrodeposición de cobalto negro y propiedades ópticas.	130
4.6.2. Películas protectoras de óxidos de Ti:Sn sobre cobalto negro	131
4.7. Conclusiones	132
Referencias Capítulo IV	134
<b>CAPITULO V. PELICULAS DE OXIDO DE COBALTO CECIDO POR UN PROCESO TIPO SOL-GEL POR INMERSIÓN</b>	
5.1. Introducción	136
5.2. Experimental	138
5.2.1. Reactivos.	139
5.2.2. Preparación de muestras.	139
5.2.2.1 El proceso de inmersión	140
5.2.3 Caracterización	141



5.2.3.1. Análisis termico-gravimétrico y térmico diferencial.	141
5.2.3.2. Espectroscopía de infrarrojo	141
5.2.3.3 Difracción de rayos X.	142
5.2.3.4. Propiedades Ópticas	142
5.2.3.5. Microscopía de fuerza atómica (AFM)	142
5.2.3.6. Análisis de geles de cobalto	142
5.3. Resultados y Discusión	143
5.3.1. Análisis Infrarrojo	143
5.3.2. Análisis por RBS y Reacción Nuclear	144
5.3.3 Análisis térmico diferencial.	146
5.3.3. Análisis por difracción de rayos X.	146
5.3.4. Propiedades Ópticas	149
5.3.5. Estudio de microscopía de fuerza atómica.	155
5.4 Películas de $\text{Co}_3\text{O}_4$ en acero inoxidable como películas selectivas	158
5.4.1 Preparación de muestras	158
5.4.2 Caracterización.	158
5.4.3 Pruebas de estabilidad térmica	158
5.4.4 Resultados de las películas de óxido de cobalto en acero.	159
5.4.5 Conclusiones	165
Referencias Capítulo V	168
<b>CAPITULO VI. DETERMINACION DE LA EMITANCIA A ALTA TEMPERATURA</b>	
6.1. Introducción.	170
6.2. Antecedentes teóricos.	171
6.3. Experimental.	174
6.3.1. La calibración.	174
6.4 Resultados	176
6.5 Discusión de resultados y conclusiones	182
Referencias Capítulo VI	184
<b>CAPITULO VII. CONCLUSIONES GENERALES.</b>	
7.1. Materiales por electrodeposición.	185
7.2. Películas protectoras por el proceso sol-gel.	186

7.3. Preparación de películas de óxido de cobalto por medio de una técnica tipo sol-gel	
7.4. Determinación de la emitancia de materiales a alta temperatura.	188
7.5. Trabajo futuro.	189

## **ANEXOS**

### **ANEXO A**

Modelos que describen el proceso de electrocristalización bajo	
Condiciones de potencial controlado.	191
Referencias Anexo A.	201

### **ANEXO B**

El proceso sol – gel.	202
Referencias Anexo B.	207

### **ANEXO C**

Cálculo de la reflectancia espectral de una película delgada.	208
Referencias Anexo C.	217

## RESUMEN.

Se proponen tres rutas de preparación de películas delgadas de cobalto negro para la conversión fototérmica de la energía solar.

### 1) Cobalto negro.

La preparación de este material se realizó por la técnica de electrodeposición. Inicialmente, se realizó un análisis paramétrico, basado en la metodología de Celda Hull, para encontrar los componentes y cantidades adecuadas del baño de electrodeposición, así como las condiciones de operación de un baño electrolítico que permite la preparación de una película negra absorbadora de energía solar, a base de cobalto negro. Con los dos baños estudiados, uno conteniendo nitratos y el otro sin este componente, se realizó un estudio electroquímico, mediante las técnicas de voltamperometría cíclica y cronoamperometría con el fin de identificar el mecanismo de electrodeposición de cobalto sobre substratos de acero inoxidable a partir de disoluciones acuosas de Co(II). Se reportan los parámetros cinéticos del proceso de formación del cobalto negro y se presenta el probable mecanismo de formación de este depósito.

### 2) Cobalto negro recubierto de películas protectoras.

Se desarrolla una metodología que consiste en recubrir y proteger la película de cobalto negro con una delgada capa semitransparente a base de óxidos de titanio y estaño, preparadas por la técnica sol-gel por inmersión. Se encuentra que es factible abatir, el proceso de transformación del cobalto negro a óxido de cobalto al utilizar este proceso de protección, cuando se someten las muestras por más de 100 horas a 400°C, tiempo en el que ya no ocurren más cambios en las propiedades.

### 3) Películas de cobalto negro por un método tipo sol-gel.

Se desarrolló un método para la preparación directa de una película absorbadora por medio de una técnica tipo sol-gel por inmersión en la preparación de óxido de cobalto,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , que dado su espesor y microestructura, muestra un excelente valor de emitancia térmica, que abre enormes posibilidades a futuro, de utilización práctica de este material.

## ABSTRACT

In this project, three routes of black cobalt thin films for solar energy photothermal conversion, were proposed

### **1) Black Cobalt.**

The preparation of this material was made by the electrodeposition technique. Initially, in order to find the components and suitable amounts of the electrodeposition bath, a parametric analysis, based on the methodology of Hull Cell was made. The operation conditions of the electrolytic bath that allow the preparation of a black solar absorber coating, based on black cobalt, were evaluated. In order to identify the black cobalt on stainless steel electrodeposition mechanism, a cyclic voltammetry and a chronoamperometry electrochemical study with two concentrated aqueous Co(II) solutions baths, one containing nitrates and the other without this component, was made. The kinetic parameters and the probable mechanism of black and white cobalt electrodeposition, are reported.

### **2) Black Cobalt covered with protective films.**

A methodology for covering and protecting the black cobalt film with a titanium and tin oxide semitransparent thin film by the dipping sol-gel process, was developed. It was found, that after covering the black cobalt with the protective films, the process of thermal transformation of black cobalt to cobalt oxide is drastically decreased after the samples are subjected for 100 hours at 400<sup>o</sup> C, time in which no further optical properties changes occur.

### **3) Black cobalt Films prepared by a type sol-gel method.**

A method, for the direct preparation of a solar energy absorber cobalt oxide film by means of type sol-gel method, was developed. This black coating has such a thickness and microstructure, that the thermal emittance of this material has an excellent value (0.10). The practical use of this coating, opens enormous possibilities to the future for new photothermal materials.

## CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN.

### 1.1. Definición del problema.

La conversión fototérmica de la energía solar consiste en utilizar cierto tipo de materiales denominados "superficies selectivas" que permiten la óptima conversión de la energía solar en térmica. Tales películas son recubrimientos que se utilizan como superficies receptoras de colectores solares planos y de colectores de concentración. Esto es debido a que se diseñan para que absorban fuertemente en el espectro solar (absortancia,  $\alpha_s$ , mayor a 0.90 a longitudes de onda de 350 a 2000 nm) y que reirradien débilmente en el infrarrojo (emitancia,  $\varepsilon$ , tendiente a cero a longitudes de onda de 2000 a 15000 nm). Lo anterior mejora la eficiencia de los colectores solares al incrementar la energía absorbida y reducir la pérdida de calor radiante, [1-3].

Generalmente las superficies selectivas se manufacturan cubriendo una superficie metálica denominada sustrato, con un recubrimiento o una serie de ellos, tal que una de las capas sea de un material altamente absorbente, con un espesor suficientemente delgado para ser transparente al infrarrojo pero opaco al visible.

Es bien sabido que la temperatura de operación de las plantas solares para generación de potencia, con colectores cilíndricos parabólicos es de 300-350°C. Por lo anterior, es importante considerar que una de las restricciones de las superficies selectivas es su límite de estabilidad térmica, dado que conforme la temperatura de operación de la superficie selectiva se acerca al valor límite, suelen ocurrir reacciones de sinterización que pueden destruir la estructura granular y porosa del material absorbente. Así mismo, las propiedades de alta absorción y baja emisión de la radiación solar, empiezan a cambiar desfavorablemente cuando la temperatura de operación llega a un valor demasiado elevado, el depósito selectivo se degrada y generalmente se desprende.

De acuerdo al planteamiento anterior, para tener la seguridad de estar trabajando dentro de temperaturas aceptables, desde el punto de vista de la estabilidad térmica de la superficie selectiva, y que en alguna situación se permita la operación a temperaturas superiores a las mencionadas, se hace necesario realizar un estudio para la obtención y caracterización de una superficie selectiva que sea estable a temperaturas hasta de 400°C.

## **Técnica de preparación de recubrimientos.**

La tendencia actual para fabricar películas selectivas estables a alta temperatura, se basa aún en técnicas complejas y caras como la descarga incandescente al alto vacío o bien técnicas de CVD, [4-6]. Una limitación adicional del uso de tales técnicas, es que tan sólo se obtienen pequeñas muestras de películas selectivas; por lo que si se desea dar aplicaciones comerciales al material, se deben buscar otros métodos de obtención de películas, o bien disponer de una gran inversión para la adquisición de equipo especial.

Existen otras técnicas de preparación de recubrimientos selectivos para alta producción, como el rocío pirolítico o el electrodeposición.

**Cobalto negro electrodepositado.** La técnica de electrodeposición, aunque se reconoce como una de las tecnologías con más perspectivas para el desarrollo de películas selectivas [3, 4]; sin embargo, se reconoce su carácter empírico, que limita su aplicación en la preparación de recubrimientos reproducibles. Como caso concreto de la preparación del cobalto negro, aún a la fecha, se desconocen los papeles del catalizador, los iones presentes, la densidad de corriente, etc., los cuales no están perfectamente esclarecidos. En este sentido, resulta muy curioso, que en los diversos trabajos acerca de cobalto negro, [7-13], los diferentes autores se refieren a este material indistintamente, cuando preparan películas de  $\text{CoO}$ , de  $\text{Co}_2\text{O}_3$ , de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , de  $\text{CoO.OH}$  o bien de cobalto metálico negro, sin precisar que es exactamente el cobalto negro. Incluso algunos autores refieren que el cobalto negro, resulta una mezcla de algunos de estos materiales, y no especifican los detalles, ni de composición ni de propiedades. Así, dada la naturaleza compleja del cobalto negro, se explica el porqué las propiedades ópticas de este material, no resultan tan reproducibles, ya que dependiendo del material preparado, su espesor y el sustrato utilizado, se obtienen determinadas propiedades ópticas, que ningún trabajo describe integralmente. De la revisión de la literatura, se detecta que el llamado cobalto negro, desde su descubrimiento, [7, 8], hasta en los trabajos más recientes, [9-11], lo han perfilado como un recubrimiento selectivo, para alta temperatura, dada su alta estabilidad térmica, por lo que se observan aún en la presente década, nuevas formulaciones de preparación de este material y nuevas técnicas de preparación, [14, 15].

En el sentido literal, cobalto negro, significa un tipo de cobalto metálico, pero con un nivel de dispersión superficial tal que, que se ve negro en función a su alto nivel de absorción de la radiación solar. En cambio el óxido de cobalto, en película se puede ver negro y también se suele denominarle cobalto negro, pero estrictamente no deja de ser una película negra de

óxido de cobalto y no cobalto negro. En este proyecto, se propone obtener cobalto negro y óxido de cobalto negro, identificando claramente su ruta de preparación y las propiedades ópticas fototérmicas de cada material preparado.

Uno de los trabajos más completos y recientes sobre un tipo de cobalto negro, por medio de electrodeposición, es el trabajo de Hutchins, [11]. Él menciona que preparó cobalto negro a partir de un baño "análogo al de níquel" que mostró una pobre adherencia y con propiedades de emitancia térmica dependientes del proceso de depósito. En el sentido estricto de la palabra, Hutchins no preparó cobalto negro, sino un tipo de óxido-hidróxido de cobalto, pues él describe su trabajo como la preparación de cobalto metálico que mediante un tratamiento térmico y también por oxidación química, transforma el cobalto metálico en negro. En realidad sus métodos de preparación, le permiten preparar superficies de hidróxido-óxido de cobalto y de cobalto metálico, que por tratamiento térmico ( $T > 300^{\circ}\text{C}$ ), se transforman a óxido de cobalto, con adecuadas propiedades ópticas para la conversión fototérmica.

En los inicios de la presente década, destaca el trabajo de Johon [10] quien se propuso obtener cobalto negro por electrodeposición, mediante el desarrollo de un nuevo baño electrolítico. En este trabajo, se reportan las propiedades ópticas obtenidas, al formar cobalto negro sobre cobre níquelado, pero este autor tampoco estudia la estabilidad térmica del material.

Con base en estos antecedentes se propuso retomar la preparación, caracterización y estudio de estabilidad térmica de cobalto negro depositado sobre sustratos de acero inoxidable. Se selecciona este sustrato porque en realidad sería el material a utilizar en aplicaciones reales de plantas fototérmicas, dada sus propiedades físicas y químicas que otros materiales no tienen. Desafortunadamente, el electrodeposición de películas delgadas en acero es especialmente complicado, dada la extraordinaria pasividad de este material, lo que dificulta el depósito sobre acero.

A la fecha, se han desarrollado diversas películas absorbedoras selectivas para ser empleadas en colectores solares planos, por ejemplo, cobre negro, níquel negro y cromo negro. Sin embargo, no existen suficientes trabajos sobre el desarrollo de superficies selectivas que operen a alta temperatura, [3, 4]. Al analizar los trabajos de preparación de cobalto negro por electrodeposición, [7-13], observamos que prácticamente todos los estudios publicados, no reportan los mecanismos de electrocristalización del material al utilizar las diversas formulaciones químicas utilizadas, y lo más extraño es la nula reproducibilidad del procedimiento descrito, lo cual suponemos, se debe en parte a que tales metodologías son

proyectos de patente, por lo que el contenido del trabajo publicado no describe totalmente el método correcto.

La mayoría de los baños de electrodeposición de cobalto negro, contienen las especies electroactivas a base de sales de cobalto, principalmente como sulfato de cobalto, en un gran intervalo de concentración. Todas las formulaciones que utilizan ánodos de cobalto para recuperar la especie electroactiva en la solución, normalmente utilizan también cloruro de cobalto, porque los cloruros juegan un papel importante en la disolución del ánodo de cobalto. Las adiciones de ácido bórico al baño, que juega el papel de amortiguador del sistema, también son importantes. Finalmente como agente oxidante y clave en la formación del cobalto negro resulta ser el agua oxigenada, aunque algunos autores utilizan persulfato de amonio. En resumen, el inconveniente de los trabajos publicados es la poca uniformidad de las propiedades de las muestras, pues hemos encontrado que el agente oxidante utilizado en un típico baño electrolítico, (agua oxigenada), se pierde a menudo y por tanto no hay reproducibilidad del sistema, [9-11]: De este análisis es claro que el campo del conocimiento en el depósito de metales negros, no está completo y se requiere más investigación que precise que materiales se obtienen con tal o cual formulación y condiciones utilizadas, así como el valor de sus propiedades ópticas.

### **Películas por sol gel.**

Hoy en día el uso de la técnica sol-gel por inmersión es muy utilizada para la preparación de películas delgadas de óxidos metálicos simples y mixtos; para múltiples aplicaciones, [16, 17] pues esta técnica tiene la gran ventaja de que la aplicación puede hacerse sobre sustratos de grandes áreas e incluso de forma compleja y por su relativa sencillez, se pueden lograr recubrimientos de bajo costo. Hoy en día, en la literatura especializada uno encuentra usos de esta técnica casi para todo tipo de aplicaciones, sin embargo existen muy pocos trabajos que usen la técnica sol-gel para preparar recubrimientos protectores de películas negras selectivas. A la fecha, la revisión de la literatura, referente a la preparación de películas negras absorbedoras de la energía solar, por medio de la técnica sol-gel, no contaba con ningún trabajo. Es en este estudio, que se hacen aportaciones en esta dirección, proponiendo el uso de recubrir el material absorbedor preparado por electrodeposición, con una delgada película a base de un óxido metálico simple y mixto protector, cuya función es impedir la oxidación de la película absorbidora. El control de las condiciones de preparación y espesor del material protector son claves en la reproducibilidad y propiedades ópticas del material preparado.



## 1.2. Relevancia del proyecto.

El carácter de la investigación realizada en este trabajo, aporta aspectos fundamentales y también de desarrollo tecnológico. Citaremos por ejemplo, que la típica obtención de depósitos de metales por medio de procesos electrolíticos se realiza aún de manera semiempírica, lo cual se debe principalmente a la complejidad intrínseca del proceso de depósito, por ser un fenómeno que involucra muchas variables. La influencia de tales variables sobre las características de depósitos, incluso algunos considerados tradicionales, no ha sido completamente estudiada, y en este proyecto se realiza el estudio fundamental del electrodepósito del material de interés.

Un aspecto tecnológico importante, es el uso de la metodología electroquímica de celda Hull, que permite la formulación óptima un nuevo baño de electrodepósito de cobalto negro selectivo. Un aspecto de carácter fundamental se basa en el uso de técnicas electroquímicas modernas que permitan por un lado entender los fenómenos de electrocristalización de la película selectiva, así como también, estudiar su cinética.

Así, los estudios de voltamperometría cíclica resultan ser una técnica útil para la evaluación de los rangos de potencial donde se lleva a cabo el sembrado de núcleos y el mecanismo de control que lo determina. La técnica potencioestática de cronoamperometría es una técnica no estacionaria que permite hacer una evaluación cuantitativa de los sitios activos susceptibles a la formación de núcleos metálicos sobre un sustrato de diferente material. Además proporciona información sobre la velocidad de nucleación del sistema estudiado, por lo que es posible identificar el mecanismo de formación de núcleos y su cinética, lo que es clave para lograr la reproducibilidad de estos sistemas que manejan un gran número de variables que influyen en el depósito, [18].

El uso de la técnica sol-gel para la formación de películas delgadas de óxidos metálicos, requiere de la investigación en torno de las principales variables del proceso para obtener y hacer reproducible la formación de los óxidos de estaño, titanio y cobalto que proponemos obtener en este trabajo. Se define la ruta de síntesis de estos materiales, su caracterización estructural y morfológica, así como sus propiedades ópticas.

El carácter y relevancia del proyecto en el rubro de desarrollo tecnológico, obedece al uso que se le desea dar a los materiales obtenidos para su aplicación en la conversión fototérmica de la energía solar en régimen de alta temperatura, esto es en sistemas de alta concentración solar, para la generación de potencia eléctrica. Actualmente la Comisión

Federal de Electricidad [19] tiene especial interés en torno al desarrollo de plantas de potencia mediante sistemas fototérmicos de energía solar. Dicha dependencia, en alguna época ha apoyado proyectos en esta dirección, y a la fecha persiste el interés de que al corto o mediano plazo se instale en el país al menos una planta solar con la incorporación de algunos componentes de tecnología nacional.

### **1.3. Objetivos del trabajo.**

#### **1.3.1. Objetivos generales.**

El objetivo central de este proyecto es desarrollar un recubrimiento selectivo para la conversión fototérmica de la energía solar, por medio de técnicas electroquímicas y sol-gel por inmersión, que sea estable a temperaturas de 400<sup>0</sup>C. Dicho recubrimiento debe tener no sólo buenas propiedades ópticas, sino también debe ser reproducible, durable y estable térmicamente. Una gran ventaja de la técnica escogida, es que se podrían lograr recubrimientos de grandes áreas del sustrato, a un bajo costo.

Se desarrollan también, una serie de películas protectoras y refractarias de óxidos metálicos obtenidas mediante la técnica sol-gel por inmersión, que presenten buenas propiedades ópticas y que actúen como capas de barrera a la difusión, con el propósito de mejorar la estabilidad a la temperatura del recubrimiento selectivo, sin sacrificar calidad en las propiedades ópticas del material fototérmico compuesto.

#### **1.3.2. Objetivos específicos:**

- 1) Implementar en el laboratorio, el equipo experimental necesario para estudiar la síntesis de un material fototérmico a base de cobalto negro, mediante técnicas electroquímicas y de formación de películas delgadas por el método sol-gel por inmersión.
- 2) Desarrollar la metodología de celda Hull para definir los mejores parámetros de operación de electrodeposición, para la preparación del material absorbedor.
- 3) Realizar estudios potenciodinámicos electroquímicos, así como de técnicas cronamperométricas para estudiar los mecanismos y la cinética de electrocristalización del cobalto negro.
- 4) Desarrollar la preparación por medio de la técnica sol-gel por inmersión de dos óxidos semitransparentes y protectores. Preparar muestras de la película selectiva en tandem, sustrato, absorbedor y película protectora.

5) Realizar la caracterización química, morfológica y las propiedades ópticas de los materiales obtenidos.

6) Estudiar el efecto del tiempo de tratamiento térmico de estos materiales en sus propiedades ópticas

7) Caracterizar la emitancia de los materiales fototérmicos estudiados a alta temperatura.

#### **1.4. Metodología y Esquema del trabajo.**

A continuación, se menciona la metodología general seguida en el trabajo y posteriormente se muestra el esquema de escritura del mismo.

**Metodología.** El trabajo doctoral se basa en tres vertientes principales, aparentemente desligadas una de otra, pero como se notara más adelante, todas coinciden en un mismo fin, que es el de obtener películas absorbedoras selectivas de cobalto negro y de óxido de cobalto. Inicialmente, y tal como se puede observar de la figura 1, que muestra un esquema de la metodología general seguida en este proyecto doctoral, una vertiente experimental, es la metodología electroquímica de Celda Hull, que permite optimizar el método de preparación de cobalto negro. Posteriormente, se realiza un estudio electroquímico fundamental, específicamente mediante la técnica de cronoamperometría, con el fin de encontrar el mecanismo de electrocristalización, así como las constantes cinéticas de crecimiento de núcleos. Así, se desarrolla una nueva formulación para la preparación de cobalto negro. Una vez preparado el material, se estudian sus propiedades ópticas y se analiza si estas propiedades son buenas y estables con tratamientos térmicos, a 400°C, similares a los que pueden ocurrir en colectores cilíndrico-parabólico de concentración.

En la segunda etapa del proyecto, Figura 1, se estudia el efecto de recubrir al material absorbedor preparado por electrodeposición, con una delgada película a base de un óxido simple y mixto protector de  $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$ , mediante la técnica sol-gel por inmersión. La función de la película semitransparente protectora consiste en impedir la oxidación de la película absorbidora. El control de las condiciones de preparación y el espesor del material protector son importantes en la reproducibilidad y propiedades ópticas del material preparado.

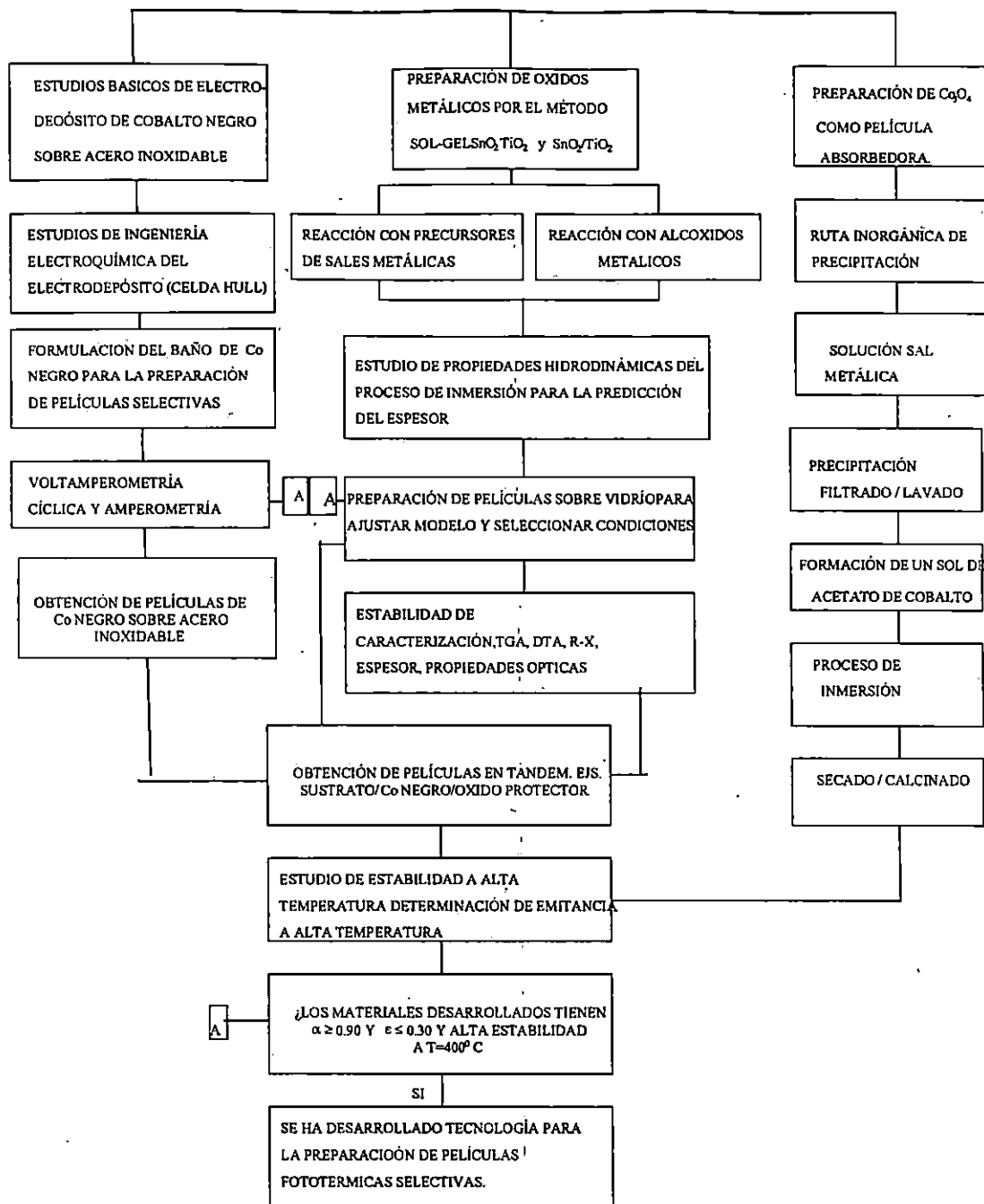


Fig. 1. Diagrama de bloques de la metodología general del proyecto

Los materiales mixtos preparados por electrodeposición y sol-gel, también se valoran en términos de la conservación de sus propiedades ópticas, cuando estos se someten a largos tiempos de tratamiento térmico a alta temperatura.

La razón de seleccionar las películas protectoras a base de óxidos de estaño y titanio, sobre de óxido de silicio o aluminio, por ejemplo; obedece a que los primeros materiales tienen una mayor conductividad térmica y también ofrecen una alta estabilidad térmica. Lo anterior,

para aplicaciones de películas fototérmicas absorbedoras resulta muy conveniente. Sin embargo, cabe reconocer que las propiedades de materiales compuestos, suelen ser muy sorprendentes, por lo que en este tipo de proyectos se hace deseable contar con un modelo que nos permita conocer las propiedades ópticas de los materiales, en función de las más importantes características estructurales y propiedades ópticas de las películas selectivas, tal como lo plantean algunos autores como Fernández. [20].

La tercera vertiente experimental, esquematizada en la figura 1, consiste en la preparación de una película negra a base de óxido de cobalto, preparado por una variante experimental del método de precipitación y del tipo sol-gel por inmersión. Esta metodología tiene la gran ventaja de que utiliza sales inorgánicas de cobalto como precursor del material deseado, en lugar de partir de alcóxidos de cobalto, los cuales son muy caros.

De la figura 1 se observa que las tres vertientes experimentales confluyen en la caracterización de los materiales por diversas técnicas, así como la determinación de sus propiedades ópticas de importancia en la conversión fototérmica, como es el caso del método de la determinación de la emitancia a alta temperatura, todos ellos se presentan y discuten en este documento.

### **Esquema de presentación del trabajo.**

La parte de introducción general, definición del problema, los objetivos y la metodología general del trabajo, constituyen el capítulo 1. La parte de los antecedentes de este proyecto, constituyen el capítulo 2, donde se da un estado actual de la tecnología de preparación de las películas selectivas fototérmicas, con especial énfasis en las películas objeto de este trabajo. Se describen las características generales de las técnicas de electrodeposición y sol-gel por inmersión.

En el capítulo 3 se detallan los experimentos realizados para la preparación del cobalto negro por la técnica de electrodeposición, donde destaca el uso de la técnica en celda Hull para la optimización de un nuevo baño de electrodeposición de cobalto negro. También se describen los estudios potenciodinámicos y cronamperométricos que permiten la determinación de los mecanismos del electrodeposición de cobalto negro, así como los parámetros cinéticos del proceso que permiten lograr la reproducibilidad del depósito de cobalto negro. Con el baño de electrodeposición optimizado, se preparan películas en acero en modo galvanostático, con las que se determinan las propiedades ópticas fototérmicas del cobalto negro y su estabilidad térmica al exponerse a altas temperaturas.

En el capítulo 4 se detallan los experimentos realizados para la preparación de películas protectoras, mediante la técnica sol-gel por inmersión a base de óxido de Ti:Sn. Se muestran los resultados logrados por la aplicación de estas películas protectoras sobre el cobalto negro, se caracterizan los materiales mixtos preparados, evaluándose sus propiedades ópticas, analizándose el efecto al exponer este material a temperaturas de 400°C.

Con el fin de encontrar una alternativa que evite la modificación de las propiedades ópticas del cobalto negro, en el capítulo 5 se describen los experimentos para preparar un óxido de cobalto, mediante una técnica tipo sol-gel por inmersión. Se hace una comparación de los materiales obtenidos con los más recientes desarrollos internacionales en materiales fototérmicos.

En el capítulo 6 se describe el método experimental para la determinación de la emitancia de materiales a alta temperatura. Las muestras evaluadas son preparadas en este proyecto, y la determinación de la emitancia, se realizó a una temperatura hasta de 400°C.

En el capítulo 7 se describen las conclusiones generales y particulares del proyecto. Finalmente en los anexos de este proyecto se muestran los aspectos fundamentales de electrocristalización electroquímica de metales, también los fundamentos de la técnica sol-gel y de un modelo óptico de la reflectancia de materiales selectivos.

## Referencias Capítulo 1.

- [1]. A.B. Meinel and M.P. Meinel, "Applied Solar Energy An Introduction" Addison-Wesley Publishing Co, Reading, Massachusetts, (1982)
- [2]. G.J. Kolb, Evaluación de la producción de energía a partir de los sistemas de generación eléctrica en Kramer Junction: 1988-1993. Memorias del XIX Congreso Nacional de Energía Solar, La Paz B.C.S, Mexico, (1995).
- [3]. C.G. Granqvist, "Materials Science for Solar Energy Conversion System". Pergamon press. Oxford, (1991)
- [4]. K.L Chopra, Thin Film Devices Application, Plenum Press, New York-London, (1983)
- [5]. R. Sizmann, H. Schellinger and M. Lazarov, Proceeding of Optical Materials Technology for Energy Efficiency and Solar Energy Conversion XI, Proc. SPIE, **1727**, (1992) 34.
- [6]. R. Sizmann, H. Schellinger and M. Lazarov, Proceeding of Optical Materials Technology for Energy Efficiency and Solar Energy Conversion XI, Proc. SPIE, **1727**, (1992) 183.
- [7]. P. Kokoropoulos, E. Salam and F. Daniels, *Sol. Energy*, **3** (4), (1959) 19.
- [8]. G.E. McDonald, *Sol. Energy* **17** (1975) 119.
- [9]. W.F. Bogaerts and C.M. Lampert, Review:Materials for photothermal solar energy conversion, *J. of Mater. Sci.*, **18**, (1983) 2847
- [10]. S. Johon , N. Nagarani and S. Rajendran, *Sol. Energy Mater.* **22** (1991) 293
- [11]. M.G. Hutchins, P.J. Wright and P.D. Grebenik, *Sol Energy Mater.* **16**, (1987) 113
- [12]. W. Kruidhof and M. van der Leij, *Sol. Energy Mater.* **2** (1979) 69.
- [13]. G.B. Smith, A. Ignatiev and G. Zajac, *J. Appl. Phys.* **51** (1980) 4186.
- [14]. S. Pethkar, M.G. Takwale, C. Agashe and V.G. Bhide, *Sol. Energy Mater. and Sol. Cells*, **31** (1993) 109.
- [15]. F.C. Eze, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **32**, (1999), 533.
- [16]. C.J. Brinker and G.W. Sherer, Sol-gel Science, Academic Press INC, London (1990.B)
- [17]. C.J. Brinker and J.A. Hurd, *J.Phys.III France* **4**, (1994) 1231
- [18]. M. Palomar-Pardave, I. González. A.B. Soto and E.M Arce. *J. Electroanal. Chem.*, **443**, (1998), 125
- [19]. J.W. Strachan, R. Diver and C.A. Estrada, Memorias Del XIX Congreso Nacional de Energía Solar, La Paz B.C.S, Mexico, (1995).
- [20]. A.M. Fernández, Tesis de Doctor en Ciencias, UNAM, Mexico, (1993)

## **CAPITULO II. ANTECEDENTES. PELICULAS DELGADAS POR ELECTRODEPÓSITO Y LA TÉCNICA SOL-GEL POR INMERSION.**

### **2.1. Estado actual de la tecnología de películas selectivas fototérmicas.**

Un gran número de superficies selectivas se han desarrollado especialmente para colectores solares planos que operan a niveles de baja temperatura,  $150^{\circ}\text{C}$ , [1-3]; estos incluyen óxidos metálicos negros, tales como  $\text{CuO}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  y  $\text{CoO}$ . Sin embargo, para las condiciones típicas de operación de colectores solares cilíndrico-parabólicos, no existe un gran número de superficies selectivas que operen a altas temperaturas ( $400^{\circ}\text{C}$ ), ya que las propiedades ópticas de estos materiales se modifican desfavorablemente como consecuencia de varios fenómenos de oxidación y difusión térmica [3, 4].

En los últimos años, dada la necesidad de desarrollar eficientes colectores solares cilíndrico-parabólicos, la mayoría de las investigaciones en la preparación de materiales fototérmicos, se ha orientado a la preparación de superficies selectivas que son estables a temperaturas de  $400^{\circ}\text{C}$ . Los composites metal-dieléctrico, conocidos como cermets se basan en compuestos del tipo  $\text{Cu}$ ,  $\text{Mo}$ ,  $\text{Cr}$  or  $\text{Co}$  en  $\text{SiO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  o  $\text{MgO}$ , los cuales se han estudiado con cierto detalle y algunos de ellos han alcanzado aplicación comercial [5, 6]. El cermet de  $\text{Cr-Cr}_2\text{O}_3$  producido por electrodeposición o el compuesto  $\text{Ni-Al}_2\text{O}_3$  son los materiales de este tipo, más utilizados. Otro sistema que ha alcanzado un nivel comercial importante es la superficie selectiva basada en acero inoxidable estratificada con carbón y preparada por magnetron sputtering [7].

En general, los recubrimientos y tratamientos superficiales con altos valores de absorción solar,  $\alpha_s$  y bajos valores de emitancia térmica,  $\epsilon_t$  han sido sometidos a intensa investigación y desarrollo en muchos laboratorios en todo el mundo durante los 70's y parte de los 80's; sin embargo, dadas las necesidades actuales de contar con materiales más eficientes y menos costosos, se continúan los trabajos aún en la presente década. Durante 1983 se publicó una revisión de trabajos comprendidos entre 1955-1981, [5] y hasta la fecha el número de artículos supera más de 6 centenas de trabajos, que incluye estudios de casi 300 diferentes recubrimientos o tratamientos superficiales.

#### **2.1.1 Estudios a nivel Internacional. Caso del cobalto negro.**

En el ámbito internacional, aún en la presente década existen diversos grupos de investigación en el mundo, que continúan desarrollando investigación en materiales



selectivos absorbedores de la radiación solar, entre los que destacan el grupo de Maruyama [8], quien prepara películas de cobalto negro obtenidas por spray de vapor químico, logrando buena selectividad de sus materiales.

En Oxford Inglaterra, destacan los trabajos de Hutchins y col [9], quienes prepararon películas de cobalto negro por electrodeposición. En este trabajo se utilizan tres variantes y se realizó la caracterización óptica y estructural de los materiales preparados. Sin embargo, no se refiere sobre la reproducibilidad de su estudio, ni los mecanismos de electrodeposición. Tampoco, se desarrolla un estudio sobre la cinética, lo cual es comprensible, ya que no se auxilia de técnicas de microelectrólisis, para el desarrollo de un estudio más fundamental.

En Francia, destacan los trabajos de Traverse, quien estudia el tratamiento anódico de aceros, patentando su metodología [10]. También es en Francia, donde se desarrolló, uno de los trabajos más recientes y relacionados con las actividades del presente proyecto; Papini [11], estudio la preparación de películas fototérmicas utilizando la técnica sol-gel, como recubrimiento protector. En este trabajo se utiliza dióxido de titanio y silicio obtenido por la técnica sol-gel, como recubrimiento de una película fototérmica a base de P-Ni, obtenida por la técnica "electroless". Este material mixto, sometido a altos niveles de temperatura, (300-600<sup>o</sup> C) ofrece valores de absorción solar de 0.92 y una emitancia direccional de 0.35-0.40, medida a 100<sup>o</sup>C. Según la literatura revisada, este parece ser uno de los primeros trabajos que utilizan la idea de la protección de películas absorbedoras fototérmicas.

En Alemania, se encuentra el grupo de Sizmann [12,13], quienes trabajan específicamente con técnicas de depósito físico en fase vapor, PVD, preparando composites metal-dieléctrico, conocidos como cermets basado en Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

En la India el grupo de John [14] y Gupta [15], trabajan con técnicas sencillas de electrodeposición, "electroless" y sol-gel. Ellos preparan películas selectivas de cobalto y cromo negro, pero fundamentalmente para aplicaciones a bajas temperaturas, Tampoco realizan estudios electroquímicos detallados que les permitan definir un mecanismo de electrodeposición, ni su cinética.

En los Estados Unidos en coordinación con Israel, se han realizado esfuerzos conjuntos para desarrollar materiales selectivos estables a ultra alta temperatura, especialmente para fines de utilización en naves espaciales y plantas de generación de potencia en el ámbito comercial. Así, se han encargado a diversos grupos de

investigación y a la NASA misma los trabajos de investigación y preparación de estos materiales dentro de los que destacan los llevados a cabo por el grupo de SANDIA en Albuquerque, [16] o el NREL de Golden Co, [17], con materiales a base de composites metal-dieléctrico, del tipo Cu, Ni, Mo, Cr o Co en SiO, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o MgO. En Suecia, destacan los trabajos de Granqvist y Niklasson [18, 19], quienes han realizado diversos estudios a nivel teórico y experimental en materiales fototérmicos, fotocromicos, termocromicos, etc., empleando primordialmente técnicas físicas de depósito de películas.

Como se observa, el cobalto negro se ha preparado por diversas técnicas y por diversos grupos para aplicaciones fototérmicas; sin embargo, se aprecia un vacío entre los diversos trabajos desarrollados, pues no se estudia el electrodepósito de cobalto negro de manera integral. Es decir, no se han realizado estudios sobre la optimización de un baño electrolítico que sea reproducible, sus propiedades ópticas, la dependencia de sus propiedades con la temperatura y el uso de modernas técnicas electroquímicas para determinar el mecanismo de formación del cobalto negro, su cinética, los sitios activos para la nucleación de manera tal que estos parámetros se identifiquen para lograr la reproducibilidad de preparación del cobalto negro.

### **2.1.2. Oxidos metálicos**

Dadas las propiedades intrínsecas de los óxidos de cobalto estudiadas en fechas más recientes, este material se perfila para múltiples aplicaciones, como por ejemplo: detector de gases de combustión, fotocatalizador, electrocatalizador, material termocromico, etc. Así, se han intensificado los trabajos de preparación y determinación de sus propiedades. En este sentido, destacan los trabajos de Eze [20], quien preparó películas delgadas de CoO por electroless; también, los trabajos de Castro y col [21] quienes preparan óxidos de cobalto por electrodepósito para la evolución de oxígeno. En este trabajo ellos preparan óxido de cobalto por tratamiento anódico en soluciones acuosas de nitrato de cobalto. Otro trabajo reciente sobre películas de óxido de cobalto, es el de Fujii y Col [22], así como Maruyama y Col [23], que preparan este material pero por depósito químico en fase vapor impulsado por plasma. Maruyama, estudia además las propiedades electrocromicas de este material. Otro autor que estudia las propiedades electrocromicas de las películas de óxido de cobalto es Estrada y col [24], quienes preparan este material por spray-rocío de radiofrecuencia. También Patil y col [25] estudian estas propiedades, pero preparan películas de óxido de cobalto por rocío pirolítico.

### 2.1.3. Materiales protectores

En cuanto a los estudios de los materiales protectores, relacionados con los del presente proyecto, como mezclas de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{SnO}_2$ , no se encuentra en la literatura ninguna información para esta aplicación, aunque si existen trabajos recientes de preparación de estos componentes individualmente o asociados con otro tipo de óxidos metálicos. En el caso de la titania, De Loach y col [26], preparan por sublimación al vacío, películas de titania y correlacionan las diferentes fases cristalinas con la absorción óptica en el ultravioleta. Kim y Francis, [27] estudian la microestructura y estructura cristalina de películas de titania porosas preparadas por sol-gel. Un estudio similar al anterior es el trabajo de Kajihara y col [28], quienes preparan películas porosas de titania por el método sol-gel por inmersión de un sistema conteniendo polietilén glicol. Existen más trabajos sobre películas de titania, aunque llama la atención que no se encuentra ningún trabajo que estudie la capacidad protectora del óxido de titanio. Sin embargo, si se encuentran estudios que exploran la capacidad protectora de la mezcla de  $\text{SiO}_2$ - $\text{TiO}_2$ , por ejemplo el trabajo de Papini y col [11] en películas fototérmicas o el trabajo de Atik y col [29], que estudian la capacidad protectora de películas de este sistema preparados por sol-gel y que se aplica sobre acero inoxidable para evitar el ataque de soluciones de ácido sulfurico.

Las películas de óxido de estaño, dado que tienen múltiples aplicaciones, se han preparado por diversos métodos y más recientemente por la técnica sol-gel. Por ejemplo, uno de los últimos trabajos sobre este material, es el de Chatelon y col. [30], quienes preparan películas en multicapas de  $\text{SnO}_2$  por la técnica sol-gel, con el objetivo de mejorar sus propiedades eléctricas y ópticas. Uno de los trabajos más reconocidos sobre la preparación de películas de óxido de estaño por sol-gel es el de Orel [31], quien inicia con estudios de dopaje de este material con antimonio, con el fin de incrementar la conductividad de las películas. Actualmente se estudia intensivamente la preparación de este material y su dopaje con diversos metales con el fin de explorar sus usos como semiconductor, detector selectivo de gases, recubrimiento protector de sistemas fotovoltaicos, material fotocromico, etc. [19, 30, 31].

De esta revisión, se observa que el desarrollo de la técnica sol gel por inmersión, permite el depósito de recubrimientos en película delgada exitosamente. Esta aplicación es cada vez más creciente, por lo que una etapa del proyecto es explorar la preparación

de películas protectores a base de  $\text{TiO}_2\cdot\text{SnO}_2$ , así como de materiales fototérmicos solares, a base de óxido de cobalto, mediante la técnica tipo sol-gel por inmersión.

#### **2.1.4 Estudios a nivel nacional**

Los estudios de preparación de materiales fototérmicos en México datan desde finales de los setentas, con trabajos del Instituto de Ingeniería y el Laboratorio de Energía Solar de la UNAM así como el CINVESTAV, IPN. Sin embargo es a principios de los ochenta cuando realmente se consolidan los grupos interesados en desarrollar este tipo de materiales, y que aún a la fecha continúan sus investigaciones. Hoy, son dos centros de investigación los que continúan estos trabajos. El Centro de Investigaciones en Energía de Temixco Morelos de la UNAM, [32-34], y el Area de Ingeniería en Recursos Energéticos de la UAM-I, [35, 36]. En la UNAM, existe un gran interés en la preparación de películas selectivas, aunque muchas de sus experiencias se han enfocado al desarrollo de cubiertas de vidrio para fines de control solar de ambientes, así como el desarrollo de semiconductores para sistemas fotovoltaicos. En la UAM-I, el mayor interés radica en la preparación de películas selectivas fototérmicas para alta temperatura y ha sido el fin del presente proyecto doctoral, preparar y caracterizar uno de estos materiales, mediante la combinación de técnicas relativamente sencillas, como el electrodeposición y la técnica sol-gel, en contraste a modernas pero más costosas técnicas como CVD y PVD utilizadas hoy en día, en países desarrollados.

Con el fin de centrar el presente tema de investigación, se revisan a) los conceptos fundamentales de los métodos de preparación de películas delgadas, utilizados en el presente proyecto: Electrodeposición y la técnica sol-gel por inmersión.

#### **2.2. Parámetros de operación del proceso de electrodeposición.**

Hoy en día se reconoce que la naturaleza de un electrodeposición está determinada por muchos factores, entre los que se incluyen, [37, 38]:

a) Naturaleza y estado superficial del cátodo (metal-base). La naturaleza del cátodo reviste una gran importancia, pues no todos los recubrimientos metálicos se pueden depositar sobre cualquier sustrato. Si el metal base no es el idóneo, el electrodeposición o bien se depositará de manera imperfecta o bien se desprenderá posteriormente al menor golpe o tensión.

Cabe indicar que, junto al estado superficial inherente, es importante el estado de limpieza de ese cátodo, o de su estado de activación, pues de él dependerá el correcto anclaje del electrodepósito y, de la correcta construcción del edificio cristalino, [39, 40].

b) Densidad de corriente aplicada. Este parámetro es clave para modificar, de manera rápida, la estructura del electrodepósito en formación. Bajas densidades de corriente conducen a una velocidad de electrodeposición lenta, dando como resultado un crecimiento con "dislocación helicoidal o en espiral". Aumentando la densidad de corriente, dentro de ciertos límites, se produce un aumento en la velocidad de electrodeposición, se favorece la polarización catódica y se obtienen recubrimientos de grano fino. Rebasando ciertos límites de densidad de corriente, la velocidad de crecimiento aumenta tanto y especialmente en ciertos lugares del cristal, que el electrodepósito obtenido se convierte en rugoso, dendrítico o incluso en esponjoso, por lo que resulta indeseable.

c) Agitación del electrolito. Al modificar la capa de difusión  $\delta$  disminuye la polarización de concentración, dando lugar a recubrimientos más uniformes.

d) Temperatura aplicada. Un aumento de la temperatura se traduce en una mejora de la difusión, al propio tiempo que en una disminución del desprendimiento de hidrógeno sobre el cátodo. Ello lleva consigo un aumento de la movilidad de los iones metálicos (es decir, conductividad más alta del electrolito) y una disminución de la viscosidad, con un mayor reaprovisionamiento de la zona catódica, dando lugar a la formación de electrodepósitos de grano fino y brillante, sin llegar, por otra parte, a la obtención de recubrimientos arborescentes (dendríticos) o esponjosos, indeseables.

e) Concentración de los iones metálicos. En general, la composición más conveniente del electrolito será aquella que posea pocos iones metálicos a depositar y muchas moléculas no disociadas dispuestas a disociarse rápidamente, liberando los iones metálicos que sustituirán a los que desaparezcan de la película líquida catódica durante la deposición

f) Concentración de iones hidrógeno (pH). Este parámetro es muy importante cuando el metal a depositar es electronegativo, pues entonces el electrolito debe contener suficientes iones  $H^+$  para evitar la formación de hidratos y sales básicas poco solubles y, al propio tiempo, no debe contener tanto iones  $H^+$  que haga posible su descarga en el cátodo. Para regular el contenido de iones  $H^+$  se acostumbra emplear sustancias que actúan como amortiguadores, constituidos por ácidos muy poco disociados (por ejemplo,

ácido bórico en algunos baños de níquelado o cobalto), o bien sales de ácido débil o bien bases de carácter débil.

g) Agentes de adición presentes. Se llaman así aquellos compuestos de naturaleza inorgánica u orgánica que, adicionados al electrolito, en cantidades generalmente muy pequeñas, modifican la textura cristalina del electrodeposición en cualquiera de las etapas del proceso.

En general, existen diversos parámetros de operación que influyen en la calidad del depósito electrolítico, por el cual suelen prepararse diversas superficies absorbedoras fototérmicas, el conocimiento profundo de estas técnicas electrolíticas influyen decisivamente en las propiedades ópticas de las películas preparadas.

### 2.3. Celda Hull.

La manera de estudiar la influencia de las variables del electrodeposición, en la calidad de la superficie preparada, consume una gran cantidad de tiempo y esfuerzo, por lo que se utilizan técnicas estandarizadas, como la de Celda Hull, para simplificar el trabajo y optimizar de manera relativamente sencilla la influencia de estos parámetros en la superficie seleccionada. [41, 42].

La celda Hull es un pequeño recipiente, usado para el desarrollo, evaluación y control de baños de electrodeposición. La celda Hull más común es un recipiente trapezoidal de 267 ml, fig 2.1, diseñado para trabajar con un bajo volumen de electrolito, con muestras planas de 10.2 cm inclinadas a 38°. En ocasiones se usa un ánodo corrugado para incrementar el área del ánodo y reducir la polarización anódica. La técnica de celda Hull proporciona un barrido de densidades de corriente en la muestra, con solo un experimento, por la colocación del cátodo a un ángulo fijo con respecto al ánodo. Para una celda estándar, la distribución de densidad de corriente se muestra en la figura 2.2, para tres corrientes totales,  $I$ , en la muestra.

La densidad de corriente,  $\rho_c$ , en cualquier punto  $L$  de la muestra, se ha determinado empíricamente, encontrándose que  $\rho_c(A/dm^2)=I(5.102-5.240 \log L)$  para distancias entre,  $L=0.64$  y  $8.25$  cm, cuando la corriente,  $I$  está en amperes[39,40]. En la práctica, el procedimiento, consiste en introducir una muestra en la celda Hull y el baño electrolítico de prueba, según el esquema como el de la fig 2.1, para juzgar de acuerdo al aspecto del depósito que uno desea, la densidad de corriente a utilizar. Se puede también considerar

el efecto de la temperatura, la agitación, etc. Existen diversos datos publicados de las experiencias de varios sistemas, como se muestra en la tabla 2.1 que contiene los parámetros usados para varias soluciones, en las que se presentan las mejores condiciones de electrodeposición. Con estos datos, basta analizar la apariencia del cátodo para identificar en que zona de la muestra, L, se obtiene el mejor depósito, posteriormente al superponer el cátodo en la figura 2.1, obtenemos la densidad de corriente a utilizar para un sistema galvanostático, [41, 42].

Tabla 2.1. Variables de electrodeposición de Celda Hull para algunos baños típicos, [41].

Baño	Corriente total, A	Tiempo de electrodeposición, min.
Niquel brillante	3	5
Cobre (Rochelle)	1	10
Cobre brillante	2	5
Zinc brillante	3	2
Cadmio brillante	3	2

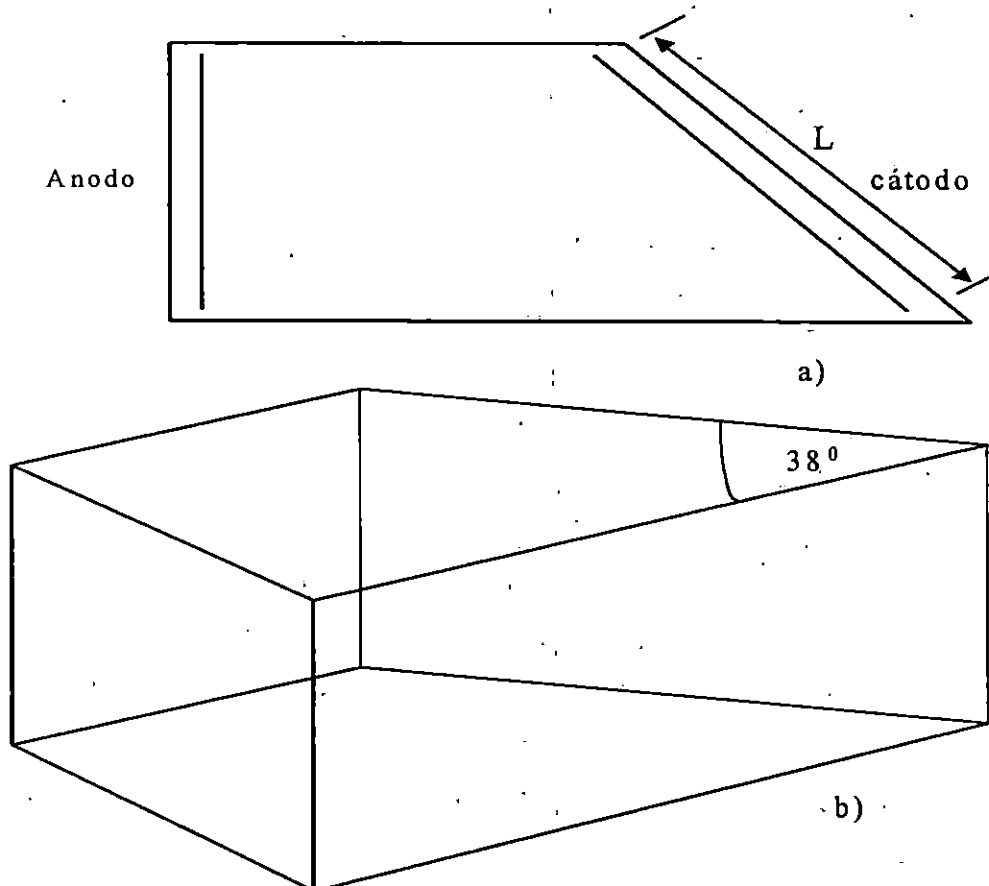


Fig. 2.1. Celda Hull, a) vista en planta, b) vista frontal de la celda Hull, 267 ml

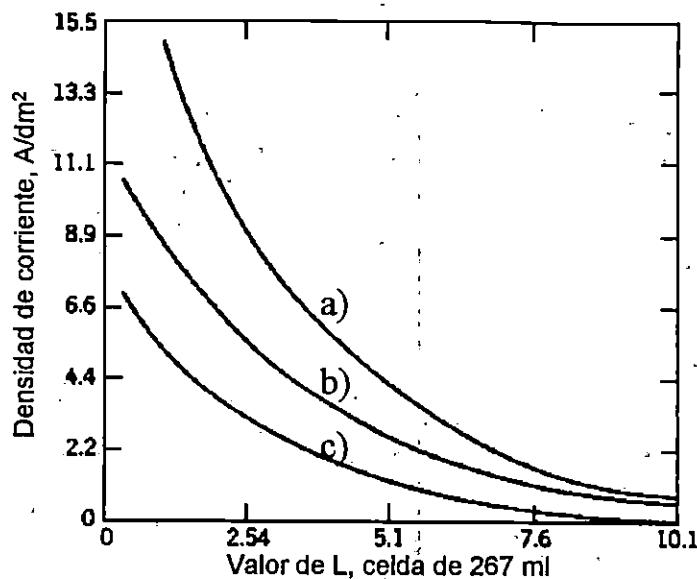


Fig. 2.2 Distribución de corriente en las muestras de la celda Hull al aplicar tres diferentes corrientes totales. a) 3 A, b) 2 A y c) 1 A, [40].

## 2.4. Técnicas de microelectrólisis.

Estas técnicas se estudian con la ayuda de un potencióstato-galvanostato, que es un equipo a tres electrodos con el cual la moderna electroquímica ha logrado enormes avances en investigación y desarrollo en el electrodeposición de metales, [43-45].

### 2.4.1. Voltametría de barrido triangular.

La voltametría cíclica, [44, 45] quizás es el método electroanalítico más ampliamente usado para estudiar los procesos de electrodo. Las aplicaciones a investigación así como al control de procesos industriales pueden ser enormes. Por ejemplo, en el caso del depósito de cobre para circuitos impresos de gran producción por el método de pirofosfato de cobre, esta técnica se usa, para con base en los picos de reducción y oxidación de las condiciones iniciales del baño, observar modificaciones en ellos, que indican clara y rápidamente modificaciones por contaminación orgánica, exceso o déficit de algún reactivo, con base en lo cual es posible corregir tales deficiencias [45]. En esta técnica, el potencial se controla y éste se varía con el tiempo a diferentes velocidades. La electrólisis se lleva a cabo en una celda donde la corriente puede estar controlada por la difusión de la especie electroactiva. Si el potencial del electrodo de trabajo se varía con el tiempo desde  $E_{i=0}$  hacia valores más reductores, la corriente será pequeña hasta que se alcance el potencial de reducción de la



especie electroactiva. Una vez alcanzado este punto, la corriente aumenta mientras la especie se consume sobre el electrodo. La concentración de la especie electroactiva cerca del electrodo disminuye y la corriente empieza a disminuir. Ya que la solución no se agita, entonces la capa de difusión aumenta con el tiempo

En la figura 2.3.a. se muestra el tipo de perturbación utilizada en la voltametría cíclica, así como de la respuesta del sistema electroquímico a esta perturbación, que se representa en forma de curvas I-E. La I es la densidad de corriente que pasa por la interfase en estudio. Por lo regular, el potencial se hace variar en un intervalo tal que la dirección del barrido de potencial se invierte después que alguna reacción electroquímica haya ocurrido, con la finalidad de determinar si a) la especie formada en la interfase por la reacción de transferencia de carga es estable y b) si los intermediarios son estables y si los productos formados son electroactivos.

Cuando se emplea la voltamperometría cíclica para estudiar un sistema por primera vez, típicamente se inicia con un estudio cualitativo, graficando voltamperogramas a diferentes velocidades de barrido ( $v$ , V/s o mV/s), sobre un intervalo dado de potencial. La finalidad de estas pruebas es el de identificar los diferentes procesos catódicos y anódicos controlados ó limitados por la difusión de la especie electroactiva, adsorción de especies químicas y reacciones químicas acopladas, posteriores o anteriores a la transferencia de carga. Mediante el análisis gráfico de potenciales y corrientes de pico, anódico y catódico ( $E_p$ ,  $I_p$ ), en función de la velocidad de barrido se caracteriza, de manera cualitativa, el comportamiento del sistema a través de criterios de diagnóstico [42, 43].

Si el potencial del electrodo de trabajo se varía linealmente con el tiempo desde  $E_{i=0}$  hacia valores más reductores, la corriente se mantendrá pequeña hasta que se empieza a alcanzar el potencial de descomposición de la especie electroactiva, (caso de existir una especie oxidante en la disolución) una vez alcanzado este punto, la corriente aumenta rápidamente mientras la especie electroactiva es consumida sobre el electrodo, la concentración de la especie electroactiva, cerca del electrodo disminuye y la corriente empieza a disminuir rápidamente, ya que la solución no se agita, entonces la capa de difusión aumenta con el tiempo.

Si la reacción de transferencia electrónica es rápida (reversible) y los reactivos y productos son solubles, entonces se cumplirá la ley de Randles-Sevcik, [43].

#### **2.4.2.Cronamperometría.**

En la figura 2.3.b. se muestra la perturbación efectuada al electrodo de trabajo en este método.  $E_1$  es seleccionado de tal manera que no ocurra reducción de Ox. Entonces al tiempo  $t=0$ , el potencial es cambiado instantáneamente a un nuevo valor  $E_2$ , en donde la reducción del Ox ocurre a una velocidad que puede estar controlada por la difusión, es decir que la concentración de la interfase es cero. Es posible predecir que la densidad de corriente al electrodo disminuye conforme el tiempo de la perturbación aumenta, ya que el flujo de masa disminuye. La resolución de las ecuaciones diferenciales parciales de difusión, considerando flujo dependiente del tiempo y un electrodo plano, permite determinar la dependencia de la corriente con el tiempo. Esta dependencia está representada por la ecuación de Cottrell, [46]. Aquí la densidad de corriente,  $i$ , disminuye con el tiempo  $t^{-1/2}$ . Una gráfica con estos parámetros, debe presentar un comportamiento lineal. Esto es utilizado como una prueba de que la reacción electroquímica, bajo la perturbación de potencial, está controlada por la difusión, como se detalla más adelante.

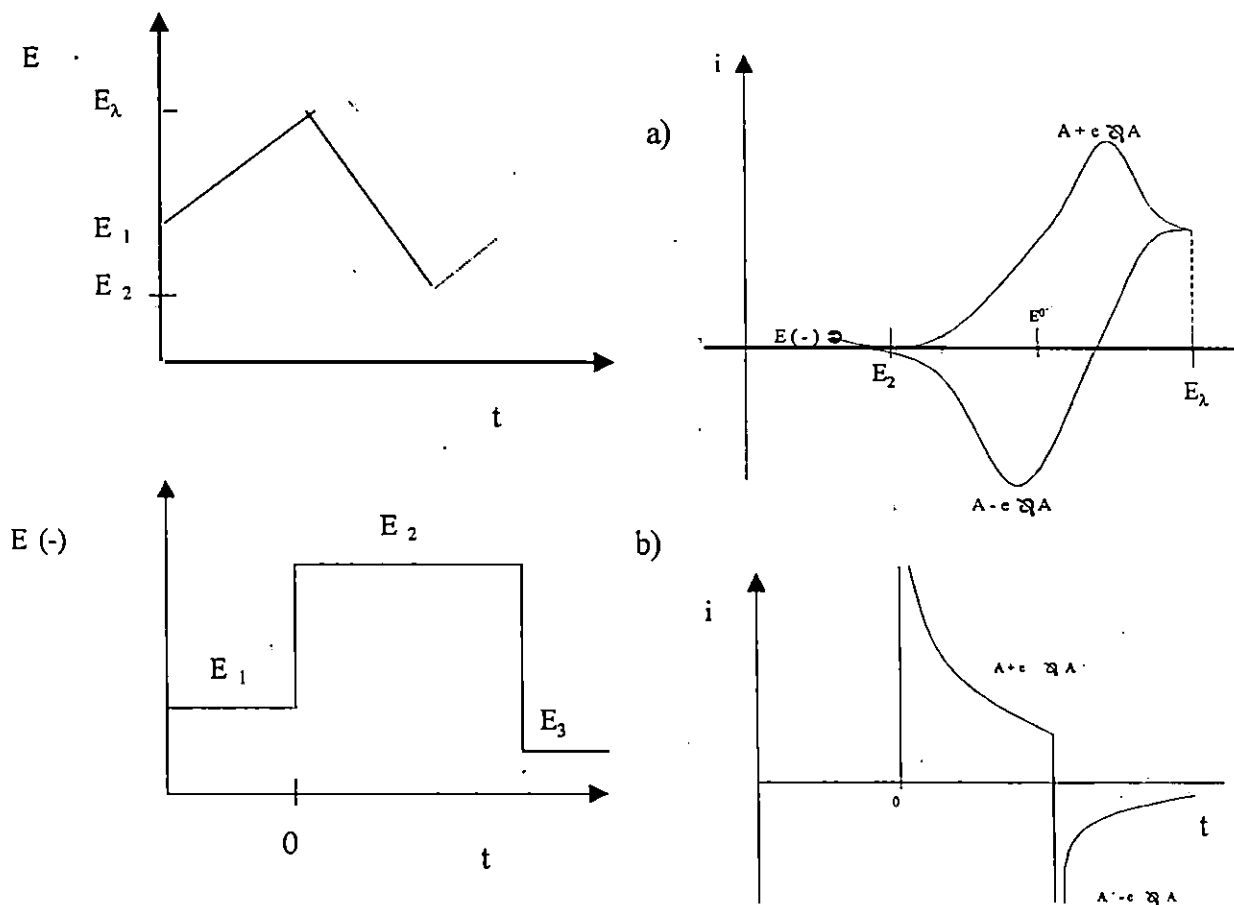


Fig. 2.3. a) Perturbación típica potencial-tiempo usada en voltametría cíclica, así como la respuesta en  $i$  contra  $E$  para el electrodo de trabajo, ubicada en la parte derecha. b) Perturbación usada en la cronoamperometría de doble pulso de potencial, y su correspondiente respuesta de  $i$  vs  $t$ .

En los estudios de electrodepositos de metales la cronoamperometría ha sido ampliamente utilizada para describir las respuestas transitorias de corriente asociadas al proceso de electrocristalización.

A partir del desarrollo de la ecuación de Cottrell y otras aproximaciones se llega a identificar el crecimiento de la nueva fase (bidimensional o tridimensional) así como el tipo de nucleación (instantánea o progresiva) y también la etapa limitante que controla el proceso, que puede ser: incorporación de átomos a la red del sustrato, difusión de la especie electroactiva hacia la superficie del electrodo. A partir de los modelos correspondientes y el ajuste a los datos experimentales, es posible estimar los parámetros cinéticos, relacionados a la electrocristalización, como son la velocidad de nucleación, número de sitios activos y densidad de núcleos depositados, [44, 46].

## **2.5. Formación y crecimiento electroquímico de núcleos metálicos de Cobalto negro.**

El electrodeposito de materiales es muy importante comercialmente como un proceso para hacer recubrimientos protectores o decorativos sobre diversos objetos. Sin embargo, son muy raras las aplicaciones en microestructuras de precisión como las requeridas en aplicaciones solares, a pesar de ciertas ventajas sobre los procesos de depósito al vacío, tales como las bajas temperaturas involucradas, las altas velocidades de depósito, la posibilidad de lograr un buen control en la textura cristalográfica y composición del depósito, [40-43]. Dado que en este proyecto doctoral, se desarrolla una nueva formulación electroquímica para la preparación del llamado cobalto negro, también se desarrolla un estudio más fundamental mediante las técnicas de la moderna electroquímica que son muy adecuadas para estudiar la serie de fenómenos interfaciales, de transferencia de carga, y mecanismos de depósito con la técnica potencioestática, [46]. Aquí el análisis de la respuesta temporal de la corriente que pasa a través de un electrodo al que se le ha impuesto un potencial, y basado en diversos formalismos teóricos, permite determinar la dimensionalidad del depósito (2D, 3D), la etapa limitante del proceso global (incorporación de átomos, difusión), así como la cinética del proceso (velocidad de nucleación (A) y la densidad de sitios activos de electrodeposito ( $N_0$ )).

La aplicación de la teoría mencionada se ha demostrado en diversos sistemas simplificados y por tanto alejados de las formulaciones reales de utilidad en las aplicaciones del electrodeposito. Cuando se ha intentado analizar el proceso de electrocristalización de

metales en medios cercanos a condiciones reales, surgen respuestas transitorias de la corriente muy complejas que ningún formalismo por separado explica. Uno de los objetivos de esta tesis es estudiar los mecanismos y la cinética del baño electrolítico de electrodeposición del cobalto negro, mediante la técnica potencioestática. A pesar de que se obtienen formas complejas para los transitorios de corriente en baños de alta concentración, es posible realizar una interpretación cuantitativa, proponiéndose nuevos modelos de formación y crecimiento de núcleos metálicos para el depósito de cobalto negro, [44, 46].

En el reciente trabajo doctoral de Palomar P. [46], se describen detalladamente los modelos más relevantes del proceso de electrocristalización bajo condiciones de potencial controlado, por lo que en el anexo 1, se presenta solo un resumen de los mismos. Parte fundamental de la metodología utilizada por Palomar, se sigue en este trabajo.

## **2.6. Formación de películas delgadas por el proceso sol-gel por inmersión**

En este trabajo se utiliza la preparación de películas delgadas por el proceso sol-gel por inmersión, para hacer películas protectoras de recubrimientos fototérmicos. La preparación de películas delgadas es una de las aplicaciones más antiguas de la tecnología sol-gel, [47, 48]. La primera patente basada en este proceso, fue establecida por Jenaer Glaswerk Schott, en 1939 para películas de sílice, [49]. Los espejos retrovisores producidos por formación de películas delgadas sol-gel entraron en producción desde 1953, seguido por las películas antirreflectoras desde 1964 y recubrimientos arquitectónicos desde 1969, [50]. Hoy en día las películas sol-gel continúan siendo estudiadas para nuevas aplicaciones, como: películas protectoras, capas de pasivación, ferroeléctricos en película delgada tales como titanato de bario, películas semiconductoras por ejemplo, de  $V_2O_5$ , películas electrocromáticas de  $WO_3$  y películas de ferritas magnéticas, sensores y membranas. Los geles de óxidos metálicos de transición recientes han sido usados ampliamente en rutas químicas para cerámicas superconductoras a alta temperatura en los sistemas  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  y  $La_{2-x}Sr_xCuO_4$  [47, 48, 51].

A pesar de los avances en el procesamiento tecnológico de películas delgadas por la técnica sol-gel, no han sido suficientes los esfuerzos dirigidos hacia el entendimiento de los fundamentos del proceso como tal. Sin embargo, es el procesamiento de películas que sirve como unión entre la estructura de la solución o sol y la microestructura de la película depositada. Este texto, muestra los avances recientes en la fisicoquímica en la que descansa la preparación de películas delgadas por inmersión mediante la técnica sol-gel.

### **2.6.1 Proceso de recubrimiento.**

Una vez preparados los soles, lo cual es parte central de la química del proceso sol-gel, y que se resume en el anexo B, se pueden utilizar cualquiera de los tres tipos de métodos para la aplicación del sol al sustrato. Inmersión, giro y recubrimiento por flujo laminar.

El recubrimiento por inmersión es la técnica que se utiliza en este proyecto doctoral, aquí el sustrato se introduce en la solución y se extrae verticalmente a condiciones de velocidad y atmósfera controlada, así la solución impregnada al sustrato se solidifica como un gel en película, que después de ser tratada térmicamente, pasa a formar un óxido.

En el recubrimiento por giro, una cantidad en solución se gotea en el sustrato en rotación y la solución se propaga hacia los lados del sustrato, cubriéndolo totalmente. La película de sol formada se solidifica como una película de gel.

El método de flujo laminar, fue desarrollado más recientemente, [53]. En este método se recubre un sustrato colocado horizontalmente (recubriéndose la superficie del fondo). El sol se bombea dentro de un tubo con aplicador tipo esprea, formando una película continua de líquido en la salida. Un sustrato se coloca en contacto con una película de líquido tal que se crea un angosto menisco entre el y el tubo aplicador. Conforme éste se mueve horizontalmente en relación al sustrato, una película del líquido se deja en el sustrato. En todos estos métodos una película de gel se forma después de la evaporación del solvente. Finalmente, la película recubridora del gel resultante se trata térmicamente.

Espesores de películas recubridoras.

Espesor crítico. Se ha encontrado, por ejemplo en el caso de la formación de películas de  $\text{SiO}_2$  sobre vidrio, que si se usan condiciones de recubrimiento (por ejemplo, alta viscosidad de la solución del recubrimiento) en las que la película resulta muy gruesa, la película se desprenderá completamente del sustrato, después del tratamiento térmico a alta

temperatura. Cuando la película es más delgada debido al uso de soluciones de baja viscosidad; la película se adhiere bien al sustrato, pero se forman grietas cuando la película es más gruesa que un cierto espesor crítico. Se observó que las grandes grietas están acompañadas por el desprendimiento de áreas locales de la película y que está dispersa la luz debido a la presencia de huecos de aire entre la película y el sustrato.

La preparación de películas, por ejemplo con soluciones de  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4\text{-H}_2\text{O-C}_2\text{H}_5\text{OH-HCl}$  contribuye a que la película se adhiera al sustrato y entonces durante el encogimiento debido al tratamiento térmico, ocurre la evaporación del solvente remanente que ocurre en una dirección perpendicular a la película. En películas más gruesas que el espesor crítico, sin embargo actúa una fuerza en la película en una dirección paralela que podrían exceder la fuerza de adhesión, por tanto, causando grietas. El espesor crítico experimentalmente encontrado para películas de  $\text{SiO}_2$  proveniente de  $\text{Si}(\text{OR})_4$  y de  $\text{TiO}_2$  derivadas de  $\text{Ti}(\text{O-iC}_2\text{H}_5)_4$  pueden ser de  $0.2\text{-}0.5\mu\text{m}$ , [52, 53].

El espesor crítico es mayor que  $0.7\mu\text{m}$ , cuando las películas de sílice se preparan de soluciones conteniendo  $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ . Esto podría atribuirse a la baja rigidez de la película, o un bajo encogimiento después de la adhesión de la película al sustrato. La relajación de la tensión podría esperarse como resultado de la deformación plástica debido a la presencia de una cantidad considerable de componente del polímero orgánico.

El espesor de película puede ser de alrededor  $1.5\mu\text{m}$  para películas de óxidos, cuando se usa una solución conteniendo una gran cantidad de moléculas quelantes tales como etanolamina. Se debe notar que la diferencia de expansión térmica entre la película y el sustrato podría ser la causa de la aparición de grietas en la películas gruesas mayores de  $1\mu\text{m}$ . En general, todas estas consideraciones se aplican a otros óxidos metálicos.

#### **2.6.1.1. Recubrimiento por inmersión.**

Dado que el recubrimiento sol-gel por inmersión, es el que se utiliza en este proyecto, para la preparación de las películas protectoras, a continuación se describen las tres etapas involucradas: inmersión, extracción y calcinación. Un típico dispositivo de inmersión se muestra en la fig. 2.4.

Después de la inmersión y la extracción del sustrato, la película se calienta a una cierta temperatura entre  $200\text{-}500^\circ\text{C}$  para películas de óxidos metálicos tales como  $\text{SiO}_2$ ,

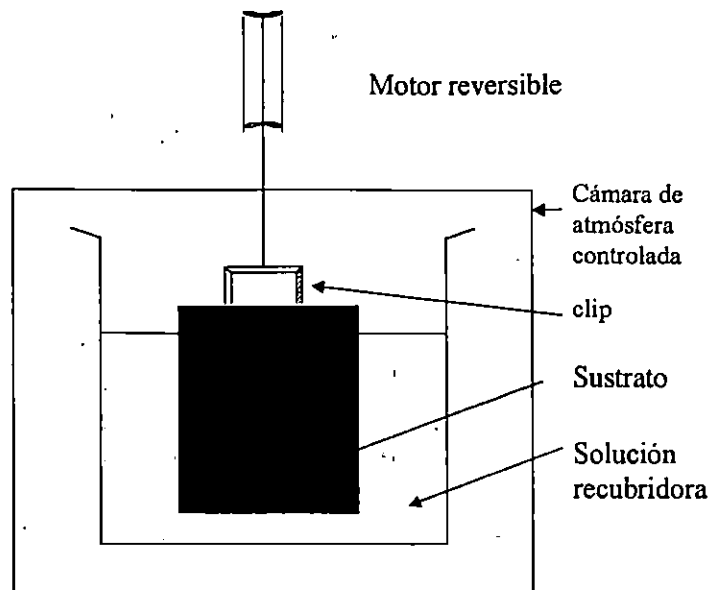


Fig. 2.4 Dispositivo para la preparación de películas por la técnica sol-gel por inmersión, [48]

$\text{SnO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{TiO}_2$ . Este calentamiento produce enlaces químicos entre la película y el sustrato que son necesarios para la formación del recubrimiento.

Se considera que los enlaces químicos  $-\text{M}-\text{O}-\text{M}'$  - donde M y M' son iones metálicos en la película y el sustrato respectivamente, se forman durante el calentamiento bajo cierta temperatura. Para sustratos metálicos, el enlace se forma a través de una capa delgada de óxido. Se ha mostrado que la formación de enlaces  $-\text{M}-\text{O}-\text{M}'$  - a alta temperatura podrían ser más fáciles cuando muchos grupos, del tipo  $-\text{M}'\text{OH}$  y  $-\text{MOH}$ , están presentes en la superficie de contacto de películas y el sustrato, [31].

La figura 2.5 muestra la formación de enlaces metaloxano de dos grupos hidroxílicos metálicos.

En el recubrimiento por inmersión, el sustrato (placa) inicialmente introducido en el sol, es normalmente retirado del baño, por una tensión vertical hacia afuera a una velocidad constante  $U_0$ , ver fig. 2.6. El sustrato en movimiento "jala" hacia arriba al fluido contenido en una delgada capa líquida en la cual se pueden distinguir dos zonas en que la más externa lo hace mediante un fenómeno de drenado por el interior de la capa líquida. Puesto que la solución está compuesta por sustancias volátiles, el efecto de evaporación sobre la forma de la capa líquida hace que ésta adquiera la forma de una cuña que termina en una línea de secada localizada en  $x=0$ , ver fig. 2.6.

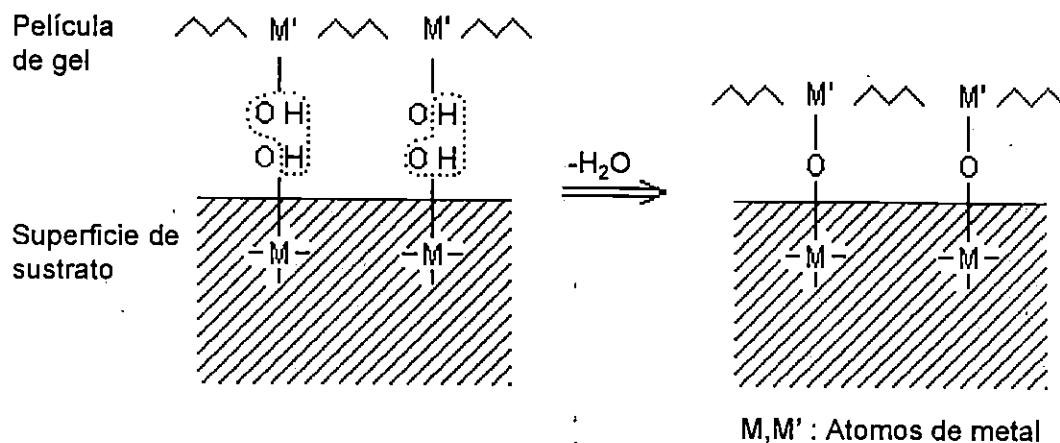


Fig. 2.5. Formación de enlaces metaloxanó entre la película de recubrimiento y el sustrato.

Arriba del punto de estancamiento "S" (figura 2.7), cuando el flujo en movimiento ascendente se balancea con él debido a evaporación, la posición y forma del perfil de la película, permanece estable con respecto a la superficie del baño de recubrimiento. Dentro de la película delgada, las especies inorgánicas son concentradas progresivamente por evaporación; lo que conduce a procesos de agregación, gelación, y un secado final para formar una película de gel seco, denominado xerogel.

Cuando la velocidad de retroceso de la línea de secado iguala a la velocidad de extracción de la placa  $U_0$ , se dice que se ha alcanzado el régimen de estado estable respecto a la superficie del volumen de la solución. Para soluciones ricas en alcohol muy comunes en este tipo de procesos, el estado estable se alcanza en unos pocos segundos.

Los factores hidrodinámicos del recubrimiento por inmersión (para líquidos puros, ignorando la evaporación) fueron primero calculados por Landau y Levich [54] y recientemente por Wilson y Scriven [55]. Scriven [56] estableció que el espesor de la película depositada está relacionada con la posición de la línea que divide la capa líquida ascendente y descendente de la película en movimiento.

Por lo menos se reconocen seis fuerzas en la región de depósito de la película que gobiernan el espesor de la película y la posición de la línea de división previamente mencionada, a saber:



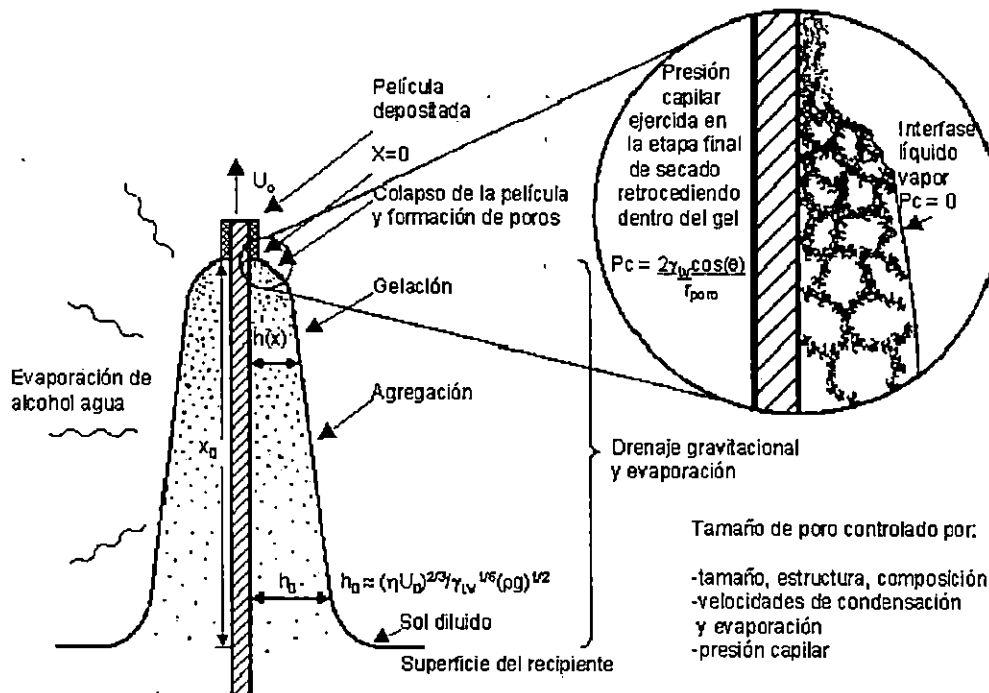


Fig. 2.6. Esquema del proceso sol-gel por inmersión. Se muestran las etapas del desarrollo estructural que resultan del proceso de drenaje acompañado de la evaporación del solvente, reacciones de condensación y colapso capilar.

- Las fuerzas de arrastre viscosas que la placa en movimiento ejerce sobre el líquido.
- La fuerza de gravedad.
- La fuerza inercial del líquido que se encuentra en la zona de deposición.
- Las fuerzas que aparecen debido al gradiente de tensión superficial que se forma por la existencia de la interfase líquido-vapor.
- Fuerzas de desunión y unión (importantes para películas menores de  $1\mu\text{m}$  de espesor).

Cuando la viscosidad del líquido,  $\eta$  y la velocidad de extracción del sustrato son suficientes para disminuir la curvatura del menisco, el espesor de la película depositada es el espesor para el cual las fuerzas de arrastre viscoso y las gravitacionales se balancean. De esta manera, el espesor de la película depositada,  $h$ , se puede calcular de la siguiente expresión.

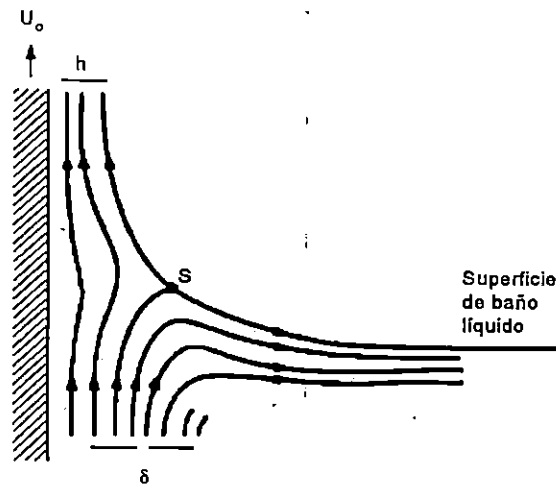


Figura 2.7. Detalles del esquema de líneas de flujo durante el proceso por inmersión,  $\delta$  es la capa límite y  $h$  es el espesor de la película de fluido adherido al sustrato, [47, 48].

$$h = C_1(\eta\nu/\rho g)^{1/2} \quad (2.1)$$

Donde la constante de proporcionalidad  $C_1$  es alrededor de 0.8 para los fluidos Newtonianos. Sin embargo, cuando la velocidad de extracción del sustrato  $v$ , y la viscosidad del fluido  $\eta$ , no son tan elevadas, como ocurre frecuentemente en los procesos sol-gel, el balance entre fuerzas es regulado por la relación entre el arrastre viscoso y la tensión superficial presente en la interfase líquido-vapor  $\gamma_{LV}$ ; de acuerdo a la relación derivada por Landau y Levich, [54]. Estos autores plantearon los balances de materia y cantidad de movimiento al sistema de la placa extraída a velocidad constante, que al resolverlos permite obtener el perfil de velocidad descendente de líquido arrastrado sobre la placa. De particular importancia en este modelo son las condiciones de acoplamiento entre el menisco estático y la parte baja de fluido drenado de capa límite. Introduciendo la ecuación de continuidad como complemento de las ecuaciones de balance anteriormente mencionadas, los autores obtuvieron el flujo total de líquido por unidad de área lo que permite determinar finalmente el espesor de la película de líquido adherida a la placa sólida en función de la altura de acuerdo con la relación siguiente:

$$h = \frac{0.94(\eta U_0)^{2/3}}{\gamma_v^{1/6} (\rho g)^{1/2}} \quad (2.2)$$

La aplicabilidad de la ecuación anterior depende del conocimiento de los parámetros de la viscosidad del líquido, donde se hace la inmersión, de su densidad, ( $\rho$ ), y de la tensión superficial presente en la interfase líquido-vapor.

### 2.6.1.2. Secado de Películas.

El secado de la película depositada sobre el sustrato es análogo al proceso de secado de geles; una vez que han alcanzado el punto de gelificación, se involucran una serie de procesos al secar y dar tratamiento térmico a las muestras, tales como evaporación de agua ocluida en el gel, evaporación del disolvente, eliminación de residuos orgánicos, deshidroxilación del gel, y cambios estructurales del material.

**Presión capilar.** El secado ocurre en el proceso de recubrimiento por inmersión sol-gel y establece la forma del perfil de la película fluida. El incremento de la concentración que resulta del secado frecuentemente conduce a la formación de un estado tipo gel elástico o viscoelástico. La posterior evaporación aumenta la tensión capilar en el líquido,  $P$ , y esa tensión se balancea por esfuerzos de compresión en la fase sólida, lo que causa que se contraiga posteriormente.

La máxima tensión capilar,  $P_c$ , ocurre en el punto crítico, cuando el menisco entra en los poros y el radio de curvatura de los meniscos,  $r_m$ , está referido al radio de poro,  $r_p$ , por:  $r_m = r_p / \cos \theta$ , donde  $\theta$  es el ángulo de contacto del menisco en retroceso dentro del poro evacuado. Entonces la tensión en la superficie de secado se calcula por la ecuación de Laplace :

$$P_c = -2\gamma_{LV} \cos(\theta) / r_p \quad (2.3)$$

Donde  $\gamma_{LV}$  es la tensión superficial líquido vapor del sistema,  $r_p$  puede ser de dimensiones moleculares, la magnitud de  $P_{\max}$  puede ser muy grande. Usando valores de radio del menisco mínimo, determinado a partir de las isothermas de desorción y suponiendo un mojado completo ( $\cos \theta = 1$ ), es posible estimar de la ecuación de Laplace, la máxima tensión capilar del líquido, previo a la tensión de falla [57]. Por ejemplo, para etanol ( $\gamma_{LV} = 22.75$  dinas/cm a 20°C),  $r_{\min}$  es aproximadamente 1.3 nm y  $P_{\max}$  es

aproximadamente 348 bar. Para agua ( $\gamma_{LV} = 72.8 \text{ dinas/cm}$  a  $20^\circ\text{C}$ ),  $r_{\min}$  se estima en intervalos de 1.1 a 1.55 nm y  $P_{\max}$  fluctúa entre 940 a 1320 bar. Estas grandes tensiones conducen al solvente a estados metaestables análogos a un sobrecalentamiento.

Burgers y Everett [47] suponen que el líquido no hierve, puesto que la nucleación no puede ocurrir en poros tan pequeños; además muy poco encogimiento ocurre después de que el menisco retrocede dentro de los poros, así que el tamaño del poro en el gel seco es fijado por las fuerzas ejercidas en el punto crítico. Para materiales muy flexibles, la red no puede resistir las fuerzas capilares las cuales se incrementan continuamente cuando  $r_p$  decrece hacia  $r_{\min}$ , así que no hay un punto crítico, y los poros se colapsan completamente.

Para materiales rígidos, el encogimiento cesa en la primera etapa de secado, provocando que  $r_p$  sea más grande y  $P_{\max}$  más pequeña. Esta situación conduce a la obtención de películas porosas.

### **Etapas de secado.**

Scherer [58], divide el secado de geles en dos etapas.

a).- Periodo de velocidad constante (PVC). En este caso, la transferencia de masa está limitada por convección hacia afuera de la superficie del gel.

b).- Periodo a velocidad decreciente. (PVD). En este caso, la transferencia de masa está limitada por la permeabilidad del gel.

Extendiendo estas ideas a recubrimiento por inmersión, se espera que el PVC se presente en la mayoría de los procesos de depósito, puesto que la interface líquido-vapor permanece localizada en la superficie exterior de la película delgada, excepto en la etapa final del secado. Una tasa de evaporación constante implica un perfil de película en forma de "cuña", lo cual no se observa en fluidos puros, ni tampoco en soles inorgánicos.

El perfil de película de un sol de titanio,  $h(x)$ , espesor en función de la distancia, preparado de etóxido de titanio e hidrolizado bajo condiciones ácidas en etanol se describe por  $h(x) \approx x^{0.62}$ , lo cual indica que la razón de evaporación se incrementa cuando  $x \rightarrow 0$ , aunque no tan rápido como para el caso del etanol puro, donde  $h(x) \approx x^{0.5}$ . Por lo tanto, aún para el depósito de soles inorgánicos, el perfil de película y por tanto el perfil de concentración, son dependientes de la velocidad de evaporación y de la

geometría de la película depositada. Para soles conteniendo mezclas de fluidos de diferentes volatilidades, los cambios en la composición del fluido con la distancia  $x$ , contribuye a posteriores cambios con la velocidad de evaporación.

En la PVC, la velocidad de secado se calcula por una correlación de transferencia de masa externa del tipo, [48]:

$$\text{flujo de masa / unidad de área} = K_{mt} (\rho_s - \rho_x) \quad (2.4)$$

Donde  $\rho_s$ : densidad del solvente en equilibrio con el solvente en la superficie del recubrimiento,  $\rho_x$ : densidad del vapor del solvente removido ligeramente alejado de la superficie del recubrimiento,  $K_{mt}$ : coeficiente de transferencia de masa, dependiente de la posición.

En el caso del periodo a velocidad decreciente PVD, dependiendo de la distribución del líquido en los poros, por ejemplo, para una distribución del tipo funicular, la razón de secado está limitada por el flujo, y en el caso de una distribución del tipo pendular aquí está limitada por la difusión [47]

Para redes moleculares flexibles que se colapsan antes del punto crítico, el secado ocurre por difusión Fickiana, si es que la temperatura es mayor a la de transición del vidrio en la mezcla [59].

En general, cuando la película se seca, su volumen se contrae. Una vez que la película se adhiere al sustrato y es incapaz de encogerse en esa dirección, las fuerzas asociadas a la reducción en su volumen se distribuyen completamente, produciendo una reducción en su espesor. Cuando la película se ha solidificado se desarrollan esfuerzos de tensión en el plano del sustrato. Croll [60] estima las tensiones  $\sigma$ , como:

$$\sigma = \frac{E}{1-\nu} \left[ \frac{(f_s - f_r)}{3} \right] \quad (2.5)$$

donde,  $E$  es el módulo de Young (Pa),  $\nu$  es el coeficiente de Poisson,  $f_s$  es la fracción de volumen del solvente en el punto de solidificación y  $f_r$  es la fracción de volumen del solvente residual en la película "seca". Así el esfuerzo es proporcional al módulo de Young

y a la diferencia entre la fracción del solvente en el punto de solidificación y el del recubrimiento seco.

Scherer [58] estableció que los esfuerzos en la película son aproximadamente iguales que la tensión en el líquido ( $\sigma \cong P$ ). A pesar de los grandes esfuerzos, comúnmente se observa que la rotura de las películas no ocurre si el espesor de la película está por debajo de cierto espesor crítico  $h_c \cong 0.5 - 1 \mu\text{m}$ . Para películas que se adhieren bien al sustrato, el espesor crítico para la propagación de una rotura o un agujero está dado por, [61].

$$h_c = \left( \frac{K_{lc}}{\sigma \Omega} \right)^2 \quad (2.6)$$

Donde  $K_{lc}$  es la intensidad del esfuerzo crítico y  $\Omega$  es una función que depende del cociente del módulo elástico de la película y el sustrato (para películas de gel:  $\Omega = 1$ ).

Para películas más delgadas que  $h_c$  la energía requerida para extender la rotura es mayor que la energía ganada para aliviar los esfuerzos cerca de la rotura, así que no se observa rotura alguna. Cuando el espesor de la película excede  $h_c$ , la rotura ocurre, [62, 63].

### **Control de la microestructura**

La microestructura final de la película depende:

- 1) De la estructura de las especies inorgánicas en el sol original (por ejemplo tamaño y dimensión fractal).
- 2) La reactividad de estas especies (por ejemplo, velocidades de condensación o agregación).
- 3) La escala de tiempo del proceso de depósito (relacionando la velocidad de evaporación y espesor de la película)
- 4) La magnitud de las fuerzas de corte y fuerzas capilares que acompañan al depósito de la película (relativo a la tensión superficial del solvente y gradientes de tensión superficial).

El medio más común para controlar la microestructura de la película, es a través del control del tamaño de la película. Para soles disgregados y de un solo tamaño de partícula, el tamaño del poro decrece y el área superficial se incrementa con la

disminución del tamaño de partícula.

### **2.6.2 Características generales del proceso sol-gel**

Diversas técnicas (espectroscopía infrarroja, ultravioleta- visible, análisis de tipo nuclear, análisis térmico diferencial y gravimétrico, difracción de rayos X, microscopía electrónica, etc.), se emplean para el estudio del proceso sol-gel, las cuales nos permiten establecer las siguientes ventajas del método, [47, 48]:

- a) Los precursores (alcóxidos metálicos y las soluciones de sales inorgánicas) pueden ser purificados fácilmente.
- b) Las películas obtenidas presentan gran homogeneidad y pureza de hasta el 99.9 %.
- c) Se puede dopar el material con una gran cantidad de diferentes materiales tanto orgánicos como inorgánicos.
- d) Existe la formación de pre-redes inorgánicas en la solución.
- e) La velocidad de la reacción y las propiedades del sólido final pueden ser controladas desde la primera etapa del proceso.
- f) Se puede controlar el grado de hidroxilación en la superficie del sólido final.
- g) La estructura de los geles obtenidos, puede ser controlada, desde la reacción de hidrólisis mediante la adición de catalizadores ácidos y/o básicos.
- h) Se pueden formar nuevas fases cristalinas a partir de nuevos sólidos no cristalinos.

El método sol-gel, también presenta ciertas desventajas, por ejemplo:

- a) Las materias primas pueden representar un alto costo.
- b) Alta contracción de los materiales de partida durante el proceso.
- c) Poros residuales muy finos.
- d) Suelen quedar hidróxilos residuales, carbón residual y cuando se utilizan la ruta inorgánica, también algunos aniones.

## Referencias Capítulo II

- [1]. W.F. Bogaerts and C.M. Lampert, *J. of Mater. Sci.*, **18**, (1983) 2847
- [2]. G.A. Niklasson and C.G. Granqvist, *J. of Mater. Sci.*, **18**, (1983). 3475
- [3]. D. M. Matox. " Solar Energy Materials Preparation Techniques", *J. Vac. Sci Technol.* **13**, (1980) 127,
- [4]. J. A. Duffie and W.A. Beckman, *Solar Engineering of Thermal Processes*, John Wiley&Sons, New York, (1980)
- [5]. C.G. Granqvist, "Materials science for solar energy conversion system". Pergamon Press. Oxford, (1991)
- [6]. F. Garnich and E. Sailes, *Sol. Energy Mater.* **20**, (1990) 81
- [7]. S. Craig and G.L. Harding, *Thin Solid Films* **101**, (1983) 97
- [8]. T. Maruyama and T. Nakai *Sol. Energy Mater.*, **23**, (1991) 25.
- [9]. M.G. Hutchins, P.J. Wright and P.D. Grebenik, *Sol. Energy Mater.* **16**, (1987) 113.
- [10]. J.P. Traverse, Proceeding of Optical Materials Technology for Energy Efficiency and Solar Energy Conversion XI, Proc. SPIE, **727**, (1992) 12.
- [11]. M. Papini, *J. Appl. Phys.* **70** (2), (1991) 777.
- [12]. R. Sizmann, H. Schellinger and M. Lazarov, Proceeding of Optical Materials Technology for Energy Efficiency and Solar Energy Conversion XI, Proc. SPIE, **1727**, (1992) 34.
- [13]. R. Sizmann, H. Schellinger and M. Lazarov, Proceeding of Optical Materials Technology for Energy Efficiency and Solar Energy Conversion XI, Proc. SPIE, **1727**, (1992) 183.
- [14]. S. John, et al, *Metal Finishing*, **82**, (1984) 10.
- [15]. B.K. Gupta and O.P. Agnihotri, *Solar Selective Surfaces*, John Wiley and Sons, NY, (1981)
- [16]. B.O. Seraphin, *Sol. Energy Conv. Solid State Physics Aspects*, Springer Berlin (1979).
- [17]. C.M. Lampert, *Sol. Energy Mater.* **1**, (1989) 319.
- [18]. C.G. Granqvist and G.A. Niklasson, *J. Appl. Phys.* **55**, (1984) 3382.
- [19]. G.A. Niklasson and D.E. Aspnes, *Phys. Rev. B*, **33**, (1986) 5363.
- [20]. F.C. Eze, *J. Physics. D, Appl. Physics*, **32** (1999) 533



- [21]. E.B. Castro, C.A. Gervasi and J.R. Vilche, *J. Appl. Electrochem.*, **28** (1998) 835.
- [22]. E. Fujii, H. Tideo, A. Tomozawa, *J. of Mater. Sci.*, **30** (1995) 6013.
- [23]. T. Maruyama and S. Arai, *J. of the Electrochem. Soc.*, **143**, (1996) 1383.
- [24]. W. Estrada, M:C:A: Fantini, S,C. De Castro, *J. of Appl. Phys.*, **74**, (1993) 5835.
- [25]. P.S. Patil and L.D. Kadam, *Sol. Energy Mater. and Sol. Cells* **53**, (1998) 229.
- [26]. J.D. DeLoach, G. Scarel and C.R. Aita, *J. of Appl. Phys.*, **85**, (1999) 2377.
- [27]. Y. J. Kim and L.F. Francis, *J. of Mater. Sci.*, **33**, (1998) 4423.
- [28]. K. Kajihara, K. Nakkanishi and K. Tanaka, *J. of the American Ceram. Soc.*, **81**, (1998) 2670.
- [29]. M. Atik, P. De Lima Neto and M.A. Aegerter, *J. of Appl. Electrochem.*, **25**, (1995), 142.
- [30]. J.P. Chatelon, C. Terrier and J.A. Roger, *Semicon. Sci. and Techn.*, **14**, (1999), 643.
- [31]. B. Orel, U.L. Stanger, Z.C. Orel, P. Bukovec, M. Kosec, *J. Non-Crys. Solids*. **167**, (1994) 272.
- [32]. P.K. Nair. M. Ocampo and A. Fernández, *Sol. Energy Mat.* **20**, (1991) 235.
- [33]. P.K.Nair and M.T.S. Nair, *Semicond. Sci. Technol*, **7**, (1992) 239.
- [34]. P.J. Sebastian, J. Quintana and F. Avila, *Sol. Energy Mater. and Sol. Cells* **45**(1997) 65.
- [35]. C.E Barrera, G.T Viveros. y A. M Ruíz, III World Renewable Energy Congress, Reading England, (1994) 417.
- [36]. C.E. Barrera C.E., G. T. Viveros. and U. Morales. *Ren. Energy*, **II**, (1996) 733.
- [37]. J.M. Costa, "Cinética Electroquímica y sus aplicaciones, Alhambra, Madrid, (1981).
- [38]. F.A. Lowenheim, "Modern Electroplating", Wiley-Interscience, USA, (1978)
- [39]. D.R. Gabe, "Principles of Metal Surface Treatment and Protection", Pergamon Press Ltd., Oxford, 1972
- [40]. E. Raub and K. Muller, "Fundamentals of Metal Depositions" Elsevier Publishing Co, Amsterdam, 1987.
- [41]. Metal Finishing Guidebook, USA, (1991).
- [42]. M.T. Oropeza, C. Ponce de León e I. González I. Ingeniería Electroquímica y Aplicaciones, UAM-I, (1995), México.
- [43]. J.O'M Bockris, y A.K.N. Reddy, "Electroquímica Moderna". Vol. 2. Ed. Reverté, Barcelona (1980).
- [44]. M.E. Palomar, Tesis de Maestro en Química, UAM-I, Mexico, 1995.

- [45]. Y. Okinaka, *Plating and Surface Finishing*, **72**, (1985) 20
- [46]. M.E. Palomar P., Tesis de Doctor en Ciencias, UAM-I, México, 1998.
- [47]. C.J. Brinker and G.W. Sherer, *Sol-gel Science*, Academic Press INC, London (1990.B)
- [48]. C.J. Brinker and J.A. Hurd, *J.Phys.III France* **4**, (1994) 1231
- [49]. W. Geffcken and E. Berger, Deutsches Reichspatent 736411, May 6, 1939, assigned to Jenaer Glaswerk Schott&Gen., Jena.
- [50]. H Dislich, Thin Films from the Sol-Gel Process, in: L.C. Klein, Ed., *Sol-Gel Technology for Thin Films, Fibers, Preforms, Electronics, and Specialty Shapes*, Noyes, pp. 50-79, Park Ridges, NL (1988).
- [51]. R.C. Mehrotra, *J. Non-Cryst. Solids* **121**, (1990)1
- [52]. J.F. Quinson, N. Tchikpman, J. Dumas, *J. Non-Cryst. Solids*, **99** (1988)151
- [53]. H.G. Floch, P.F. Belleville, *J. Sol-Gel Sci. Tech.* **2**, (1994) 695
- [54]. L.D. Landau and B.G. Levich, *Acta Physicochim. URSS*, **17**, (1942) 42.
- [55]. S.D.R Wilson, *J. Eng. Math* **16**, (1982)209.
- [56]. L. E. Scriven, Better Ceramics Through Chemistry III, ed C.J. Brinker, D:E. Clark and D.R. Ulrich. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* Vol 121 (Materials Research Society. Pittsburgh, 1988)717.
- [57]. Y. Yamamoto, K. Kamiya, S. Sakka, *J. Ceram. Soc. Japan*, **91** (1982) 328
- [58]. G.W. Scherer, *J. Non-Cryst. Solids* **147-148**, (1992) 363
- [59]. R.A. Yapel and L.E. Scriven, *Int. Symp. On Mechanics of Thin Film Coating*, A:I:Ch.E. Orlando Fl. (1990).
- [60]. S.G. Croll, *J. Appl. Polym. Sci.*, **23**, (1979) 847.
- [61]. A.J. Evans, M.D. Dory and M.S. Hu, *J. Mats. Res.* **3**(1988) 1043.
- [62]. A. Atkinson and R.M. Guppy, *J. Mats. Sci.* **26**, (1991) 3869
- [63]. C.J. Brinker, A.J. Hurd, P.R. Schunk and C.S. Ashley, *J. Non-Cryst. Solids* **147-147**(1992) 426.

## CAPITULO III. PELICULAS FOTOTERMICAS DE COBALTO NEGRO POR ELECTRODEPOSITO.

### 3.1. Introducción.

Existen dos tipos de electrodepósito de cobalto. Uno el de cobalto negro, que ha sido identificado como material con gran potencial para la conversión fototérmica y otro el de cobalto blanco. Los diversos trabajos de cobalto negro, [1-3] son muy empíricos y algunos muestran diversas contradicciones en la composición de este material, que es necesario aclarar.

El electrodepósito de cobalto metálico se ha efectuado sobre diversos sustratos, tales como níquel, carbón vítreo y cobre, y a partir de diferentes baños electrolíticos conteniendo por ejemplo, soluciones acuosas de cloruros o sulfatos [4, 5], cloruro de cobalto (III) tris etilendiamina en KOH al 30% o soluciones de tiocianato de cobalto(II) en N,N- dimetil formamida [6, 7] y más recientemente se estudió el proceso de nucleación electroquímica de cobalto a partir de soluciones de cloruro de amonio [8]. Los detalles de proceso de electrodepósito, incluyendo la influencia de la esfera de coordinación en el mecanismo de la nucleación de cobalto a bajas concentraciones [9], se han estudiado en estas publicaciones.

Los reportes del electrodepósito de cobalto negro, sin embargo, adolecen de no presentar detalles básicos. McDonald [10], reportó que el recubrimiento de cobalto negro está formado por óxido de cobalto (II) cuando se electrodepositaba de un baño electrolítico que contenía peróxido de hidrógeno, aunque no se describen los detalles ni los mecanismos de electrocristalización para este compuesto. Smith y colaboradores [11] al igual que Kruidhof M. van der Leij, [12], prepararon cobalto negro usando diversos procedimientos. Uno de sus mejores resultados fue de un proceso en dos etapas, donde inicialmente depositaban cobalto metálico blanco sobre níquel, que posteriormente convierte a cobalto negro a través de una oxidación química, en un medio de persulfato de amonio. Una vez más sin embargo, los detalles del proceso no se incluyen.

Hutchins y colegas, [1] también preparan cobalto negro usando la técnica de electrodepósito, pero todas refieren la preparación inicial de cobalto metálico blanco. Una vez preparado este compuesto, lo transforman a óxido de cobalto o hidróxido-óxido de cobalto por medios químicos o bien por tratamiento térmico. Con el tratamiento químico, una vez preparado la película de cobalto blanco ésta se activa en una solución acuosa de ácido nítrico para presumiblemente formar nitrato de cobalto, que por medio de un tratamiento en un medio alcalino de persulfato de amonio, transforman a óxido e hidróxido de cobalto.

A pesar de estos esfuerzos, el número de trabajos estudiando estos depósitos no se compara con los realizados por ejemplo para los electrodepósitos de níquel o de cobre, por lo que como se comprenderá, existe mucho trabajo faltante para entender estos procesos de electrodepósito, especialmente en los baños con soluciones acuosas.

Es la intención del presente capítulo, la presentación de los trabajos electroquímicos experimentales, para la preparación de las películas de cobalto negro, donde se recurre a diversas técnicas electroquímicas, con el fin de entender los mecanismos de electrocristalización y de la cinética de depósito que permita lograr depósitos reproducibles y uniformes, [13-15].

### **3.2. Metodología de preparación de una película de cobalto negro electrodepositada.**

Ya que el propósito del proyecto es el desarrollo de una película de cobalto negro sobre acero inoxidable, todos los experimentos se han realizado sobre ese material. En la revisión de la literatura, se encuentran diversas formulaciones para la preparación de cobalto negro electrodepositado, [1-2, 10-12], las cuales, desafortunadamente no son reproducibles, especialmente cuando se realizan en acero inoxidable. Además, la mayoría de las formulaciones de preparación de cobalto negro por electrodepósito, sirven para obtener este material indirectamente, es decir, se prepara cobalto metálico blanco, que posteriormente se transforma en cobalto negro por medio de tratamientos químicos o térmicos, [11, 12]. La preparación directa de cobalto negro por electrodepósito es menos común [10], y estas formulaciones, son poco reproducibles, dado que el agente catalítico utilizado, agua oxigenada, tiende a perderse conforme pasa el tiempo.

Con base en lo anterior, fue necesario adaptar y desarrollar una nueva formulación de electrodepósito de cobalto, donde se propone un nuevo agente oxidante, para la obtención directa del cobalto negro. La formulación de baño electrolítico estudiado es similar al desarrollado para cobalto brillante propuesto por Mc Donald [10], sólo que en este proyecto se propone el uso de un nuevo agente oxidante, clave en la preparación del cobalto negro. En este estudio se estandarizó la composición del electrolito y las condiciones de operación, mediante la metodología de celda Hull, análogamente al desarrollo de S. John (1991), [2], que desarrolló un estudio multifactorial que permite determinar las mejores condiciones de electrodepósito.

En la fig. 3.1, se muestra un diagrama de bloques donde se sintetiza la metodología seguida durante el estudio electroquímico de preparación de cobalto negro. El primer estudio

electroquímico realizado es el de celda Hull que permite optimizar la composición del baño electrolítico, así como las condiciones de electrodeposición para lograr grandes superficies cuando se trabaja en modo galvanostático. Para conocer los mecanismos de depósito electroquímico, la cinética y el tipo de crecimiento de la electrocristalización del cobalto negro, se hace necesario desarrollar estudios de microelectrólisis con técnicas electroquímicas potenciodinámicas y potencioestáticas del sistema experimental con el auxilio de un sistema a tres electrodos, por medio de un potencióstato-galvanostato, ya que está demostrado plenamente, [13-15], por ejemplo, que la técnica potencioestática es conveniente para elucidar los mecanismos de formación de nuevas fases de electrodeposición.

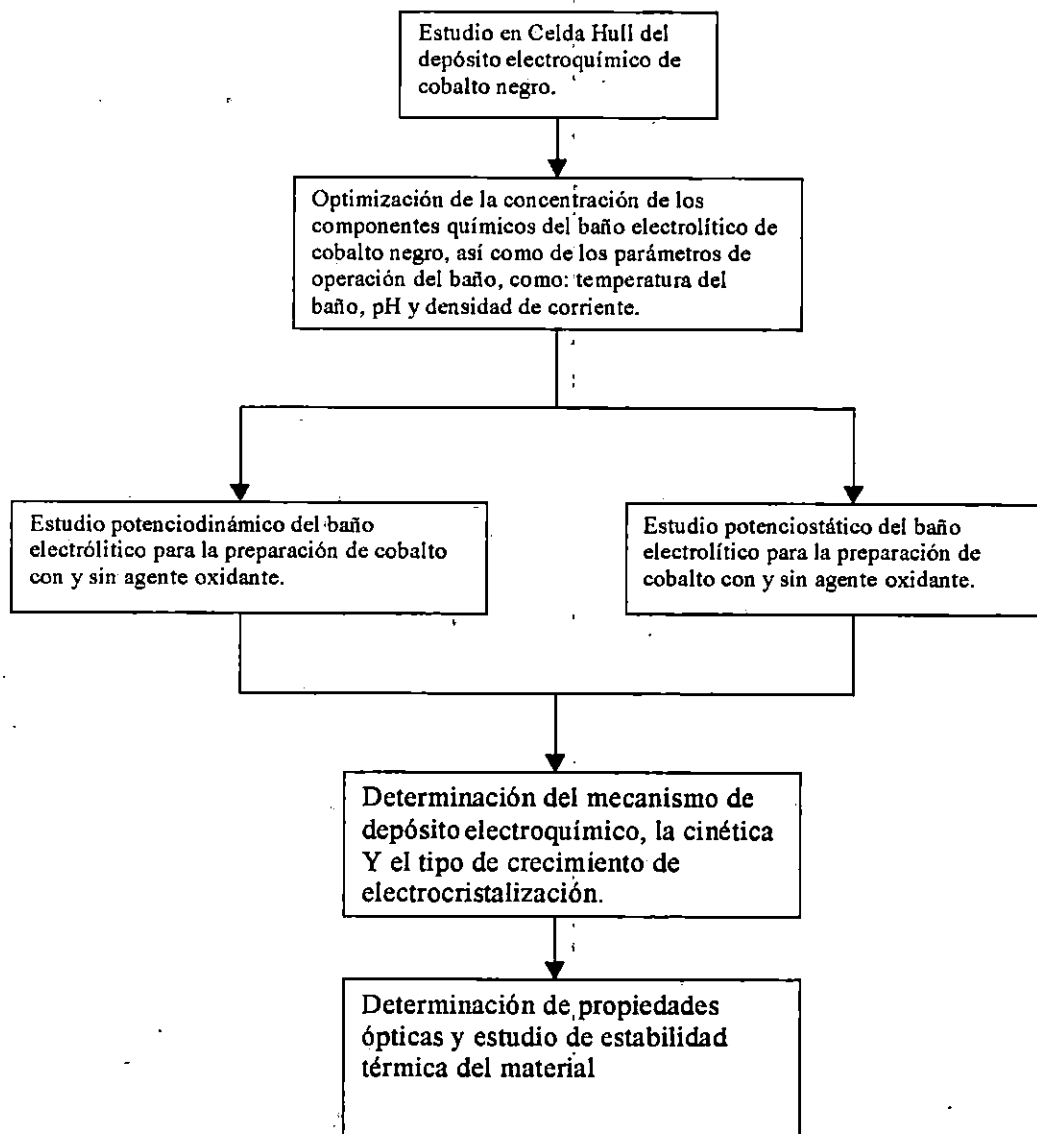


Fig. 3.1. Esquema del diagrama de bloques donde se sintetiza la metodología seguida durante el estudio electroquímico de preparación de cobalto negro.

Realizados los estudios anteriores, se procedió a la preparación de películas de cobalto negro en modo galvanostático, con el fin de caracterizar completamente este material, así como para determinar sus propiedades ópticas y su estabilidad térmica a alta temperatura (400°C).

### **3.3. Optimización de la composición química del baño electrolítico para el depósito de cobalto negro.**

#### **3.3.1. Estudio Electroquímico.**

Esta etapa se divide en tres subetapas. Una es la de la técnica de Celda Hull, que es la técnica, para definir la mejor formulación y condiciones del depósito de cobalto negro electrodepositado. La siguiente etapa son los estudios de voltametría cíclica y finalmente los de cronoamperometría que permiten entender y proponer los mecanismos que permiten en un caso electrodepositar cobalto negro y en otro cobalto blanco metálico de manera reproducible.

##### **3.3.1.1. Celda Hull.**

**Preparación de sustratos.** Esta actividad es común para las muestras utilizadas. Los sustratos utilizados son placas de acero inoxidable (calibre 20) en tamaños de 0.1 x 0.1 m y de 0.01 x 0.01 m., dependiendo del tipo de prueba realizada. El tratamiento de los sustratos de acero inoxidable consiste en un pulido mecánico con lija de carburo de silicio de diferentes tamaños de grano (400 y 600), posteriormente se desengrasa con alcohol etílico caliente, Finalmente los sustratos se enjuagan con agua destilada.

Las pruebas en celda Hull, se realizaron, siguiendo la metodología descrita por S. John et al [2]. Se parte de una formulación similar a la de Mc. Donald [10] para el electrodeposición de cobalto metálico, pero en este proyecto doctoral, se propone y evalúa, por primera vez, la adición de diversas cantidades de sales de nitrato, en especial de cobalto y potasio, que constituye el aditivo oxidante que permite la obtención de cobalto negro, según la formulación y condiciones de la tabla 3.1

En esta celda, el cátodo es el sustrato, es decir, placas de acero inoxidable y como ánodos se utilizó el plomo. Los experimentos en Celda Hull, se realizaron en una celda estándar de 267 ml a una corriente fija de 2 A por 40 segundos.

En cada experimento, es esencial la observación de cada muestra a lo largo del área expuesta al ánodo, pues las diversas franjas del material electrodepositado, presentan diferentes aspectos, tonalidades y color, porque las densidades de corriente conseguidas en el

sustrato, son diferentes. De esta manera, con pocos experimentos es posible seleccionar las mejores condiciones para obtener los mejores electrodepositos, clasificando la calidad de las muestras más relevantes, su aspecto y color, de acuerdo a un código previamente establecido. El código para registrar los resultados de las muestras, preparadas en los experimentos en celda Hull, se ilustra en la fig. 3.2.

Tabla 3.1. Formulación utilizada en las pruebas en celda Hull para cobalto negro.

Componente o parámetro	Intervalo
Sulfato de cobalto	150-300 g*l <sup>-1</sup>
Cloruro de cobalto	0-40 g*l <sup>-1</sup>
Acido bórico	30 g*l <sup>-1</sup>
Nitrato de cobalto	0-10 g*l <sup>-1</sup>
PH	1-7
Temperatura	10-30 <sup>o</sup> C

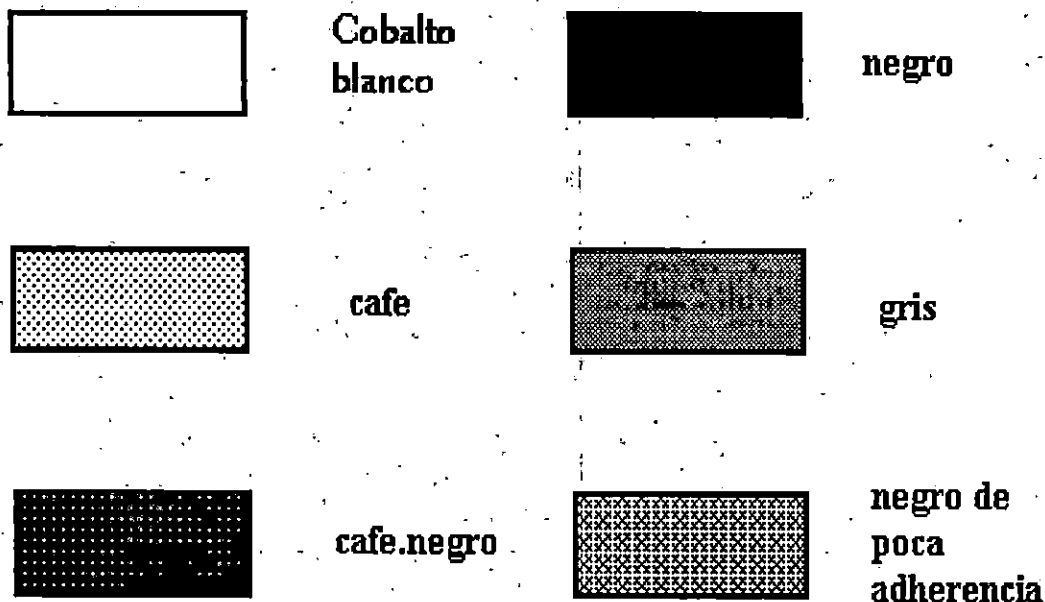


Fig.3.2. Código utilizado para esquematizar los resultados de Celda Hull.

Al variar un parámetro de interés, se detectan las zonas, donde se obtiene la mejor calidad de electrodeposito, así como las zonas más desfavorables. La mejor condición

resultante, es aquélla que presenta la franja de mayor longitud (mayor intervalo de densidad de corriente) donde se presenta el mejor depósito. Una vez que se encuentran las condiciones a las que se obtienen los depósitos de interés, se procede a explorar el efecto de los otros componentes, o bien de algún parámetro de operación, hasta encontrar la mejor formulación. Los componentes y parámetros estudiados por Celda Hull, siguieron el siguiente orden.

#### **-Influencia de la concentración de nitrato de cobalto.**

Se realizaron pruebas en celda Hull para diferentes baños conteniendo concentraciones de sulfato de cobalto de  $250 \text{ g l}^{-1}$  y  $30 \text{ g l}^{-1}$  de ácido bórico y cuatro diferentes concentraciones de nitrato de cobalto de 1, 2.5, 5 y  $10 \text{ g l}^{-1}$ , para una temperatura de la solución de  $20^{\circ} \text{ C}$ .

#### **-Influencia de la concentración de sulfato de cobalto.**

Una vez que se logró un buen depósito de cobalto negro, se procedió a optimizar la concentración de la principal especie electroactiva presente en la formulación. Para un baño con concentraciones fijas de ácido bórico de  $30 \text{ g l}^{-1}$  y 2.5 de nitrato de cobalto (concentración que produce mejores depósitos de cobalto negro), se procedió a realizar pruebas en baños con 150, 200, 250 y  $300 \text{ g l}^{-1}$  de sulfato de cobalto.

#### **-Influencia de la concentración de cloruro de cobalto.**

Mc Donalds [10], agregó cloruro de cobalto a su formulación de electrodeposición de cobalto en lugar de cloruro de sodio que se ponía inicialmente. La función de este componente consiste en favorecer la disolución de los ánodos de cobalto, aunque se reconoce también su potencialidad de favorecer procesos de adsorción que al parecer influye en la mejora del depósito. Para los fines de este estudio se utilizó un baño con concentraciones de sulfato de cobalto de  $275 \text{ g l}^{-1}$ ,  $30 \text{ g l}^{-1}$  de ácido bórico,  $2.5 \text{ g l}^{-1}$  de nitrato de cobalto y para estudiar el efecto del cloruro de cobalto, se hicieron adiciones al baño electrolítico de 10, 20, 30 y  $40 \text{ g l}^{-1}$  de cloruro de cobalto

#### **Influencia de la temperatura.**

Se estudió la influencia de este parámetro en el electrodeposición de cobalto, en un baño conteniendo, sulfato de cobalto en  $275 \text{ g l}^{-1}$ , cloruro de cobalto en  $35 \text{ g l}^{-1}$ , ácido bórico en  $30 \text{ g l}^{-1}$  y nitrato de cobalto en  $2.5 \text{ g l}^{-1}$ . Se varió la temperatura del baño entre  $10$  y  $40^{\circ} \text{ C}$ .



### **-Influencia del pH del electrolito.**

Este es el último parámetro que se varió en estas pruebas, con el fin de optimizar el baño de electrodeposición. Una modificación en el pH puede influir en la composición del electrodeposito y en su calidad, por lo que es necesario determinar a qué pH se obtienen las mejores películas. Para ello, se procedió a realizar pruebas en celda Hull con variaciones del pH entre 1 y 6. El pH del baño con 275 g l<sup>-1</sup> de sulfato de cobalto, 35 g l<sup>-1</sup> de Cloruro de cobalto, 30 g l<sup>-1</sup> de ácido bórico y 2.5 g l<sup>-1</sup> de nitrato de cobalto resulta de 3.5, así que la disminución del pH se realizó con ácido nítrico y la elevación se logró con NaOH

#### **3.3.1.2. Estudio potenciodinámico**

La cinética del proceso de electrodeposito de cobalto se estudió a partir del baño electrolítico, basado según el estudio de celda Hull, cuyos resultados se discuten más adelante. Así, se prepararon dos baños electrolíticos diferentes que se denominaron como A y B, cuyas formulaciones se dan en la Tabla 3.2; uno (B) con el agente oxidante (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) como nitrato de potasio, que permite la obtención del cobalto negro y el otro (A) sin dicho componente (formación de cobalto blanco). Con los dos baños preparados, se procedió a realizar un estudio electroquímico, mediante las técnicas de voltamperometría cíclica y técnicas de doble pulso de potencial (cronoamperometría) con ambos baños.

Tabla 3.2 Composición de los baños electrolíticos estudiados por microelectrólisis, para la formación electroquímica de cobalto sobre acero.

Componente	Concentración/mol l <sup>-1</sup> del baño electrolítico	
	A (Cobalto blanco)	B (Cobalto negro)
CoSO <sub>4</sub>	0.98	0.98
CoCl <sub>2</sub>	0.28	0.28
H <sub>3</sub> BO <sub>4</sub>	0.20	0.20
KNO <sub>3</sub>	0.0	0.10

Todas las disoluciones se prepararon con agua desionizada (grado Milli-Q) y reactivos grado analítico. Las pruebas se realizaron a temperatura ambiente y en atmósfera de nitrógeno.

Se utilizó una celda electroquímica típica a tres electrodos, siendo el electrodo de trabajo (substrato) un cuadrado de acero inoxidable tipo 304 de  $1.0 \text{ cm}^2$  de área; como contraelectrodo se utilizó una barra de grafito y el electrodo de referencia fue uno de Calomel saturado (ECS). Antes de cada experimento la superficie del electrodo de trabajo se pulía, según las indicaciones descritas para la preparación de sustratos. El potencial (E) del electrodo de trabajo fue controlado durante los experimentos electroquímicos mediante un potenciostato-galvanostato (modelo PAR 273, USA) y un programador Universal Modelo 175, acoplado a una computadora personal (PC) que contenía cargado el programa M 270 lo cual permite adquirir los datos (E, I y t) y controlar los experimentos.

El estudio potenciodinámico consiste en realizar barridos de potencial, partiendo del potencial de corriente nula en dirección catódica hasta un potencial de inversión,  $E_{\lambda}$ , para cada experimento, que luego se invierte hasta un potencial de oxidación fijo de  $0.6\text{V/SCE}$ , observándose la corriente obtenida, [14, 15].

### **3.3.1.3. Estudio potencioestático.**

En este estudio se consideraron diversos potenciales aplicados al electrodo de trabajo,  $[(-0.90\text{V})-(-1.25\text{V})]$  en el pulso directo de reducción y siempre el potencial del pulso inverso fue el mismo ( $0.6\text{V/SCE}$ ). Los potenciales de reducción fueron seleccionados de acuerdo a los voltamogramas obtenidos del estudio potenciodinámico. Todas las consideraciones pertinentes del estudio potenciodinámico aplicables al potencioestático, se emplean aquí.

### **3.3.2. Caracterización de los recubrimientos.**

Una vez realizados los estudios electroquímicos que permiten obtener reproducible y uniformemente recubrimientos de cobalto y cobalto negro, se procedió a realizar la caracterización de las fases presentes, así como la morfología de los depósitos, su espesor y sus propiedades ópticas. Los estudios se determinaron sobre muestras recién electrodepositadas en modo galvanostático a  $10 \text{ A dm}^{-2}$  con un tiempo de depósito de 30 segundos sobre sustratos de acero, aunque también se realizaron estudios para películas preparadas en modo potencioestático, ver estudio electroquímico. Las técnicas de caracterización utilizadas se describen a continuación.

#### **3.3.2.1. Difracción de rayos X.**

Se efectuó con un difractor Siemens mod. D500 con una radiación  $\text{CuK}_{\alpha}$ .

### 3.3.2.2 Microscopía electrónica de barrido-WDX.

Estos estudios, se realizaron con un microscopio electrónico de barrido Carl Zeiss DSM 940 A, que tiene incorporado un accesorio de WDX, sobre muestras recién electrodepositadas y para depósitos con tratamiento térmico. Las mediciones por WDX se aplicaron sólo a algunas muestras en el intervalo de longitudes de onda ( $\lambda$ ) de  $1.14 < \lambda < 94.36$  Å. También, algunas muestras se observaron por microscopía de fuerza atómica AFM, utilizándose un Nanoscope III, DI, USA operando en aire (experimentos ex situ). Para determinar y definir las características morfológicas cuantitativas de las películas de cobalto (rugosidad superficial y la estimación del tamaño medio de grano), se utilizó un software multimodal del Nanoscope III: Las mediciones se efectuaron, utilizando puntas de prueba (Digital Instruments) de nitruro de silicio de geometría estándar. Todas las imágenes se muestran en el llamado Heights mode, donde las partes más altas aparecen más brillantes.

### 3.3.2.3. Espesor de película.

Los espesores de película, se determinaron por medición directa mediante observaciones de microscopía óptica y de barrido electrónico, de muestras colocadas de canto.

### 3.3.2.4. Propiedades ópticas.

Reflectancia espectral. La reflectancia espectral,  $\rho_\lambda$ , se midió en el intervalo de 200 a 2500 nm con un espectrofotómetro Varian 5E, usando sulfato de bario como referencia.

Absortancia solar. La absortancia solar,  $\alpha_s$ , se calcula a partir del espectro de reflectancia espectral de las muestras, con la metodología de Duffie y Beckman, [2, 3].

Emitancia. La emitancia de las muestras,  $\varepsilon_s$ , en esta etapa, se determinó a una temperatura de  $80^\circ$  C, mediante un emisómetro AE de la Devices and Services Co. También se determinó la emitancia a alta temperatura utilizando el método descrito en el capítulo VI.

### 3.3.3. Pruebas de estabilidad térmica.

Con las mejores condiciones de depósito de cobalto negro identificado por el estudio en celda Hull, se prepararon diversas muestras, en modo galvanostático ( $\rho_c=10$  A  $\text{dm}^{-2}$ ) durante 30 y 40 segundos, sobre sustratos de acero inoxidable en tamaños de 7x7 cm. Estas muestras de cobalto negro recién preparado se sometieron a una prueba de estabilidad térmica, que consiste en introducir diversas muestras en una estufa con control de temperatura

calentándose a 200, 300, y 400° C durante 100 hrs. Durante las primeras 5 horas de calentamiento, las muestras se extrajeron aproximadamente cada media hora para evaluar sus propiedades ópticas, y posteriormente se introdujeron de nueva cuenta al proceso de calentamiento hasta completar 100 horas. En las últimas 90 horas del tratamiento térmico las muestras se extrajeron cada 10 horas para la medición de sus propiedades. La anterior secuencia de tiempo de muestreo para la determinación de las propiedades, obedeció a que durante las primeras horas del tratamiento térmico es cuando ocurren los principales cambios en las propiedades ópticas, tendiendo a un valor asintótico con el tiempo de calentamiento.

### 3.4. Resultados.

#### 3.4.1. Resultados de las pruebas en Celda Hull.

**Influencia de la concentración de nitrato de cobalto.** En la fig. 3.3, se muestran los resultados de celda Hull, para los diversos baños, clasificados según el código de celda Hull, ya establecido, para muestras con 1, 2.5, 5 y 10 g·l<sup>-1</sup> de nitrato de cobalto.

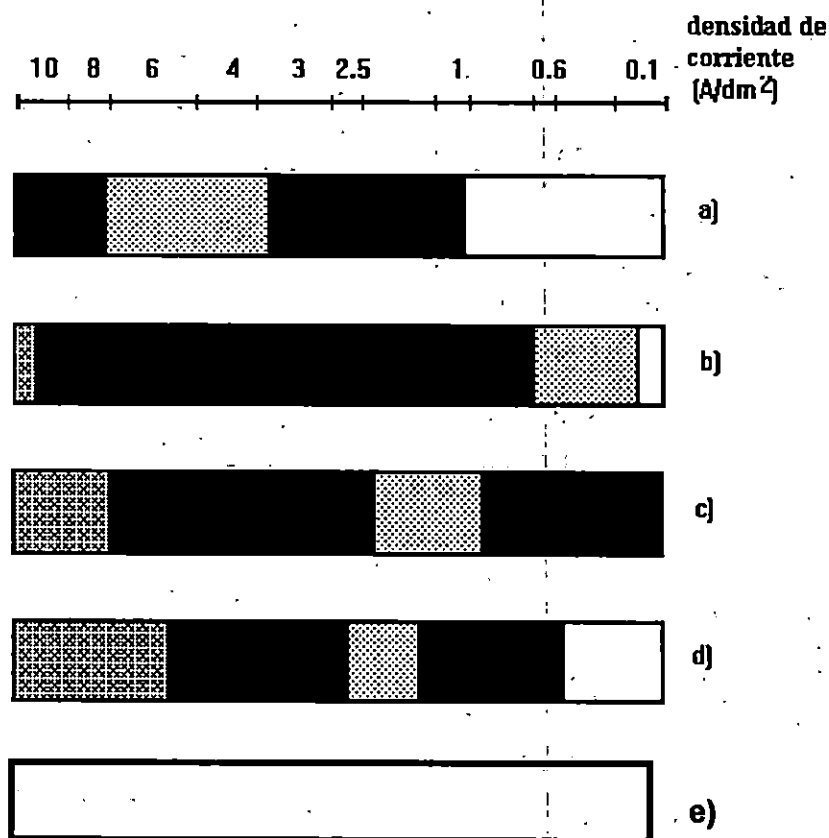


Fig. 3.3. Esquema de los resultados de celda Hull al variar la concentración de nitrato de cobalto. a) 1 g l<sup>-1</sup>; b) 2.5 g l<sup>-1</sup>, c) 5 g l<sup>-1</sup>, d) 10 g l<sup>-1</sup> y e) 0 g l<sup>-1</sup>. El baño electrolítico inicial contiene 250 g l<sup>-1</sup> de sulfato de cobalto y 30 g l<sup>-1</sup> de ácido bórico a 20°C.

Se observa de los resultados de este experimento que a  $2.5 \text{ g l}^{-1}$  de  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  se presenta la mayor zona de densidades de corriente que permiten la obtención de cobalto negro electrodepositado directamente. También es notorio que cuando no se adiciona nada de este componente, solamente se obtiene el cobalto metálico blanco. Las mayores concentraciones de nitrato de cobalto también permiten depósitos oscuros, pero en una franja más estrecha de densidades de corriente. Sin embargo, el color oscuro de estas muestras, es un color negro grisáceo y de poca adherencia.

### Influencia de la concentración de sulfato de cobalto.

Una vez que se encontró la cantidad de nitrato de cobalto que permite el mejor depósito de cobalto negro, se procede a optimizar la concentración de la especie electroactiva de la formulación, obteniéndose los resultados que se presentan en la fig. 3.4. Se observa que las mejores muestras se logran cuando se utilizan las más altas concentraciones, por lo que prácticamente resulta igual la adición de  $250$  o  $300 \text{ g l}^{-1}$ . Por tanto, para fines prácticos, se fijó la concentración de baño en  $275 \text{ g l}^{-1}$  que corresponde a un valor medio.

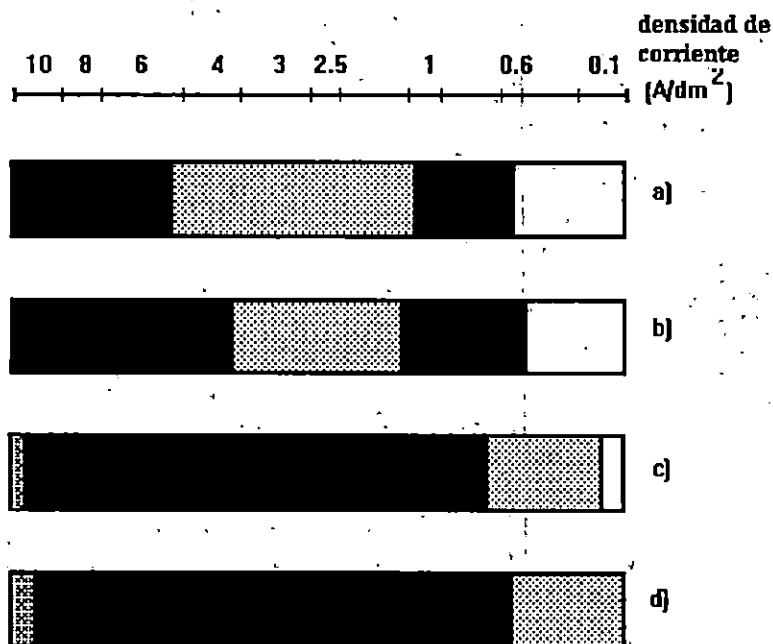


Fig.3.4. Esquema de los resultados de celda Hull al variar la concentración de sulfato de cobalto. a)  $150 \text{ g l}^{-1}$ , b)  $200 \text{ g l}^{-1}$ , c)  $250 \text{ g l}^{-1}$  y d)  $300 \text{ g l}^{-1}$ . El baño inicial contiene  $30 \text{ g l}^{-1}$  ácido bórico y  $2.5 \text{ g l}^{-1}$  de nitrato de cobalto a  $20^\circ\text{C}$ .

Los resultados logrados con concentraciones menores de  $250 \text{ g l}^{-1}$  de sulfato de cobalto, son de menor calidad por lo que se descartaron, ya que sólo se logra un depósito negro a más altas densidades de corriente.

### Influencia de la concentración de cloruro de cobalto.

La fig. 3.5 muestra los resultados obtenidos, observándose que las mejores muestras se obtienen cuando se agregan de 30 a  $40 \text{ g l}^{-1}$  de cloruro de cobalto. Además para ese intervalo de concentración de cloruro de cobalto ocurre el intervalo más amplio en densidades de corriente donde existe depósito de cobalto negro. En los resultados de depósito en celda Hull, se seleccionó como concentración óptima el valor medio de 30 y  $40 \text{ g l}^{-1}$  pues en tales valores ocurren los mejores depósitos de cobalto negro.

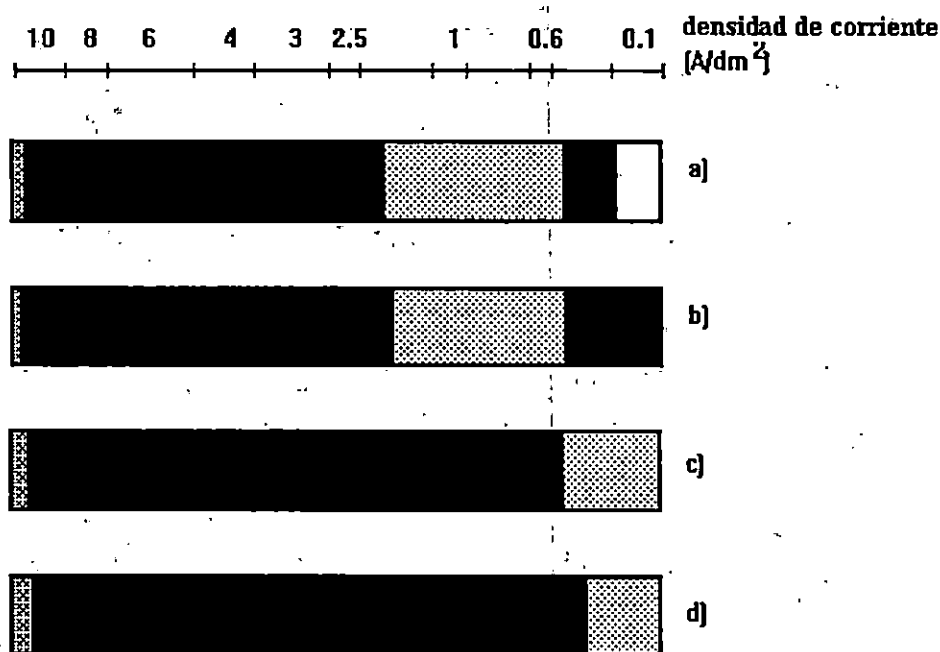


Fig. 3.5. Esquema de los resultados de celda Hull al variar la concentración de cloruro de cobalto. a)  $10 \text{ g l}^{-1}$ , b)  $20 \text{ g l}^{-1}$ , c)  $30 \text{ g l}^{-1}$  y d)  $40 \text{ g l}^{-1}$ . El baño inicial contiene  $275 \text{ g l}^{-1}$  de sulfato de cobalto,  $30 \text{ g l}^{-1}$  de ácido bórico y  $2.5 \text{ g l}^{-1}$  de nitrato de cobalto a  $20^\circ\text{C}$

### Influencia de la temperatura.

En la fig.3.6, se muestran los resultados de este estudio, observándose que los mejores depósitos de cobalto negro se obtienen preferentemente a bajas temperaturas, por ejemplo 15° C, aunque la temperatura de 20° C ofrece muestras casi de igual calidad, que se prefiere por ser una temperatura más factible de mantener en el laboratorio.

### Influencia del pH del electrolito.

Se prepararon baños electrolíticos de cobalto negro a pH entre 1.5 y 5.5. Los resultados obtenidos se resumen en la figura 3.7, donde se observa que el mejor depósito de cobalto negro

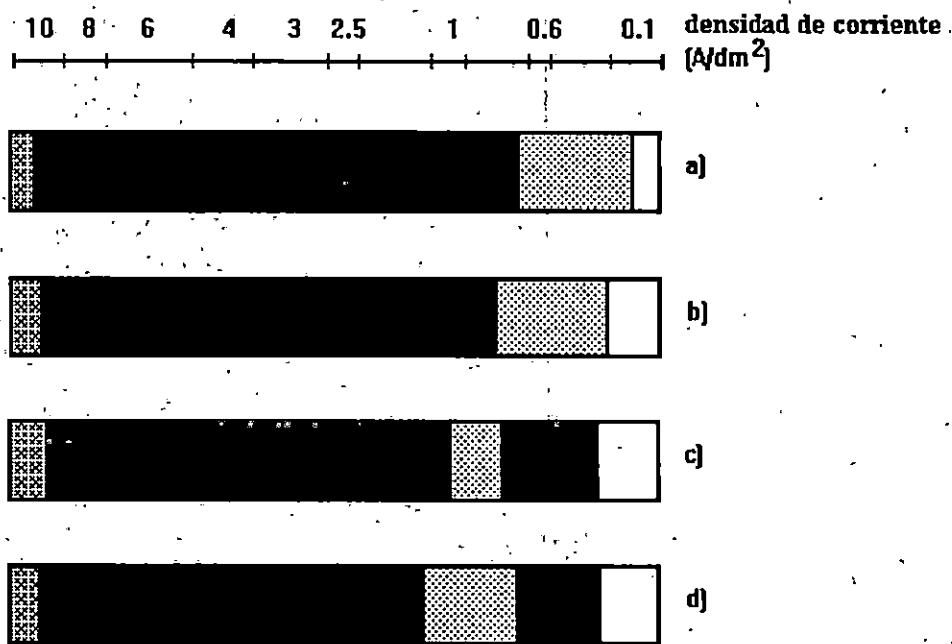


Fig. 3.6. Esquema de los resultados de celda Hull al variar la temperatura del baño. a) 15° C, b) 20° C, c) 25° C y d) 40° C. El baño inicial contiene 275 g l<sup>-1</sup> de sulfato de cobalto, 35 g l<sup>-1</sup> de cloruro de cobalto, 30 g l<sup>-1</sup> ácido bórico y 2.5 g l<sup>-1</sup> de nitrato de cobalto.

ocurre a un pH de 2, con una calidad ligeramente mayor que la de los depósitos de cobalto negro a pH de 3.5. A pesar que la calidad del depósito mejora con la disminución del pH, ocurre que las muestras mejoran su absorptancia, pero también crece su emitancia y el cociente

de tales parámetros denominado selectividad se ve disminuido con respecto a las muestras obtenidas con la formulación sin ningún ajuste en el pH. (Ver más adelante).

Con los resultados de celda Hull, se definió la mejor composición y condiciones de electrodeposición que se resumen en la tabla 3.3, aunque es notorio el hecho de que el éxito o fracaso para obtener un depósito uniforme y reproducible de óxidos de cobalto consiste en la presencia de pequeñas cantidades de un oxidante como nitrato de cobalto, o bien nitrato de potasio, que también se estudió y que conduce a resultados muy similares.

También, las diversas muestras de cobalto negro sobre acero inoxidable, en las que se midieron las propiedades ópticas, se obtuvieron con la formulación de la tabla 3.3; en la que, dependiendo del tiempo de depósito utilizado, se lograba un intervalo de espesor de película, para un intervalo de tiempos de depósito entre 20 a 50 seg, de 1.5-5  $\mu\text{m}$  de cobalto negro con buena adherencia, uniforme y de buenas propiedades ópticas.

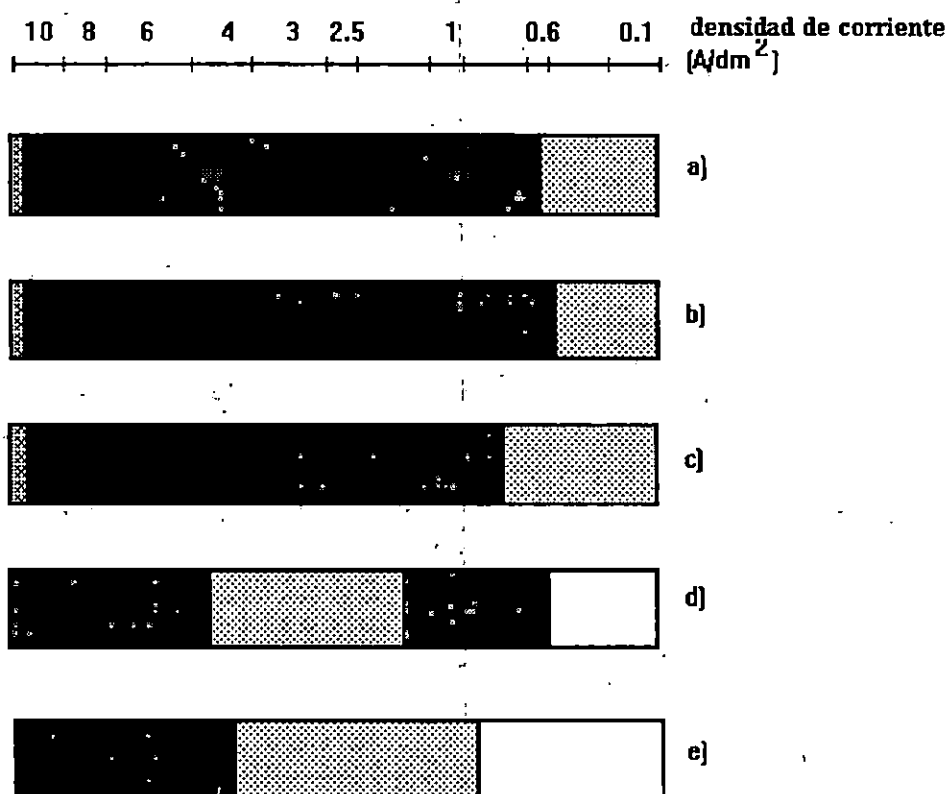


Fig. 3.7. Esquema de los resultados de celda Hull al variar el pH del baño. a) 1.5, b) 2.5, c) 3.5, d) 4.5 y e) 5.5. El baño inicial contiene 275  $\text{g l}^{-1}$  de sulfato de cobalto, 35  $\text{g l}^{-1}$  de cloruro de cobalto, 30  $\text{g l}^{-1}$  ácido bórico y 2.5  $\text{g l}^{-1}$  de nitrato de cobalto a 20°C.



Tabla 3.3. Cantidades finales del baño de electrodeposición de cobalto negro, optimizado por medio del estudio en celda Hull

Componente o parámetro	Intervalo
Sulfato de cobalto	250-275 g l <sup>-1</sup>
Cloruro de cobalto	35 g l <sup>-1</sup>
Ácido bórico	30 g l <sup>-1</sup>
Nitrato de cobalto	2.5 g l <sup>-1</sup>
PH	3.5
Densidad de corriente (A/dm <sup>2</sup> )	5
Temperatura	20 <sup>o</sup> C

### 3.4.2. Caracterización del mecanismo de electrocristalización del depósito de cobalto.

En la Figura 3.8 se muestra un voltamperograma típico obtenido durante el electrodeposición de cobalto sobre acero a partir de las disoluciones (a) y (b) antes mencionadas.

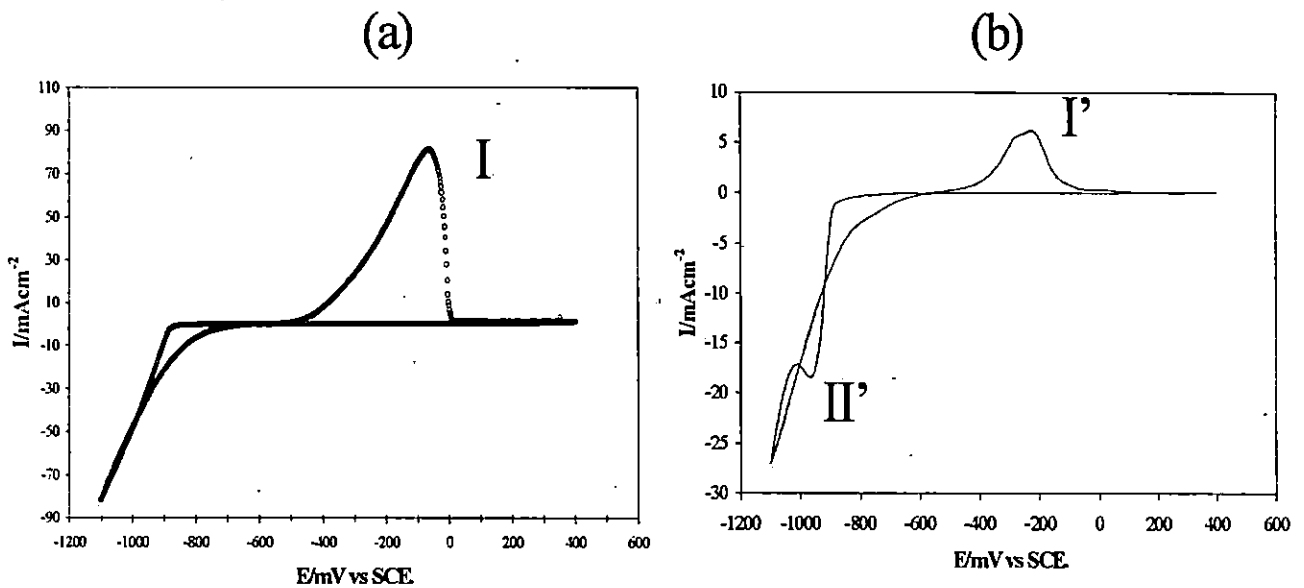


Figura 3.8 Voltamperogramas típicos obtenidos en el proceso de electrodeposición de cobalto sobre acero a partir de disoluciones acuosas de Co(II) 1.17M que contiene 0.98M de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, 0.56M de Cl<sup>-</sup> y 0.2M de H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, con dos concentraciones distintas de KNO<sub>3</sub>; (a) 0M y (b) 0.1M. El barrido de potencial se inicio a -0.47V en dirección catódica a una velocidad de 20 mVs<sup>-1</sup>.

Se observa que el proceso de reducción de los iones  $\text{Co(II)}$  ( $E < -0.47\text{V}$ ) es distinto, en función de las condiciones del baño electrolítico. En el caso del depósito a partir del baño (a), no se observa la presencia de un pico de reducción (zona catódica de la Figura 3.8a) mientras que en presencia de nitratos (baño b) se desarrolla un pico catódico II' (ver Figura 3.8b) típico de los procesos limitados por la difusión. Note de la figura 3.8 que, durante el barrido de potencial de inversión (de  $-1.5$  a  $0.6\text{V}$ ), se observa en ambos casos, un entrecruzamiento sobre la rama catódica. Esta característica indica que el depósito de cobalto procede vía un fenómeno de nucleación y crecimiento para ambos baños. Al invertir el sentido del potencial hacia valores anódicos, en ambos casos se observa la presencia de picos voltamperométricos (I y I') debidos al proceso de oxidación del cobalto depositado durante el barrido catódico.

#### 3.4.2.1. Influencia del potencial de inversión en el depósito de cobalto.

Para analizar la naturaleza del depósito de cobalto, se efectúa un estudio voltamperométrico con diferentes potenciales catódicos de inversión ( $E_{i,\lambda}$ ). Con el fin de mostrar que el pico II' de la fig. 3.8, es debido al depósito de cobalto, en la figura 3.9 se muestra un conjunto de voltamogramas obtenidas a diferentes potenciales de inversión ( $E_{i,\lambda}$ ). Estos voltamogramas corresponden al baño conteniendo nitratos. Se observa que conforme crece el potencial de inversión, empieza a surgir un pico de reducción del tipo II' similar al de la figura 3.8. Cabe mencionar que para el caso del baño sin nitratos no ocurre la presencia de este tipo de pico de reducción.

Se observa que en todos los casos, siempre aparece una onda de oxidación de cobalto. Además la corriente de pico catódico (II') varía linealmente con  $v^{1/2}$  ( $v$  = velocidad de barrido de potencial), lo que indica que el proceso de reducción que aparece en el baño contiene nitratos esta controlado por la transferencia de masa.

La integración de las áreas bajo las curvas de los procesos de reducción ( $Q_c$ ) y de oxidación ( $Q_a$ ) como función de los potenciales catódicos de inversión,  $E_{i,\lambda}$  aplicados a cada baño, dan un cociente  $Q_a/Q_c$  como función del potencial de inversión, muy diferente para cada sistema, fig. 3.10. Para el caso del baño sin nitrato que conduce al depósito de cobalto blanco, el cociente  $Q_a/Q_c$  tiende a 1 conforme el  $E_{i,\lambda}$  se hace más negativo, lo que indica que una vez formado el depósito de Co, este se oxida totalmente en el proceso anódico.

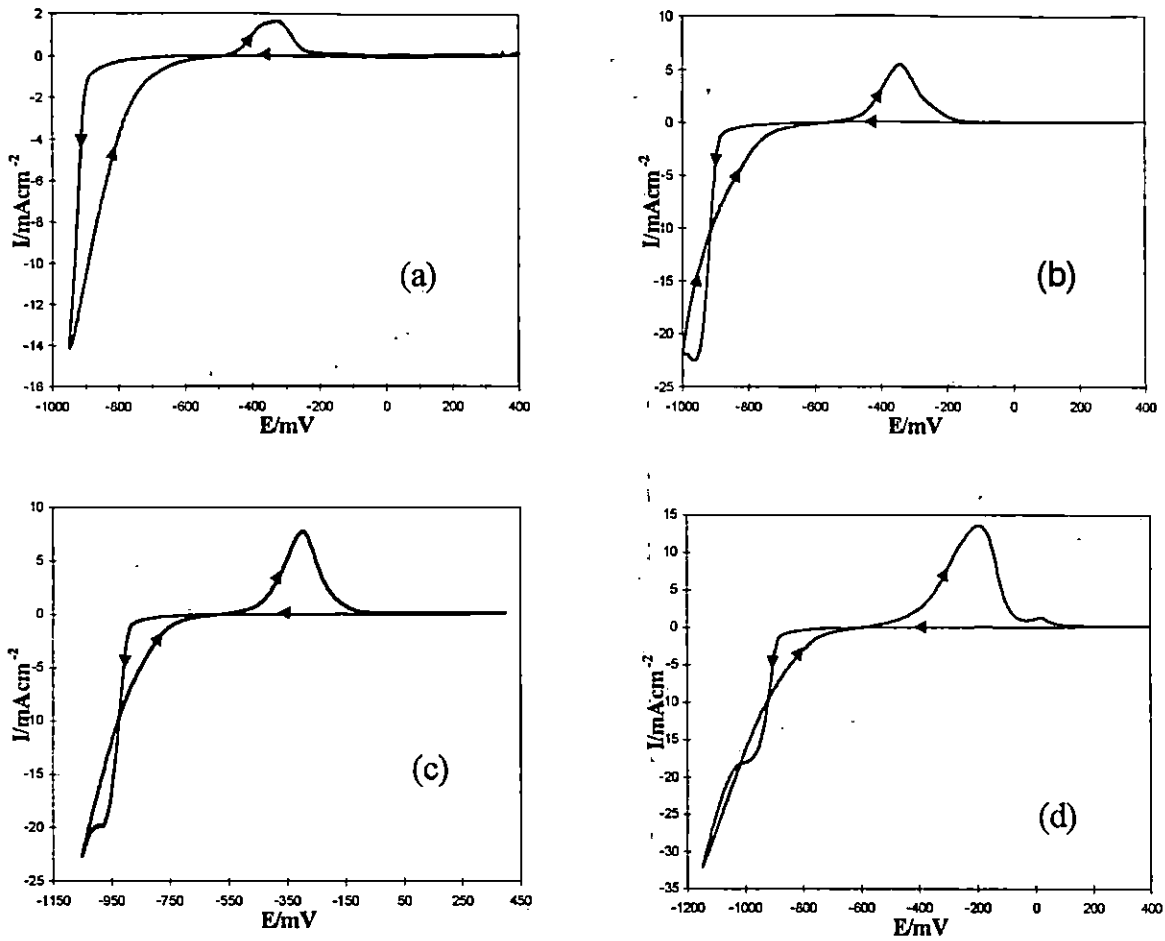


Fig. 3.9 Se muestra un conjunto de voltametrías obtenidas a diferentes potenciales de inversión ( $E_{i,x}$ ).

Sin embargo, este mismo cociente para el caso del baño de cobalto negro, es  $Q_a/Q_c \cong 0.4$  indicativo de que aparte del proceso de formación-oxidación de cobalto, ocurre otro proceso de electrodo diferente al anterior, que impide la recuperación completa. Dado que la única diferencia entre uno y otro baño estudiado es la presencia de la sal de nitrato, se postula entonces que en el caso del baño b) con nitratos, la baja relación de  $Q_a/Q_c$ , se debe a que ocurre una interacción entre el cobalto recién depositado y los nitratos, que puede ser una reacción entre ellos redisolviendo al cobalto o bien una correducción del nitrato, que explica la baja relación entre carga anódica a carga catódica. Esta hipótesis planteada, será validada con un análisis cuantitativo del proceso de depósito efectuado por medio de la técnica potencioestática de doble pulso de potencial.

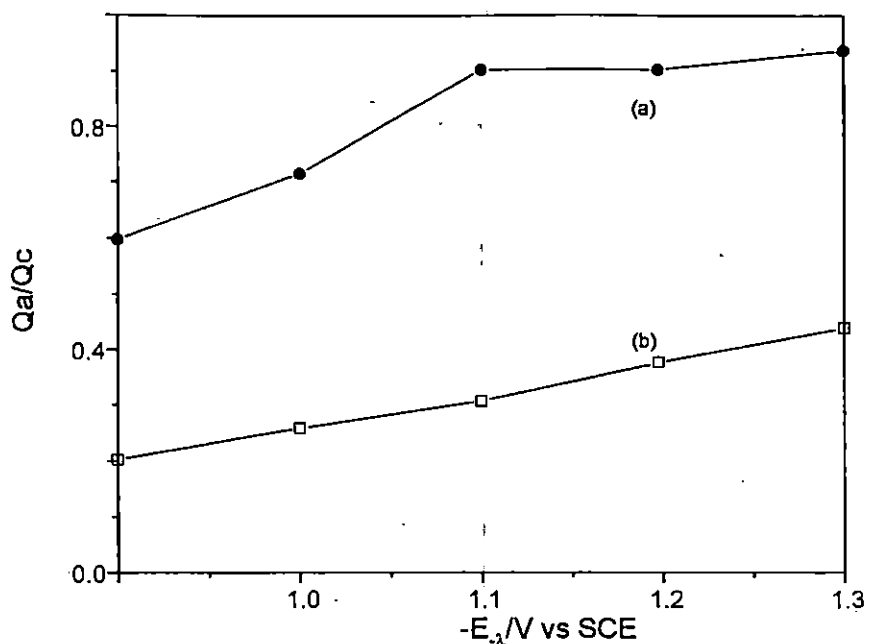


Fig. 3.10. Relación de las cargas asociadas al proceso de reducción,  $Q_c$ ; y oxidación,  $Q_a$ ; obtenida de los voltamogramas, como función del potencial de inversión de barrido,  $E_\lambda$  a) baño sin nitrato de potasio, (cobalto blanco) b) baño con nitrato de potasio, (cobalto negro)

### 3.4.3. Estudio potencioestático

Se analiza la estabilidad del cobalto metálico depositado, mediante un estudio empleando la técnica de doble pulso de potencial en ambos baños. En la figura 3.11, se muestran como ejemplo, dos transitorios potencioestáticos de corriente obtenidos durante la formación de cobalto blanco (a) y cobalto negro (b), donde  $E_r = -1.1V$  es el potencial de depósito aplicado durante los primeros 20 segundos y el  $E_o = 0.6 V$ , potencial donde se oxida todo el cobalto recién depositado, aplicado también durante los siguientes 20 segundos.

Se observa una clara diferencia en las corrientes asociadas a los pulsos de reducción como en las corrientes asociadas a oxidación, lo que permite considerar la existencia de un mecanismo diferente entre los dos baños de depósito.

De las curvas  $I-t$  obtenidas con este programa de potencial (similares a los de la figura 3.11) se integra el área bajo la curva para cada pulso. De esta manera se calcula la carga asociada al pulso de reducción,  $Q_c$ ; con la asociada al proceso de oxidación,  $Q_o$ . La variación de la relación  $Q_a/Q_c$  con respecto al potencial de reducción se muestra en la figura 3.12.

Se encontró que para el caso del baño sin nitratos esta relación se mantiene en aproximadamente 0.9, fig. 3.12a, para el intervalo de potencial de reducción estudiado (-0.95-

1.3V). Este resultado está de acuerdo con el comportamiento observado en el estudio voltamperométrico que indica que la principal reacción es la reducción y oxidación de cobalto.

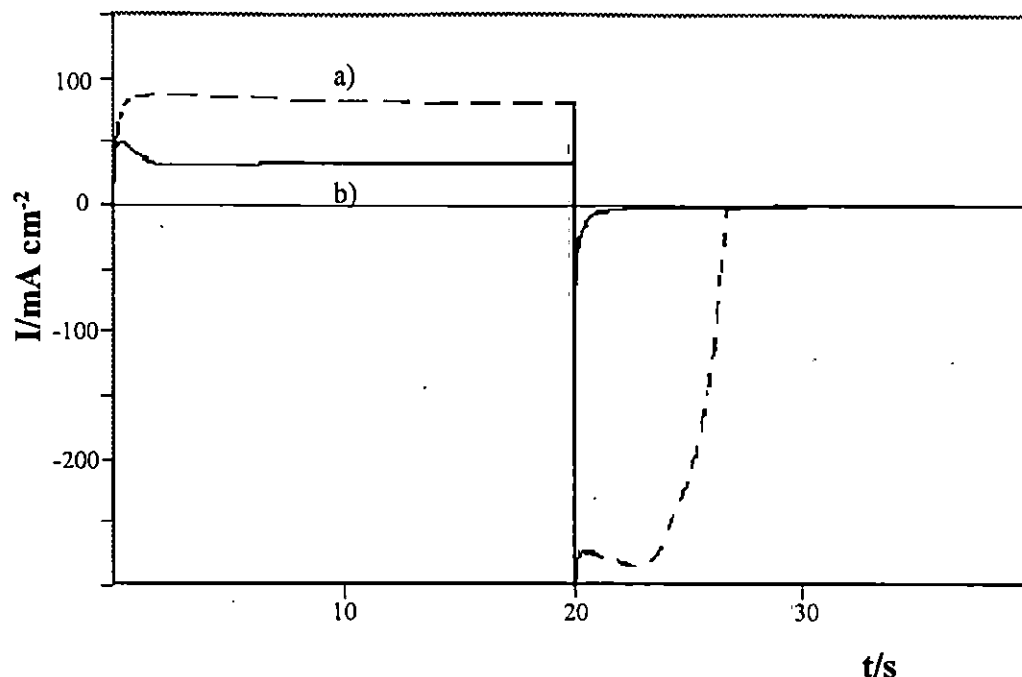


Figura 3.11. Transitorios potencioestático de corriente experimental obtenidos durante el electrodeposición y redisolución de cobalto sobre acero, a partir de una disolución acuosa de Co(II) 1.17M que contiene 0.98M de  $\text{SO}_4^{2-}$ , 0.56M de  $\text{Cl}^-$  y 0.2M de  $\text{H}_3\text{BO}_3$  y a) 0M de  $\text{KNO}_3$  y b) 0.1M de  $\text{KNO}_3$ . Se observa que del proceso de reducción, inmediatamente se realiza el proceso de oxidación. En el recuadro superior derecho se muestra el programa de doble pulso de potencial aplicado al electrodo de trabajo.

$$E_r(\text{SCE})=-1.1, E_o(\text{SCE})=0.6\text{V}.$$

Los resultados de este estudio, cuando existe la presencia de nitratos, (fig. 3.12b) muestran que la relación  $Q_a/Q_c$ , resulta muy inferior a 1. Esto refuerza la hipótesis planteada con los resultados del estudio voltamperométrico, que muestran que el proceso de oxidación no es

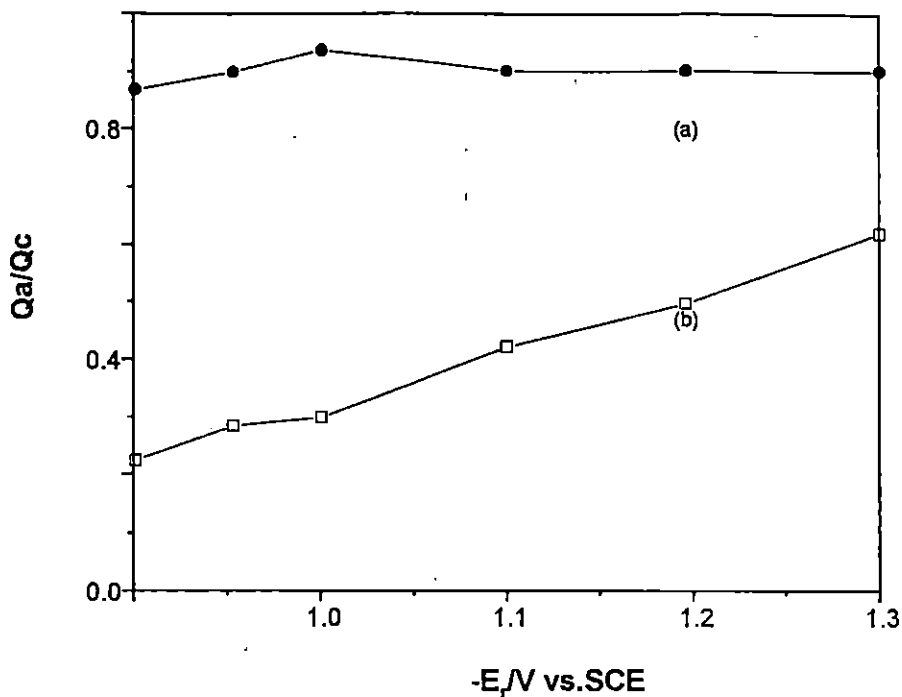


Fig. 3.12. Relación de la cargas asociadas a la oxidación y a la reducción,  $Q_a/Q_c$ , como función del potencial del pulso de reducción  $E_r$ , del estudio de cronoamperometría de doble pulso. El potencial del pulso de oxidación siempre fue el mismo (0.6 V) para electrodepósito de cobalto obtenido a partir de diferentes baños A)baño sin nitrato de potasio, B)baño con nitrato de potasio.

necesariamente el inverso del proceso de reducción. Parecería ser que ocurren reacciones con el medio, disolviéndose o bien que existe otro proceso de reducción además del de cobalto, podría ser la reducción de nitratos. De hecho estas observaciones son análogas a las realizadas por Serruya y Sharifkerl [16], pues ellos observaron que en un proceso de depósito de Talio, éste se redisolvió por la presencia de los nitratos.

### 3.4.3.1. Mecanismo de electrodepósito de cobalto.

Con el fin de confirmar la reacción del nitrato sobre el cobalto recién formado, se planeó un experimento en donde inicialmente se impone un pulso de potencial de reducción ( $E_r$ ), por un tiempo  $t_r$ , posteriormente se abre el circuito para relajar la capa de difusión durante un determinado tiempo de espera ( $t_e$ ), donde ( $t_e=t_2-t_1$ ); seguido por un pulso de potencial anódico para oxidar el cobalto remanente en la superficie ( $E_a$ ) impuesto durante un tiempo,  $t_a$  ( $t_a=t_3-t_2$ ). Este experimento se efectuó para diferentes tiempos de espera ( $t_e$ ) en ambos baños de

depósito. En la figura 3.13 se muestra un esquema del programa de potencial utilizado en este experimento.

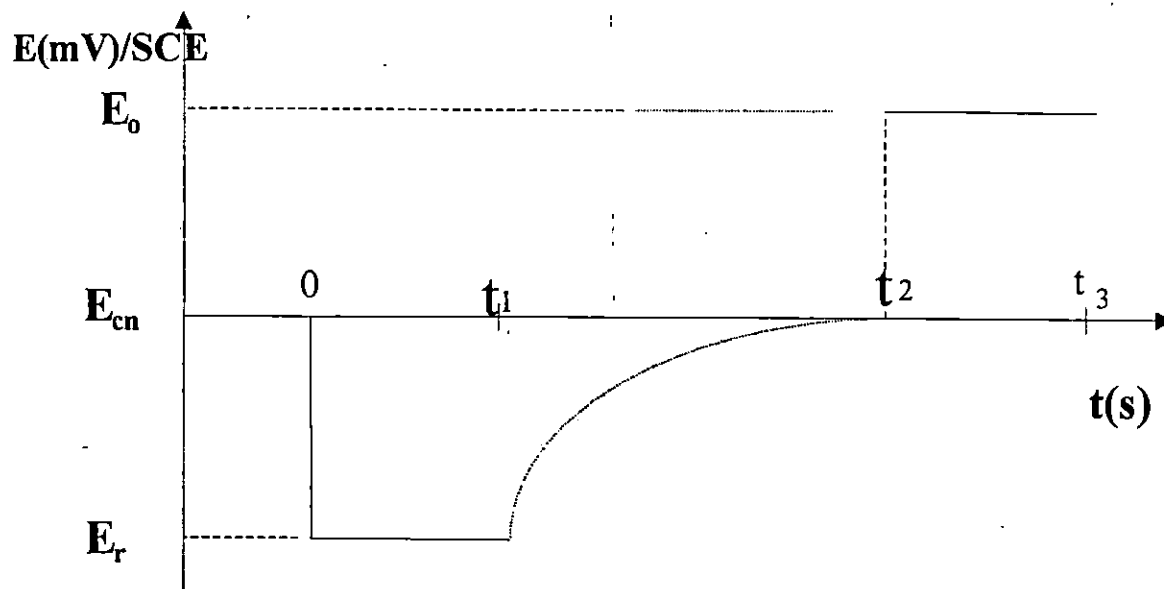


Fig. 3.13. Esquema del programa de potencial impuesto al electrodo de acero inoxidable en una solución de depósito de cobalto. Durante el tiempo de reducción, ( $t_r=t_1-0$ ) se impone el potencial de reducción ( $E_r$ ) al electrodo. Durante el tiempo de espera, ( $t_e=t_2-t_1$ ), se abre el circuito para relajar la capa de difusión y con el tiempo de oxidación, ( $t_o=t_3-t_2$ ), se impone el potencial de oxidación, ( $E_o$ ).

Una vez realizados los experimentos, se evaluó la carga asociada al pulso directo de potencial, así como la del pulso inverso de oxidación, para cada experimento. La figura 3.14 muestra la variación del cociente  $Q_a/Q_c$  como función del tiempo de espera en que se deja relajar la capa de difusión del electrodo. El análisis de resultados para cada baño estudiado permite confirmar la hipótesis planteada. El análisis de la relación  $Q_a/Q_c$  para la reducción y oxidación de  $\text{Co(II)}$  del baño en ausencia de nitratos, sigue siendo aproximadamente igual a 1; sin embargo, para el caso del baño en presencia de nitratos esta relación tiende a disminuir apreciablemente a medida que crece el tiempo transcurrido entre el pulso catódico y el pulso inverso. Esto último, confirma que durante el tiempo de espera el depósito de cobalto recién formado reacciona con los nitratos que viajan a la interfase durante el tiempo de espera.

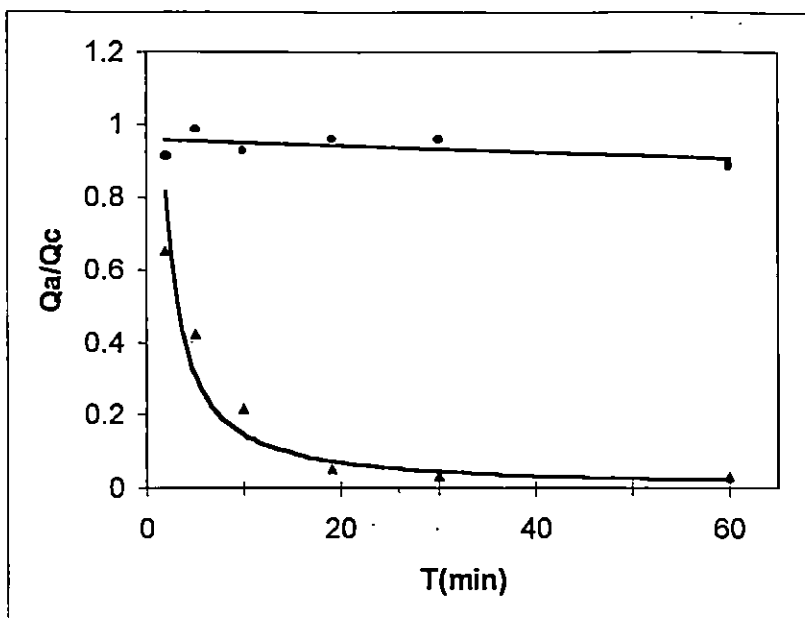
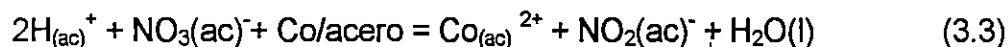


Figura 3.14. Variación del cociente entre la carga anódica (Qa) y la catódica (Qc), obtenidas por integración de curvas I-t (a potencial constante) en función del tiempo (T) de espera, en condiciones de circuito abierto, entre el pulso directo (-1.1V vs. SCE ) y el pulso inverso (0.4V vs. SCE ), para el baño de cobalto blanco (●) y cobalto negro (σ).

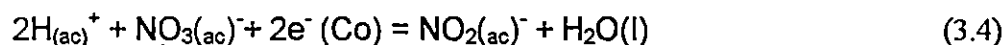
Con base en los estudios realizados, se proponen las reacciones que ocurren en los depósitos de cobalto para cada baño estudiado. El depósito de cobalto blanco, baño A, se realiza según la siguiente reacción faradaica:



El depósito de cobalto negro, baño B, se realiza según la siguiente serie de reacciones faradaicas (3.2 y 3.4) y química (3.3)



Debido a la reacción (3.3) podría proponerse la posible reducción simultánea de nitratos durante el proceso cátodico de acuerdo a la reacción siguiente:



Las reacciones 3.3 y 3.4 se proponen basándose en el pH de la solución y en los diagramas de especies predominantes del sistema nitrato-nitrito. [17].



### 3.4.3.2 Estudio de la Nucleación electroquímica de cobalto sobre acero inoxidable.

La técnica potenciostática ha demostrado ser una poderosa herramienta para elucidar los mecanismos de formación de nuevas fases (electrocristalización), [15, 18-20]. Puesto que los nitratos juegan un papel clave en la formación de los recubrimientos de cobalto con propiedades fototérmicas (cobalto negro), los análisis de los mecanismos de electrocristalización de Co(II) sobre acero deben de identificarse con el fin de contar con métodos confiables y reproducibles. Dado el interés de analizar el mecanismo de reducción de Co (II) sobre acero en los medios aquí estudiados. En la Figura 3.15a se muestran familias de transitorios potenciostáticos de corriente obtenidos durante la formación de cobalto blanco, en tanto en la Figura 3.15b se muestran estos transitorios pero para la formación de cobalto negro.

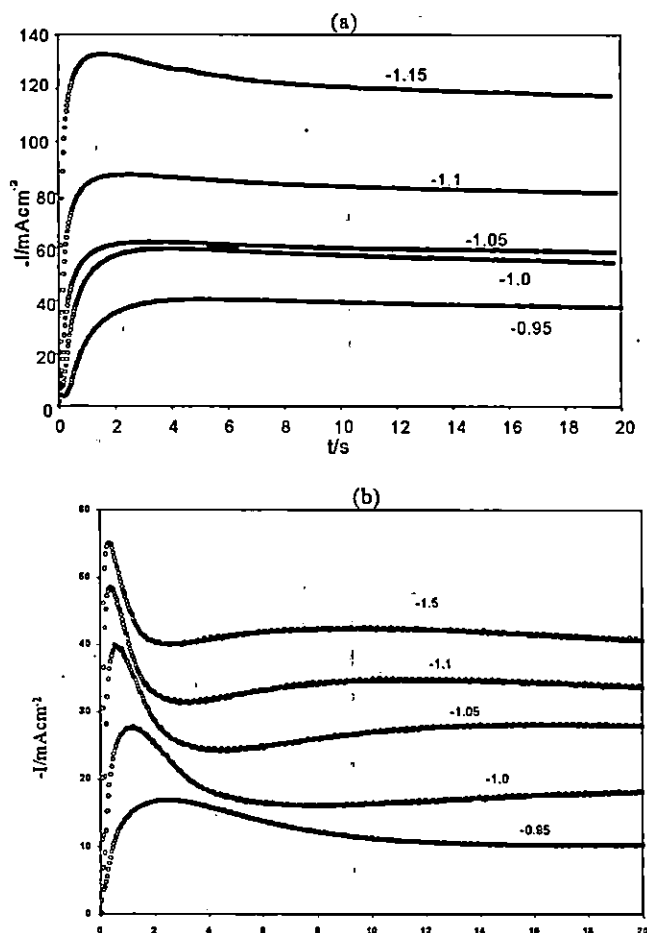


Figura 3.15. Familias de transitorios potenciostáticos de corriente experimentales obtenidos durante el electrodeósito de cobalto sobre acero, a partir de disoluciones acuosas de Co(II) 1.17M que contiene 0.98M de  $\text{SO}_4^{2-}$ , 0.56M de Cl<sup>-</sup> y 0.2M de  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , con dos concentraciones distintas de  $\text{KNO}_3$ ; (a) 0M y (b) 0.1M.

Durante la formación de cobalto blanco, los transitorios obtenidos desarrollaron corrientes que crecen hasta alcanzar un valor estacionario (meseta) a tiempos grandes, formas característicos de un proceso de nucleación 3D con crecimiento de núcleos limitados por la incorporación de ad-átomos [18]. Sin embargo, en el caso de la formación de cobalto negro la forma de los transitorios experimentales es distinta a la anterior ya que se observa la clara presencia de máximos de corriente (Figura 3.15b) lo que indica que la formación de núcleos de cobalto en este caso involucra un mecanismo diferente al planteado en la formación de cobalto blanco.

#### 3.4.3.2.1 Nucleación electroquímica. Caso del cobalto blanco, baño (a).

El proceso de formación potencioestática de cobalto blanco fue simulado (generación de curvas teóricas I-t) mediante las ecuaciones 3.5, 3.6 y 3.7, propuestas por Armstrong y Col [18], para una nucleación 3D limitada por incorporación de ad-átomos. Es importante notar que, este modelo o las variaciones de él, han sido aplicados exitosamente para describir cualitativamente y cuantitativamente el proceso de depósito de un gran número de sistemas experimentales. [21-29].

$$I_{3Di-Li}(t) = P_1(1 - \exp(-P_2 t^2)) \quad (3.5)$$

donde

$$P_1 = zFK'_g \quad (3.6)$$

$$y P_2 = \frac{\pi M^2 N_0 K_g^2}{\rho^2} \quad (3.7)$$

$zF$  es la carga molar del ion metálico,  $K'_g$  y  $K_g$  son las constantes de crecimiento del depósito, perpendicular y lateral a la superficie del sustrato,  $M$  y  $\rho$  son la masa molar y la densidad atómica del depósito respectivamente y  $N_0$  es la densidad de sitios activos sobre la superficie del sustrato.

La figura 3.16, es un ejemplo de los resultados comparativos de los transitorios experimentales para un potencial de  $-0.95V$ , obtenido en el electrodepósito de cobalto blanco sobre acero, con las curvas teóricas obtenidas mediante un ajuste no lineal de la ecuación 3.5. Se observa que la correspondencia del ajuste obtenida es buena y es aplicable también a los otros transitorios de la figura 3.15a. Esto indica que la nucleación de cobalto sobre acero se

lleva a cabo a través de un tipo de electrocristalización tridimensional limitada por la incorporación de adátamos.

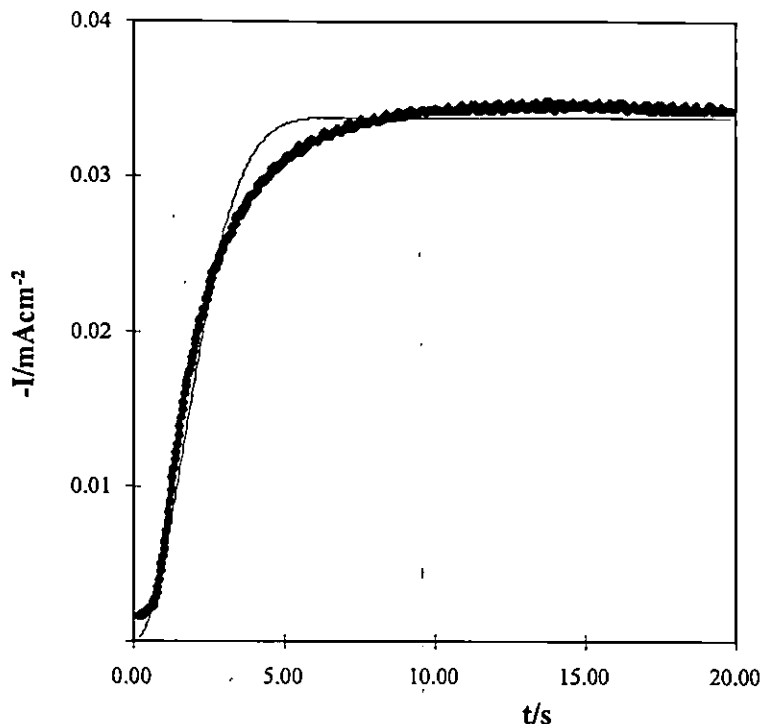


Figura 3.16. Transitorio potencioestático teórico (—), generado a través del modelo de nucleación tridimensional limitada por la incorporación de ad-átomos, ecuaciones 3.5-3.7, ajustado al transitorio experimental (ooo) obtenido a  $-0.95$  V, indicado en la figura 3.15.

Los valores de los parámetros cinéticos ( $P_1$  y  $P_2$ ) obtenidos mediante este ajuste se muestran en la tabla 3.4. Se observa que mientras los valores de  $P_1$  dependen ligeramente del potencial aplicado, los valores de  $P_2$  varían exponencialmente con este mismo parámetro. De los valores de  $P_1$ , se obtiene la constante cinética de crecimiento perpendicular ( $K'_g$ ), para cada potencial aplicado, en este caso están en el intervalo de  $(1.71-6.3) \times 10^{-7} \text{ molcm}^{-2}\text{s}^{-1}$ , las cuales están en un orden de magnitud similar al de otros sistemas análogos, [15]. Sin embargo, la evaluación independiente de  $N_0$  y  $K_g$  no es posible, ver ecuación 3.7. Considerando la dependencia de  $P_1$  y de  $P_2$  con el potencial aplicado, y asumiendo que  $K_g$  en este sistema deberá tener valores similares que  $K'_g$  ( $4 \times 10^{-7} \text{ molcm}^{-2}\text{s}^{-1}$ ), es entonces posible evaluar  $N_0$  de los valores de  $P_2$ . Los valores de  $N_0$  estimados de esta forma varían exponencialmente con el potencial aplicado (ver figura 3.17). Esta relación exponencial entre

No y el potencial aplicado, ha sido reportada por otros investigadores, [19] usando una estimación independiente de  $N_0$ .

Tabla 3.4. Parámetros cinéticos del depósito de cobalto blanco sobre acero obtenidos a partir del ajuste no-lineal de la curvas experimentales  $i-t$  de la figura 3.15a a la ecuación 3.5.

3Di-li		
$-E_e$ /V	$P_1$ /Acm <sup>-2</sup>	$P_2$ /s <sup>-2</sup>
0.95	0.033	1.12
1.00	0.056	3.2
1.05	0.059	10.13
1.10	0.083	28.36
1.15	0.122	72.04

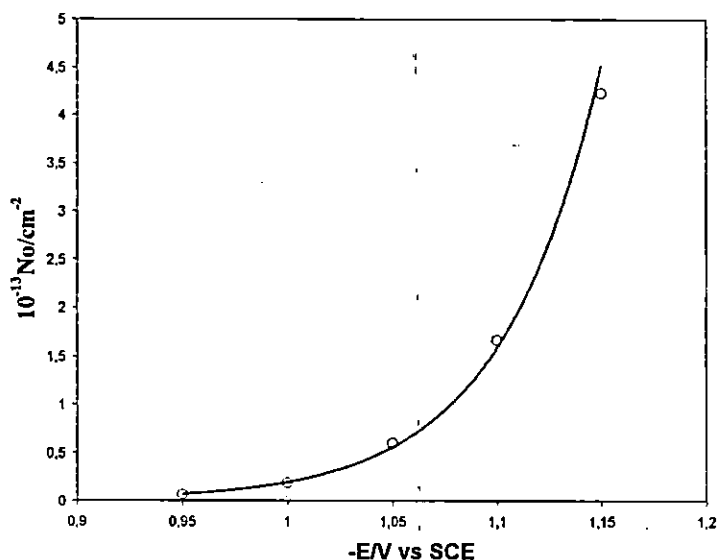


Fig. 3.17 Dependencia del potencial de la densidad numérica de sitios activos ( $N_0$ ) para la nucleación de cobalto blanco sobre acero, evaluado de la ecuación 3.7; el valor del parámetro  $P_2$  reportado en la tabla 3.4 y considerando un valor constante de  $K_g=4 \times 10^{-7} \text{ mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ . La línea continua representa el ajuste exponencial de los datos experimentales.

### 3.4.3.2.2. Nucleación electroquímica de cobalto negro, baño b).

Para el proceso de electrocristalización de cobalto negro, se observa que a bajos potenciales, los transitorios potenciostáticos tienen una forma característica, donde se observa un máximo de corriente. Sin embargo a altos potenciales de reducción a partir de  $-1.05$  V/SCE, se observa inicialmente un máximo de corriente, un descenso y posteriormente un nuevo pico en la corriente. A diferencia de la formación de cobalto blanco, el depósito de cobalto negro involucra transitorios de corriente de forma compleja, poco consideradas en la literatura. La forma compleja de estos transitorios experimentales se relaciona a la presencia simultánea de cobalto y la reducción de nitrato, así como la interacción del nitrato y el cobalto (ecs.3.2-3.4).

Basados en esta forma de los transitorios, este proceso se debe dividir en dos casos: i) Formación de cobalto negro a bajos potenciales e ii) Formación de cobalto negro a altos potenciales. Esta diferencia de comportamiento se debe a la reacción de disolución de cobalto recién formado por la presencia de nitrato, la cual se hace más importante conforme el potencial impuesto es mayor. Este tipo de casos no ha sido considerado en la literatura para analizar los transitorios de corriente. En este trabajo se presenta una alternativa para este caso, mostrándose el cálculo para bajos potenciales.

**(i) Formación de cobalto negro a bajos potenciales.** Tomando en cuenta la existencia de un máximo de corriente en los transitorios de corriente experimental obtenidos durante la formación de cobalto negro a bajos potenciales y a la forma general de estos transientes, se decidió efectuar un análisis en el marco de los formalismos teóricos desarrollados por Scharifker et al [19,30]. Este modelo describe el proceso de nucleación 3D limitado por reacción de transferencia de masa. De acuerdo a esta aproximación, es posible distinguir entre dos tipos de mecanismos de nucleación. La nucleación instantánea y progresiva, se diferencian por comparación de los transientes experimentales, previamente normalizados a través de las coordenadas de los máximos de corriente ( $I_m$  y  $t_m$ ) con las gráficas teóricas debidas a nucleación instantánea y progresiva [8, 9, 19] como se muestra en la figura 3.18. De esta figura es claro que nucleación instantánea describe una gran parte de los transientes de corriente experimental, sin embargo, un ajuste completo no existe, especialmente para  $t > t_m$ .

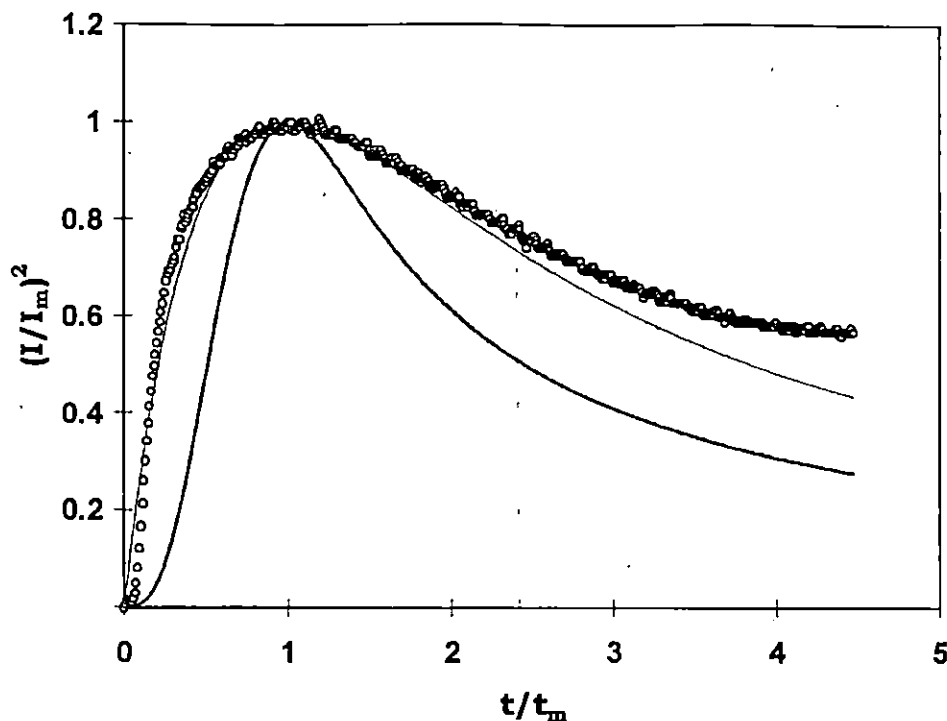


Figura 3.18. Comparación de las gráficas en forma adimensional de un transitorio experimental del depósito de cobalto negro (baño b) (-0.95V), con las gráficas teóricas adimensionales para nucleación instantánea y progresiva, [15].

Es por tanto, necesario proponer un modelo más completo que describa el transitorio de corriente total y que tome en cuenta el proceso descrito por las ecuaciones 3.2-3.4. Sin embargo, como sólo las reacciones de las ecuaciones 3.2 y 3.4 toman en cuenta el consumo de electrones del circuito externo, se propone deconvolucionar la corriente total en términos de la ecuación 3.8. Este mecanismo propuesto involucra la presencia simultánea de la formación de núcleos de cobalto tridimensionales limitados en su crecimiento por la difusión de iones cobalto ( $I_{3D-dc}$ , ecuación 3.9) [19, 20, 30] con una reacción de reducción de nitratos (a nitritos) sobre la superficie de los núcleos de cobalto recién formados ( $I_{NR}$ , ecuación 3.14), [31] Este es un caso particular de un modelo más general propuesto por la deconvolución de transientes de corriente complejos debido a los procesos faradaicos simultáneos, [9, 15, 20].

$$I = I_{3Di-dc} + I_{NR} \quad (3.8)$$

Donde:

$$I_{3D-dc}(t) = (P_3 t^{-1/2}) \theta \quad (3.9)$$

Con

$$\theta = \left( 1 - \exp \left\{ -P_4 \left[ t - \frac{1 - \exp(-P_5 t)}{P_5} \right] \right\} \right) \quad (3.10)$$

$$P_3 = \frac{zFD^{1/2}c}{\pi^{1/2}} \quad (3.11)$$

$$P_4 = N_0 \pi k' D \quad (3.12)$$

$$P_5 = A \quad (3.13)$$

y

$$I_{NR}(t) = P_6 \theta \quad (3.14)$$

Con

$$P_6 = z_N F K_N \quad (3.15)$$

En estas ecuaciones,  $\theta$  es el recubrimiento de la superficie de los núcleos formados, [30],  $K_N$  corresponde a la constante electroquímica de reducción de nitratos a nitritos, (ecuación 3.4),  $Z_N$  es el número de electrones involucrados durante la reducción y  $F$  es la constante de Faraday. Esta reducción electroquímica es efectuada sobre los núcleos de cobalto recién depositados,  $D$  es el coeficiente de difusión del cobalto y  $K$  es la constante determinada por las condiciones experimentales. [19].

El proceso de depósito de cobalto negro (a bajos potenciales) se analizó usando la ecuación 3.8. Los parámetros cinéticos ( $P_3$ ,  $P_4$ ,  $P_5$  y  $P_6$ ) se obtienen como resultado del mejor ajuste (regresión no lineal) de la ecuación 3.8 a los datos experimentales (ver figura 3.15). La figura 3.19 compara un transitorio de corriente experimental obtenido durante la formación de cobalto negro, con un transitorio teórico generado de la ecuación 3.8. Las contribuciones individuales a la corriente total de los dos procesos involucrados también se presentan. Las curvas teóricas describen los datos experimentales adecuadamente. Del análisis de los transientes de corriente experimentales para el depósito de cobalto, es importante notar que, la presencia de los nitratos en el baño electrolítico, cambian el paso limitante en la electrocristalización del cobalto, de transferencia de carga (en la ausencia de  $KNO_3$ ) a transferencia de masa (en presencia de  $KNO_3$ ). Por lo tanto se debe esperar una corriente límite mayor en la corriente catódica limitada por la difusión (depósito de cobalto negro) que en el caso del depósito de cobalto blanco, para el mismo potencial aplicado, bajo una concentración de  $Co(II)$  y un área superficial del electrodo similares en ambos baños. Sin embargo, una simple comparación de los transitorios de corriente experimental de las figuras 3.11 y 3.15 muestran un comportamiento diferente. Este hecho indica que el nitrato en el baño electrolítico juega un papel diferente en el proceso electrolítico de cobalto. A fin de elucidar este problema, se estudió la influencia de la concentración de los nitratos en el depósito de cobalto potencioestático.



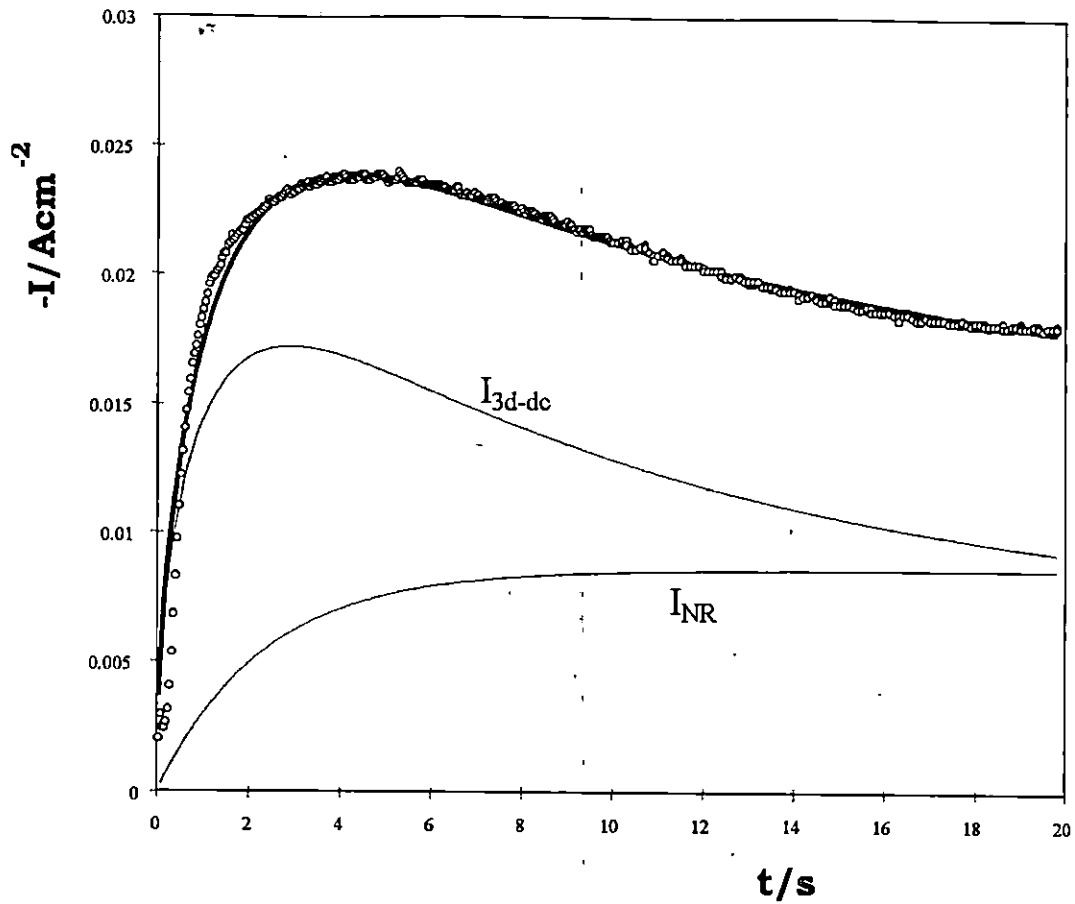


Figura 3.19. Transitorio potencioestático teórico (—), del modelo de nucleación combinada, ecuación 3.8 ajustado al transitorio experimental (ooo) obtenido a  $-0.95$  V. Las contribuciones individuales de los dos tipos de procesos que forman la ecuación 3.8, también se muestran: a) Nucleación tridimensional instantánea limitada por la difusión y b) corriente debida a una reacción de reducción de nitratos ( $I_{NR}$ ). Los parámetros de ajuste fueron,  $P_3=37.14 \text{ mAcm}^{-2}$ ,  $P_4=8.81 \text{ s}^{-2}$ ,  $P_5=0.51 \text{ s}^{-2}$  y  $P_6=9.49 \text{ s}^{-2}$ .

## Influencia de la concentración de nitratos.

La figura 3.20 muestra una serie de experimentos de transitorios de corriente registrados durante el depósito de cobalto sobre acero de un baño conteniendo diferentes concentraciones de  $\text{KNO}_3$ , a un mismo potencial aplicado (-0.95V). La adición de  $\text{KNO}_3$  en el baño de electrodeposición cambia drásticamente las formas de los transitorios de corriente. Para concentraciones de  $\text{KNO}_3$   $C_{\text{KNO}_3} \leq 0.05\text{M}$ , los transientes de corriente poseen las características descritas por un modelo de nucleación 3D limitado por incorporación de ad-átomos (ver sección 3.4.3.2.1), en tanto para  $C_{\text{KNO}_3} \geq 0.1\text{M}$ , los transitorios de corriente tienen características de una nucleación 3D limitada por reacción de transferencia de carga, acoplada con una reacción de reducción de nitratos. (ver sección 3.4.3.2.2).

Note que para un intervalo de concentración de nitratos que inducen la transición entre un control de incorporación de ad-átomos (0.05M  $\text{KNO}_3$ ) a control por transferencia de masa (0.1M  $\text{KNO}_3$ ), la corriente asociada al proceso de electrodeposición controlada por transferencia de masa es más alta que la asociada a la del control de transferencia de carga, como se esperaba. Es importante notar que para el mismo paso limitante para el depósito de cobalto, el incremento en la concentración de nitrato ocasiona una disminución en la corriente asociada al proceso de electrodeposición.

Por tanto el incremento en la concentración de nitrato, además que provoca una transición en el paso controlante, modifica un parámetro cinético común para ambos procesos de electrocristalización, por ejemplo la densidad numérica de sitios activos ( $N_0$ ). Este parámetro cinético fue evaluado del análisis de los transitorios de corriente.

Los transitorios de corriente obtenidos en presencia de  $C_{\text{KNO}_3} > 0.1\text{M}$  tienen que analizarse con el mismo procedimiento descrito para el depósito de cobalto negro de la sección 3.4.3.2.2. La Figura 3.21 muestra una comparación de los transitorios de corriente experimentales y teóricos para el electrodeposición de cobalto en presencia de  $C_{\text{KNO}_3} > 0.1\text{M}$ . Los parámetros cinéticos obtenidos para el procedimiento de mejor ajuste se muestra en la tabla 3.5. Los parámetros cinéticos para el electrodeposición de cobalto en presencia de  $C_{\text{KNO}_3} \leq 0.05\text{M}$ , fueron obtenidos siguiendo el procedimiento descrito para el electrodeposición de cobalto blanco (sección 3.2.2.2.1). Los parámetros del ajuste resultante ( $P_1$  y  $P_2$ ) se muestran en la tabla 3.5.

Es posible establecer que el cociente de los valores de  $P_1$  obtenidos para 0.0 y 0.05 M de  $C_{KNO_3}$  pueden relacionarse directamente con el cociente de  $K_g$  (ver ecuación 3.6). Por lo tanto

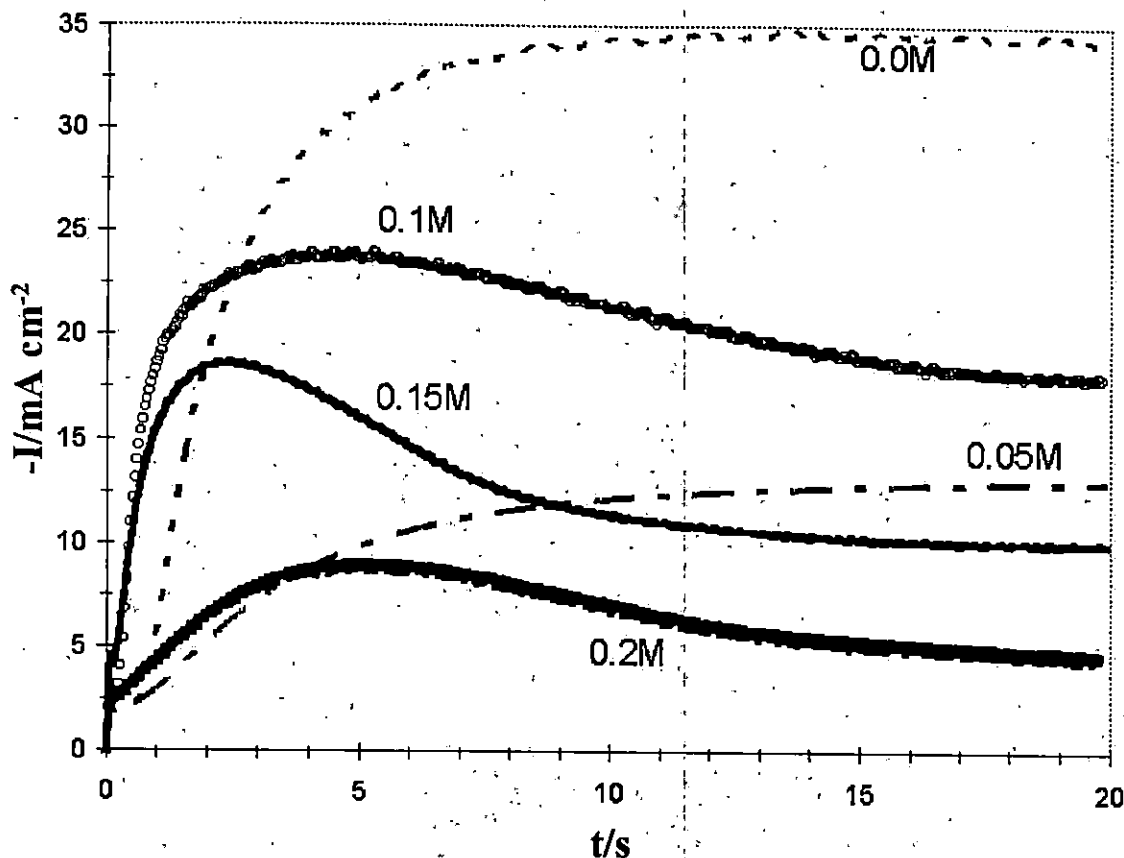


Fig. 3.20. Transientes de corriente potencioestáticos grabados durante el electrodeposición de cobalto en acero inoxidable del baño a) de electrodeposición con diferentes concentraciones de nitrato, indicada en la figura. Todos los potenciales fueron grabados al mismo potencial aplicado. (-0.95 V)

la adición de  $KNO_3$  arriba de 0.05 M al baño de electrodeposición provoca una disminución de 2.5 veces el valor de la constante de velocidad de crecimiento perpendicular,  $K_g$ . Por otro lado, los sitios activos (asociados a la constante  $P_4$ ) (ver ecuación 3.12) disminuyen con el incremento de la concentración de  $KNO_3$ , causando una disminución de los núcleos de cobalto formados durante el electrodeposición y por tanto el área superficial de cobalto disponible para la reducción de  $NO_3^-$  se agota cuando se incrementa la concentración de nitratos (ver valores de  $P_6$  en la tabla 3.5).

De los parámetros apropiados y la ecuación correspondiente para el mecanismo del electrodeposición de cobalto aquí considerado, se determina el número de sitios activos ( $N_0$ ). A

pesar del uso de dos diferentes modelos para esta evaluación, No disminuye exponencialmente con el incremento de la concentración de nitratos sobretodo en el intervalo de concentraciones consideras (ver figura 3.22). Por tanto, se puede concluir que los iones nitratos pueden bloquear sitios activos sobre los sustratos del acero inoxidable hacia la nucleación de cobalto. Este fenómeno sería muy importante, ya que el paso limitante de la reducción de cobalto podría modificarse disminuyendo la corriente asociada al depósito de cobalto, cuando la concentración de cobalto se incrementa.

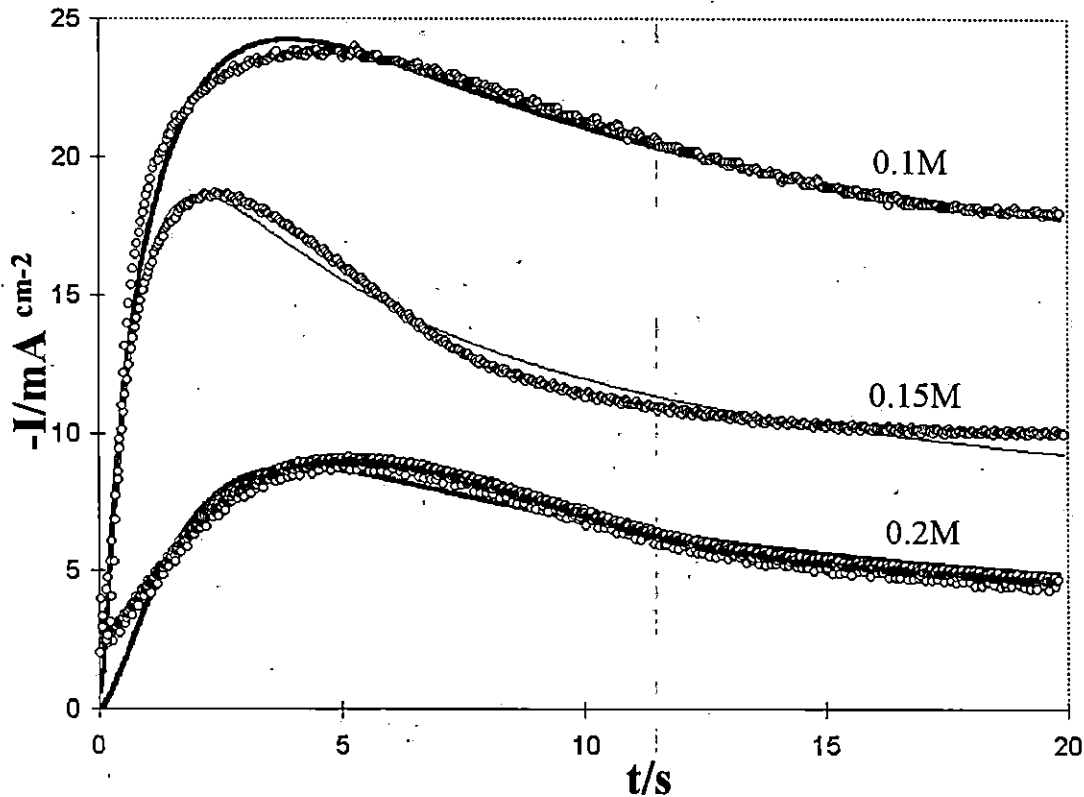


Fig. 3.21. Comparación de transitorios de corriente experimentales (ooo) obtenidos a las mismas condiciones de la figura 3.20, con transitorios de corriente teóricos (—) obtenidos de un ajuste no lineal de la ecuación 3.8 a los datos experimentales. Los parámetros cinéticos que dan el mejor ajuste se reportan en la tabla 3.5. Las concentraciones de  $KNO_3$  en el baño electrolítico, se indican en la figura.

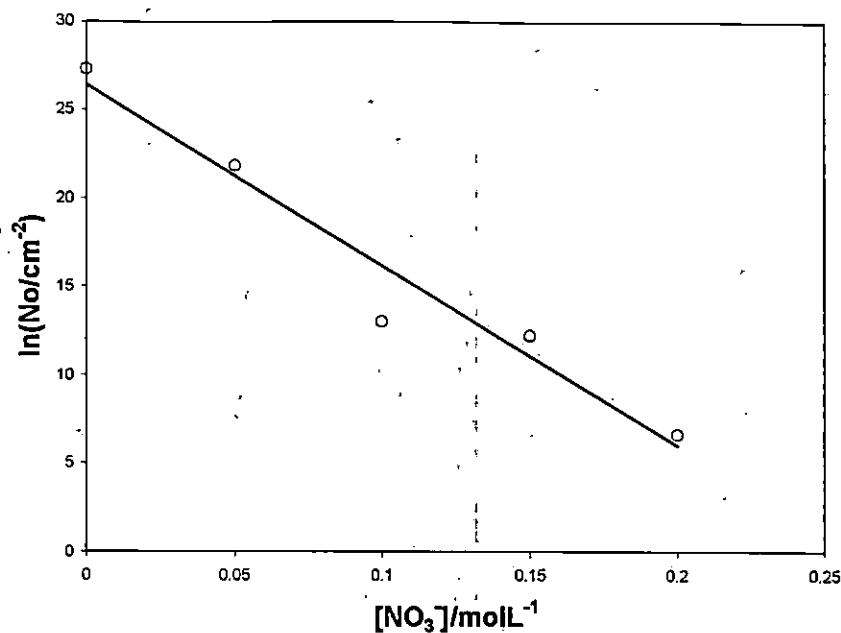


Fig. 3.22. Variación de la densidad numérica de sitios activos (No) como función de la concentración de KNO<sub>3</sub> en el baño de electrodeposición. (o) resultados experimentales, (—) ajuste logarítmico.

Tabla 3.5 Influencia de la concentración de NO<sub>3</sub><sup>-</sup> en los parámetros cinéticos de electrodeposición de cobalto en acero inoxidable. Los parámetros se obtienen de un ajuste no lineal de las curvas experimentales i-t de la figura 3.19, a la ec. 3.5, para [NO<sub>3</sub><sup>-</sup>] ≤ 0.5M y la ec.3.8, para [NO<sub>3</sub><sup>-</sup>] >0.5M.

	3Di-li			3D-dc		NR
[NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ] /molL <sup>-1</sup>	P <sub>1</sub> /mAcm <sup>-2</sup>	P <sub>2</sub> /s <sup>-2</sup>	P <sub>3</sub> /mAcm <sup>-2</sup> s <sup>1/2</sup>	P <sub>4</sub> /s <sup>-1</sup>	P <sub>5</sub> /s <sup>-1</sup>	P <sub>6</sub> /mAcm <sup>-2</sup>
0.00	33.00	1.12				
0.05	12.87	0.005				
0.10			37.14	8.81	0.51	9.49
0.15			29.18	4.02	0.90	2.71
0.20			25.85	0.01	0.97	3.67e-8

ii) **Formación de cobalto negro a altos potenciales.** Los transitorios potencioestáticos de cobalto negro a altos potenciales, figura 3.15b, muestran un doble máximo que no se simula correctamente con el modelo propuesto con la ecuación 3.8. Con base en los estudios potenciodinámicos y potencioestáticos llevados a cabo (ec. 3.2-3.4), se sugiere que la corriente total de estos transitorios debe ser atribuida a dos contribuciones secuenciales similares a las representadas por la ecuación 3.8. Por lo tanto, se propone que la corriente total queda constituida de los componentes mostrados en la ecuación 3.16

$$I = I_{3Di-dc1} + I_{nR1} + I_{3Di-dc2} + I_{nR2} \quad (3.16)$$

Aquí, se notan los procesos secuenciales del proceso de nucleación instantáneo limitado por la difusión y la reacción de reducción de nitratos en una primera etapa y posteriormente el resurgimiento de una nueva nucleación con una reacción de reducción de nitratos, en una segunda etapa. Esto explicaría el segundo máximo observado en el estudio potenciodinámico. En la figura 3.23 y 3.24, se muestran dos ejemplos del pulso de reducción potencioestática experimentales del baño del cobalto negro a altos potenciales (-1.1 y -1.15V), que se simula con una superposición de cuatro procesos, según se considera en la ecuación 3.16.

Se observa de la fig. 3.23 y 3.24 que el modelo teórico para la nucleación constituida por los cuatro componentes de la ecuación 3.16 representan en forma adecuada al proceso de electrocristalización de cobalto negro sobre acero inoxidable a partir del baño b). Los otros transitorios a altos potenciales, fueron también bien descritos por este método. Los parámetros cinéticos de la electrocristalización de cobalto de este modo obtenidos, están indicados en la tabla 3.6.

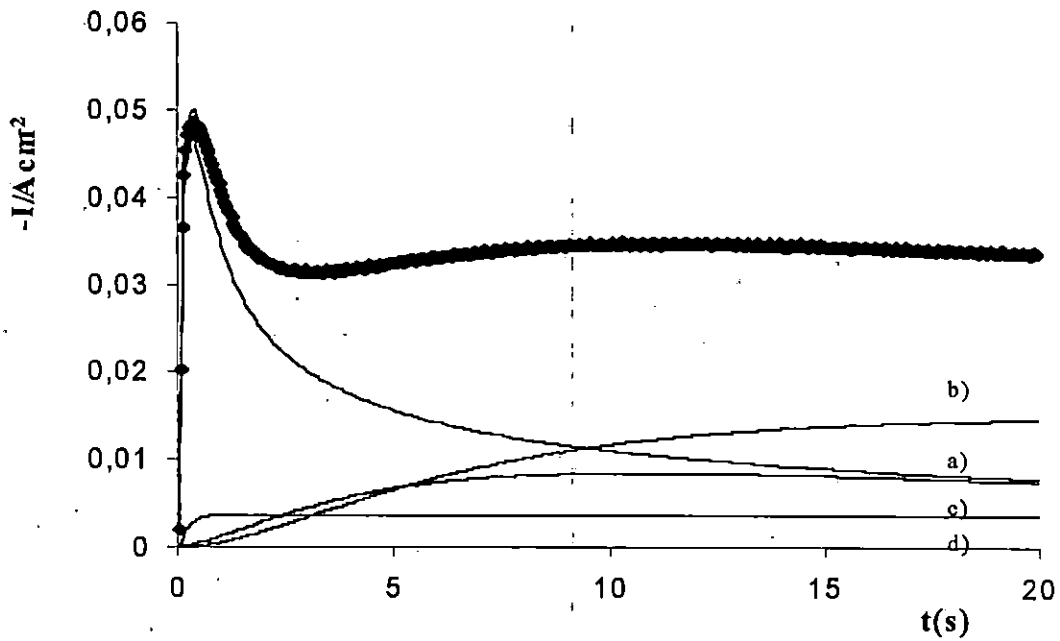


Figura 3.23. Transitorio potenciostático teórico (—), (no observable por el gran parecido con datos experimentales) por el modelo de nucleación combinada, ecuación 3.16 ajustado al transitorio experimental (●●●) obtenido a  $-1.1$  V, indicado en la figura 3.15. Las contribuciones individuales de los cuatro tipos de procesos que forman la ecuación 3.16 se muestran como a)  $I_{3DI-dc}$  b)  $I_{RN1}$ , c)  $I_{3DI-dc2}$  y d)  $I_{RN2}$

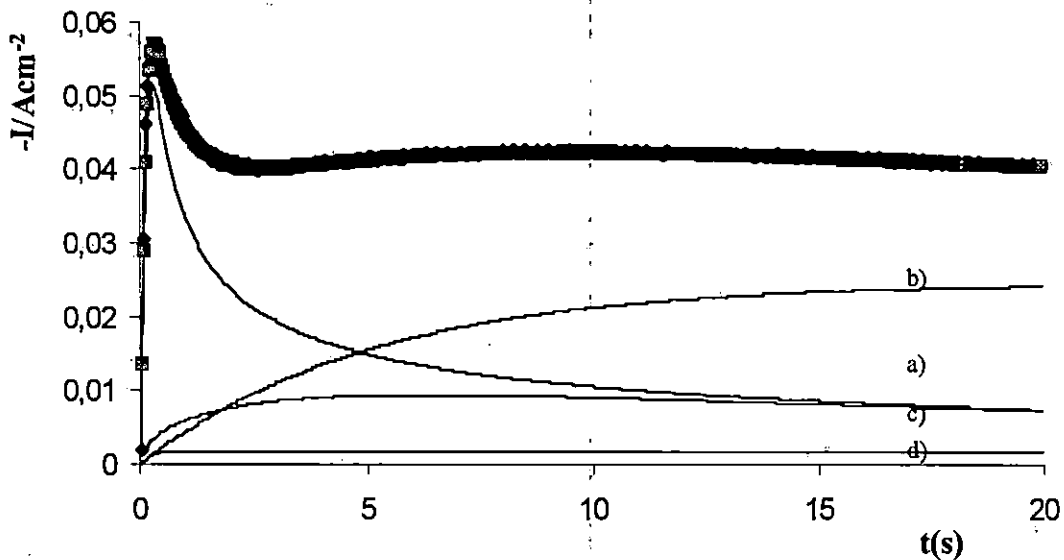


Figura 3.24. Transitorio potenciostático teórico (—■—■—), (no observable por el gran parecido con datos experimentales) por el modelo de nucleación combinada, ecuación 3.16 ajustado al transitorio experimental (●●●) obtenido a  $-1.15$  V, indicado en la figura 3.15. Las contribuciones individuales de los cuatro tipos de procesos que forman la ecuación 3.16 se muestran como a)  $I_{3DI-dc}$  b)  $I_{RN1}$ , c)  $I_{3DI-dc2}$  y d)  $I_{RN2}$

Tabla 3.6. Parámetros cinéticos que describen la nucleación de cobalto negro sobre acero, a partir del baño b). Los parámetros cinéticos fueron obtenidos a partir del ajuste no-lineal de las curvas experimentales  $i-t$  (transitorios de la figura 3.15b) a la ecuación 3.16.

V/SCE (V)	(3D-dc) <sub>1</sub>			(RN) <sub>1</sub>	(3D-dc) <sub>2</sub>		(RN) <sub>2</sub>
	P <sub>3</sub> (mAcm <sup>-2</sup> s <sup>1/2</sup> )	P <sub>4</sub> /s <sup>-1</sup>	P <sub>5</sub> /s <sup>-1</sup>	P <sub>6</sub> /mAcm <sup>-2</sup>	P <sub>7</sub> /s <sup>-1</sup>	P <sub>8</sub> /s <sup>-1</sup>	P <sub>9</sub> /mAcm <sup>-2</sup>
-1.0	0.0258	6.4560	2.4311	5.95E-03	4.18E-05	1.23E-05	7.37E+4
-1.05	0.0377	7.7053	3.7287	3.432E-11	0.159530	0.19361	0.01229
-1.1	0.0348	15.872	5.5086	0.003587	0.455944	0.18578	0.01524
-1.15	0.0332	13.899	7.9439	0.001626	20659.450	0.1964113	0.02469

De esta manera, y con base en el estudio electroquímico desarrollado, se confirman dos modelos diferentes del proceso de electrocristalización que ocurren en el depósito de cobalto para cada baño estudiado. En la figura 3.25, se observa un esquema que muestra la formación de cobalto blanco sobre el sustrato, mediante un proceso de nucleación múltiple 3D de átomos de cobalto limitados en su crecimiento por la incorporación de ad-átomos. Se observa de la figura, que una vez formadas las primeras capas de cobalto, el incremento en el espesor de este material continua llevándose a cabo por este mismo proceso de nucleación, lo cual en parte explica la mayor fracción de recubrimiento del sustrato, que se logra con este depósito y que se confirma por el estudio (difracción de rayos X, AFM, SEM) desarrollado (ver más adelante).

El mecanismo de formación de cobalto negro, figura 3.26, es bien explicado mediante la presencia simultánea de 2 reacciones faradaicas (formación de núcleos 3D limitados por la difusión y una reacción redox de reducción de nitratos). Las reacciones correspondientes a las ecuaciones 3.2, 3.3 y 3.4, se especifican en la figura 3.26. Se pudo demostrar que este baño de electrorecubrimiento de cobalto negro, funciona únicamente con las adiciones de una sal de nitrato (de cobalto o bien de potasio) y que este componente juega el papel director en la formación del cobalto negro. Tal como se muestra esquemáticamente en la figura 3.26, el mecanismo de formación y crecimiento de este depósito involucra un proceso simultáneo de formación de núcleos 3D limitados por transferencia de masa, así como una interacción del cobalto y nitrato, donde los iones NO<sub>3</sub><sup>-</sup> en solución bloquean sitios activos para la reducción de cobalto y el efecto de estos fenómenos conduce a una dispersión superficial del cobalto que



hace que esta superficie sea negra y presente propiedades ópticas útiles para la conversión fototérmica de energía solar.

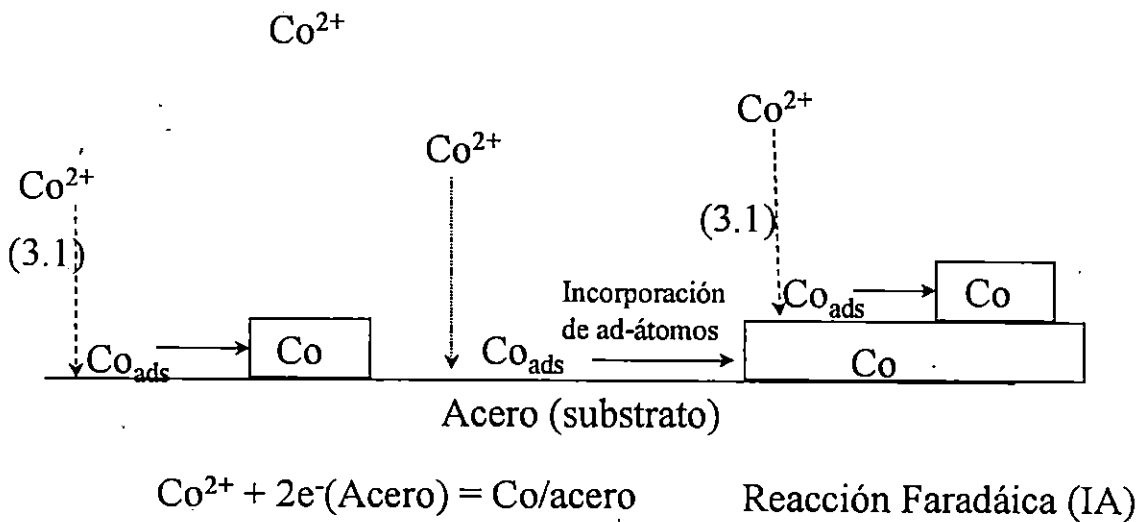


Figura 3.25. Mecanismo propuesto para la electrocristalización de cobalto blanco sobre sustratos de acero. Se indica en que etapa se presenta la reacción (3.1).

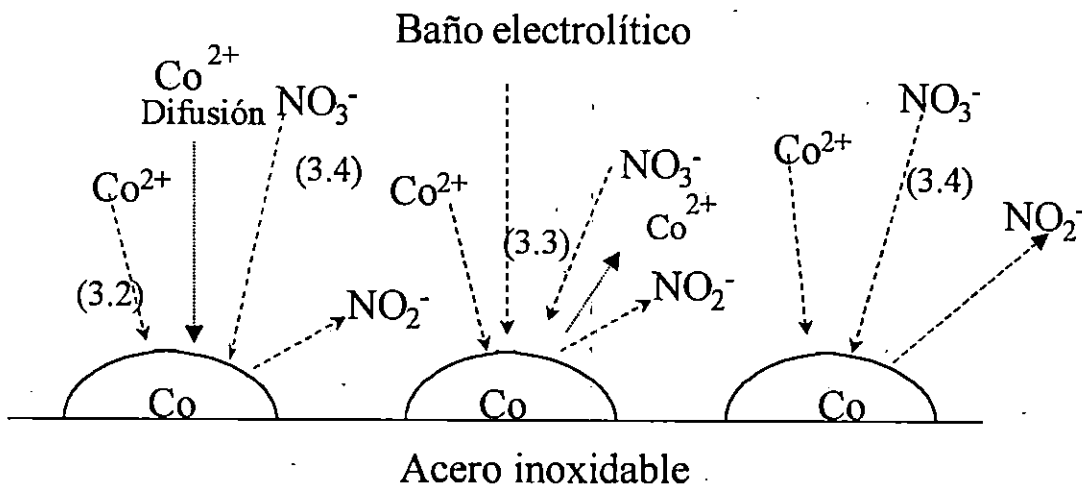


Figura 3.26 Mecanismo propuesto para la electrocristalización de cobalto negro sobre sustratos de acero. Se indica en que etapa, ocurren las reacciones (3.2, 3.3 y 3.4).

### **3.4.4. Caracterización de los recubrimientos.**

#### **3.4.4.1. Microscopía Electrónica de Barrido, (SEM)**

La Figura 3.27 muestra las imágenes de las superficies de cobalto blanco y cobalto negro, depositadas en sustratos de acero inoxidable, en modo potencioestático (-1.1V/SCE durante 15 seg), obtenidas mediante microscopía de Barrido Electrónico (SEM). Se observa que en ausencia de nitratos (figura 3.27a), el depósito de cobalto blanco es mucho más compacto, observándose que el recubrimiento es más uniforme, aunque se alcanzan a observar algunas partes de la superficie no cubiertas. En el caso del depósito con el baño en presencia de nitratos, se observa que el depósito de cobalto negro está formado por una superficie con la presencia de muchas partículas dispersas con tamaños menores de 500nm (figura 3.27b), siendo esta característica la que le confiere el color negro al depósito.

#### **3.4.4.2. Caracterización morfológica de películas de cobalto por AFM.**

Las imágenes de AFM dan más detalles morfológicos que SEM, y sirven principalmente para verificar los resultados de las imágenes de SEM. La figura 3.28.a. muestra la morfología el sustrato de acero inoxidable que consiste de grandes granos, con bordes visibles. Esta textura se pierde después de la formación de la película de cobalto.

La Figura 3.28.b muestra una vista del depósito de cobalto blanco que parece una superficie en 2D con algunos agregados. La figura 3.28.c muestra que el depósito de cobalto negro, consiste de pequeños clusters sumamente pequeños (200-400nm) y dispersos. Desde el punto de vista macroscópico, resulta interesante estimar la rugosidad superficial para el sustrato y los depósitos de cobalto. La rugosidad superficial se expresa como RMS, la función de la raíz cuadrada, [32, 33] que se define como la desviación estándar de la altura de todas las imágenes características. En este análisis todos los puntos de la imagen se toman en cuenta. Los depósitos de cobalto negro y blanco poseen diferencias significativas en los valores de RMS con valores de 69 a 40 nm, respectivamente. Estas observaciones morfológicas confirman cuantitativamente que los clusters de cobalto negro son más rugosos que el depósito de cobalto blanco. El depósito de cobalto blanco es más uniforme con una mayor fracción de recubrimiento del sustrato que el cobalto negro.

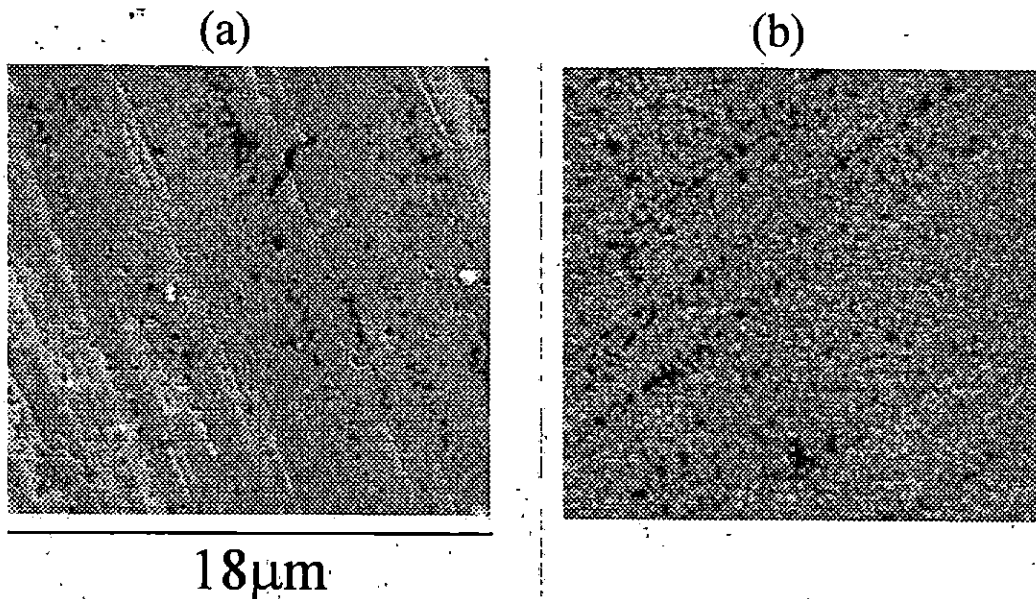
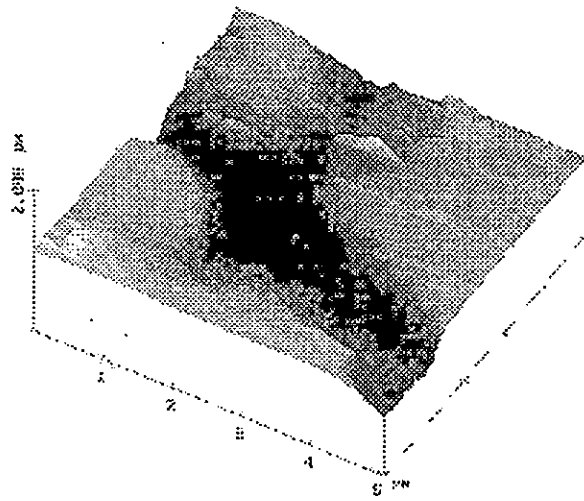


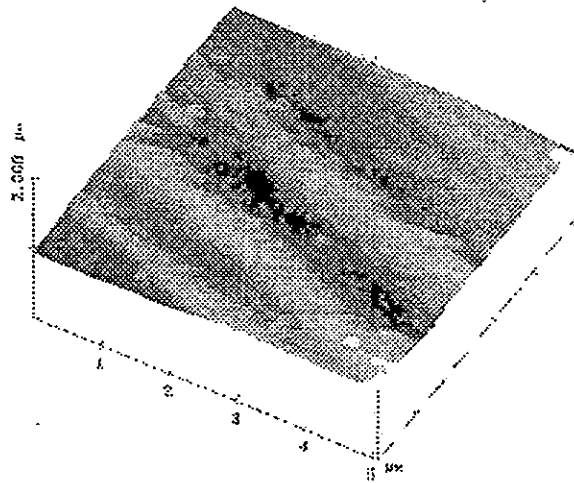
Figura 3.27.a. Imágenes SEM (aumentos X 5000) de las superficies de acero recubiertas con (a) cobalto blanco, utilizando la solución a de la tabla 3.3 (b) cobalto negro, solución b tabla 3.3. Estos depósitos se obtuvieron después de aplicar un potencial constante a la superficie de acero de  $-1.1\text{V}$  durante un tiempo de 15 s.

En la fig. 3.29a, se muestra otra microfotografía del cobalto negro recién obtenido sobre acero inoxidable, preparado en modo galvanostático a una densidad de corriente de  $10\text{ A dm}^{-2}$  con un tiempo de depósito de 40 segundos.

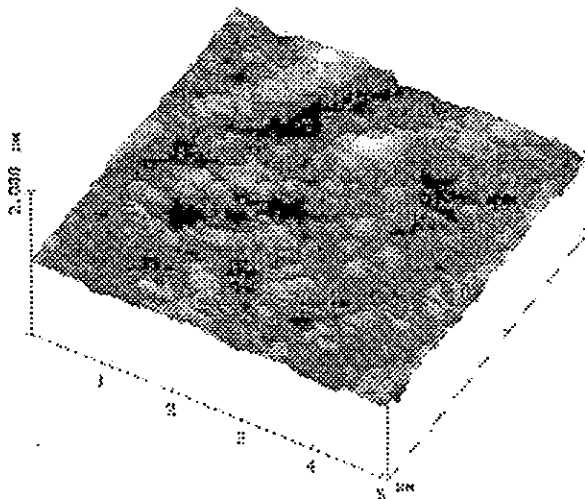
Se observa que la estructura del cobalto negro es granular con tamaño aproximado de  $1\mu\text{m}$ . Por otra parte cuando las muestras de cobalto se someten a largos tiempos de tratamiento térmico (100 hr) a una temperatura de  $400^{\circ}\text{C}$ , la morfología superficial se ve modificada, figura 3.29b, pues la muestra probablemente presenta una recristalización que se aprecia en la superficie del material con un nueva forma y tamaño de grano, lo que influye en la capacidad de absorción de la radiación solar del material, pues las propiedades ópticas se ven modificadas.



a)



b)



c)

Figura 3.28 Imágenes de AFM de a) superficie del sustrato de acero inoxidable, b) La misma superficie recubierta con un depósito de cobalto blanco y c) recubrimiento de cobalto negro. Estas superficies se obtienen bajo las mismas condiciones de la figura 3.8

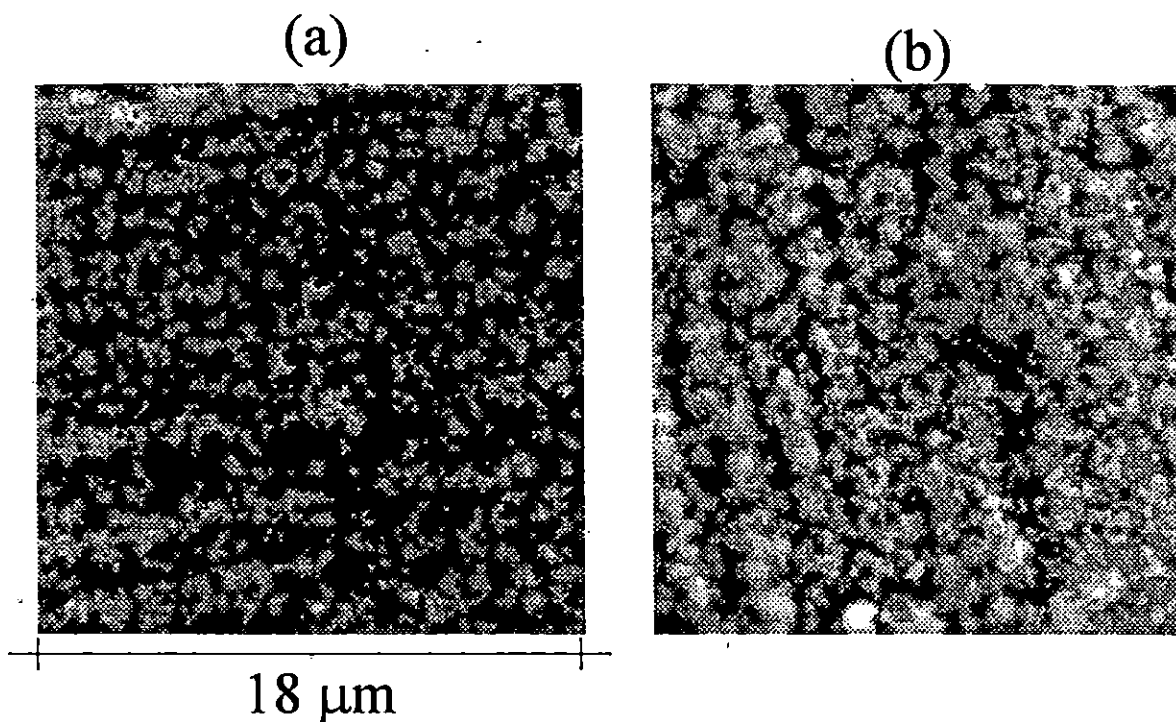


Fig. 3.29. Imágenes SEM (aumentos X 5000) de las superficies de cobalto negro sobre acero, modo galvanostático (a) densidad de corriente de  $10 \text{ A dm}^{-2}$ , durante un tiempo de depósito de 40 s y (b) misma muestra pero tratada térmicamente por 100 h a  $400^\circ\text{C}$ .

#### 3.4.4.3. Difracción de Rayos X

Se electrodepositó cobalto sobre un sustrato de acero inoxidable en modo potencioestático partir de las disoluciones acuosas A y B, tabla 2. El análisis de las superficies de acero recubiertas con cobalto a partir de estos dos baños, se realizó mediante la técnica de difracción de rayos X (Figura 3.30), mostrando que en ambos casos los recubrimientos estaban formados por cobalto metálico. Sin embargo, en el caso del depósito formado en presencia de pequeñas cantidades de nitratos (B), se formó una película de color negro y en ausencia de nitratos esta película fue de color blanco metálico, (A), figura 3.30a. El patrón de difracción del depósito de cobalto negro sobre acero inoxidable mostrado en la figura 3.30.b, permite observar que solo las reflexiones de  $\text{Co}(002)$  aparecen, (Archivo 5-727 JCPDS), [34] que sugiere que el cobalto crece epitaxialmente en la dirección  $[002]$  de la fase  $\gamma_{002}$  del sustrato (acero inoxidable).

Con la comparación de la intensidad relativa de los picos de difracción de rayos X característicos del depósito de cobalto metálico, plano de difracción (002) y el pico que todavía se observa del sustrato, Austenita (111) (Figura 3.30) se estimó que, la fracción de acero recubierto con cobalto blanco es aproximadamente el doble de la cubierta con cobalto negro. Lo

cual está de acuerdo con lo observado mediante las imágenes (SEM) de las muestras estudiadas. Dos características se confirman con estos resultados. La formación de películas de cobalto negro se obtienen de la reducción de Co(II) de una solución acuosa conteniendo entre otros iones, pequeñas cantidades de nitrato, y esta película negra está compuesta de cobalto metálico negro disperso. Esta característica es básica para lograr una buena eficiencia fototérmica.

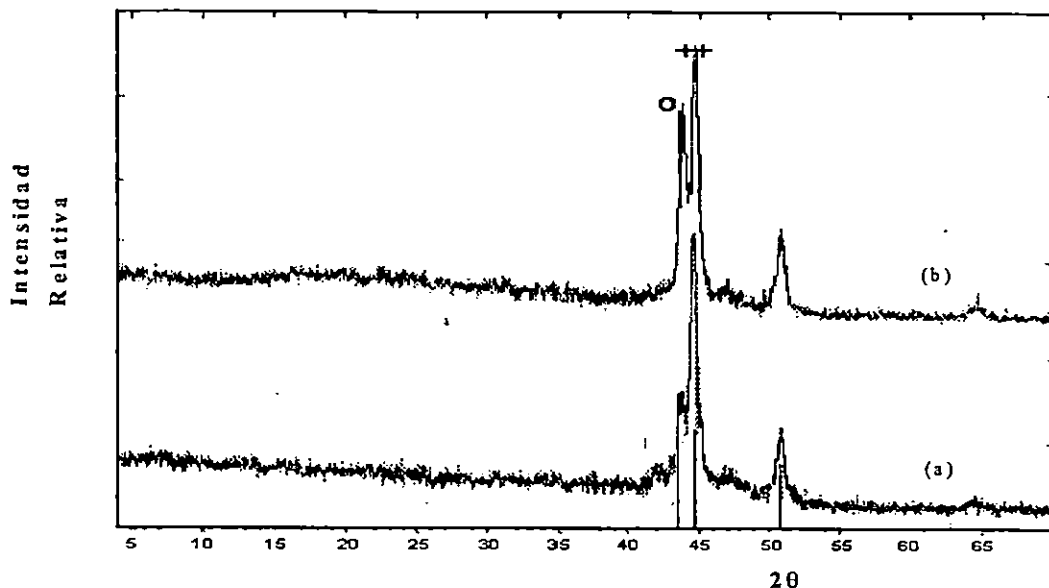


Figura 3.30. Espectros de difracción de rayos X obtenidos sobre superficies de acero cubiertas con cobalto electrodepositado a partir de diferentes baños electrolíticos y con características del depósito diferentes: (a) baño A, que no contiene nitratos y forma cobalto blanco, (b) baño B, conteniendo nitratos, y forma cobalto negro. (++) = Cobalto (002). (o) = Acero, Austenita (111).

#### 3.4.4.3.1. Análisis de WDX.

A fin de confirmar la composición química de los depósitos de cobalto, se efectuó un análisis de WDX. La figura 3.31 muestra un espectro de WDX del depósito de cobalto negro (un espectro idéntico de WDX se obtuvo para el depósito de cobalto blanco). Este espectro muestra las líneas para cobalto y otros elementos correspondientes para el sustrato a base de acero inoxidable (Fe, Cr, Ni). Las pequeñas líneas ( $\lambda=23.5\text{\AA}$ ) asignadas al oxígeno (ver el recuadro de la figura 3.31) no permiten establecer la presencia de compuestos de oxígeno en el depósito de la película. Por lo tanto los depósitos de cobalto blanco y negro son depósitos formados únicamente por cobalto metálico.

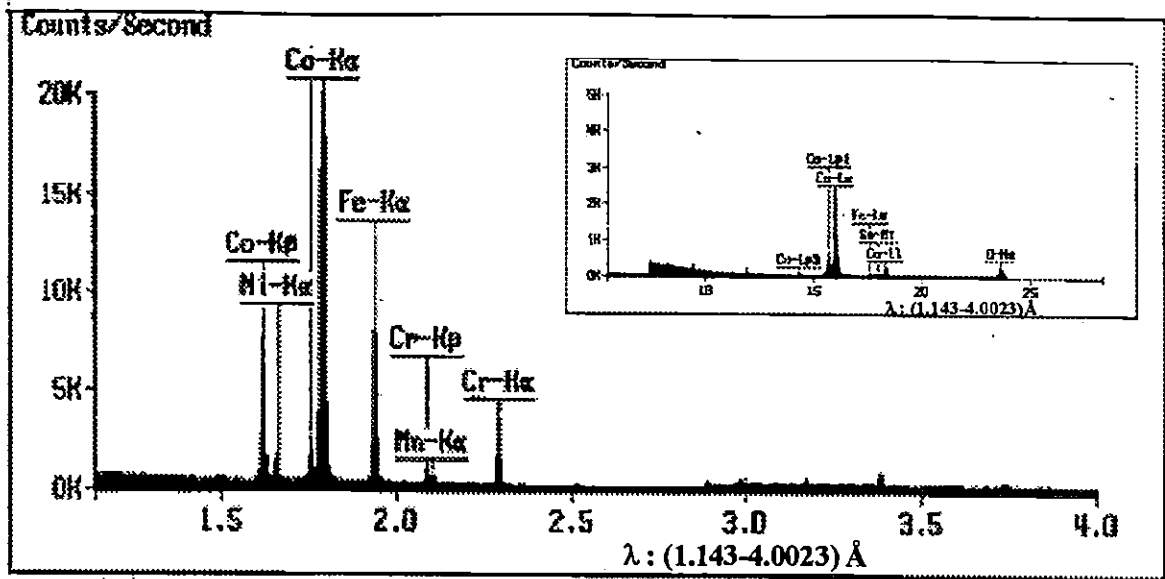


Fig. 3.31. Espectro típico de WDX para el depósito de cobalto negro sobre acero inoxidable tipo 304, en la región de longitudes de onda de  $1.14 \text{ \AA} < \lambda < 4.0 \text{ \AA}$ . El recuadro muestra un rango diferente de  $\lambda$ .  $5 \text{ \AA} < \lambda < 30 \text{ \AA}$ .

#### 3.4.4.4. Efecto del tratamiento térmico

Cuando las muestras de cobalto negro sobre acero inoxidable se someten a tratamiento térmico en presencia de  $O_2$  a  $400^\circ C$ , estas películas empiezan a transformarse a óxido de cobalto del tipo  $Co_3O_4$ , lo cual ocurre como función del tiempo de tratamiento térmico, figura 3.32. Para largos tiempos de tratamiento térmico, (más de 100 horas), aumenta tanto el proceso de oxidación térmica, que la película tiende a perder la orientación preferencial, por lo que el óxido de cobalto surge como un polvo, así que la regularidad de la película se rompe durante este proceso de recristalización térmica. Así, en los difractogramas de muestras tratadas por largo tiempo donde predomina el óxido de cobalto, los rayos X empiezan a tocar zonas limpias del sustrato y como resultado las reflexiones (111) y (002) típicas del sustrato, tienden a recuperar su intensidad original como se presenta en el sustrato, figura 3.33 De acuerdo a esta situación que ocurre, según la evidencia del estudio de rayos X, en la figura 3.34, se propone un esquema del probable modelo estructural de lo que sucede con el cobalto negro tratado térmicamente.

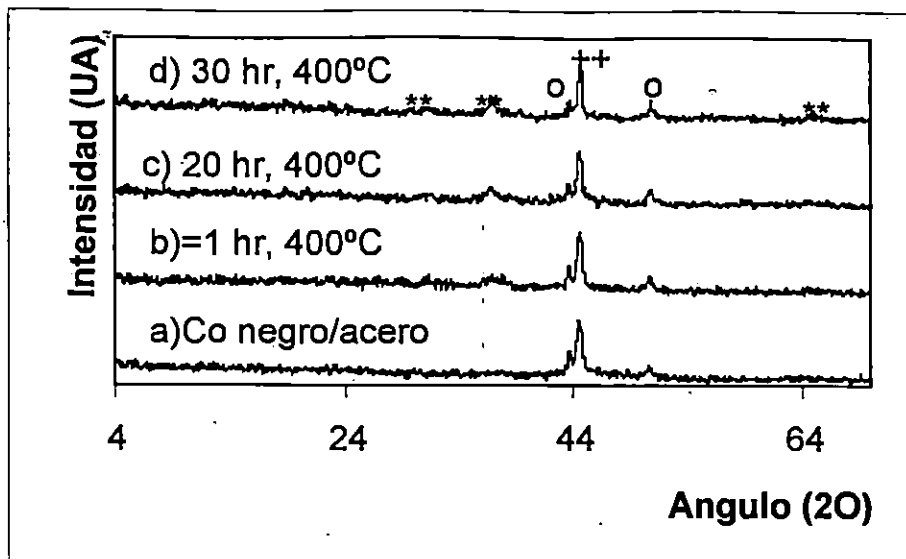


Figura 3.32. DRX. de muestras de cobalto negro sobre acero sometidas a 400°C como función del tratamiento térmico. (++=Cobalto), (o=acero) y (\*\*=Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>).

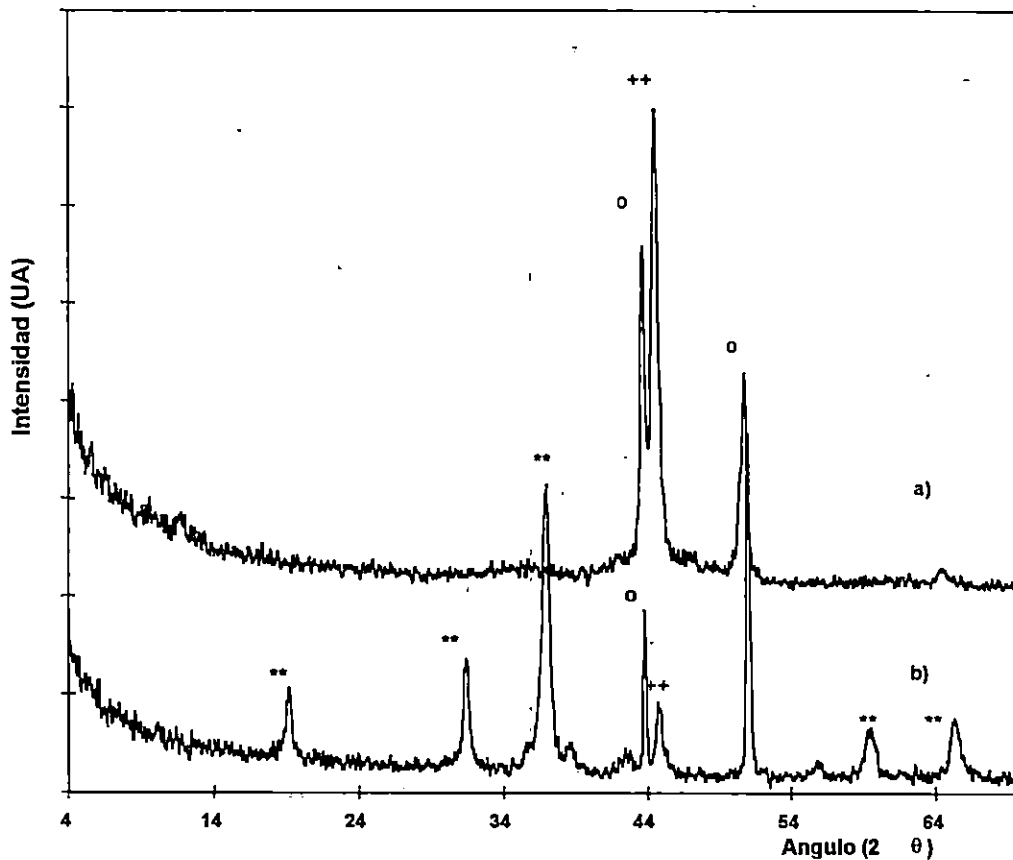


Fig. 3.33. Espectros de difracción de rayos X de a) película de cobalto negro electrodepositado en acero inoxidable, 304, b) misma muestra tratada a 400°C por más de 100 hr, o= acero inoxidable, ++=cobalto metálico, \*\*=Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>



Se observa que originalmente el cobalto negro muestra un estructura columnar, que se rompe con el tratamiento térmico y dependiendo del espesor de película alcanzado, el sustrato puede aparecer más notoriamente, detectándose por el aumento de la intensidad del pico de DRX correspondiente al sustrato.

La figura 3.34, muestra como la columna original se convierte en columnas más pequeñas, así como gránulos de material amorfo y policristalino.

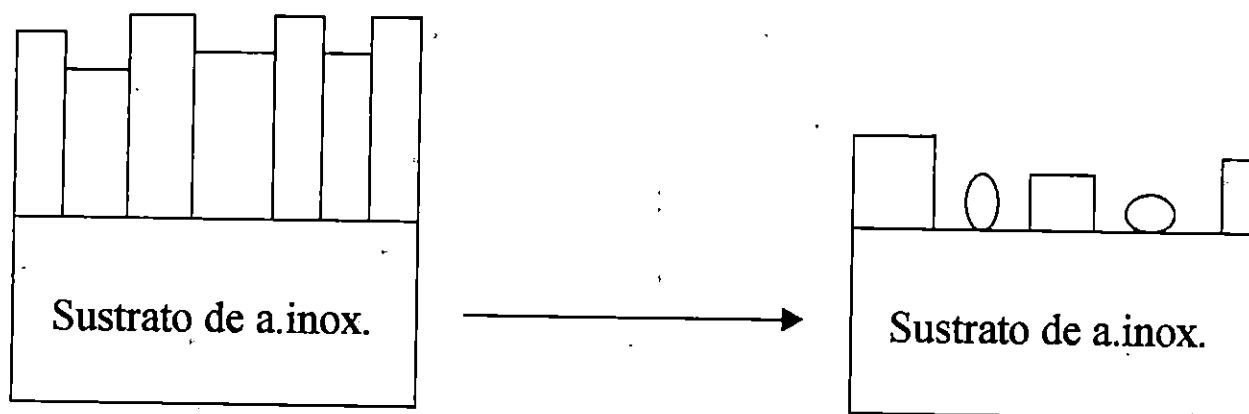


Figura 3.34. Posible estructura del depósito de Cobalto negro, sometido a tratamiento térmico.

### 3.4.4.5. Propiedades ópticas.

En la fig. 3.35 se muestra, como ejemplo, la respuesta típica de la reflectancia espectral del cobalto negro recién preparado, así como de una muestra tratada térmicamente a 400°C durante 5 y 10 horas. Con base en este tipo de espectros, se determina la absorptancia solar, según la metodología de Duffie y Beckmann, [35]. De esta figura, se observa que a mayor tiempo de tratamiento térmico la reflectancia espectral se incrementa gradualmente, lo que conduce a una disminución de la absorptancia solar del material. En general, la forma de las curvas de reflectancia son las mismas, excepto que las muestras con tratamiento térmico empiezan a mostrar un hombro en aproximadamente 1000 nm, el cual según la literatura [36], parece ser debido a la aparición del óxido de cobalto. Esta diferencia de los espectros de reflectancia del cobalto negro sin y con tratamiento térmico, confirma la transformación química del material original, debido a procesos de oxidación y difusión de especies por el tratamiento térmico. Dado que este fenómeno de transformación es indeseable desde el punto de vista de propiedades ópticas, se hace necesario buscar una ruta de tratamiento a partir de películas protectoras, lo cual se trata en el siguiente capítulo de este trabajo.

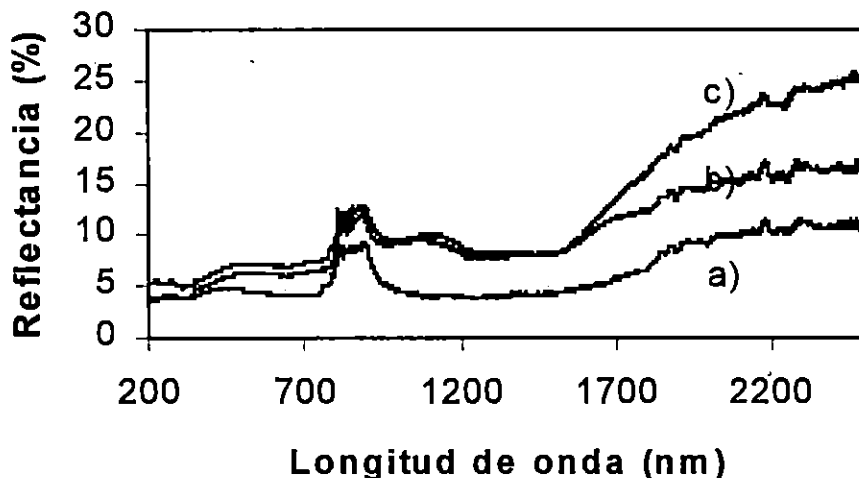


Fig. 3.35. Reflectancia espectral de muestras de: a) cobalto negro recién preparado, b) cobalto negro con 5 h de tratamiento térmico, 400°C y c) Cobalto negro con 10 horas de t.t.

En la tabla 3.7 se muestra un resumen de las propiedades ópticas iniciales del cobalto negro depositado en acero en función al tiempo de electrodeposición ( $\rho_c=10 \text{ A dm}^{-2}$ ). Se observa que aunque el material electrodepositado es el mismo, es notoria la influencia del tiempo de

depósito en sus propiedades ópticas. Ocurre también que conforme crece el tiempo de depósito la absorción se incrementa, pero también ocurre lo mismo con la emitanza del material. Es a 40 segundos de depósito cuando ocurre una estabilización de la absorción del cobalto negro, lo cual se explica probablemente por una tendencia a un máximo en el espesor del material, como función del tiempo de depósito y que se presenta en la figura 3.36. Esta figura, se preparó cuando se realizó un electrodeposición en modo galvanostático a  $5 \text{ mA cm}^{-2}$  con el baño de cobalto negro, observándose que es a 40 y 50 segundos de tiempo de depósito cuando se satura también el valor de espesor, tendiendo a crecer para tiempos mayores. Las propiedades ópticas obtenidas para tiempos de depósito mayores, no son aceptables, pues mientras el valor de la absorción tiende a mantenerse, la emitanza de la superficie, se incrementa demasiado.

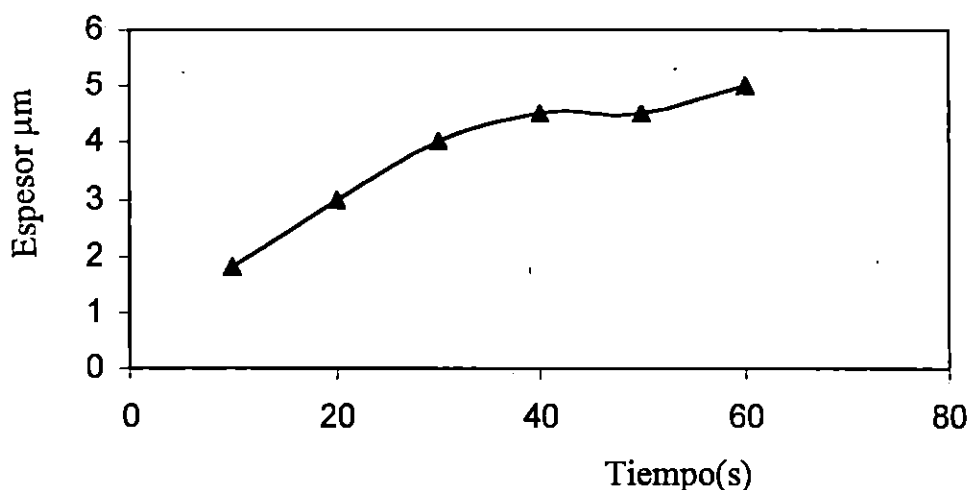


Fig.3.36. Espesor del electrodepósito de Co negro ( $\mu\text{m}$ ) como función del tiempo de depósito, modo galvanostático, ( $5 \text{ mA cm}^{-2}$ ).

Tabla 3.7. Propiedades ópticas del cobalto negro recién preparado como función del tiempo de electrodeposición en modo galvanostático.

Tiempo de electrodeposición, s	Absortancia $\pm 0.005$	Emitancia $\pm 0.005$
20	0.88	0.26
30	0.93	0.32
40	0.94	0.36
50	0.94	0.45

En la fig. 3.37 y 3.38 respectivamente, se observa la curva del comportamiento de la absorción y emitanza del material en función del tiempo de tratamiento, para diferentes

niveles de temperatura, 200, 300 y 400°C. Se puede observar que el material presenta buena estabilidad térmica por debajo de 300°C, pues las propiedades de utilidad en la captación de energía solar, así como su color y apariencia no se modifican apreciablemente. Sin embargo, por arriba de ese nivel de temperatura el cobalto negro, empieza a transformarse químicamente y sinterizarse, cambiando ligeramente su color, apariencia y también sus propiedades ópticas.

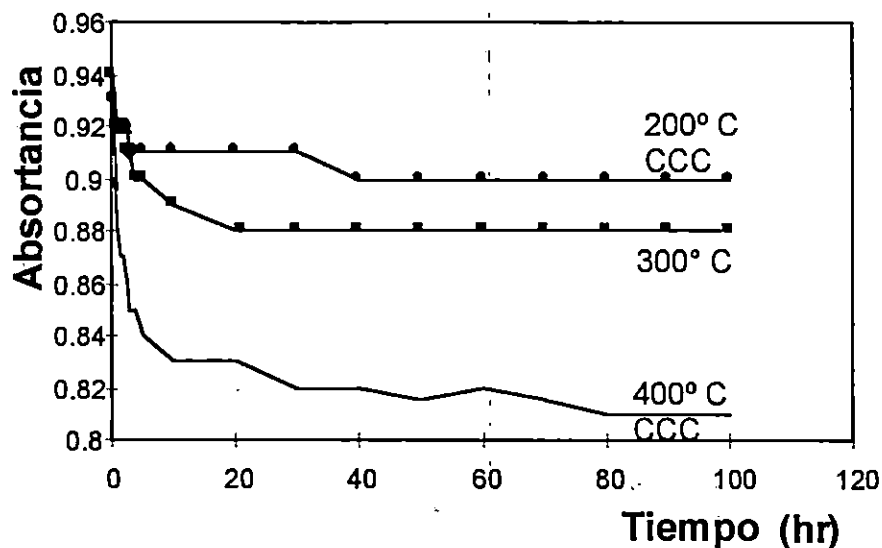


Fig. 3.37 Comportamiento de la absorbancia solar del cobalto negro sobre sustratos de acero inoxidable, preparado por la técnica de electrodeposición en función al tiempo de tratamiento térmico. Muestras preparadas a 40 s ( $5\text{mA cm}^{-2}$ ).

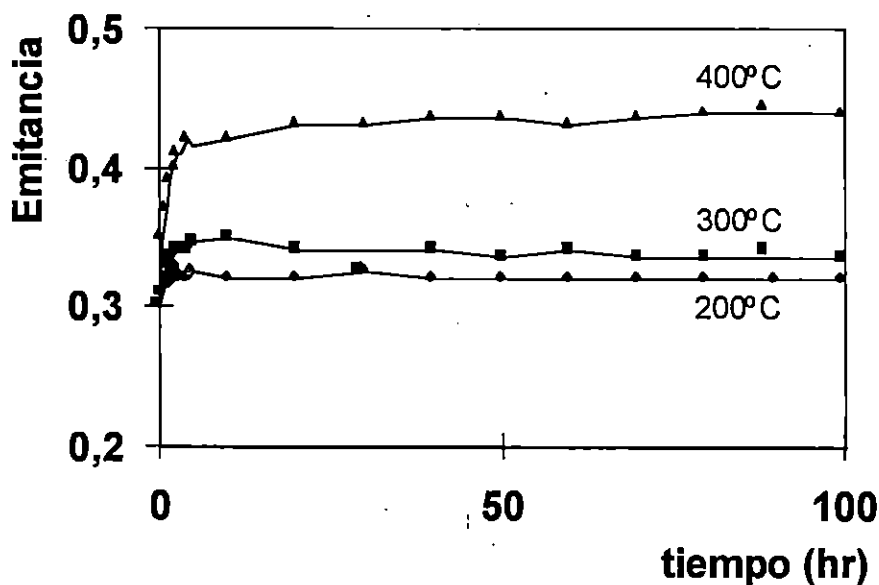


Fig. 3.38 Comportamiento de la emitancia del cobalto negro sobre sustratos de acero inoxidable, preparado directamente por la técnica de electrodeposición en función al tiempo de tratamiento térmico.

### 3.5. Discusión y Conclusiones.

El uso de la técnica de electrodeposición de cobalto en celda Hull, permitió identificar los mejores parámetros y condiciones para el electrodeposición directa de cobalto negro, a partir de una formulación modificada del baño de McDonald [10] usada para el depósito de cobalto metálico. El estudio electroquímico desarrollado, ha mostrado que las sales de nitrato como ejemplo de cobalto y de potasio; son el aditivo esencial del proceso de electrodeposición de cobalto negro, pues la ausencia de este compuesto aún a bajas concentraciones ( $<0.1$  M) impide la formación del cobalto negro y favorece el depósito de cobalto blanco metálico. El baño electrolítico propuesto en este trabajo, no había sido estudiado anteriormente. Por esta razón en este trabajo se muestra un estudio novedoso para la obtención de cobalto negro, en el que se desarrolló un estudio electroquímico fundamental para identificar los mecanismos y cinética de formación de los recubrimientos. Respecto a las propiedades ópticas del material obtenido, éstas son buenas, pero su estabilidad térmica no es la adecuada, pues el material obtenido con esta formulación solo es estable hasta los  $300^{\circ}$  C, pues a temperaturas iguales o mayores de  $400^{\circ}$  C, se observan modificaciones en el color de las películas y alteraciones significativas en los valores de las propiedades ópticas que desfavorecen su selectividad.

Del estudio potenciodinámico, se observa que el proceso de reducción de los iones  $\text{Co(II)}$  ( $E < -0.47\text{V}$ ) es distinto, para cada baño estudiado. En el caso del depósito para cobalto blanco, no se observa la presencia de un pico de reducción, mientras que en baño para el depósito de cobalto negro, se desarrolla un pico catódico II' (ver Figura 3.8b) típico de los procesos limitados por la difusión. Por medio de las técnicas electroquímicas potenciodinámica y potencioestática, se pudo plantear, por vez primera, la diferencia del mecanismo de depósito de cobalto blanco del de películas de cobalto negro.

Durante la formación de cobalto blanco, se pudo encontrar que el mecanismo de depósito ocurre por un proceso de nucleación 3D con crecimiento de núcleos limitados por la incorporación de ad-átomos. Sin embargo, en el caso de la formación de cobalto negro la evidencia experimental, conduce a mostrar que la formación de núcleos de cobalto negro involucra un mecanismo diferente al planteado en la formación de cobalto blanco. La presencia de los nitratos que permiten el depósito de cobalto negro, es clave, puesto que su presencia en el baño electrolítico, cambian el paso limitante en la electrocristalización del cobalto, de transferencia de carga (en la ausencia de  $\text{KNO}_3$ ) a transferencia de masa (en presencia de  $\text{KNO}_3$ ). El estudio electroquímico permite identificar que el mecanismo de depósito de cobalto negro involucra la presencia simultánea de la formación de núcleos de

cobalto tridimensionales limitados en su crecimiento por la difusión de iones cobalto, con una reacción de reducción de nitratos (a nitritos) sobre la superficie de los núcleos de cobalto recién formados, lo cual conduce a un depósito disperso y rugoso, que le confieren al cobalto negro sus propiedades ópticas características.

El estudio electroquímico integral de un baño de alta concentración para la preparación de películas delgadas por electrodeposición han sido poco estudiados, y para el caso de electrodeposición de cobalto negro no existía este tipo de información. Todas las evidencias electroquímicas del depósito de cobalto negro, fueron confirmadas por otro tipo de estudios como la difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido y AFM. Con estos estudios, se comprueba que el electrodeposición de cobalto, con ambos baños (con y sin nitratos), permite obtener recubrimientos de cobalto metálico sobre acero inoxidable 304 que dependiendo del grado de dispersión de partículas y de su rugosidad, este resulta negro o blanco. Los depósitos de cobalto negro son más dispersos y rugosos que los recubrimientos de cobalto blanco, como se mostró con el estudio de microscopía electrónica de barrido, SEM. Estas importantes aportaciones del estudio del electrodeposición de cobalto negro, se deben aplicar a otros metales negros, con el fin de confirmar si la apariencia negra se debe al grado de dispersión superficial o bien a la composición química del depósito. Lo anterior abre nuevas perspectivas de investigación futura en el desarrollo de nuevos y mejores materiales fototérmicos absorbedores de la energía solar.

El estudio de las propiedades ópticas del cobalto negro y su estabilidad para condiciones de alta temperatura, conducen a mostrar que este material es estable solo a temperaturas menores a 300°C y que para su aplicación a mayores temperaturas, las propiedades ópticas se modifican desfavorablemente respecto de la condición original de la superficie. Se requiere un tratamiento especial del cobalto negro, con el fin de eliminar al mínimo esta desventaja. La metodología para evitar este deterioro es el objetivo del siguiente capítulo de esta tesis.

### Referencias Capítulo III.

- [1]. M.G. Hutchins, P.J. Wright and P.D. Grebenik, *Sol. Energy Mater.* **16** (1987) 113.
- [2]. S. Johon , N. Nagarani and S. Rajendran, *Sol. Energy Mater.* **22** (1991) 293
- [3]. C.G. Granqvist, "Materials science for solar energy conversion system". Pergamon Press. Oxford, (1991)
- [4]. I M. Croll, *Advances in X-ray Analysis Vol. 4*, p.151. Plenum Press, New York (1980).
- [5]. I.M. Croll and B. A. May, in *Electrodeposition Technology, Theory and Practice*, L.T. Romanikiw and D.R. Turner Eds., p.295, *Electrochemical Society Proceeding Series*, Pennington, NJ (1987).
- [6]. L. Brossared, *Mater Chem. & Phys.* **27**, (1991) 235
- [7]. C.Q. Cui, S.P. Jiang and A.C.C. Tseung, *J. Electrochem. Soc.* **138**, (1991) 1001.
- [8]. A.B. Soto, E.M. Arce, M. Palomar-Pardave and I. González, *Electrochim. Acta*, **41**, (1996) 2647
- [9]. M. Palomar-Pardavé, I. González, A.B. Soto and E.M. Arce, *J. Electroanal. Chem.*, **443**, (1998) 125.
- [10]. G.E. McDonald, *Sol. Energy* **17**, (1975), 119.
- [11]. G.B. Smith, A. Ignatiev and G. Zajac, *J. Appl. Phys.* **51**, (1980) 8.
- [12]. W. Kruidhof and M. van der Leij, *Sol. Energy Mater.* **2** (1979) 69.
- [13]. *Metal Finishing, Guidebook and directory Issue*, **89**, No 1, 1991.
- [14]. M.T. Oropeza, C. Ponce de León e I. González I. *Ingeniería Electroquímica y Aplicaciones*, UAM-I, (1995), México.
- [15]. M.E. Palomar P., *Tesis de Doctor en Ciencias*, UAM-I, México, 1998.
- [16]. A. Serruya y B.R. Scharifker, *Memorias del X Congreso de la Sociedad Venezolana de Electroquímica*, (1996)
- [17]. M.T. Ramírez, Ph D. Tesis, *Universidad Autónoma Metropolitana*, México (1997).
- [18]. R. D. Armstrong, M.- Fleischmann and H. R. Thirsk, *Trans Faraday Soc.* **58** (1962) 2200.
- [19]. B. Scharifker and G. Hills, *Electrochim. Acta*, **28** (1983) 879.

- [20]. M. Palomar-Pardavé, M. Miranda-Hernández, I. González and N. Batina, *Surf. Sci.* **399**, (1998) 80.
- [21]. Y.G. Li and A. Lasia, *J. Electrochem. Soc.* **144**, (1997) 1979.
- [22]. U. Schmidt, M. Donten and J. G. Osteryoung, *J. Electrochem. Soc.* **144**, (1997) 2013,
- [23]. H. C. De Long and R.T. Carlin, *J. Electrochem. Soc.* **144**, (1995) 2747.
- [24]. C. Kuhnhardt, *J. Electroanal. Chem.*, **369**, (1994) 71.
- [25]. F. E. Varela, M. E. Vela, J. R. Vilche and A. J. Arvia, *Electrochim. Acta* **38**, (1993) 1513.
- [26]. M. Y. Abyaneh and M Fleischmann, *J. Electroanal. Chem.* **119**, (1981) 197.
- [27]. E. N. Codaro and J. R. Vilche, *Electrochim. Acta*, **42**, (1997) 549
- [28]. M. Y. Abyaneh, *Electrochim. Acta*, **36**, (1991) 727.
- [29]. C. A. Gervasi, F. E. Varela, J. R. Vilche and P. E. Álvarez, *Electrochim. Acta*, **42** (1997) 537
- [30]. B. Scharifker, J. Mostany, M. Palomar-Pardavé, and I. González, *J. Electrochem. Soc.* **146**, (1999) 1005.
- [31]. M. Palomar-Pardavé, M. Miranda-Hernández, N. Batina, and Ignacio González. *Recent Res. Devel. In Electrochem*; 1 (1998)
- [32]. R.J.Phillips, T.D.Golden, M.G.Shumsky and J.A.Switzer, *J.Electrochem.Soc.*, **141**(1994) 2391.
- [33]. W.U.Schmidt, R.C.Alkire and A.A.Gewirth, *J.Electrochem.Soc.*, **143** (1996) 3122.
- [34]. B.D. Cullity, *Elements of X-ray Diffraction*, Addison-Wesley Pub. Co, USA, (1978)
- [35]. J. A. Duffie and W.A: Beckman, *Solar Engineering of Thermal Processes*, John Wiley&Sons, New York, (1980)
- [36]. T. Maruyama and T. Nakai, *Sol. Energy Mater.* **23**, (1991) 25



## **CAPITULO IV. PREPARACION DE PELICULAS DELGADAS PROTECTORAS DE OXIDO DE ESTAÑO Y TITANIO, OBTENIDAS POR LA TECNICA SOL-GEL POR INMERSION.**

### **4.1. Introducción.**

En este proyecto un objetivo central es la preparación de recubrimientos selectivos fototérmicos que mantengan sus propiedades ópticas, a alta temperatura, ( $400^{\circ}\text{C}$ ). El estudio de preparación de cobalto negro por electrodeposición, (capítulo III) muestra que este material, experimenta una modificación en sus propiedades ópticas con el tiempo de tratamiento térmico al exponerse a temperaturas mayores de  $400^{\circ}\text{C}$ . Ante esta problemática, se requiere de una técnica que evite este deterioro. En esta etapa del proyecto, se propuso investigar el efecto de recubrir el cobalto negro con películas protectoras de óxidos de estaño, titanio y mezclas de ambos preparados por la técnica sol-gel por inmersión. Se estudia el efecto de la composición química de las películas protectoras (óxidos transparentes de Ti:Sn) en las propiedades ópticas del material mixto, su espesor y la morfología de las películas selectivas resultantes.

Actualmente el uso de la técnica sol-gel por inmersión permite la preparación de películas de óxidos metálicos simples y multicomponentes, [1-5] con la ventaja de que la aplicación puede ser sobre sustratos de grandes áreas e incluso de forma complicada, y por la relativa sencillez de la técnica, se puede lograr el recubrimiento a un bajo costo.

Uno de los pocos trabajos y de los más recientes en la preparación de películas fototérmicas usando la técnica sol-gel, es el de Papini [6], quien preparó una película protectora a base de óxido de titanio y silicio, utilizándola sobre una película fototérmica a base de P-Ni, obtenida por el proceso electroless. Este material mixto, sometido a alta temperatura ( $300-600^{\circ}\text{C}$ ) tiene una absorptancia solar de 0.92 y una emitancia total de 0.35-0.40 medida a  $100^{\circ}\text{C}$ . Desde luego existen otros trabajos de aplicación de recubrimientos por sol-gel aunque para otras aplicaciones que no son de interés para los fines del presente proyecto, entre las que destacan la protección a la corrosión de aceros, [7, 8], la protección de materiales fotovoltaicos, [9], sensores de gases [10], fotocátalisis [11], etc.

Cuando el recubrimiento de una superficie es sobre una película no absorbente hay una forma de disminuir la reflectancia. Normalmente las pérdidas por reflexión de una superficie se relacionan a la diferencia de índices de refracción entre el material y el

medio ambiente. La reflexión mínima de una superficie recubierta se da por una de las ecuaciones de Fresnel, [5, 13].

$$R_m = \left( \frac{n_c^2 - n_1 n_2}{n_c^2 + n_1 n_2} \right)^2 \quad (4.1)$$

donde  $n_c$ ,  $n_1$  y  $n_2$  son los índices de refracción del recubrimiento, del medio y del sustrato respectivamente. Se observa de la ecuación 4.1 que para que la reflectividad sea mínima, el índice de refracción del recubrimiento debe cumplir la condición.

$$n_c = (n_1 n_2)^{1/2} \quad (4.2)$$

El espesor de la película  $t$  debe satisfacer el requerimiento de un espesor óptico de un cuarto de longitud de onda, [4].

$$t = \lambda_m / (4n_v), \quad (4.3)$$

donde  $\lambda_m$  es la longitud de onda de la reflectividad mínima.

Se observa así que la composición de la solución a preparar para la película protectora se debe basar en los requerimientos del índice de refracción del recubrimiento, aunque para los fines del presente proyecto interesa más que una reflectancia mínima, lograr una transmitancia máxima en la región del espectro solar, (ubicado entre 300-2,300 nm). Es decir se desea una gran transparencia de la película, para el paso de la radiación solar, pero que evite la degradación de la película absorbidora, ubicada debajo de ella.

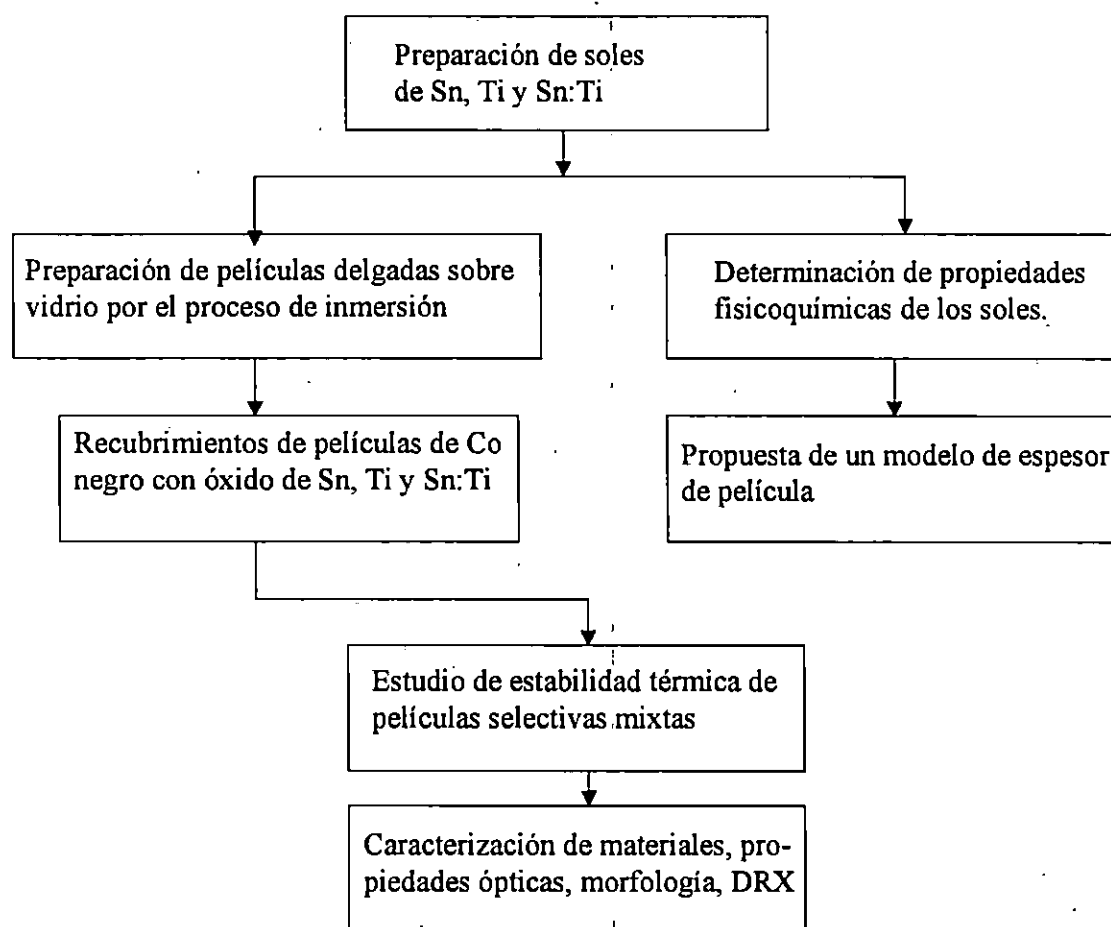
## 4.2. Metodología de preparación de películas protectoras por sol-gel e inmersión.

La figura 4.1, muestra un diagrama de bloques de la metodología de esta etapa del trabajo. Inicialmente se prepararon los soles conteniendo los precursores de los óxidos deseados. Preparados los soles, se determinaron las propiedades físicas y químicas de ellos, con el que se calculó un espesor aproximado de película fluida adherida al sustrato.

Paralelo a esta actividad, se realizó la preparación de películas delgadas de los sistemas estudiados en sustratos de vidrio, por medio de la técnica de inmersión, determinándose sus propiedades ópticas, su espesor y su caracterización. Una vez

caracterizadas las muestras e identificadas las condiciones en que se logran las mejores películas, se realizó la aplicación de las películas protectoras sobre el cobalto negro electrodepositado bajo el supuesto de que se obtendrían las mismas propiedades que en el caso de vidrio. Una vez preparadas las muestras de cobalto negro recubiertas con los óxidos protectores, se sometieron a tratamiento térmico a alta temperatura y se estudiaron las propiedades ópticas de las muestras. También se caracterizaron las muestras resultantes, por medio de DRX y SEM.

Fig. 4.1. Diagrama de flujo de bloques de la metodología de preparación de películas protectoras de óxido de Sn:Ti sobre cobalto negro electrodepositado.



### **4.3. Experimentación.**

#### **4.3.1. Preparación de muestras.**

Se utilizan portaobjetos de vidrio como sustratos, para identificar las condiciones a las que se deben tratar las muestras de cobalto negro. También se utilizan muestras de cobalto negro en acero. El procedimiento de preparación de las películas, involucra tres etapas.

**1. Preparación del sustrato.** Portaobjetos de vidrio. Estas muestras se lavan con detergente y se enjuagan con agua destilada. Después, las muestras se introducen en mezcla crómica durante 20 minutos. Finalmente, se enjuagan con abundante agua destilada, se secan en una estufa, y se pasan a un desecador, quedando listas para el proceso de inmersión.

El tratamiento de sustratos de acero consiste en un pulido mecánico con lija de carburo de silicio de diferentes tamaños de grano (400 y 600) lavándose las muestras con agua destilada. Luego se utilizan 2 ciclos de electropulido con inmersión de corriente en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  al 20% durante 2 minutos; usando ánodos de acero inoxidable, a una densidad de Corriente anódica de  $25 \text{ mA cm}^{-2}$ .

Muestras de Cobalto negro electrodepositado sobre acero. Una vez preparado el sustrato, se recubre con cobalto negro con la formulación y técnica desarrollada previamente, capítulo III, [2]. Posteriormente, el recubrimiento de cobalto negro sobre acero, se le aplica la película protectora por el método de inmersión, con los diferentes soles estudiados.

#### **2. Preparación de soles.**

##### **Sol precursor del óxido de estaño.**

La preparación de la solución coloidal "Sol", que contiene los precursores del óxido de estaño, donde se realiza el proceso de inmersión, se prepara adaptando la metodología de Maddalena y col [14].

El método consiste en la preparación de un sol de los precursores del óxido de estaño, conteniendo una concentración de Sn de 0.1M. En un matraz con agitación continua, se hace una hidrólisis ácida suave de  $\text{SnCl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  en alcohol etílico absoluto con adiciones de ácido acético 5ml/100ml de solución y de ácido nítrico 3ml/100ml, a una temperatura de reacción de  $45^\circ\text{C}$ , durante dos horas y un reflujo durante 1 hora, [13, 14]. La solución final tiene un color ligeramente amarillento pero transparente, de la cual, parte se utiliza para la preparación de las películas y parte para estudiar el tiempo de gelación. El proceso de inmersión para obtener las películas delgadas, se puede hacer desde las primeras horas de preparado el compuesto hasta varios días después (60) en los que tarda en gelificar la solución.

### **Sol precursor del óxido de titanio.**

La mejor técnica encontrada, adaptada de [15], consiste en retener la cantidad calculada de tetraóxido de titanio para lograr una concentración de (Ti) de 0.1M, en un volumen necesario de alcohol etílico, conteniendo ácido acético 8ml/100 de solución en una atmósfera completamente libre de humedad, posteriormente la mezcla a temperatura de  $45^\circ\text{C}$  y con agitación constante, se le agregan lentamente pequeños volúmenes (5ml/100ml de solución) de ácido nítrico diluido al 10%, en un intervalo de tiempo de 1 hora. Al final, se obtuvo una solución transparente de color amarillo pálido, la cual incrementa su tonalidad conforme el sol tiende a gelificar.

### **Sol precursor de óxidos mixtos de titanio y estaño.**

En un vaso de precipitados con agitación magnética y calentamiento a  $40^\circ\text{C}$ , se adiciona al alcohol etílico, el ácido acético (8ml/100 ml de solución). A esta disolución, ver diagrama de bloques de la fig. 4.2, se le agrega el volumen necesario de tetraóxido de titanio para alcanzar una concentración molar fija de titanio. A esta solución, se le agregan lentamente y con agitación constante, las cantidades necesarias de  $\text{SnCl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  para preparar soles mixtos con las siguientes relaciones molares de Ti:Sn, respectivamente a) 8:2, b)5:5, c)2.5:7.5 y d)9:1. Posteriormente, cada solución se refluja por un lapso de dos horas a  $40^\circ\text{C}$ . Después del reflujo se adiciona ácido nítrico (5ml/100ml de solución), se agita por una hora más, con lo que el sol se deja reposar 24 horas, quedando listo para el

proceso de inmersión. Las soluciones finales tiene un color ligeramente amarillo pero transparentes, de la cual, parte se utiliza para la preparación de las películas y parte para estudiar el tiempo de gelación, [16].

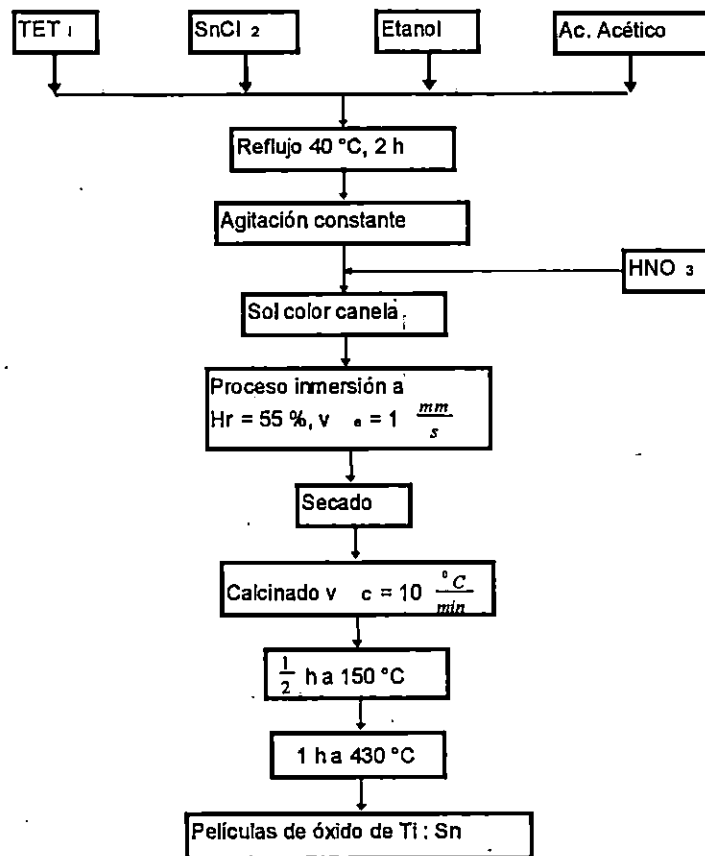


Fig. 4.2 Diagrama de bloques del método de preparación de películas de óxidos de Ti-Sn, por el método sol-gel por inmersión

### 3. Preparación de películas por el proceso de inmersión.

Preparados los soles, se realiza el proceso de inmersión, de acuerdo a las condiciones establecidas en la fig. 4.2. Con el fin de obtener muestras en película uniformes y reproducibles, este proceso se realiza en una cámara con humedad controlada, (Hr=55%) [3, 16]. La extracción de las muestras se efectúa a velocidad constante, 1mm/s, para lo cual se acondicionó un sistema de extracción a base de un dispositivo neumático, que permite una velocidad de retroceso controlada durante el

proceso de inmersión, [16, 17]. En la figura 4.3 se muestra una foto de dos de los dispositivos experimentales utilizados. Las partes del sistema neumático, que fue el sistema más utilizado, son:

La unidad de mantenimiento del aire comprimido.

Cilindro de efecto sencillo con final de carrera magnético.

Un interruptor neumático de proximidad

Un freno hidráulico

Una válvula de dos posiciones y tres vías.

El freno hidráulico esta formado por un circuito cerrado de aceite que permite regular la velocidad en un sentido (entrada del vástago); mientras que en el otro es rápido (salida del vástago). El vástago del freno esta acoplado al cilindro proporcionando una velocidad lenta y constante sin escalonamientos, además de ser ajustable.

Películas protectoras por sol-gel sobre vidrio. Se prepararon muestras sobre vidrio con diferentes velocidades de inmersión; 0.5, 1, 1.5, 2 y 2.5 mm s<sup>-1</sup>. Se encontró que la mejor homogeneidad de las películas se logra cuando se utiliza 1 mm s<sup>-1</sup> como velocidad de extracción, por lo que este parámetro se utilizó en todos los experimentos de esta sección. Las muestras de las películas sobre los sustratos de vidrio se utilizan para determinar la transmitancia de las películas protectoras, los estudios de rayos X y la determinación del espesor.

Películas protectoras por sol-gel sobre cobalto negro sobre acero. Las películas sobre los sustratos de acero con cobalto negro, se utilizan para determinar la reflectancia de las muestras y las propiedades ópticas de interés para la conversión fototérmica.

Tratamiento de secado y calcinación. Después de la inmersión y con el fin de obtener una película de gel húmedo adherido al sustrato, las muestras se secaron en una estufa a 60°C durante 20 minutos. Para convertir el gel adherido en una matriz de los óxidos correspondientes, las diversas muestras se calcinan en una mufla, mantenida a 400°C durante 1 hora, cabe notar que el primer ciclo de inmersión de todas las muestras se efectuó a una velocidad de calentamiento de 10°C/min, manteniendo las muestras ½ hora a 150°C; posteriormente, se continúa el tratamiento térmico a la misma velocidad hasta llegar a la temperatura final, manteniendo la muestra a esa temperatura por una hora, ver fig. 4.3 a). La temperatura de calcinación para la formación del óxido metálico deseado, se

determinó con el estudio del análisis térmico-gravimétrico que se discute más adelante. Así un ciclo, se denomina al tratamiento de inmersión-secado-calcinado. Para observar la tendencia del espesor de película como función del número de inmersiones en los sustratos de vidrio, se realizaron varios ciclos, [16-18]

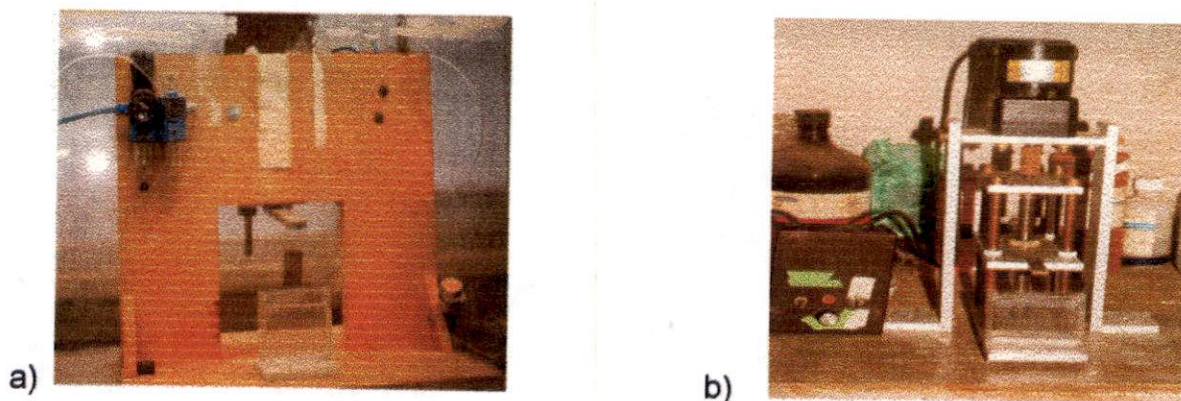


Fig.4.3 Fotografía del sistema experimental de extracción controlada utilizado en el proceso sol-gel por inmersión; a) Sistema neumático y b) Sistema mecánico eléctrico.

#### **4.3.2. Pruebas de estabilidad a la temperatura.**

Las diversas muestras de cobalto negro en acero y recubiertas con los diferentes tipos de óxidos de Sn, Ti y de Ti:Sn, se introducen en una mufla mantenida a  $400^{\circ}\text{C}$ , con el fin de simular las condiciones de temperatura análogas a las que se tienen en colectores cilíndrico-parabólicos. Se midieron las propiedades ópticas al inicio de la prueba y posteriormente cada 30 minutos se tomaba una muestra se dejaba enfriar y se registraban nuevamente las propiedades, antes de volverla a calentar. Este procedimiento se repitió durante las primeras horas que es cuando mayormente se modifican las propiedades. Posteriormente, fue suficiente medir las propiedades ópticas a un intervalo de tiempo mayor (5 hr), [18].

### **4.4 Técnicas de caracterización y pruebas de materiales.**

#### **4.4.1. Propiedades ópticas.**

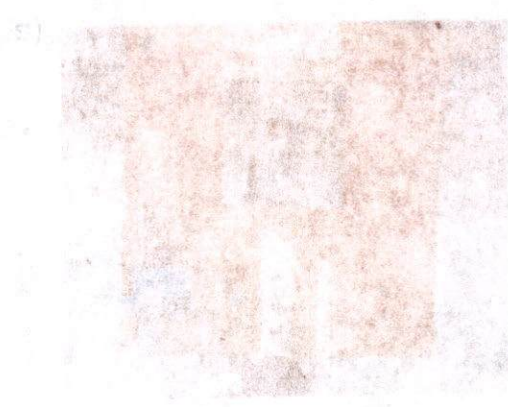
A las películas en sustratos de vidrio, se les determina el espectro de transmitancia, y para las muestras de cobalto negro, recubierto con las películas delgadas protectoras, se les determina la reflectancia espectral y la emitancia de la superficie.



The first part of the report deals with the general situation of the country and the position of the various groups. It is followed by a detailed description of the various groups and their activities. The report concludes with a summary of the findings and a list of recommendations.

The second part of the report deals with the specific details of the various groups and their activities. It is followed by a detailed description of the various groups and their activities. The report concludes with a summary of the findings and a list of recommendations.

The third part of the report deals with the specific details of the various groups and their activities. It is followed by a detailed description of the various groups and their activities. The report concludes with a summary of the findings and a list of recommendations.



The fourth part of the report deals with the specific details of the various groups and their activities. It is followed by a detailed description of the various groups and their activities. The report concludes with a summary of the findings and a list of recommendations.

La reflectancia espectral, la absorbancia y la emitancia se determinaron con el mismo método y equipo descritos en el capítulo anterior.

Transmitancia espectral. Se determinó esta propiedad a las muestras en película sobre portaobjetos de vidrio. Se utilizó el mismo equipo que para la reflectancia, sólo que el accesorio de transmitancia fue establecido en el rango de 200 a 2500 nm.

#### **4.4.2 Determinación de las concentraciones de estaño y titanio.**

Con el fin de confirmar que las películas obtenidas con el proceso sol-gel por inmersión, mantienen las mismas relaciones molares de los precursores de los óxidos metálicos contenidos en el sol, se procedió a estudiar por análisis de absorción atómica las cantidades de titanio y estaño que contienen las muestras de los soles precursores de los óxidos en relación 8:2 de Ti:Sn, así como geles de óxido de Ti:Sn tratados térmicamente en iguales condiciones de preparación que las películas. Para ello se gelifica una muestra del sol de Ti:Sn en la relación 8:2 y luego se calcina estos geles a 400°C por 5 horas. Estos polvos se disuelven en HNO<sub>3</sub> al 5%, se digieren en un horno de microondas modelo CEM-81D y se procede a analizar el contenido de Sn y Ti por medio de un espectrofotómetro de absorción atómica Varian AA-20, utilizándose estándares y procedimientos descritos en el manual del equipo. También se determina el contenido de Ti y Sn en los soles respectivos, mediante las diluciones adecuadas.

#### **4.4.3 Difracción de rayos X.**

La caracterización de fases y el tamaño de partícula de las películas fue estudiada por la técnica de difracción de rayos X, utilizando el mismo equipo y método descrito en el capítulo anterior. También se utilizó una geometría de incidencia rasante. Las medidas se efectuaron con un difractómetro Siemens D-500. El ángulo de incidencia de los rayos x fue de 1°, y se escogió por inclinación de la muestra hasta que se obtuvo una intensidad máxima en los picos de difracción. De esta forma la interferencia del sustrato disminuye drásticamente, manteniendo la máxima señal de la película. El ángulo de barrido utilizado, 2θ, fue de 10 a 90° a un paso de 0.01° por 5 s. La fuente de rayos X fue CuK<sub>α</sub> (λ=1.5418

Angstroms) monocromados con un cristal de LiF. El tubo de voltaje fue 40 kV y se utilizó una corriente de 35 mA.

#### **4.4.4. Microscopía electrónica de barrido.**

Se utiliza el equipo y método descrito en el capítulo anterior. Con este mismo equipo, también se efectúa el microanálisis por WDX, de las muestras en película.

#### **4.4.5. Determinación del espesor de película.**

La determinación del espesor de las películas de óxido de estaño y titanio se efectúa con el perfilómetro de superficie, aunque también se confirma el espesor de película en algunos casos, por medio de la técnica óptica de transmitancia, microscopía electrónica de barrido y mediante el método de Landau y Lievich, que da solo una aproximación del espesor de película seca del gel. [19, 20].

##### **4.4.5.1. Método perfilométrico.**

A cada muestra medida, se le realizó un escalón sobre la superficie del óxido metálico depositada en sustratos de vidrio, por medio de la aplicación de una solución con mezcla crómica, en una zona descubierta. La determinación del espesor de las películas delgadas sobre sustratos de vidrio, se obtiene al barrer la punta del medidor a través del escalón por medio de un perfilómetro de superficie Dek Tak IIA.

##### **4.4.5.2. Método de transmitancia.**

La metodología de Manifacier, [21] permite deducir las constantes ópticas y el espesor de la película, a partir del patrón de interferencias del espectro de transmitancia de películas delgadas dieléctricas rodeadas por un medio no absorbente. Esto es, el método se basa en considerar los máximos y mínimos de las curvas de transmitancia, como funciones continuas de la longitud de onda, para una incidencia normal de la luz sobre el sistema sustrato-película. La medición del espectro de transmitancia se realiza con respecto al aire. Las expresiones para el cálculo de las constantes ópticas son:

$$n = \left[ N + (N^2 - n_0^2 n_1^2)^{1/2} \right]^{1/2} \quad (4.4)$$

donde,

$$N = \frac{n_0^2 + n_1^2}{2} + 2n_0n_1 \frac{T_{max} - T_{min}}{T_{max}T_{min}} \quad (4.5)$$

La ecuación anterior muestra que  $n$  se determina explícitamente de los valores  $T_{max}$ ,  $T_{min}$ ,  $n_1$  y  $n_0$  evaluados a la misma longitud de onda. Conociendo el índice de refracción, "n", se puede determinar el espesor "h" de la película, considerando los dos máximos o mínimos del espectro, utilizando la siguiente ecuación.

$$h = \frac{M\lambda_1\lambda_2}{2(n(\lambda_1)\lambda_2 - n(\lambda_2)\lambda_1)} \quad (4.6)$$

dónde M es el número de oscilaciones entre los dos extremos (M=1 entre dos máximos o mínimos consecutivos;  $\lambda_1$ ,  $n(\lambda_1)$  y  $\lambda_2$ ,  $n(\lambda_2)$ , son las correspondientes longitudes de onda e índices de refracción.

Con base en esta metodología se procesan los espectros de transmitancia para determinar el espesor de las películas. Con esta técnica también se determinan las propiedades ópticas como el índice de refracción y coeficiente de absorción del material.

#### 4.4.5.3. Microscopía electrónica de barrido.

Esta técnica también se utilizó ocasionalmente para determinar el espesor de la película, cuando se quiso confirmar este parámetro en depósitos metálicos opacos. Las muestras utilizadas se cortaron cuidadosamente, colocándose de canto en el microscopio para hacer la observación del espesor.

#### 4.4.5.4. Cálculo del espesor de película fluida, mediante la determinación de propiedades fisicoquímicas del sol.

Para predecir el espesor de la capa de fluido adherida al sustrato, se determinaron los parámetros fisicoquímicos del sol ( $\rho$  = densidad,  $\gamma$  = tensión superficial y  $\eta$  = viscosidad de la dispersión coloidal, sol, a diferentes tiempos después de preparado el sol. Con tales valores medidos y el modelo de Landau y Lievich, ecuación 2.33, se calcula el espesor de fluido adherido al sustrato.

Posteriormente, mediante el uso de un modelo sencillo de pérdida de solvente [19], se puede estimar el espesor aproximado de película sólida adherida al sustrato. El modelo supone que la razón de la concentración de partículas coloidales (soluto),  $C_{\text{soluto}}$ , relativa a la concentración de la solución,  $C_{\text{solución}}$  corresponde a la razón del espesor de la película de sólido depositado,  $h_{\text{sólido}}$ , en relación al espesor de la película de la solución adherida,  $h_{\text{solución}}$ , con lo que se plantea la siguiente ecuación.

$$\frac{C_{\text{soluto}}}{C_{\text{solución}}} = \frac{h_{\text{sólido}}}{h_{\text{solución}}} \quad (4.7)$$

Se observa que para los sistemas experimentales es conocida la relación de la concentración de soluto a la de la solución, también se conoce del modelo de Landau-Lievich, el espesor de fluido,  $h_{LL} = h_{\text{solución}}$ , por lo que de la ecuación (4.7) se puede estimar el espesor aproximado de película sólida.

Las propiedades del sol se determinaron mediante el siguiente equipo: para el pH del sol, se utilizó un pHmetro Cole Parmer mod. 05669-20. La viscosidad se evaluó con el método de Canon Fenske, y la tensión superficial se evaluó con un tensiómetro Dunoy mod. CSC 70535.

#### 4.4.6. DTA y TGA de los geles.

Para identificar la temperatura de formación del óxido estudiado en cada sol preparado, así como de confirmar que los soles, dan los polvos de los óxidos correspondientes; parte de los soles gelificados a temperatura ambiente, se sometieron a un análisis termogravimétrico (TGA) y térmico diferencial (DTA), utilizando un equipo Netzch EP mod. STA 409 EP.

#### 4.5. Resultados y Discusión.

En este proyecto, para uniformizar las condiciones experimentales y así comparar las propiedades de las diversas películas preparadas, como función de su composición, se utilizaron las mismas condiciones de preparación, como la velocidad de extracción de las muestras  $1.0 \text{ mm s}^{-1}$  y la misma humedad relativa, 55%, en la cámara de preparación de las muestras, (ver fig. 4.2.)

#### 4.5.1. TGA y DTA.

En la fig. 4.4 y 4.5 se presentan termogramas típicos de los polvos gelificados de dos muestras. Uno del precursor o de la película de óxido de estaño y otro del óxido de titanio:óxido de estaño, relación (8:2), respectivamente. La fig 4.4 correspondiente al óxido de estaño, muestra un par de grandes picos exotérmicos centrados a 100 y 160° C que indican la pérdida de un gran porcentaje de agua y parte por la descomposición de los grupos etoxi restantes en el sólido. Aproximadamente a 300° C se distingue un pequeño hombro posiblemente debido a la carbonización de residuos orgánicos, en tanto a 340° C se observa otra inflexión del tipo endotérmica producto de la formación del óxido de estaño, lo cual asegura que una calcinación de las muestras en película a 400° C es suficiente para la formación del óxido. La figura 4.4 correspondiente a la mezcla de Ti:Sn, (8:2), sigue un comportamiento parecido al caso de óxido de estaño, apareciendo picos exotérmicos a 120 y 160° C de la pérdida de agua y de los grupos etoxi, en tanto el pico endotérmico de formación de los óxidos mixtos se observa que aparece a 430° C, [22]. Las otras relaciones de Ti:Sn estudiadas, dan TG y DTA similares.

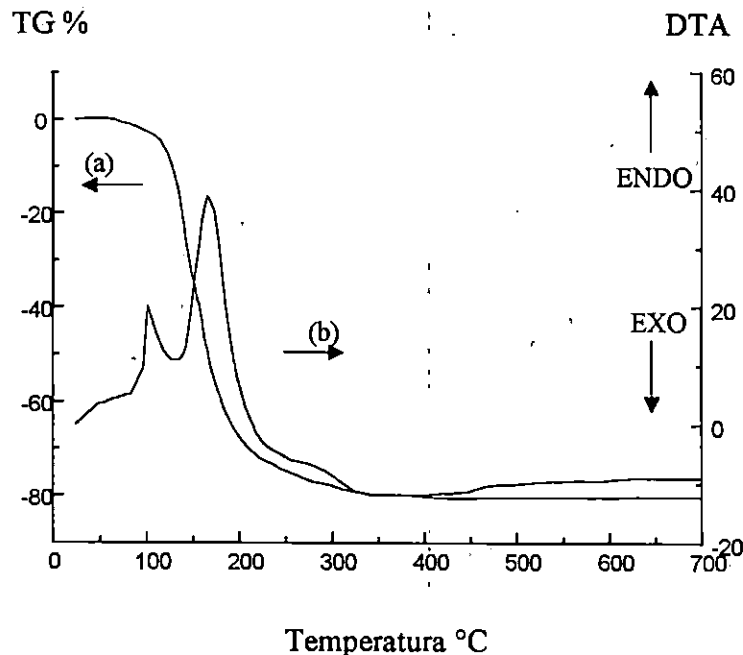


Fig. 4.4. Termograma de polvos de geles de un óxido de estaño. (a) corresponde al eje de TG % y (b) a la de DTA

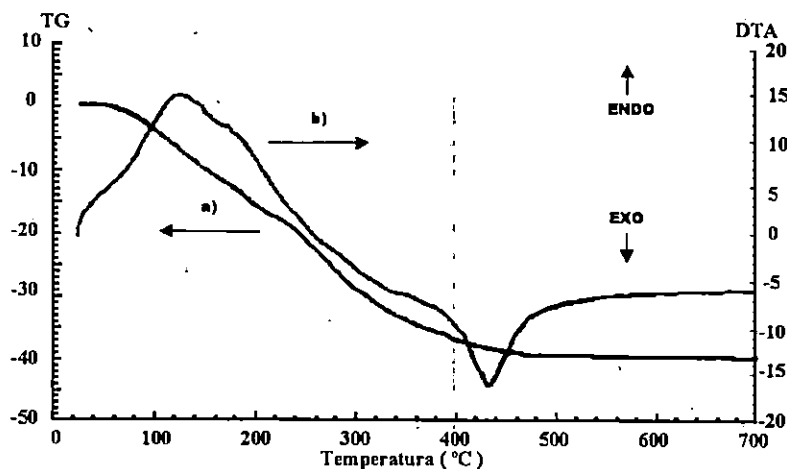


Fig. 4.5. Termograma de polvos de geles de un óxido mixto de Ti:Sn, (8:2). (a) corresponde al eje de TG % y (b) a la de DTA

#### 4.5.2. Análisis de fases por difracción de rayos X.

Con base en los bajos espesores de las películas por sol-gel, fue necesario realizar el análisis por difracción de rayos X a una baja velocidad de barrido e incluso en algunos casos fue necesario utilizar la técnica de difracción de ángulo rasante.

##### 4.5.2.1 Óxido de estaño.

La figura 4.6, muestra el espectro de difracción de rayos X medido por la técnica de ángulo rasante, para películas de óxido de estaño sobre sustratos de vidrio preparada mediante la técnica sol-gel ya descrita. De la figura se confirma la estructura de óxido de estaño en la fase correspondiente a casiterita, con una estructura tetragonal tipo rutilo. Las posiciones de los picos de difracción coinciden con los valores reportados por los patrones de la ASTM. Estos espectros corresponden a una muestra con 5 y 7 ciclos de inmersión-secado. El tamaño del cristalito se determinó por el método de Scherrer, midiendo la FWHM del pico de reflexión mayor, [23]. En la tabla 4.1 se muestran los tamaños del cristal calculados como función del número de inmersiones, los cuáles resultan ser muy pequeños.

La apariencia de las muestras de óxido de estaño, obtenidas sobre los sustratos de vidrio es uniforme y conforme se incrementa el número de inmersiones y crece el espesor de las muestras, estas van pasando de color ligeramente gris hasta el cuarto ciclo de

inmersión a amarillo pálido hasta el 10 ciclo y de ahí en diversas tonalidades de violeta a amarillo pálido hasta el ciclo 14.

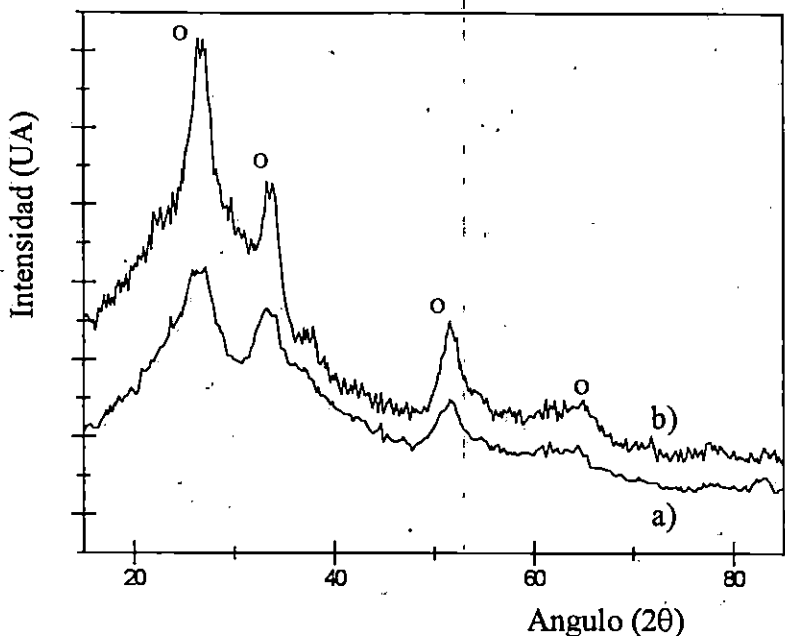


Fig. 4.6. Espectro de DRX (técnica de ángulo rasante) para una muestra típica con a) 5 y b) 7 inmersiones de  $\text{SnO}_2$  ( $0=\text{SnO}_2$ )

Tabla 4.1. Tamaño del cristal de las películas de óxido de estaño como función del número de inmersiones.

Inmersiones	Tamaño de cristal, nm
3	4.2
5	5.1
7	6.7

#### 4.5.2.2 Óxido de titanio.

El patrón de difracción del óxido de titanio depositado sobre sustratos de vidrio, se muestra en la figura 4.6. En esta figura se muestra el espectro obtenido para 3, 5 y 7 inmersiones, correspondiendo estos espectros a la fase anatasa. Se puede observar que a mayor número de inmersiones, las muestras empiezan a pasar de amorfas a policristalinas, incrementándose la intensidad de los picos. En la tabla 4.2 se muestran los



tamaños del cristal calculados como función del número de inmersiones. Se observa que a mayor número de inmersiones, se encuentra mayor tamaño del cristal, relativo a los tamaños del caso del SnO<sub>2</sub>.

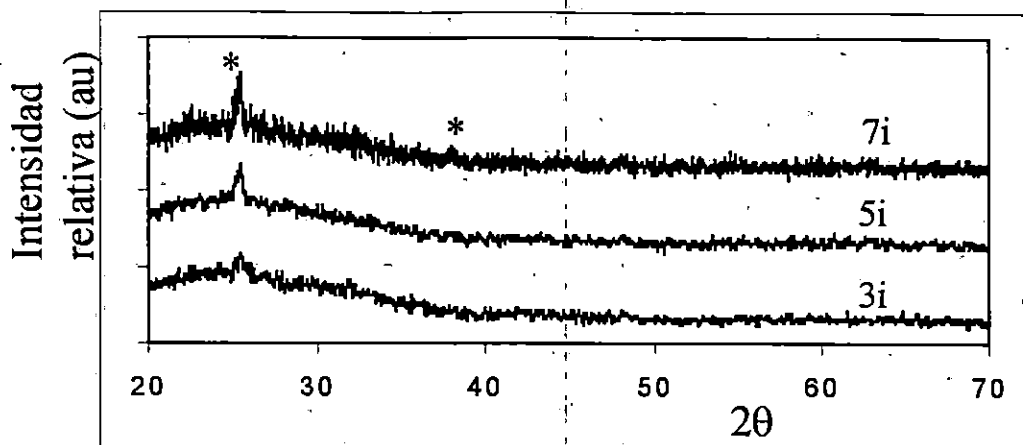


Fig. 4.7. Espectro de DRX para una muestra típica con 3, 5 y 7 inmersiones de (\*=TiO<sub>2</sub>)

Tabla 4.2. Tamaño del cristal de las películas de óxido de titanio como función del número de inmersiones.

Inmersiones	Tamaño de cristal, nm
3	25
5	31
7	36

#### 4.5.2.3 Películas mixtas de óxido de Ti:Sn en vidrio.

En la figura 4.7, se presenta el patrón de difracción de las películas mixtas de Ti:Sn en la relación (8:2). Se observa la aparición de la principal reflexión del óxido de titanio, en tanto las intensidades para el caso del óxido de estaño (SnO<sub>2</sub>), casi son imperceptibles por la baja relación molar de este compuesto en comparación al TiO<sub>2</sub>.

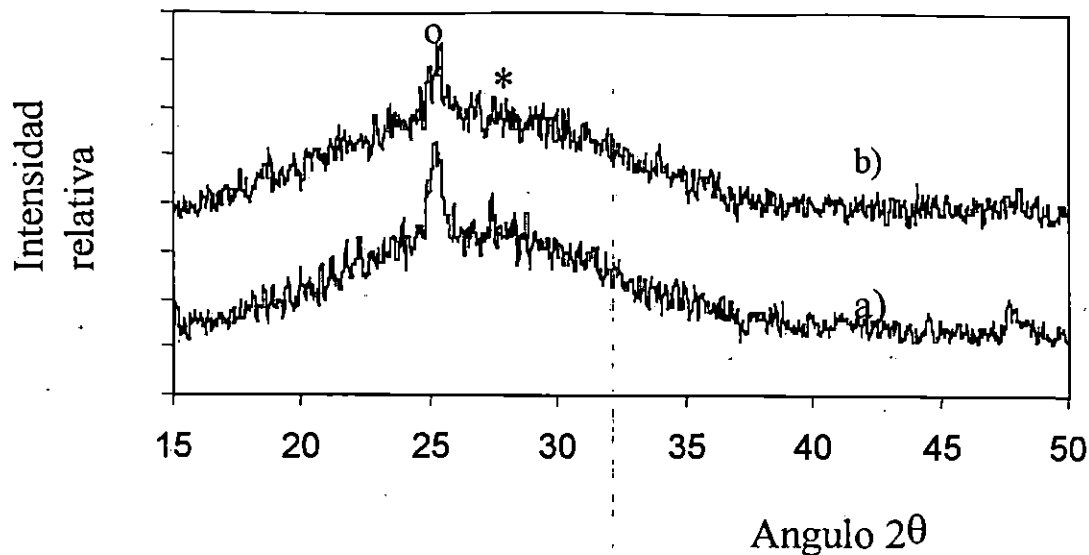


Fig. 4.8. Espectro de DRX para una muestra típica de óxido de Ti:Sn con : a) 5 y b) 3 inmersiones, (o =TiO<sub>2</sub> y \* = SnO<sub>2</sub>)

#### 4.5.2.4 Recubrimiento de superficies de cobalto negro en acero

En el capítulo anterior se mostró que el cobalto negro electrodepositado es cobalto metálico, a diferencia del obtenido por otros autores [24]. Desafortunadamente este material, modifica desfavorablemente sus propiedades ópticas al experimentar un intenso tratamiento térmico a temperaturas por arriba de 400°C, pues gran parte del cobalto negro se transforma a óxido de cobalto del tipo Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, tal como se observa en la figura 3.34. Para evitar la transformación y deterioro del cobalto negro, se analiza el efecto de recubrir este recubrimiento con películas delgadas de óxido de Sn, Ti y Ti:Sn.

#### 4.5.2.5. Cobalto negro recubierto con TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>.

Con el fin de evitar el deterioro del cobalto negro, es el objetivo de este estudio, analizar el efecto de recubrir este recubrimiento con otros a base de óxidos de Sn, Ti y óxidos de Ti:Sn.

Los patrones de difracción del cobalto negro recubierto con una película (una inmersión) de óxido de Sn, Ti y Ti-Sn, en las proporciones estudiadas, 9:1, 8:2, 5:5, 2:8, de muestras recién preparadas, no muestran los picos típicos correspondientes a los óxidos protectores, probablemente por el bajo espesor logrado, observándose solo los picos típicos del cobalto negro. Sin embargo, al realizar un análisis por WDX de las muestras en

películas, se observa nítidamente la presencia de los picos correspondientes a los elementos esperados. En la figura 4.8, se observa un típico espectro de WDX para una de las muestras estudiadas, relación (8:2). Al realizar un análisis cuantitativo de esta muestra, se pudo corroborar la relación (8:2).

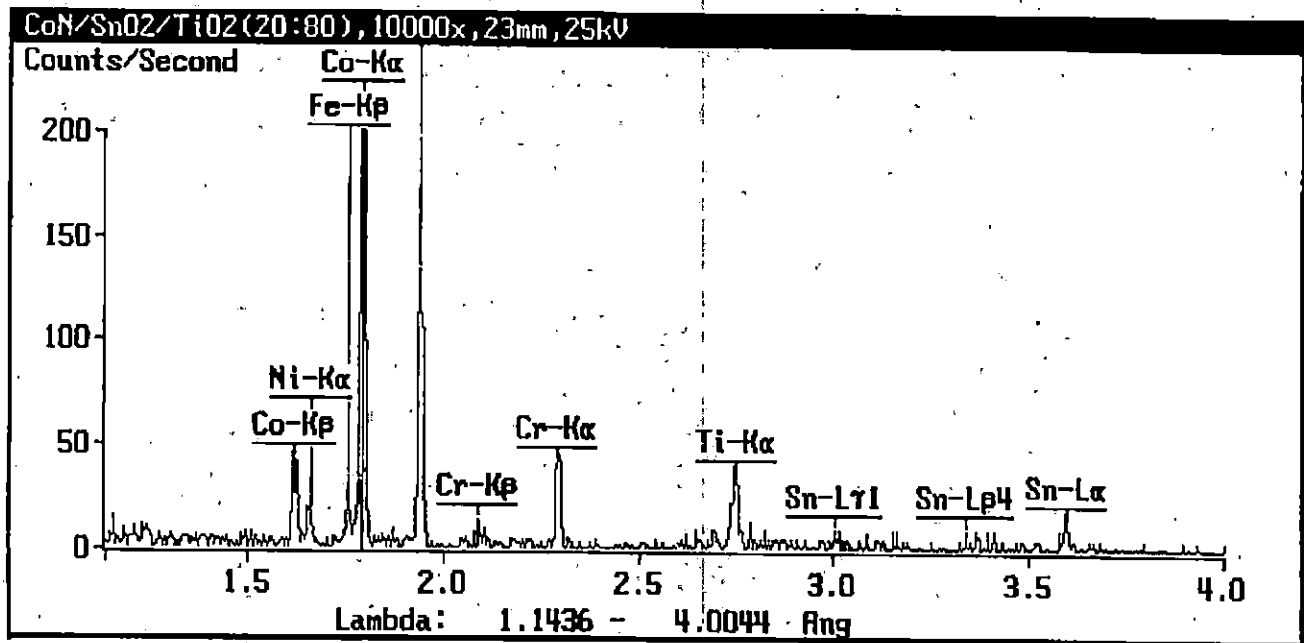


Fig 4.9. WDX de las muestras de Co negro recubierto con óxido de Ti:Sn, relación (8:2)

Cuando las muestras de cobalto negro se recubren con las películas protectoras, y éstas se tratan térmicamente ( $400^{\circ}\text{C}$ ), se observa que la transformación de cobalto negro se realiza lentamente y a un nivel dependiente del tipo de recubrimiento utilizado. En la figura 4.9, se ilustran los espectros de difracción de rayos X de muestras recubiertas y tratadas un largo período de tiempo (más de 100 h) a  $400^{\circ}\text{C}$ . Se observa en todas las muestras recubiertas, la ausencia de señales de los óxidos protectores, no así las señales características del cobalto negro. Con base en las señales que aparecen, se observa que al recubrir el cobalto negro con las películas protectoras, sólo una pequeña fracción de cobalto se oxida a  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , aún a un largo tiempo de tratamiento térmico, (100 h). De estas figuras si se considera el pico a  $2\theta=36.8^{\circ}$  como el pico principal de referencia del  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , Fig.4.9, podemos calcular, al menos cualitativamente, la cantidad de Co transformado a  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . La cantidad de cobalto transformado es una función del tipo de la película protectora utilizada. Así por ejemplo, cuando la película protectora es  $\text{TiO}_2$ , la conversión

de Co a  $\text{Co}_3\text{O}_4$  es de 26%; usando una relación de 5:5 de Ti:Sn la conversión es 23% y usando una relación 8:2 de Ti:Sn solo 12% del cobalto se transforma. La película protectora en la relación 8:2 de Ti: Sn es la que mayormente impide la conversión del cobalto negro y por ende la que evita al máximo la transformación de sus propiedades ópticas.

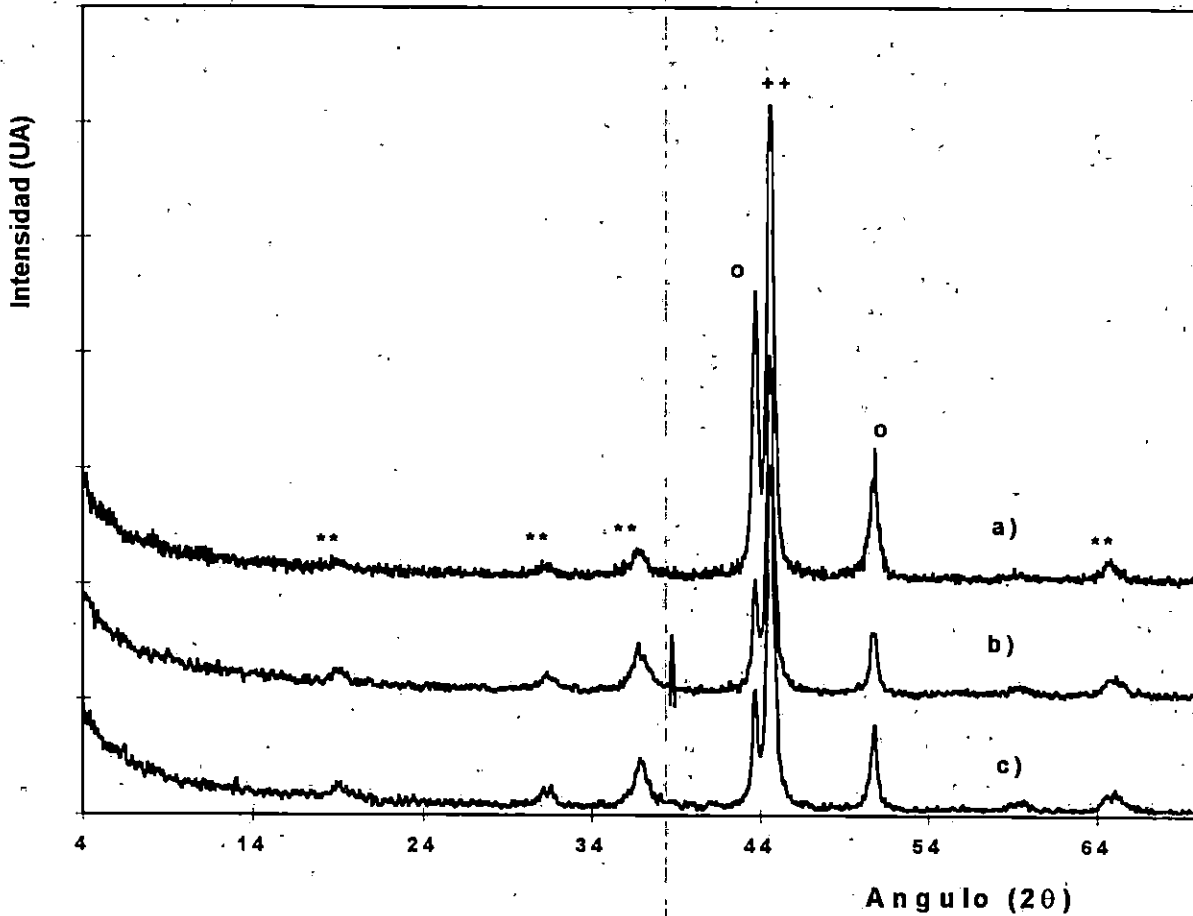


Fig. 4.10. Espectros de difracción de rayos X de película de cobalto negro electrodepositado y protegida con una película de óxidos de Ti:Sn, a) mezcla Ti:Sn, 8:2, b) 5:5 y c)  $\text{TiO}_2$  pura; tratada térmicamente a  $400^\circ\text{C}$  por más de 100 h, o=picos de difracción del acero inoxidable, ++=cobalto y \*\*= $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

#### 4.5.2.6 Análisis por absorción atómica.

Gelificados los diversos soles preparados, se realizó la determinación del Sn y Ti presentes en los polvos de los geles preparados en iguales condiciones de tratamiento térmico que las muestras preparadas en película. También se determina la concentración de Ti y Sn en los soles respectivos. Los resultados indican que se conservan las mismas

relaciones molares de Ti a Sn en la composición del sol, así como de los polvos gelificados, que se supone es la misma composición de las películas por inmersión. Estos resultados coinciden con observaciones realizadas por otros autores, [15, 16].

#### 4.5.3. Espesor de películas de óxidos de Sn , Ti y Ti:Sn.

La determinación del espesor se obtuvo principalmente con el método perfilométrico, aunque este parámetro, se confirmó esporádicamente para algunas muestras, por la técnica de microscopía electrónica de barrido.

##### 4.5.3.1. Óxido de estaño

En la figura 4.11 se muestra un resultado típico de estas mediciones. En esta figura se nota el salto debido al espesor de la película, pues la punta del perfilómetro se barre desde la parte baja del escalón hasta la superficie de la película. Con base en esta metodología experimental se obtienen otros datos de espesor de los materiales estudiados.

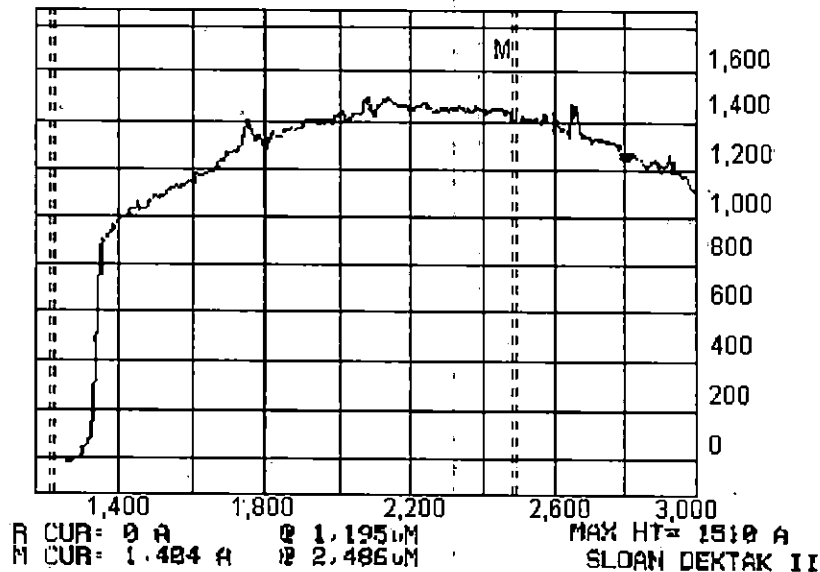


Figura 4.11. Típica medición del espesor de SnO<sub>2</sub> en vidrio, medido por un perfilómetro Sloan Dektak II. La medida se tomo cruzando la interfase entre la superficie no cubierta y la cubierta con la película

En la figura 4.12 se muestra una gráfica del espesor de película de SnO<sub>2</sub> en sustratos de vidrio, como función del número de inmersiones. Se observa que conforme crecen las inmersiones hay una tendencia lineal al crecimiento del espesor del material hasta, hasta 7 inmersiones.

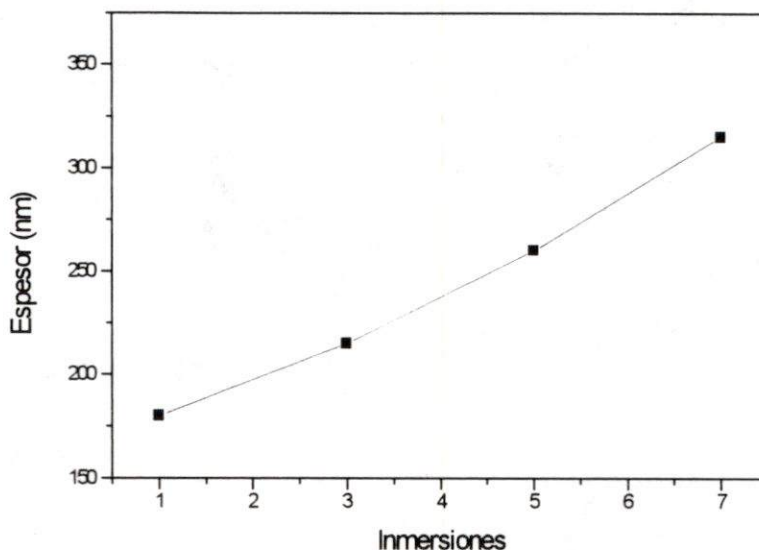


Figura 4.12. Espesor de película de SnO<sub>2</sub> en sustratos de vidrio, como función del número de inmersiones, preparadas por sol-gel

#### 4.5.3.2. Oxido de titanio.

En la figura 4.13 se muestra la dependencia del espesor de película de TiO<sub>2</sub> con el número de inmersiones. Una vez más, se observa que conforme crecen las inmersiones hay una tendencia exponencial al crecimiento del espesor del material hasta las 7 inmersiones estudiadas.

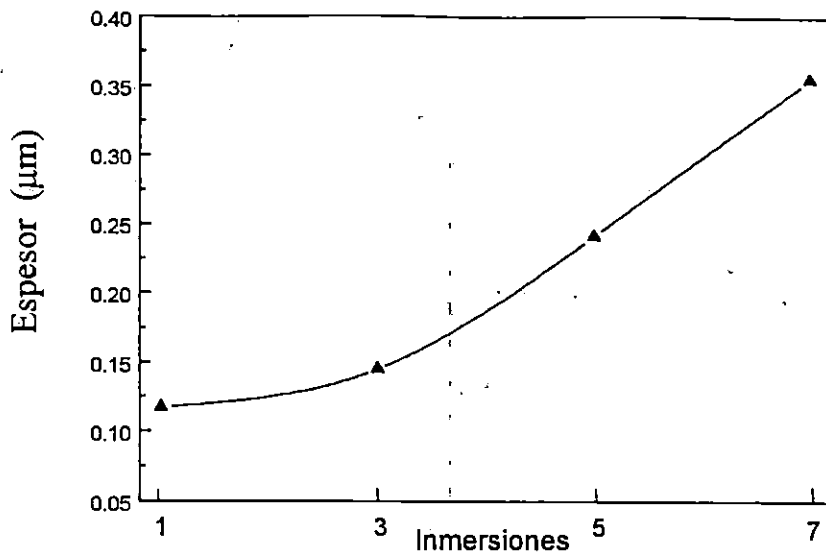


Fig 4.13. Espesor de película de titania en sustratos de vidrio, preparadas por sol-gel.

#### 4.5.3.3. Películas de óxido de Ti:Sn.

En la figura 4.14, se muestran los resultados típicos del espesor de las películas mixtas de Ti:Sn, (8:2) como función del número de inmersiones. Se observa que el espesor crece como función del número de inmersiones. Los resultados de espesor de estas muestrás resultan mayores que las películas de  $\text{SnO}_2$ , y aproximadamente igual que el de películas de  $\text{TiO}_2$ . La tendencia de estas gráficas es a un crecimiento en el espesor casi lineal con el número de inmersiones. En nuestro experimento de protección del cobalto negro sólo se usó una inmersión y no se aplicaron más inmersiones para incrementar su espesor, porque las propiedades óptica y el color del material mixto resultante, no parecen ser muy favorables para los fines del presente proyecto. Queda como una perspectiva de trabajos futuros buscar recubrimientos protectores con más de 7 inmersiones y estudiar sus propiedades.

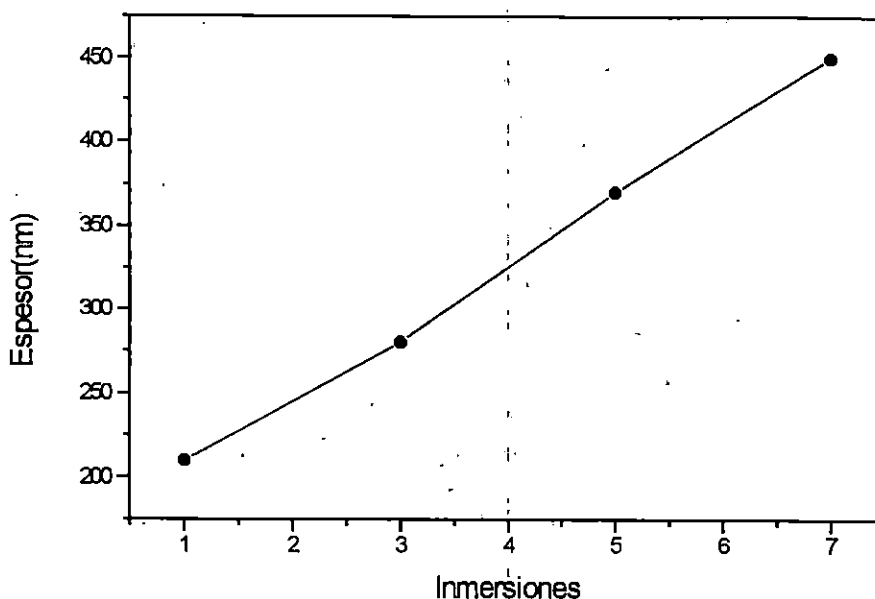


Fig 4.14. Espesor de película de óxido de Ti:Sn, (8:2) sobre sustratos de vidrio, preparadas por sol-gel.

En la figura 4.15, se presenta una microfotografía de microscopía electrónica de barrido de una muestra de vidrio tratada con los óxidos de Ti:Sn, 8:2. Ésta corresponde a una observación de canto de la muestra, donde alcanza a observarse el espesor de la película delgada y que corresponde a un espesor muy parecido al medido con el perfilómetro.

En la tabla 4.3 se presenta el espesor de la película para una inmersión medida sobre sustrato de vidrio, para los diferentes soles preparados, medidos por el perfilómetro y comprobados por el método óptico de transmitancia. Se observa que a concentraciones similares del sol, los espesores de  $TiO_2$  resultan ligeramente mayores que los de  $SnO_2$ . Se observa también que el espesor de los óxidos mezclados de Ti:Sn tienden ligeramente a incrementarse como función de la concentración del sol, ver tabla 4.3



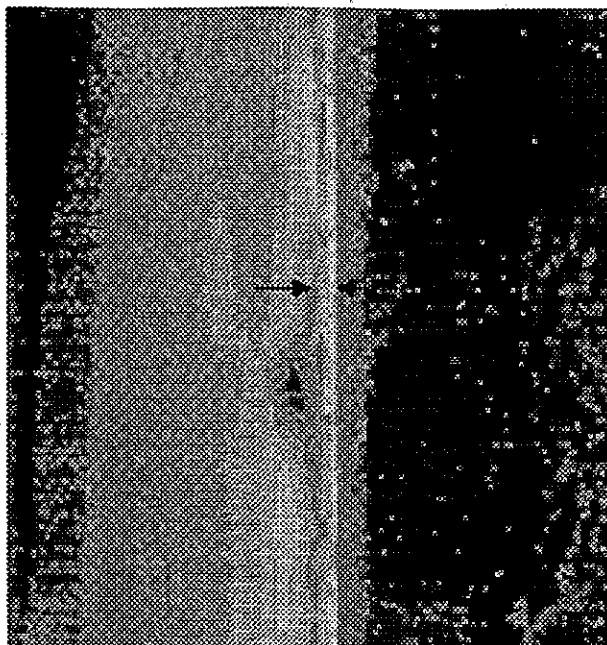


Figura 4.15. Micrografía de una película de óxido de Ti:Sn, (8:2) 20kV, 10000x, 13mm., donde las flechas oscuras señalan el espesor de 210 nm de la película depositada sobre vidrio.

#### 4.5.3.4 Predicción del espesor de la película de fluido adherida al sustrato. Método de Landau y Lievich.

Oxidos de estaño y de titanio. En la tabla 4.4, se dan algunos valores típicos de las propiedades fisicoquímicas del sol de estaño como función del tiempo posterior al proceso de preparación del sol.

Tabla 4.3. Espesor de película como función de la concentración del sol utilizada para el depósito en sustratos de vidrio.

Composición de la película	Concentración molar del sol,(M)	Espesor de película (nm)
SnO <sub>2</sub>	0.1	180
TiO <sub>2</sub> /SnO <sub>2</sub> (2.5:7.5)	0.4	255
TiO <sub>2</sub> /SnO <sub>2</sub> (5:5)	0.2	235
TiO <sub>2</sub> /SnO <sub>2</sub> (8:2)	0.125	210
TiO <sub>2</sub> /SnO <sub>2</sub> (9:1)	0.11	190
TiO <sub>2</sub>	0.1	205

De acuerdo a los datos de la tabla de propiedades resumidos en la tabla 4.4 y a la ec de Landau y Lievich [20], se procedió al cálculo del espesor de la película de fluido adherida al sustrato,  $h_{LL}$  que luego de la aplicación de algún modelo de evaporación del solvente, podría permitir calcular el espesor de óxido depositado,  $h_c$  sobre el sustrato.

Tabla 4.4. Propiedades fisicoquímicas del sol de Sn para estimar espesor de fluido adherido al sustrato

Tiempo (hr)	pH	$\rho(\text{g/cm}^3)$	$\eta(\text{cp})$	$\gamma(\text{dy/cm})$	$h_{LL} (\mu\text{m})$
24	10.35	1.001	0.971	39.56	1.56
48	9.82	1.002	0.917	39.78	1.5
89	9.4	0.945	0.967	39.76	1.51
97	9.39	1.024	1.09	39.30	1.71
113	9.40	1.016	1.24	39.01	1.85
182	9.46	1.001	1.71	39.07	2.28

En la tabla 4.5, se muestran las propiedades fisicoquímicas de los soles de precursores del óxido de titanio.

Tabla 4.5. Propiedades fisicoquímicas del sol de Ti para estimar espesor de fluido adherido al sustrato.

T(hr)	pH	$\rho(\text{g/cm}^3)$	$\eta(\text{cp})$	$\gamma(\text{dy/cm})$	$h_{LL} (\mu\text{m})$
24	0.50	0.89	3.70	22.3	3.9
48	0.60	0.90	3.2	22.4	3.61
89	0.53	0.90	3.7	21.2	4.01
97	0.6	0.89	3.8	22.24	4.03
113	0.7	0.89	3.9	22.61	4.09
182	0.71	0.90	3.9	22.7	4.11

**Oxidos de Ti:Sn, (8:2).** Se prepararon diversos soles de Ti:Sn, pero sólo se muestran los resultados de las propiedades del sistema de la relación molar (8:2). En la tabla 4.6 se muestran las propiedades fisicoquímicas de este sol.

Las propiedades entre un baño y otro no cambian tanto, lo cual ayuda a explicar que el espesor predicho de fluido adherido es muy similar para uno y otro baño. Las propiedades fisicoquímicas medidas, no muestran un patrón que permita su correlación con alguna característica de la película obtenida, pero sirven para entender los ordenes de magnitud de las propiedades fisicoquímicas de los soles utilizados y del espesor de película de fluido  $h_{LL}$  y de la película de sólido,  $h_c$ .

En nuestro caso no se estudió el efecto de hacer películas por sol-gel a grandes tiempos después de preparado el sol. En todos los casos se hicieron las inmersiones para obtener las películas protectoras en las primeras 48 horas después de preparado el sol. Queda como trabajo futuro estudiar el efecto de hacer películas con grandes tiempos de maduración del sol >100 horas.

Tabla 4.6. Propiedades fisicoquímicas del sol de Ti:Sn, (8:2) para estimar el espesor de fluido adherido al sustrato

T(hr)	PH	$\rho(\text{g/cm}^3)$	$\eta(\text{cp})$	$\gamma(\text{dy/cm})$	$h_{LL} (\mu\text{m})$
68	0.60	0.887	2.13	23.84	2.7
144	0.54	0.889	2.48	23.39	3.0
305	0.53	0.914	2.06	23.60	2.69
474	0.85	0.922	2.10	24.44	2.72
569	1.2	0.923	2.01	26.14	2.61

El monitoreo de las propiedades fisicoquímicas de los soles precursores de los diferentes óxidos metálicos; permite estimar, con el modelo de Landau y Lievich, el espesor de películas de fluido adherido al sustrato. La utilización de un modelo que considere la evaporación del solvente, podría ser de utilidad para determinar el espesor de película sólida adherida al sustrato, que se puede comparar y correlacionar con resultados de métodos instrumentales. Con base en estos resultados, se puede observar que el espesor de película sólida adherida al sustrato resulta proporcional con los resultados del espesor de película de fluido [19].

#### 4.5.4. Propiedades ópticas.

##### 4.5.4.1 Óxido de estaño.

En la figura 4.16, se muestra el espectro de transmitancia en el intervalo de radiación solar (200-2500 nm) para películas delgadas de óxido de estaño en sustratos de vidrio. Se observa que a más inmersiones, se tienen más franjas de interferencia. Se observa que a (3i) la transmitancia de la película es ligeramente mayor que a (5i), lo cual se confirma cuando se hace un análisis cuantitativo. El valor más alto de transmitancia corresponde al menor número de inmersiones, lo cual corresponde para (3i) con un valor integrado en el espectro solar de 0.76.

Los índices de refracción y los coeficientes de absorción del óxido de estaño preparado, se calculan de los espectros de transmitancia en función de la longitud de onda, por medio de la metodología de Manifacier, detallada en [21]. En la tabla 4.7 se muestran los valores típicos de las propiedades ópticas del óxido de estaño en película delgada; los valores obtenidos están en el intervalo reportado por otros autores, [25].

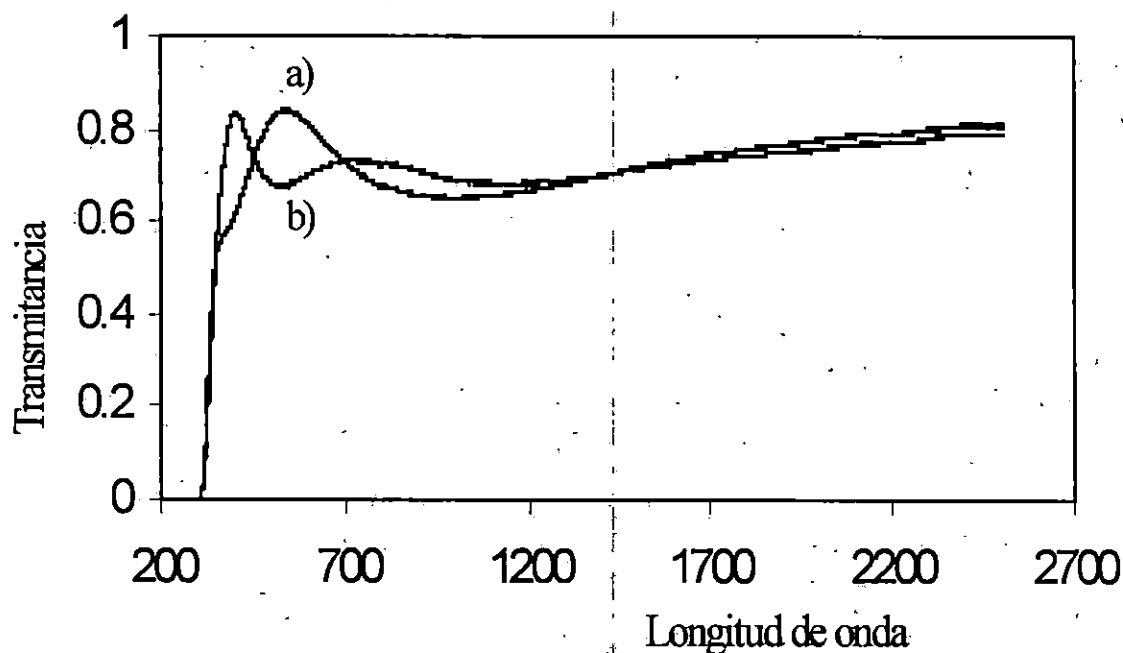


Figura 4.16. Espectro de transmitancia (fracción) en el intervalo solar (200-2500 nm) para películas delgadas de óxido de estaño en sustratos de vidrio, a) 3 i, b) 5 i.

Número de recubrimientos de SnO <sub>2</sub>	N (400 <math>\lambda</math> <math>< 700\text{ nm}</math>)	$\alpha_1$ (cm <sup>-1</sup> ) x 10 <sup>-3</sup>
3	1.91-2.2	15.9-20.9
5	1.93-2.30	8.2-12.8

Tabla 4.7 Muestra los valores obtenidos para el índice de refracción  $n$  y el coeficiente de absorción  $\alpha_1$  para películas con 3 y 5 recubrimientos de SnO<sub>2</sub> sobre vidrio.

#### 4.5.4.2. Óxido de titanio.

En la figura 4.17, se muestra el espectro de transmitancia en la región solar (200-2500 nm) para películas delgadas de óxido de titanio en sustratos de vidrio. El valor más alto de transmitancia corresponde al menor número de inmersiones, lo cual corresponde a aproximadamente 0.84. También las propiedades ópticas de este material, índice de refracción y los coeficientes de absorción del óxido de titanio aquí preparado, se calculan de los espectros de transmitancia en función de la longitud de onda, por medio de la metodología de Manifacier, [21] y se encuentra que los valores obtenidos están dentro del intervalo obtenido por otros autores. [25, 26], Los resultados de las propiedades ópticas básicas para el material en película se presentan en la tabla 4.8.

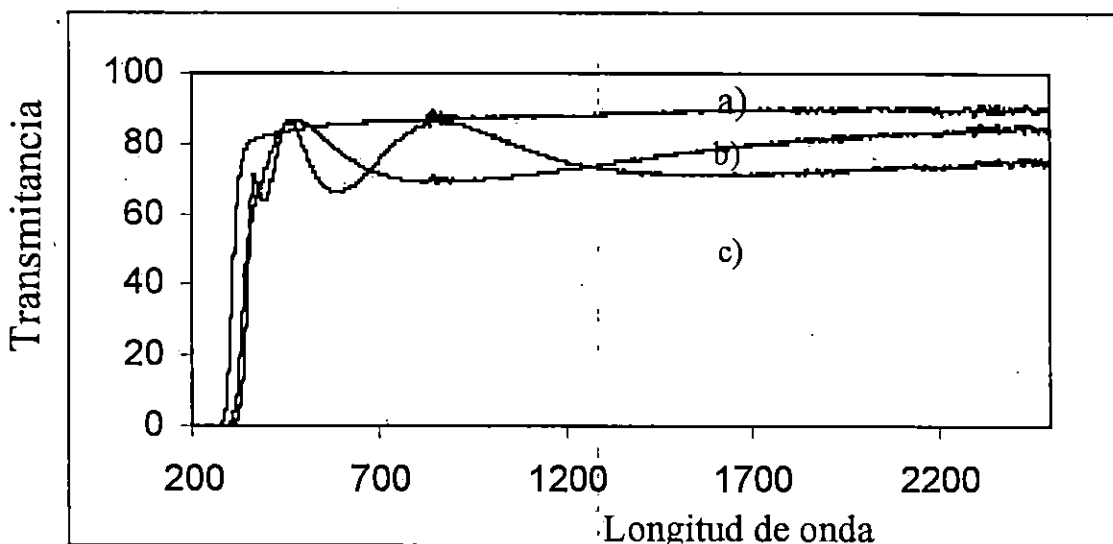


Figura 4.17. Espectro de transmitancia (%) en el intervalo solar (200-2500 nm) para películas delgadas de óxido de titanio en sustratos de vidrio. a) 1 inmersión, b) 3 inmersiones, c) 5 inmersiones.

Tabla (4.8) Se muestran los valores obtenidos para el índice de refracción  $n$ , espesor  $h$ , y el coeficiente de absorción  $\alpha_1$  para películas con 2, 3 y 5 recubrimientos de  $\text{TiO}_2$  sobre vidrio.

Número de recubrimientos de $\text{TiO}_2$	$n$ ( $400 < \lambda < 700 \text{ nm}$ )	$\alpha_1 \text{ (cm}^{-1}) \times 10^{-3}$
3	2.26-2.29	11.4-25.0
5	2.27-2.38	18.8-20.8

#### 4.5.4.3. Óxidos mixtos Ti:Sn.

En la figura 4.17, se muestra el espectro de transmitancia en el intervalo solar (200-2500 nm) para las películas de Ti:Sn en sustratos de vidrio con 3 ciclos de inmersión. Se muestran a manera de ejemplo las películas de Ti:Sn, 9:1, 8:2 y 5:5. El valor más alto de transmitancia en la región solar, es de 0.84, correspondiente a la muestra de óxido de Ti:Sn, 8:2. Las otras muestras 9:1 y 5:5 muestran valores de transmitancia promedios aproximados a 0.83 y 0.77 respectivamente.

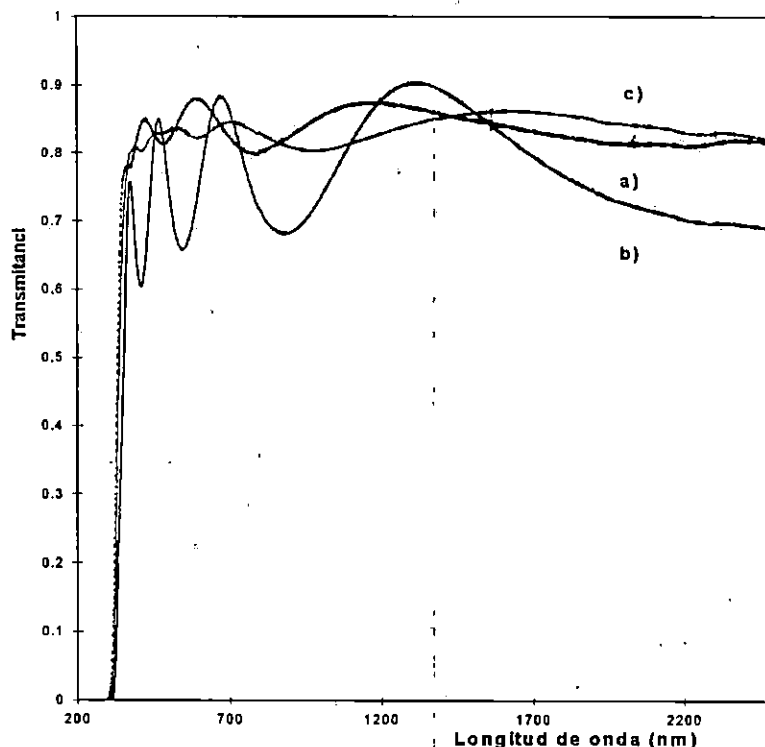


Fig.4.18 Transmitancia espectral para muestras en película sobre vidrio de óxido de Ti:Sn, tratadas a  $400^\circ\text{C}$ , a)8:2, b)5:5 y c)9:1.

El valor más alto de la transmitancia de la película de Ti:Sn, 8:2 que el de los otros recubrimientos, va a influir demasiado en los valores de otras propiedades ópticas como la

reflectancia y absorptancia de los recubrimientos mixtos, tal como se puede observar más adelante.

Se requiere llevar a cabo la medición de la reflectancia de las películas negras absorbedoras en sustratos opacos de acero inoxidable, para determinar la absorptancia solar. Esta propiedad se evalúa en las muestras de cobalto negro en acero, protegidas con películas de óxidos transparentes. La determinación de la reflectancia de estas muestras y su comparación respecto de la muestra de cobalto negro en acero sin ningún recubrimiento es importante para identificar los mejores tratamientos. La fig. 4.19 muestra la respuesta de la reflectancia espectral del cobalto negro fresco y la de tres muestras de cobalto negro recubierta con diferentes relaciones de Ti:Sn y tratadas térmicamente según se indica en la figura. Se puede observar que la reflectancia espectral de los materiales tratados térmicamente varía con la composición de la película protectora. La muestra que presenta los valores más cercanos al material original, está recubierta con una película a base de Ti:Sn, (8:2), lo cual significa que este recubrimiento le confiere al material mixto la más alta absorptancia respecto del cobalto negro, pues cabe recordar que  $\alpha_{\lambda}=1-\rho_{\lambda}$ .

En las figuras 4.20 y 4.21, se presentan los valores de la absorptancia,  $\alpha_s$  y emitancia  $\epsilon_t$  del cobalto negro y de este material recubierto con tres diferentes mezclas de óxidos de Ti:Sn, en función al tiempo acumulado de tratamiento térmico a 400° C. Las muestras representan tres casos que se consideran a) la mejor película protectora, b) la intermedia y c) la más desfavorable. De estas figuras, se observa que la tendencia de la absorptancia de cada material sigue un rápido decaimiento con el tiempo de tratamiento térmico, no obstante las curvas de disminución de absorptancia de cada material tienen diferencias significativas en todo el intervalo de tratamiento, especialmente al principio del tratamiento térmico.

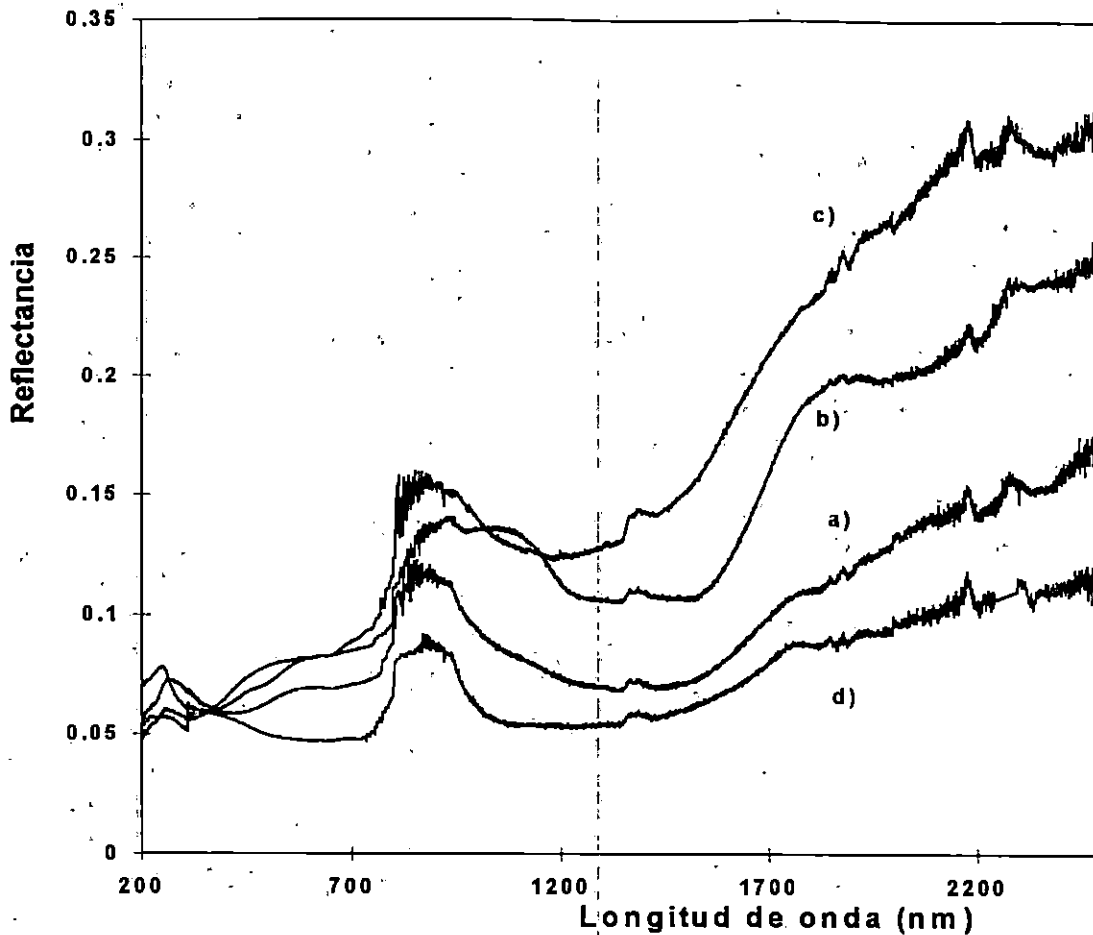


Fig. 4.19 Reflectancia espectral para películas de óxido de Ti:Sn sobre cobalto negro, tratadas térmicamente por más de 100 h a 400°C, muestra a)8:2, b)5:5, c)9:1 y d) muestra de cobalto negro sobre acero inoxidable (304) sin tratamiento térmico.

En esta etapa es notorio el rápido decaimiento de la absorción del cobalto negro sin ninguna protección, en comparación con las muestras cubiertas con películas protectoras de los óxidos de Ti:Sn. El cobalto negro recubierta con la película 8:2 Ti:Sn, mantiene un alto valor de absorción por arriba de 0.90, pero la absorción del cobalto negro sin proteger se reduce a un valor de aproximadamente 0.81. Las otras películas de cobalto negro también mantienen una alta absorción, pero con valores más bajos que los de las películas cubiertas con la relación 8:2 de Ti:Sn.



Los resultados de la emitancia como función del tratamiento térmico se dan en la figura 4.21. La propiedad tiende a incrementarse con el tiempo de exposición, y después de 20 hrs tienden a un valor constante. Nuevamente, la película de cobalto negro protegida con óxido de Ti:Sn, 8:2, muestra los valores más bajos de emitancia, lo cuál es mas favorable.

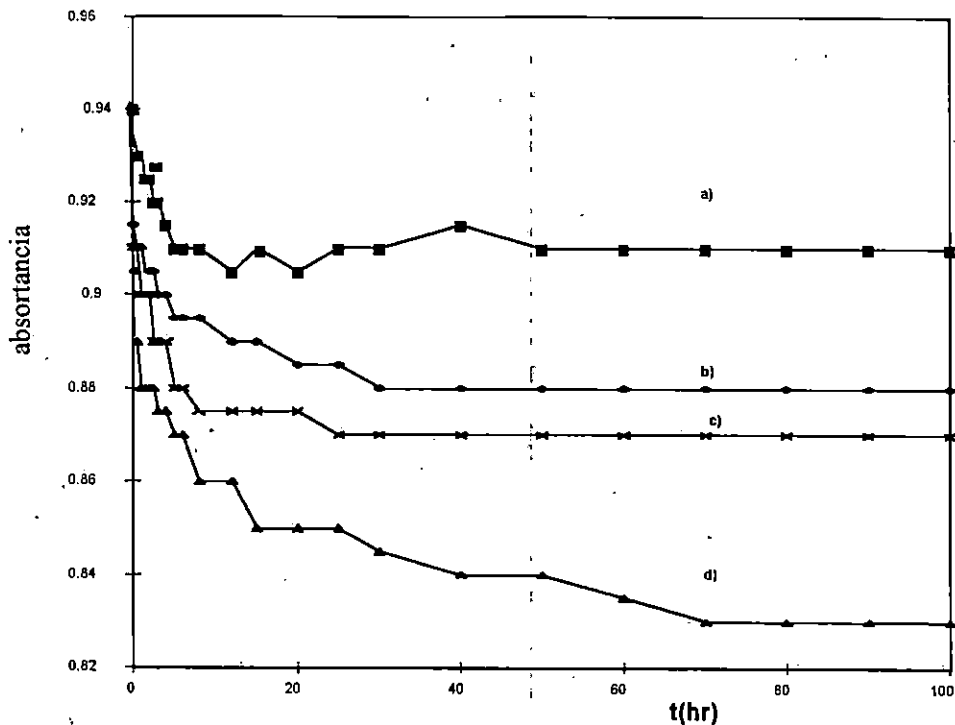


Fig.4.20 Variaciones de la absorptancia solar de películas de óxido de Ti:Sn sobre cobalto negro para, a)8:2, b)5:5 y c)9:1 y d)cobalto negro en función del tiempo de tratamiento térmico a 400°C.

En la tabla 4.9, se muestra un resumen de las propiedades ópticas fototérmicas y el color del cobalto negro protegido con los óxidos de Ti:Sn después de haberse sometido a un largo tratamiento térmico.

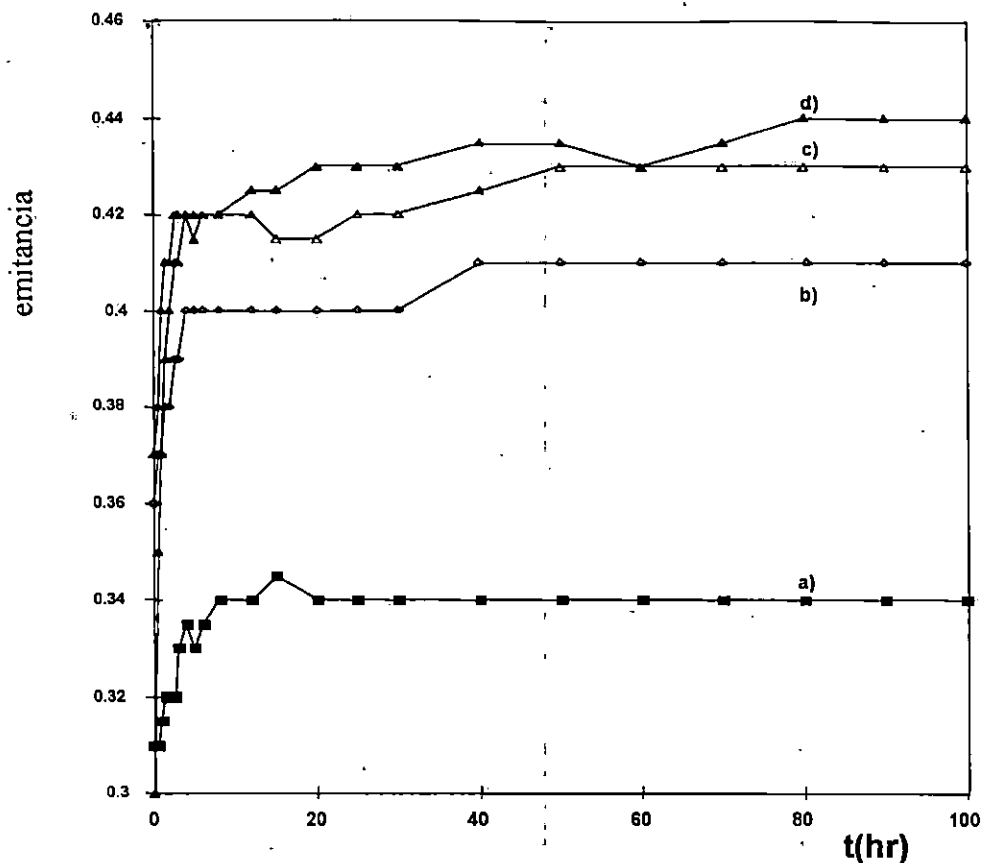


Fig.4.21 Variaciones de la emitancia de películas de óxido de Ti:Sn sobre cobalto negro para relaciones de, a)8:2, b)5:5 y c))9:1 y d)cobalto negro como función del tiempo de tratamiento térmico a 400°C.

Se observa que el color y las propiedades ópticas de los materiales son dependientes de la composición de la película protectora. La película que mantiene las propiedades ópticas más cercanas al material original (cobalto negro sin tratamiento térmico) es la mezcla de óxidos con la composición 8:2 Ti:Sn. Por otro lado, el color y el aspecto visual del material compuesto cambia con la composición de la película protectora. En efecto, solo la película con el recubrimiento Ti:Sn, 8:2 mantiene el color negro mate original del cobalto negro, mientras los otros materiales, modifican color y aspecto original.

#### 4.5.5 Estudio de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).

La morfología superficial de los materiales de cobalto negro tratados con los recubrimiento protectores de óxido de Ti:Sn, se observan a través de SEM, con el fin de tener elementos de discusión de sus propiedades ópticas. La figura 4.22 es una

microfotografía del sustrato después del proceso de tratamiento de electropulido. La fig.4.23 es una microfotografía de cobalto negro, preparada por electrodeposito en modo galvanostático durante 30 seg a una densidad de corriente de 50mA/cm<sup>2</sup>, siendo este tipo de material, el que se recubre con la película protectora para estudiar el efecto del tratamiento térmico. Se observa que el material recién preparado consta de una superficie con múltiples crecimientos cristalinos hemisféricos con un tamaño promedio de 0.4μm. Los gránulos son de diversos tamaños (0.2-0.7μm). Cuando este tipo de superficie se recubren con las películas protectoras y se tratan térmicamente, se obtienen las siguientes aspectos de su morfología.

Tabla 4.9. Propiedades ópticas y color del cobalto negro protegido con diversas películas protectoras a base de óxidos de Ti:Sn después de haberse sometido a un largo tratamiento térmico.

<b>Muestra</b>	<b><math>\alpha_s \pm 0.03</math></b>	<b><math>\epsilon_t \pm 0.03</math></b>	<b>Color de la muestra</b>
Co negro sin tratamiento térmico	0.95	0.3	negro
Co negro con tratamiento térmico	0.81	0.43	Gris
SnO <sub>2</sub> (0.1M)	0.90	0.36	negro
TiO <sub>2</sub> /SnO <sub>2</sub> , (2.5:7.5)	0.86	0.42	café
TiO <sub>2</sub> /SnO <sub>2</sub> , (5:5)	0.86	0.41	café
TiO <sub>2</sub> /SnO <sub>2</sub> , (8:2)	0.91	0.34	negro
TiO <sub>2</sub> /SnO <sub>2</sub> , (9:1)	0.85	0.42	Negro-gris
TiO <sub>2</sub> (0.1M)	0.87	0.40	Gris

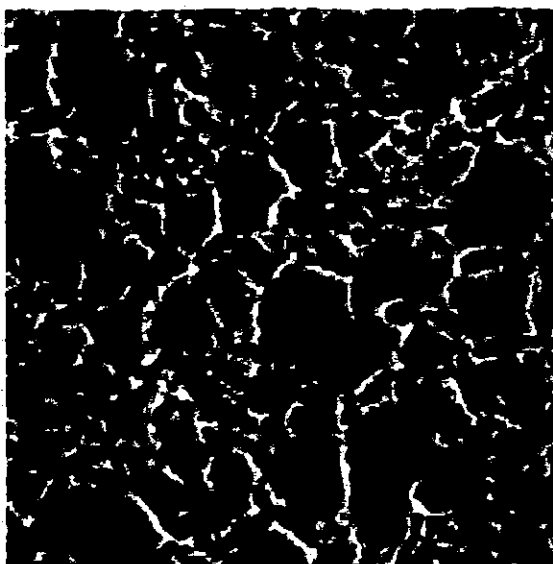


Figura 4.22. Microfotografía del acero tratado con electropulido previo al depósito de cobalto negro.

En la figura 4.24 se aprecia una microfotografía del cobalto negro recubierto con una película de  $\text{SnO}_2$  y que se trató térmicamente a  $400^\circ\text{C}$  por más de 100 horas. Se observa que la morfología del material compuesto, se modifica en cierta medida respecto del depósito de cobalto negro original, presentando un ligero agrietamiento.

En la fig. 4.25 se aprecia una vista de la superficie de cobalto negro recubierto con la mezcla 8:2 Ti:Sn y tratada térmicamente a  $400^\circ\text{C}$  por más de 100 horas. Se observa de esta morfología, que se mantiene y conserva la misma forma y tamaño de grano que el cobalto negro original, aunque se aprecia ligeramente aplanada al parecer por la presencia de la película protectora. Con las otras composiciones estudiadas de las películas protectoras, la morfología resultante de la superficie es diferente, como se puede apreciar en la fig. 4.26 y 4.27 para las películas de Ti: Sn, (5:5) y las películas de óxido de Titanio respectivamente.

Las películas 5:5 Ti:Sn muestran que su morfología es la más fracturada, lo que indica que hubo un importante encogimiento de la película durante la etapa de secado-calcinación. La forma y tamaño de los fragmentos superficiales son muy diferente y alcanzan aproximadamente hasta (1-3 $\mu\text{m}$ ).

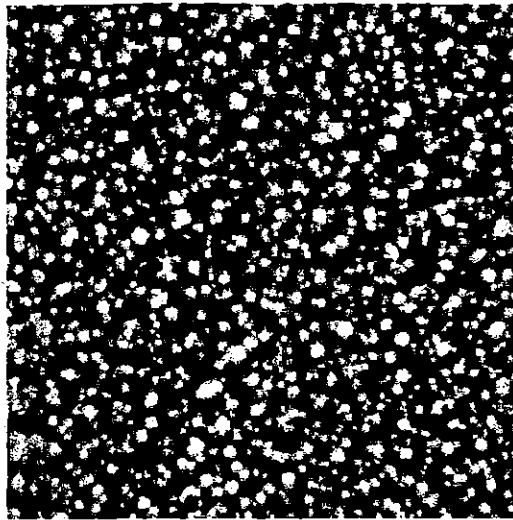


Figura 4.23 Microfotografía de cobalto negro, preparada por electrodeposición en modo galvanostático durante 30 seg a una densidad de corriente de  $50\text{mA}/\text{cm}^2$ , 3000X.

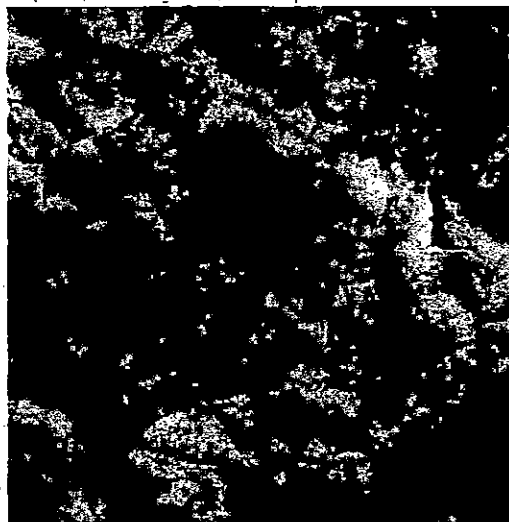


Figura 4.24. Microfotografía de cobalto negro, recubierta con una película protectora de  $\text{SnO}_2$ .  
Vista a 3000x.

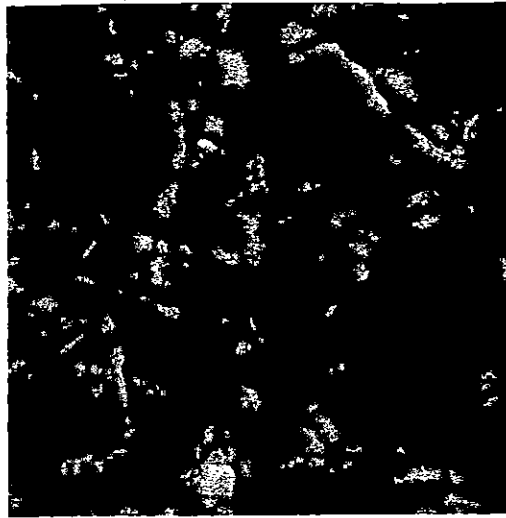


Figura 4.25. Microfotografía de cobalto negro, preparada con una película protectora de Ti:Sn, (8:2), vista a 3000x.

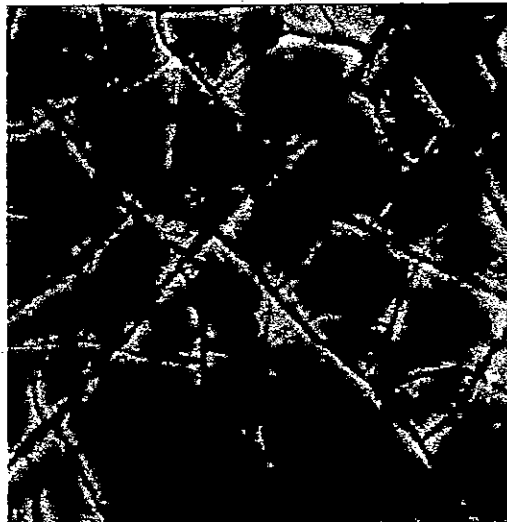


Figura 4.26. Microfotografía de cobalto negro, preparada con una película protectora mixta de óxido de Ti:Sn, (5:5) Vista a 3000x.

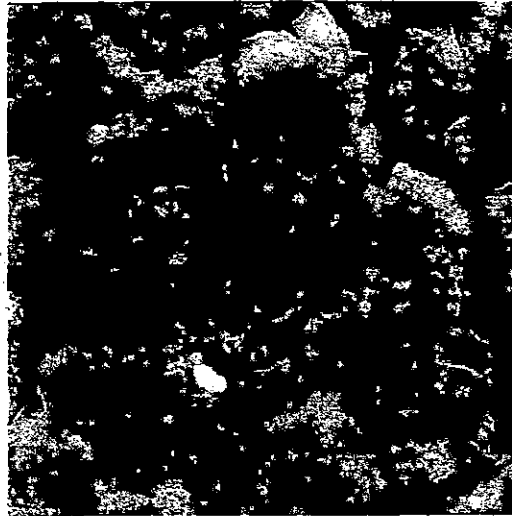


Figura 4.27. Microfotografía de cobalto negro, preparada con una película protectora de  $\text{TiO}_2$ . Vista a 3000 X.

## 4.6. Discusión.

### 4.6.1 . Electrodeposición de cobalto negro y propiedades ópticas.

La preparación de películas de cobalto negro se ha efectuado por medio de varias técnicas tales como electrodeposición [2, 9] depósito de vapor químico [24] y más recientemente un proceso de inmersión tipo sol gel, [1], (ver capítulo V). Sin embargo a la fecha, la técnica de electrodeposición es una de la más ampliamente utilizadas en aplicaciones fototérmicas.

El electrodeposición de cobalto negro sobre acero inoxidable que se ha desarrollado en este trabajo, produce una película de cobalto negro con un crecimiento cristalino preferencial de cobalto metálico sobre el sustrato de acero inoxidable. Este material con propiedades ópticas típicas de  $\alpha_s=0.94$  y  $\epsilon_s=0.30$ , experimentan una desfavorable transformación de sus propiedades ópticas después de haberse sometido a un tratamiento térmico de 100 horas a  $400^\circ\text{C}$ , disminuyendo su absorptancia a  $\alpha_s=0.83$ , y presentando un incremento de la emitancia a  $\epsilon_s=0.43$ , así como un cambio en el color de negro a gris, ver tabla 4.9.

Estas variaciones en las propiedades ópticas se explican en términos de las variaciones de los espectros de reflectancia del cobalto negro con y sin tratamiento térmico, como se mostró previamente (cap III) en los estudios de difracción de rayos X. La fig.4.10 demuestra que el tratamiento térmico provoca la transformación del cobalto metálico en

óxido de cobalto, del tipo  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Este proceso de transformación conduce a que el color y la apariencia de la película se modifiquen. Por ejemplo, el color negro mate, se transforma en gris oscuro, lo cual resulta desfavorable para la conversión fototérmica de la energía solar, al modificarse sus propiedades ópticas fig 4.19. En la literatura revisada, nadie había descrito la transformación del cobalto negro en óxido de cobalto, pero si de cobalto metálico en óxido de cobalto [2, 9], por métodos de oxidación química y térmica. Por esta razón, tales trabajos describen una mejora en las propiedades ópticas conforme se transforma el cobalto metálico blanco en óxido de cobalto, contrario a las observaciones de esta tesis, ya que al preparar directamente cobalto negro, este experimenta una conversión a óxido de cobalto que conduce a una deficiencia en las propiedades ópticas. Para evitar el deterioro del cobalto negro recién preparado, fue que se investigó el efecto de recubrir ese material con películas protectoras, [6, 18].

#### **4.6.2. Películas protectoras de óxidos de Ti:Sn sobre cobalto negro.**

Los recubrimientos de óxidos de Ti:Sn sobre las películas de cobalto negro requieren un tratamiento térmico para convertir el gel adherido a los correspondientes óxidos. Después de este tratamiento, el material compuesto tiende a presentar una variación en su color y en sus propiedades ópticas, en relación a la película de cobalto negro original. La principal variación ocurre durante las primeras 20 h de tratamiento térmico a  $400^\circ\text{C}$ . Los óxidos protectores de Ti:Sn inhiben la oxidación de cobalto negro depositado sobre acero durante el tratamiento térmico como se observa en la fig. 4.10. El efecto benéfico de la película protectora se observa por la conservación de las propiedades ópticas del material original, lo cual es debido a que las características químicas del cobalto negro se mantienen. Como se observa de los resultados de difracción de rayos X, el cobalto negro recubierto con las películas delgadas de Ti:Sn mantiene su composición, dado que la película protectora inhibe la oxidación del cobalto metálico obtenido del proceso de electrodeposito, fig 4.10. Los resultados muestran que la cantidad de cobalto convertido a óxido de cobalto está afectado por la composición de la película, de esta forma, se observa que la conversión de cobalto negro a óxido, disminuye en el siguiente orden:  $\text{TiO}_2 > 5:5 \text{ Ti:Sn} > 8:2 \text{ Ti:Sn}$ . Se demuestra que la película protectora de 8:2 Ti:Sn es la mejor película de este grupo estudiado, aun cuando esta composición particular de la película protectora no tiene los mayores espesores de las muestras estudiadas (tabla 4.3). Esta tabla muestra que el espesor de las películas protectoras de óxidos mixtos se incrementa conforme se



incrementa la concentración de los precursores. Así el espesor más grueso que se obtiene, es por medio de los soles con 2.5:7.5 Ti:Sn.

De los resultados mostrados en la tabla 4.3 y 4.9, es posible concluir que la mejor película protectora es la obtenida del sol 8:2 Ti:Sn. En este caso el color final de las muestras y las propiedades ópticas son muy cercanas a las del cobalto negro original no protegido. Claramente, la interacción del Ti y Sn producen una mejor película protectora desde el punto de vista de las propiedades ópticas.

En el caso del cobalto negro, recubierto con las otras películas protectoras, aunque las características físicas y ópticas experimentan cambios desfavorables después del tratamiento térmico, aún así, sus propiedades resultan mejores que las del cobalto negro sin ninguna protección.

Los altos índices de refracción del material protector, implican una alta reflectividad del este material en la región del infrarrojo, y no del visible, lo cual ayuda a entender que el material mixto resulta antireflector, pero en la zona del infrarrojo, lo que explica la menor variación de la emitancia del cobalto negro protegido, en comparación con la variación de la absortancia.

Aparte de los anteriores comentarios, los estudios de SEM confirman que las películas de 8:2 Ti:Sn protegen mejor que las de otras composiciones. Esta película tiene además buena transmitancia, (fig 4.20) y no experimenta un encogimiento durante el tratamiento térmico así que la morfología del cobalto negro original, se conserva según se observa en las fig. 4.23 y 4. 25. Las películas con composiciones diferentes de la 8:2 muestran fracturas superficiales y cambios en el tamaño de grano que afectan desfavorablemente sus propiedades ópticas, Fig 4.26 y 4.27.

Los materiales preparados poseen propiedades ópticas similares a aquéllas reportadas por Papini [9], quien preparó una película protectora de Ni-P por la técnica electroless, recubierta con películas de óxidos de Ti:Si, en las que las concentraciones de Si son más altas que las de Ti. Desafortunadamente en ese trabajo las concentraciones de Ti:Si y los espesores de película no se reportan para realizar al menos una comparación cualitativa entre estos dos materiales protectores.

#### **4.7. Conclusiones.**

Los resultados de este trabajo conducen a las siguientes conclusiones.

En general, encontramos que la mejor apariencia de diversas películas de óxidos de estaño, así como las de Titanio y mixtas, formadas sobre sustratos de vidrio con la técnica sol-gel, se obtienen cuando el procedimiento de preparación, consiste en aplicar la inmersión después secar y calcinar y así posteriormente repetir este ciclo hasta lograr el espesor deseado; en lugar de proceder a la inmersión, secado, repetición de la inmersión, secado y sólo al final calcinado. Sin embargo, el depósito de películas sobre el cobalto negro sobre acero, empieza a afectar la calidad de las películas negras después de más de tres ciclos de inmersión, por lo que es más recomendable aplicar solo una inmersión, tal como se hizo en este proyecto.

La técnica sol-gel por inmersión permite la preparación de películas delgadas, transparentes y uniformes que proveen una adecuada protección contra los procesos de oxidación térmica, para tratamientos a  $400^{\circ}\text{C}$ , por más de 100 h.

Las películas de óxidos mixtos de Ti:Sn presentan una mejor capacidad de protección que las películas de óxidos simples de Ti o Sn. Las propiedades ópticas obtenidas después de la aplicación de las películas protectoras dependen de la composición de la película. La mejor película protectora obtenida en este trabajo es una capa transparente de 210 nm de óxido de Ti:Sn en una composición molar 8:2. Esta película protectora ayuda a mantener en gran medida las propiedades morfológicas y ópticas del cobalto negro electrodepositado.

El principal efecto de las películas protectoras de Ti:Sn parece ser la inhibición de la oxidación de las películas electrodepositadas de cobalto negro a óxido de cobalto,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

La propuesta de protección de las películas absorbedoras fototérmicas, con películas preparadas por la técnica sol-gel por inmersión, constituye un trabajo nuevo y que aporta datos relevantes al proponer películas de barrera a la difusión y oxidación, lo que abre una gran perspectiva a futuro de continuar estos estudios para ampliar su fundamentación teórica y experimental para mejorar los resultados deseados.

## Referencias Capítulo IV.

- [1]. C.E. Barrera, G.T. Viveros And U. Morales, *Renewable Energy*, **II**, 733 (1996)
- [2]. C.E. Barrera, M.I. González and Viveros G.T., *Sol. Energy Mater. and Sol. Cells*, **51** (1998), 69
- [3]. C.J. Brinker and G.W. Sherer, *Sol-gel Science*, Academic Press INC, London (1990.B)
- [4]. C.J. Brinker and J.A. Hurd, *J.Phys.III France* **4**, (1994) 1231
- [5]. B.E. Yoldas, SPIE, vol 1328 *Sol-gel Optics*, 296, (1990), San Diego USA.
- [6]. M. Papini , *J. Appl. Phys.* **70** (2), (1991), 777.
- [7]. A.R. Giampaolo, M. Puerta, H. Ruiz and J. Lira, *J. Non-Crystall. Sol.* **147-148**, (1992), 467.
- [8]. M. Atik, P. De Lima, M:A. Aegerter. *J. Appl. Electroch.*, **25** (1995), 142.
- [9]. C.G. Granqvist, "Materials science for solar energy conversion system". Pergamon Press. Oxford, (1991)
- [10]. R. Rella, P. Siciliano and L. Vasanelli, *J. Appl. Phys.* **83**, (1998), 2369
- [11]. M. El. Bayadi, G. Poillerat, J.L. Rehspringer, J.L. Gautier, J.F. Koenig and P. Chartier, *J. of Sol. State Chem.*, **109** (1994) 281
- [12]. S. Yuzo, D. Paine and T.E. Haynes, *J. Appl. Phys.* **73**, (1993), 3805
- [13]. P. Nostell, A. Roos and B. Karlsson, *Thin Sol. Films*, 351 (1999) 170
- [14]. A. Maddalena, R. Dal Maschio, S. Diré and A. Raccanelli, *J. Non-Crystall. Sol.* **121**, (1990), 365
- [15]. C.W. Hsieh, S.T. Chiang, C.C. Lee and S.J. Yang, *J. Non Crystall Sol.* **144**, (1992), 53,
- [16]. C.Klein "Sol-Gel Optics:Processing and Applications"; Kluwer Academic: Boston, (1994)
- [17]. B. Orel, U.L. Stanger, Z.C. Orel, P. Bukovec, M. Kosec, *J. Non Crystall Sol.* **167**, (1994), 272
- [18]. C.E. Barrera, G.T. Viveros, A. Montoya and M. Ruiz, *Sol. Energy Mater. and Sol. Cells*, **57**, (1999), 127.
- [19]. C.E. Barrera, H.A: Rangel y G.T. Viveros, IX Simposio de Estudiantes de Posgrado en Química "Fernando Romo", 81, Puebla Pueb., (1995).
- [20]. L. Landau and B. Levich, *Physicochim. URSS* **17** (1492) 42.
- [21]. J.C. Manifacier, J. Gasiot and J.P. Fillard, *J. of Phys. E.* **9**, (1976) 1002

- [22]. C.J.Brinker, N.K. Raman, M.N Logan, R Sehgal, R.A: Assink and T.L Ward, *J. Sol-Gel Sci. and Techn.* **4**, (1995). 117
- [23]. B.D. Cullity, *Elements of X-Ray Diffraction*. Adisson-Wesley Publishing Co, USA, (1978)
- [24]. T. Maruyama and T. Nakai *Sol. Energy Mater.*, **23**, (1991),25
- [25]. E.D. Palik, Editor, *Handbook of Optical Constant of Solids*, (McGraw-Hill, New York, (1982)
- [26]. U. Selvaraj, A.V. Prasadaraao, S. Komarneni and R. Roy, *J. Amer. Ceram. Soc.* **75** [5], (1992), 1167.

## CAPITULO V. PELICULAS DE OXIDO DE COBALTO CRECIDO POR UN PROCESO TIPO SOL-GEL POR INMERSION.

### 5.1. Introducción

El proceso sol-gel es un método relativamente simple para preparar diferentes recubrimientos ópticos, recubrimientos de estado sólido y materiales electroópticos, [1-5]. Adicionalmente a las condiciones de procesamiento suaves, los materiales derivados del proceso sol-gel exhiben buena estabilidad térmica. Se ha mostrado que el recubrimiento por sol-gel se puede utilizar, entre otros, para la preparación de películas de óxidos metálicos, [6- 8] que pueden ser de importancia como materiales protectores en dispositivos fototérmicos y fotovoltaicos, pero no existen trabajos, que por medio de la técnica sol-gel se preparen directamente materiales fototérmicos absorbedores para uso en sistemas fototérmicos.

Dentro de los trabajos más recientes de preparación de películas delgadas por sol-gel, relacionadas con energía solar, destacan los trabajos de Nostell, Ross y Karlsson, [9-11], quienes preparan películas antireflectoras y según la revisión bibliográfica, hasta diciembre de 1999, no encontramos ningún grupo que investigue la preparación de recubrimientos absorbedores solares por sol-gel. Algunas probables razones del poco interés en este tipo de materiales, quizá sea que se han dedicado más esfuerzos en la preparación de otros materiales, como películas antireflectores y protectoras. También, es probable que al existir eficientes técnicas de preparación física de películas delgadas, (utilizada principalmente en países desarrollados) no se halla puesto suficiente atención en la técnica sol-gel para la preparación de recubrimientos absorbedores.

En general, diversas técnicas se han aplicado para lograr el tratamiento antireflector, y las películas obtenidas con el método sol-gel por inmersión presentan excelentes propiedades ópticas, aunque adolecen de falta de resistencia al rallado y de adhesión al sustrato. Los estudios por corregir esta situación continúan efectuándose, [3, 4, 9-11].

A la fecha, el mercado para vidriado antireflector se está incrementando en todo el mundo. En particular las películas de baja emitancia y de control solar con una amplia

variedad de propiedades ópticas ya empiezan a estar disponibles. Tales recubrimientos pueden usarse para reducir la demanda de energía de edificios donde dominan los climas fríos o calientes, [9-11].

Dado que uno de los objetivos del presente trabajo, consiste en desarrollar materiales absorbedores para energía solar estables a alta temperatura, es la intención del presente capítulo, evaluar las posibilidades de realizar la preparación directa de una película absorbedora por un proceso de preparación tipo sol-gel a base de películas de óxido de cobalto, estudiando sus propiedades fototérmicas. Como ya se mencionó, no existen trabajos previos que hallan estudiado estas alternativas, quizás también, por las restricciones propias del proceso sol-gel de proporcionar películas delgadas de poco espesor, menos de  $1\mu\text{m}$ , [3]; en tanto que para el uso de películas delgadas en la conversión fototérmica de energía solar, la inmensa mayoría de trabajos refiere obtener, películas de más de  $1\mu\text{m}$  [8]. De cualquier manera, en este proyecto, se desarrolló un método de preparación de películas delgadas por un proceso tipo sol-gel por inmersión, así como un estudio para identificar las potencialidades de utilización en la conversión fototérmica de la energía solar. Se describe la preparación de una película delgada de óxido de cobalto, obtenida a partir del método de precipitación mediante dos diferentes precursores inorgánicos: sales de cloruro de cobalto y de nitrato de cobalto, en virtud de que no se consiguen en México alcóxidos de cobalto.

El proceso de inmersión consistió de 3, 5 y 7 ciclos de inmersión-calcinado. Las películas así preparadas se caracterizaron por medio de difracción de rayos X con la técnica de ángulo rasante, análisis térmico-gravimétrico, mediciones de transmitancia de películas sobre sustratos de vidrio y de microscopía de fuerza atómica.

La metodología del trabajo, se ilustra en la figura 5.1. Se observa que como materia prima, se parte de dos sales inorgánicas de cobalto, que por medio del método de precipitación, se obtiene el hidróxido de cobalto. Mediante un diagrama de existencia-predominio de especies en el espacio  $p\text{Ac-pH}$ , se cálculo la cantidad de ácido acético, para preparar los precursores de los óxidos de cobalto a base de un compuesto tipo acetato de cobalto. Preparada la solución, tipo sol que contiene los precursores del óxido de cobalto, se permite su gelificación, y el material gelado, se utiliza para realizar las

pruebas de TGA y DTA, con el cual es posible definir las condiciones de temperatura para la formación del óxido deseado. Posteriormente, se obtuvieron las películas delgadas de óxido de cobalto en sustratos de vidrio y en acero inoxidable. Las muestras en película en sustrato de vidrio, medianamente transparentes, sirven para caracterizar las propiedades ópticas fundamentales, mediante la caracterización de la transmitancia y reflectancia espectral. También con estas muestras se realiza un estudio de DRX con la técnica de ángulo rasante, para identificar las fases encontradas en el material. Por último se realiza un estudio morfológico, mediante la técnica de AFM.

El caso de las películas en acero inoxidable, que resultan de color negro azul oscuro y negro mate, se utilizan para estudiar las propiedades ópticas de interés en energía solar. En este trabajo, se considera que las características de las películas en los sustratos de vidrio, son las que adquieren los sustratos de acero, como es el caso del espesor o bien la reflectancia.

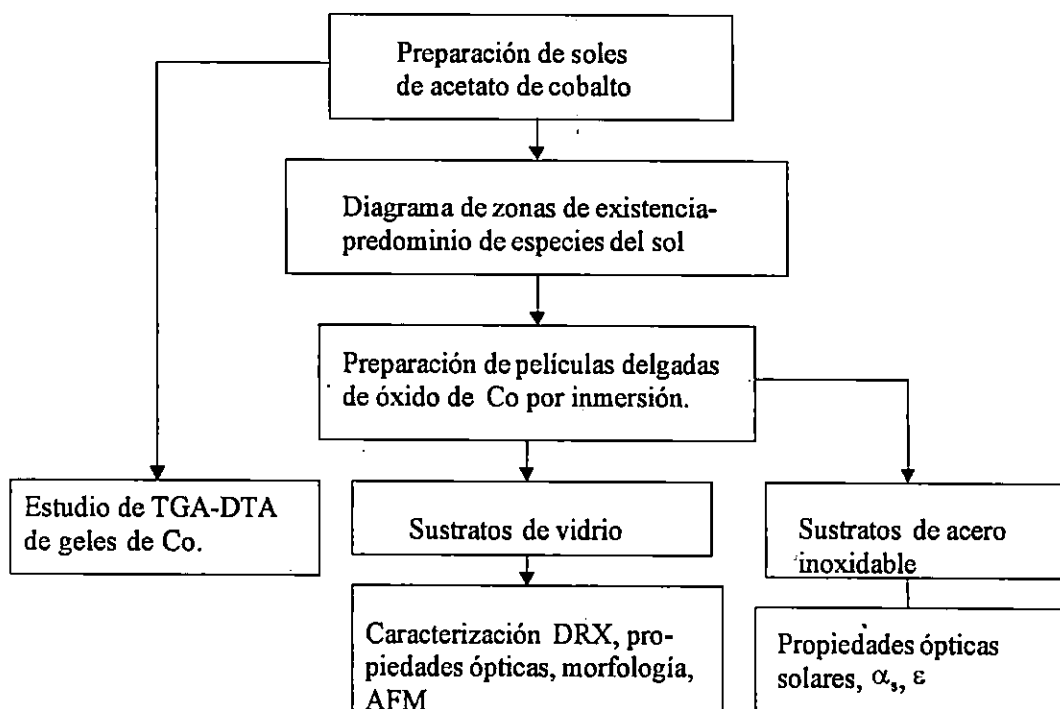


Fig. 5.1. Diagrama de bloques de la metodología de preparación de películas de óxido de cobalto (cobalto negro) por medio de la técnica tipo sol-gel por inmersión.

## 5.2. Experimental

### 5.2.1. Reactivos.

Los reactivos químicos utilizados son J.T. Baker grado reactivo, los cuales fueron :  $\text{CoCl}_2$ ,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ , ácido acético y  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Los reactivos utilizados se usaron sin ninguna purificación previa. Todas las soluciones acuosas se prepararon con agua destilada desionizada

### 5.2.2. Preparación de muestras.

Las películas de óxido de cobalto fueron preparadas sobre portaobjetos de vidrio, (6 cm x 2 cm), como sustrato para estudiar el espesor de película y sus propiedades ópticas básicas. También, se usó acero inoxidable del tipo 304 como sustrato para observar las propiedades ópticas de utilidad en energía solar. Previo al depósito de las películas, los sustratos de vidrio y acero, se limpiaron según el procedimiento descrito previamente (capítulo III y IV).

Precursores del óxido de cobalto. Los soles, se preparan con una metodología análoga a la de la preparación de soles de estaño, [12]. Se adicionó paulatinamente una solución 5 M  $\text{NH}_4\text{OH}$  a soluciones acuosas 0.1 M de sales de nitrato de cobalto y cloruro de cobalto respectivamente, hasta un  $\text{pH}=10$ . Se filtra el precipitado, se lava intensamente con agua bidestilada y helada, y se prepara una dispersión coloidal del precursor del óxido de cobalto por disolución del hidróxido de cobalto proveniente de cada precursor utilizado, en una solución de ácido acético. Esta solución se calienta, con agitación intensa hasta que la solución adquiere un color rojo-violeta. La concentración total de cobalto fue mantenida en 0.1 M. Dependiendo de la sal usada, las muestras se identifican como películas provenientes de los precursores cloruro, y nitrato, las cuales se han etiquetado, para los fines de este trabajo como Cl y NO, respectivamente.

Se realizó un análisis termodinámico a base de un diagrama de zonas de predominio, en el espacio  $\text{pH-pAc}$  para las especies de cobalto, con el fin de definir las concentraciones y condiciones del sol con el que se preparan las películas delgadas. Según el diagrama se deben obtener compuestos, del tipo acetato de cobalto, que al parecer tienden a polimerizar, pues presentan un punto de gelificación bien definido, y que es dependiente



de las concentraciones de reactivo utilizadas. Las probables uniones del compuesto del sol formado, son uniones del tipo, R-O-Co-O-R', La composición exacta y la determinación de la estructura de estos compuestos, merece una investigación exhaustiva que en este proyecto no se dio. Queda como una perspectiva de investigación futura realizar esta etapa.

El diagrama de existencia predominio, se observa en la fig. 5.2. Este se preparó según la metodología discutida en [13], con las constantes de equilibrio de [14]. Según el diagrama, se observa que es factible lograr la formación de dos tipos de complejos de acetato de cobalto, uno de los cuales es  $\text{Co}(\text{Ac})^+$  y el otro es  $\text{Co}(\text{Ac})_2$ , así como una especie de  $\text{Co}^{+2}$  solvatado. Las otras especies que aparecen en el diagrama como son los hidróxidos de cobalto, no se utilizan. Con base en este diagrama, se determinan las cantidades y pH ideal del sistema para obtener compuestos preferentemente de  $\text{Co}(\text{Ac})_2$  0.1 M, que es donde se realiza el proceso de inmersión de las muestras.

#### **5.2.2.1. El proceso de inmersión.**

El proceso de inmersión de las muestras a recubrir, se efectuó en una cámara cerrada con humedad relativa controlada de 55%. El sistema de extracción de las muestras a velocidad constante es el dispositivo mecánico - neumático ya descrito, (capítulo IV). La velocidad de extracción utilizada en todos los experimentos es de (1.5 mm/s), la cuál se determina por el criterio de calidad y uniformidad de diversas muestras, al ser extraídas a diferentes velocidades, para una humedad constante. Después de cada inmersión de las muestras, estas se secaron a una temperatura de  $40^{\circ}\text{C}$ ; estos geles adheridos al sustrato se convirtieron en películas delgadas de óxido de cobalto por un proceso de calentamiento de las muestras a  $400^{\circ}\text{C}$ , durante 60 minutos, (Temperatura determinada por el estudio de ATG) Las muestras estudiadas recibieron 3, 5 y 7 ciclos de inmersión - secado - calcinado, según el procedimiento descrito en el capítulo IV.

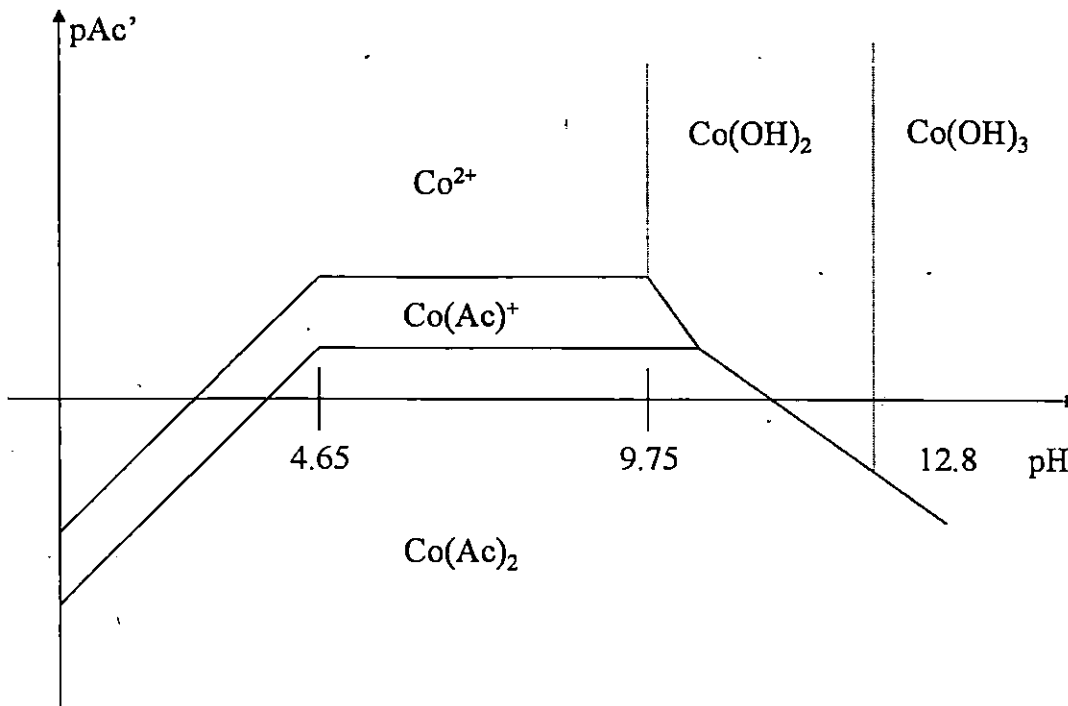


Fig. 5.2 Diagrama de existencia-predominio de especies de cobalto, en el espacio pH vs pAc.

### 5.2.3. Caracterización.

#### 5.2.3.1. Análisis térmico - gravimétrico y térmico diferencial.

A fin de identificar los procesos químicos y temperaturas involucrados durante la transformación del gel al óxido, se realizó un estudio de la pérdida de peso y un análisis térmico de las muestras en polvo de los geles de ambos precursores. Se utilizó un aparato Netzsch STA 409 EP TG-DTA, a una velocidad lineal de calentamiento de ( $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ ). Todas las muestras se trataron a presión atmosférica, con un material de referencia de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

#### 5.2.3.2. Espectroscopía de Infrarrojo.

La estimación preliminar de la estructura del compuesto esperado en el sol preparado, se realiza mediante un análisis de espectroscopía de infrarrojo. Se utilizó un espectrofotómetro Perkin Elmer, modelo 1000. Los soles se introducen en la celda para líquidos y se analizan en el infrarrojo desde  $4000$  a  $500 \text{ cm}^{-1}$ .

### **5.2.3.3 Difracción de rayos X.**

Para el conocimiento de las fases y el tamaño de partícula de las películas, se utilizó difracción de rayos X, con la técnica de ángulo rasante, con el equipo y el método descrito en el capítulo IV.

### **5.2.3.4. Propiedades Ópticas.**

La determinación del espectro de transmitancia de las muestras sobre vidrio se midió con el método y el equipo descrito en capítulos previos.

Por otra parte, la determinación de la reflectancia espectral se aplica a las muestras opacas, que son los recubrimientos sobre acero, según el método también ya descrito.

### **5.2.3.5. Microscopía de fuerza atómica (AFM)**

Las caracterizaciones morfológicas de las películas de óxido de cobalto, preparadas para 3 y 7 inmersiones sobre sustratos de vidrio, se obtuvieron por medio de un microscopio de fuerza atómica Nanoscope III de Digital Instruments USA. Para ello se usó el método descrito en el capítulo anterior, con la precisión de que en algunos casos, las mismas partes superficiales de las películas fueron simultáneamente observadas en el modo de imágenes de deflexión, que es útil para las determinaciones de la forma y tamaños característicos.

### **5.2.3.6. Análisis de geles de acetato de cobalto.**

El gel del probable complejo de acetato de cobalto de color violeta, se analizó por medio de técnicas de análisis de haz de iones, IBA por sus siglas en inglés (Ion Beam Analysis), utilizándose un acelerador de partículas de 5.5 MeV del Instituto de Física de la UNAM, ya que se obtiene el perfil y la composición atómica del material. Para este análisis, se usan dos técnicas complementarias de IBA. a) La técnica de retrodispersión de Rutherford, RBS por sus siglas en inglés (Rutherford Back scattering), utilizándose un haz de partículas de 2 MeV

y b) Un análisis de reacciones nucleares, NRA por sus siglas en inglés (nuclear reaction analysis), usándose un haz de  $^2\text{H}^+$ , deuterio, de 1 MeV. Los bombardeos de RBS y RN, se hicieron a incidencia normal a la muestra y el detector se fijo a un ángulo de  $165^\circ$  para el sistema de referencia del laboratorio. El detector utilizado para obtener los espectros de energía de las partículas es de electrónica estándar, de barrera superficial subtendiendo un ángulo sólido de 1.8 msr.

La razón de usar reacciones nucleares en el análisis de este material es porque el método de RN es muy sensible al oxígeno y carbono, por lo que la cuantificación de elementos ligeros resulta muy exacta.

### 5.3. Resultados y Discusión

#### 5.3.1. Análisis infrarrojo.

La figura 5.3. muestra un espectro de infrarrojo típico de los soles preparados del precursor de cloruros, para dos tiempos posteriores a la preparación del sol. El espectro a) corresponde a 1 día, (24 horas), después de preparado el sol y b) después de 4 días. En general, no se aprecian diferencias notables entre los soles analizados durante los primeros días después de preparado, más que en la diferencia de intensidad de algunas bandas, lo cual indica una polimerización del sol muy lenta.

Estos espectros confirman la formación del compuesto de acetato de cobalto. Se obtuvieron las siguientes señales: una banda a  $3048\text{ cm}^{-1}$  que nos indica la presencia de agua formada durante la reacción; un pico a  $2631\text{ cm}^{-1}$  que nos indica la presencia de un enlace C-H; un pico a  $1720\text{ cm}^{-1}$  correspondientes a estiramientos del grupo carbonilo C=O de dímeros, [15]. En el intervalo de  $1410 - 1290\text{ cm}^{-1}$  se observa una banda que corresponde a una deformación asimétrica del grupo  $\text{CH}_3$ , así como a la deformación asimétrica de este grupo y de enlaces COH. A  $1050\text{ cm}^{-1}$  se observa un pico representativo de un enlace metal oxígeno, y a  $\lambda = 1013\text{ cm}^{-1}$  se observa un pico que indica un enlace carbono-oxígeno.

Cabe agregar que en el caso de los soles preparados con el precursor de nitratos, prácticamente no se observan diferencias con los espectros de soles provenientes del sol

de Cl. Las diferencias son sólo en la definición de la intensidad de las bandas, que resultan más o menos intensas que las mostradas en la figura 5.3. Esto confirma que el uso de diferentes precursores de un óxido metálico, (sal metálica), no conduce a la obtención de compuestos del sol muy diferentes, pues no existen diferencias notables en el espectro de IR entre los soles preparados.

### 5.3.2. Análisis por RBS y Reacción Nuclear para los geles de acetato de cobalto.

Otra prueba de la posible formación de un compuesto tipo sol de cobalto, obtenido con ésta variante tipo sol-gel, consiste en la gelación de esta fase. El tiempo de gelificación de los soles de acetato de cobalto es de 10 días, obteniéndose un gel de consistencia dura, resinoso, el cuál se estudia por medio de técnicas de origen nuclear, con el fin de determinar la composición química de este gel. La figura 5.4 a y b muestran los espectros de energía típicos del gel proveniente del precursor de cloruro de cobalto. La Fig. 5.4.a corresponde al espectro de RBS, donde se observan los picos correspondientes a los componentes principales de la muestra. La Fig. 5.4.b corresponde a la parte de baja energía del espectro que surge de la dispersión elástica de las partículas de  $^2\text{H}^+$ , observándose los picos de los productos de la reacción nuclear. La obtención de un espectro teórico se logró con el programa de análisis SIMNRA, proporcionado por el Instituto de Física de la UNAM, y consiste en comparar un espectro teórico con el experimental hasta lograr un ajuste correcto, que implica un error menor al 5%.

Con base en los anteriores estudios, se observa que el material esta compuesto principalmente de los siguientes elementos en porcentaje molar, ver tabla 5.1.

Tabla 5.1. Resultados del análisis de RBS y RN al compuesto gelificado (precursor de Cl)

Elemento	Análisis por RBS	Análisis por RN
C	82.6	85
O	15	11
Co	1.6	nd
Cl	0.8	nd

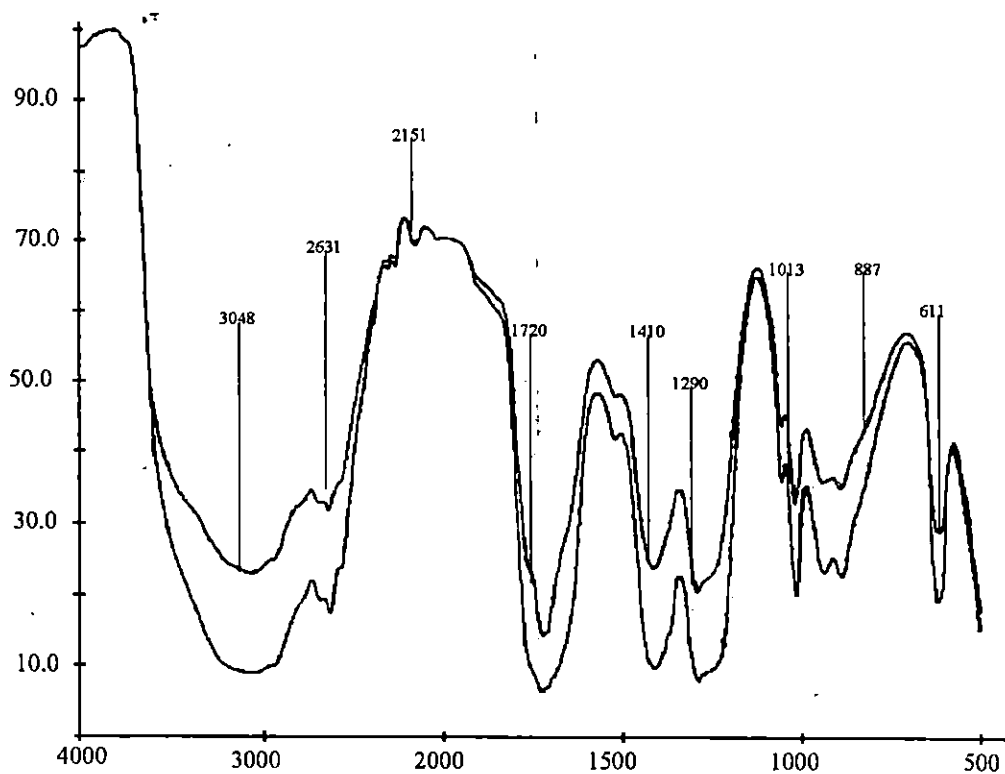


Fig. 5.3. Espectro de Infrarrojo de soles de acetato de cobalto preparados por la vía inorgánica.  
a) Sol al primer día de preparado, b) Al cuarto día.

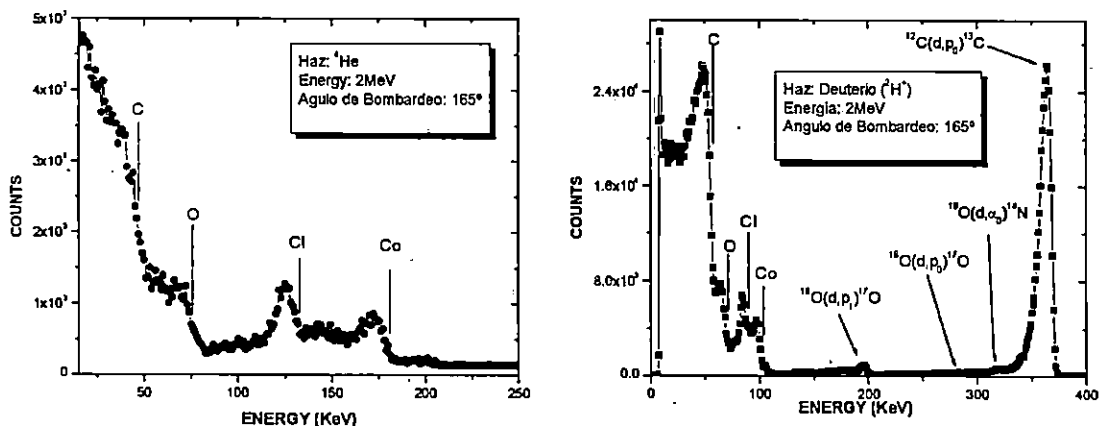


Fig. 5.4.a. Espectro de RBS, del gel tipo acetato de Co. Se observan los picos correspondientes a los componentes principales de la muestra. En la Fig. 5.4.b, se observa la zona de retrodispersión elástica y la de productos de reacciones nucleares, que corresponden a la parte de baja energía del espectro que surge de la dispersión elástica de las partículas de  $^2\text{H}^+$ . Se observan los picos de los productos de la reacción nuclear.

### 5.3.3. Análisis térmico diferencial.

La Fig. 5.5, muestra un termograma típico (a), junto con un espectro de un análisis térmico gravimétrico (b) para una muestra en polvo de un gel de acetato de cobalto, correspondiente a un precursor de cloruros. Se encontró que el comportamiento termogravimétrico presenta algunas diferencias entre los precursores de nitrato y de cloruro. Para ambos casos, el porcentaje de la pérdida de peso entre la temperatura ambiente y 250°C fue aproximadamente 20%; alcanzando hasta 60% a aproximadamente 380°C, lo cual es similar a los resultados observados por El Bayadi y colaboradores, quienes trabajaron con soles de propionato de cobalto [16].

El análisis térmico (curva b en la Fig. 5.5) muestra un gran pico endotérmico centrado a 393 K asociado con la pérdida de agua. Se observan también, tres picos centrados a 493, 603 y 633 K que están asociados a la combustión de complejos de amoníaco, grupos etoxi (primeros dos picos) y la cristalización del óxido de cobalto, respectivamente [16]. Con este análisis, se determina aproximadamente las cantidades de agua, materia orgánica y la temperatura de formación del óxido de cobalto, cerca de 673 K. La tabla 5.2 muestra la energía asociada para cada proceso, en el caso de los dos precursores estudiados.

De la tabla 5.2, se observan ciertas similitudes en los valores de la energía asociada a cada proceso presente en el tratamiento de los geles y por tanto de las películas formadas. No obstante, es notoria la diferencia de la energía asociada al agua presente en geles del precursor de NO que poseen más agua que las películas de Cl, lo cual es importante para entender las diferencias de las características de las películas delgadas a partir de cada sustrato, como por ejemplo el espesor o sus propiedades ópticas.

### 5.3.4. Análisis de difracción de rayos X.

La figura 5.6 muestra los típicos picos de difracción de rayos X para las muestras de cloruro. En ese esquema, se observan varios picos correspondientes al óxido de cobalto, indicando una naturaleza policristalina de las películas.

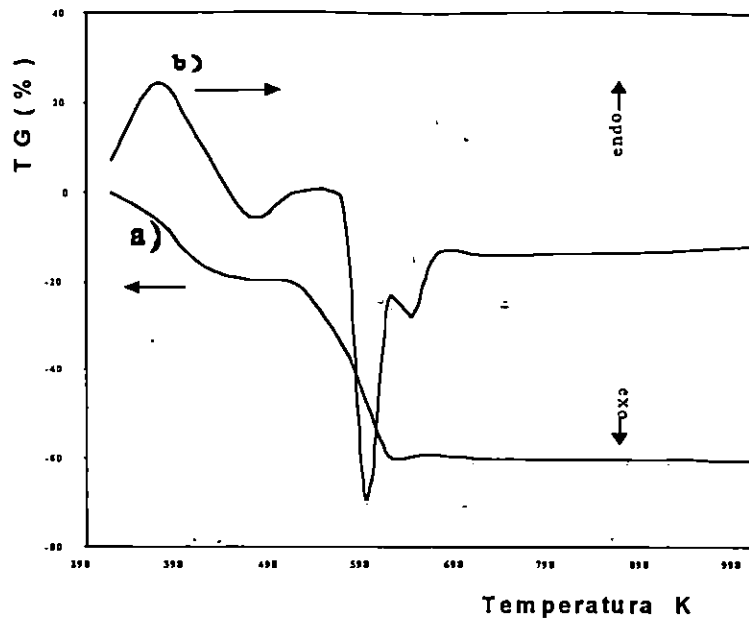


Figura 5.5. La pérdida de peso (a) y el flujo de calor (b) con la temperatura durante la calcinación de los polvos del gel de acetato de cobalto, precursor de cloruros, en aire a presión atmosférica. Se usó una velocidad de calentamiento de  $10^{\circ} \text{C min}^{-1}$ .

Tabla 5.1. Energía asociada a cada proceso involucrado en las transformaciones químicas del gel de acetato de cobalto a películas de óxido de cobalto

Proceso	Flujo de calor( $\text{KJkg}^{-1}$ ) Precursor de nitrato	Flujo de calor( $\text{KJkg}^{-1}$ ) Precursor de Cl
Evaporación de agua	102	90
Descomposición de Residuos de amoníaco	-39	-42
Descomposición de materia orgánica	-367	-372
Formación de óxido de cobalto	-114	-117



Sin depender del precursor utilizado o el número de inmersiones, en todas las muestras la fase identificada corresponde a  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , con una simetría cúbica. El tamaño de cristalito fue determinado por el método de Scherrer [17], por medición del FWHM del pico de reflexión mayor (311).

En la tabla 5.3, se muestra el tamaño del cristalito como función del número de inmersiones y del tipo de precursor. Se observa que a mayor número de inmersiones, se obtiene mayor tamaño de cristalito, debido probablemente al mayor tiempo de calcinación que reciben las muestras, por el mayor número de ciclos recibidos.

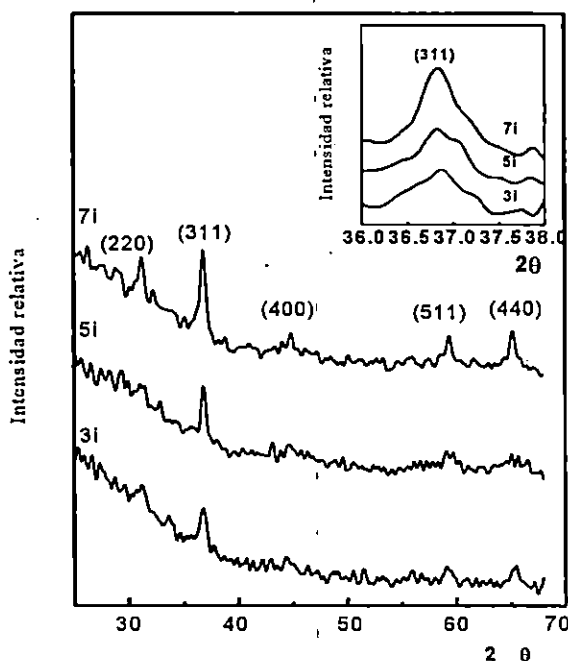


Fig. 5.6. Espectro de difracción de rayos X de muestras en película de óxido de cobalto a partir del precursor de la sal de cloruros con 3, 5 y 7 inmersiones.

Tabla 5.3. Tamaño de cristalito de óxido de cobalto calculado del espectro de difracción de rayos X por el método de Scherrer.

No. inmersiones	Tamaño de cristalito	
	Precursor de NO, (nm)	Precursor de Cl, (nm)
3	6.8	14.1
5	9.1	16.3
7	9.4	27

### 5.3.4. Propiedades Ópticas.

El estudio de las propiedades ópticas, basado en las mediciones de la transmitancia de la película depositada en sustratos de vidrio, se puede realizar por diversos métodos. Por ejemplo en el capítulo 4 se utilizó el método de Manifacier y col. [18]. En esta etapa, se usa el método e interpretación planteado por Swanepoel [19] y previamente resuelto por Avila [20] quien facilitó el código de computo para encontrar las propiedades ópticas. Para el caso de las películas preparadas en este trabajo, se ha encontrado que ambos métodos esencialmente dan los mismas propiedades ópticas.

Los resultados corresponden a tres muestras que fueron crecidas del precursor de cloruros con: 3, 5 y 7 inmersiones y otras tres del precursor de nitratos también con 3, 5 y 7 inmersiones. La figura 5.7.a muestra las características del espectro de transmitancia para estas muestras. Como se observa, para el mismo número de inmersiones, la transmitancia es siempre más baja para las muestras preparadas del precursor de nitrato. Las muestras con menos inmersiones muestran la más alta transmitancia. La misma tendencia se observa para ambos precursores. En otras palabras, un incremento en el número de inmersiones, conduce a un cambio en el espectro hacia menores transmitancias. Mediante el algoritmo previamente desarrollado en la literatura [19, 20] se determinan los índices de refracción de las películas preparadas (Fig. 5.7b), sus coeficientes de absorción (Fig. 5.8) y su espesor (Fig. 5.9.a.). El band gap óptico también se determinó mediante la asignación de un modelo para las transiciones ópticas del material.

La figura 5.7b muestra los índices de refracción de las muestras, los cuales muestran un incremento sistemático del índice de refracción en función al número de inmersiones. Para el mismo número de inmersiones, las curvas para el precursor de nitratos está siempre arriba del precursor de cloruros, excepto la del nitrato para cinco inmersiones (5NO). La dependencia funcional  $n(\lambda)$  que mejor ajusta al índice de refracción tiene la siguiente forma analítica.

$$n(\lambda) = a + \frac{b}{\lambda^2} \quad (5.1)$$

Donde a y b son constantes dependientes de la muestra. La tabla 5.4, contiene estos valores y los espesores de película estimados para las muestras estudiadas.

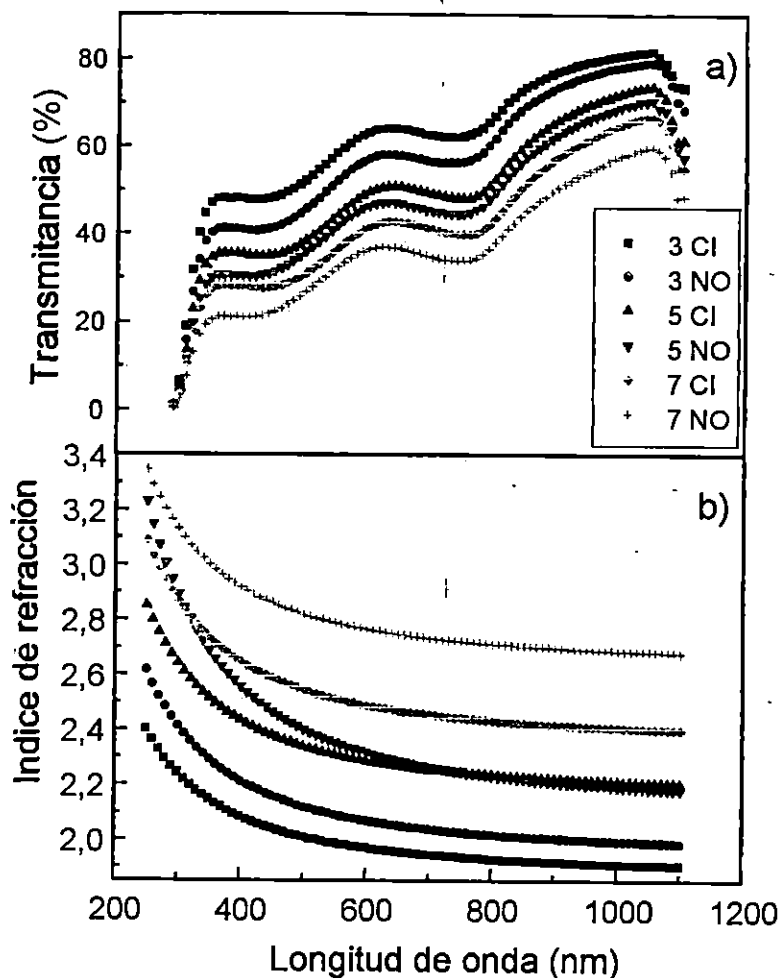


Fig. 5.7. a) Espectro de transmitancia de seis muestras típicas estudiadas en este trabajo b) Los índices de refracción muestran un incremento sistemático con el número de inmersiones.

Como puede verse de la tabla 5.4, ambas constantes, también como  $n(\lambda)$  se incrementan como función del número de inmersiones durante la preparación por el proceso sol-gel. Si se considera un incremento de  $n(\lambda)$  como consecuencia de un incremento en la densidad de la película, parece existir un efecto de compactamiento conforme crece el número de inmersiones, N. Con este concepto, puede concluirse que las muestras crecidas

del precursor de nitratos son siempre más compactas que la de los precursores de cloruros, para el mismo número de inmersiones.

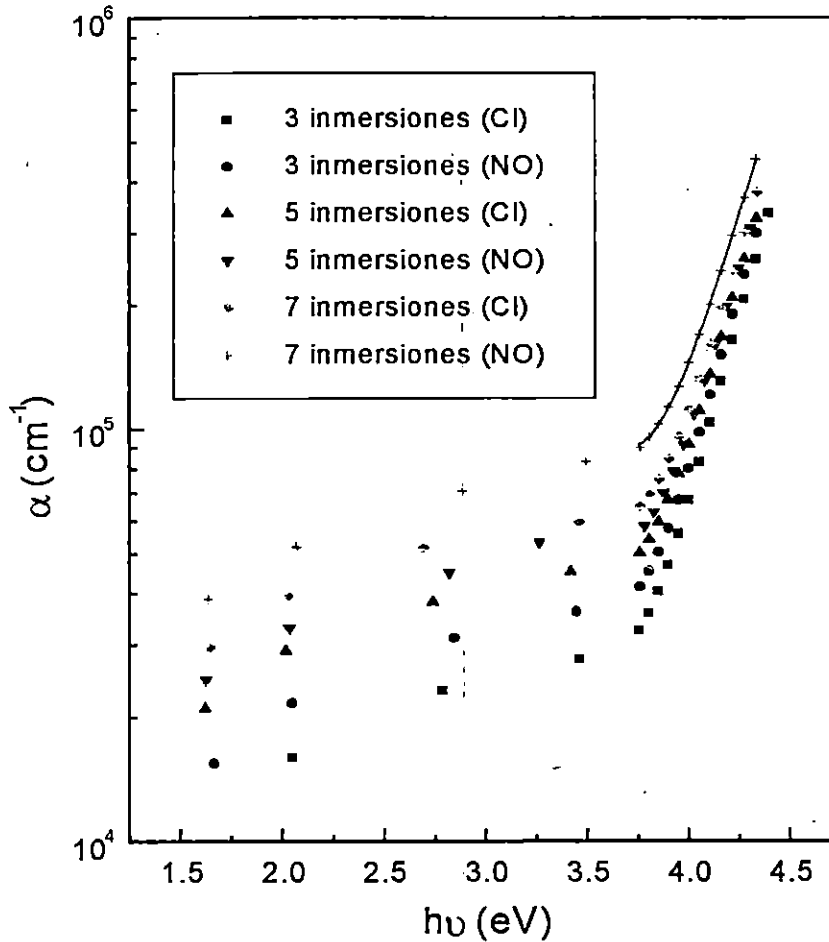


Figura 5.8. Coeficientes de absorción de las muestras. Las películas del precursor de nitratos son siempre más absorbentes que las correspondientes a las provenientes de cloruros. La línea representa un ajuste a la ecuación (5.2) en el texto para las muestras de 7NO. En este caso, el ancho de banda óptico es  $E_g = 3.707$  eV y la energía constante  $E_1 = 0.460$  eV.

Esto último podría deberse al mayor contenido de agua inicial de los precursores de las películas de NO (ver tabla 5.1). El espesor está graficado en la figura 5.9a como una función de N. Se observa que para ambos tipos de muestras, el espesor disminuye ligeramente conforme se incrementa el número de inmersiones. Estos resultados, el incremento en el índice de refracción y la disminución del espesor, conducen a la idea de que cada nuevo depósito llena algunas porosidades de la capa anterior ya que el tiempo de tratamiento térmico para las muestras con más inmersiones, es mayor.

Tabla 5.4. Valores calculados para los parámetros a y b en la expresión para el índice de refracción como función de la longitud de onda. Se muestra el espesor de película delgada de óxido de cobalto.

Muestra	a	b (x 10 <sup>4</sup> nm <sup>2</sup> )	Espesor, d (nm)
3-Cl	2.004	3.498	201
5-Cl	2.267	4.483	178
7-Cl	2.346	4.924	158
3-NO	2.055	4.395	191
5-NO	2.247	7.358	172
7-NO	2.780	4.638	142

En general, se observa un efecto neto de compactación conforme la muestra recibe más inmersiones en la solución precursora. Lo anterior probablemente se relaciona al efecto de sinéresis, que ha sido previamente observado por otros autores [3, 4]. A pesar que la disminución en el espesor conforme se incrementa el número de ciclos de inmersión-calcinado, parece un efecto extraño, los siguientes argumentos soportan el método de cálculo. Primero, aunque se observa una clara disminución sistemática de la transmitancia en la figura 5.6a conforme crece N, las franjas de interferencia prácticamente permanecen igual. Segundo, debe notarse que estas franjas de interferencia están estrechamente relacionadas al espesor a través de la expresión  $2nd = m\lambda$  donde m es un entero para los máximos y la mitad de un entero para los mínimos. Puesto que ambos máximos y mínimos de las diferentes muestras parecen tener la misma longitud de onda y número de orden m, el producto nd en el lado izquierdo de esta ecuación debe ser una constante para todas ellas. Dado que el lado izquierdo de la ecuación debe ser una constante y puesto que la disminución de la transmitancia resulta en un incremento en n, esto implica una disminución en d, como se obtiene del análisis detallado.

El coeficiente de absorción  $\alpha$  está graficado en la figura 5.8, para las mismas muestras, como una función de la energía de los fotones. Para la misma N, la curva

correspondiente para las muestras de cloruro tienen siempre una menor absorción que la correspondiente muestra proveniente del sol de nitratos. Para el mismo precursor, siempre la muestra con mayor N es más absorbente que las otras. Por otro lado, la magnitud de  $\alpha$  es mayor ( $\alpha > 10^4 \text{ cm}^{-1}$ ) para todas las muestras a lo largo del intervalo total de energías medidas, aún en la región de baja absorción ( $h\nu \leq 3.75 \text{ eV}$ ). Arriba de este límite, se puede ver un borde de absorción exponencial, para todas las muestras. Esto significa que, considerando principalmente un sólido policristalino, existe algún efecto del campo eléctrico en las fronteras del grano [21, 22] arriba del coeficiente de absorción. En cualquier caso, podemos decir que la energía a la que el borde de absorción se eleva es cerca del ancho de banda óptico, i.e, de la figura 5.8 se debe esperar que el  $E_g=3.75 \text{ eV}$  para estas películas. A fin de confirmar esta hipótesis sin hacer cálculos demasiado complejos como en la referencia [23], se ajusta el coeficiente de absorción experimental  $\alpha$  a una ecuación del tipo

$$\alpha (h\nu) = \alpha_0 + \alpha_1 (h\nu - E_g)^p \exp\left(\frac{h\nu}{E_1}\right) \quad (5.2)$$

Donde se incluye el efecto del campo eléctrico por introducción del factor exponencial con energía característica  $E_1$ . El exponente  $p$  se vuelve  $\frac{1}{2}$  para transiciones directas permitidas y  $p= 3/2$  para transiciones directas prohibidas, [24]. Los parámetros  $\alpha_0$  y  $\alpha_1$  establecen la magnitud y modulan la forma de la curva, respectivamente. Finalmente, el parámetro de mayor interés es  $E_g$ , el ancho de banda óptico. Al hacer un ajuste de mínimos cuadrados de esa función a los datos experimentales en el intervalo adecuado ( $h\nu \geq 3.75 \text{ eV}$ ) para todas las muestras, se encuentra que el mejor ajuste corresponde para  $p=3/2$ . Esto también se muestra en la figura 5.9 sólo para la muestra 7 NO, aunque todas las muestras dan un buen ajuste. En la figura 5.9 podemos observar los principales resultados. En la figura 5.9b se gráfica la energía característica  $E_1$  contra el número de inmersiones N, mostrando alguna dependencia en N con en el tipo de precursor. Tal energía debe estar relacionada en alguna forma a la magnitud del campo eléctrico dentro de las fronteras de grano.

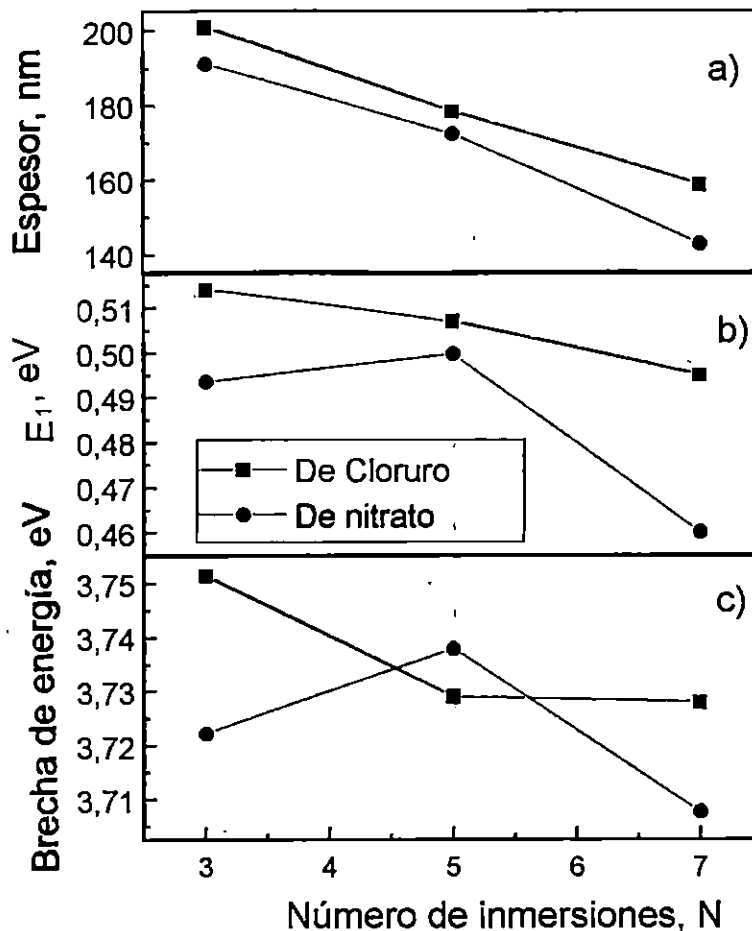


Figura 5.9. a) Espesor de la película como una función del número de inmersiones, N. b) La energía constante  $E_1$  exhibe una pequeña dependencia tanto de N como del precursor. c) Valores del ancho de banda óptico obtenidos del procedimiento de ajuste.

No obstante que de la ecuación 5.2, se ve que conforme  $E_1$  es mayor, el término exponencial tiende a dejar sin afectar al otro factor. Por tanto, un mayor  $E_1$  significa un efecto más pequeño arriba del coeficiente de absorción. Por lo tanto, se observa una menor influencia en el coeficiente de absorción para las muestras con menor N. También, tal efecto es más fuerte para las muestras provenientes del precursor de nitratos.

La figura 5.8b ilustra los valores calculados para el ancho de banda óptico  $E_g$ . Se muestra una ligera disminución con N y tiende a ser menor para las películas del precursor de nitratos. El valor promedio para  $E_g = 3.729$  eV.

### 5.3.5. Estudio de microscopía de fuerza atómica.

Se estudian las películas preparadas de ambos precursores (Cl y NO) con tres y 7 inmersiones, en sustratos de vidrio. Se pretende entender cómo las propiedades superficiales están relacionadas al comportamiento óptico de las películas estudiadas.

Las imágenes de AFM se registraron para cada muestra: Se obtuvieron imágenes a gran escala (ca.  $45\ \mu\text{m}$ ) y a pequeña escala (ca.  $3\ \mu\text{m}$ ). La primera se ha utilizado en un proceso de análisis de imágenes y para la interpretación cuantitativa de las características superficiales (rugosidad superficial y evaluación de tamaños característicos). Las imágenes superficiales pequeñas, permiten entender los detalles y naturaleza de las capas superficiales. La figura 5.10 muestra las imágenes de AFM a pequeña escala de las siguientes películas: 3NO (Fig. 5.10a) y 7NO (Fig. 5.10b). Análogamente las imágenes de AFM a pequeña escala, para el precursor de Cl, se muestran en la figura 5.11. Las películas de cloruro como precursor con 3 inmersiones se muestran en la fig. 5.11a y para 7 inmersiones la fig. 5.11b.

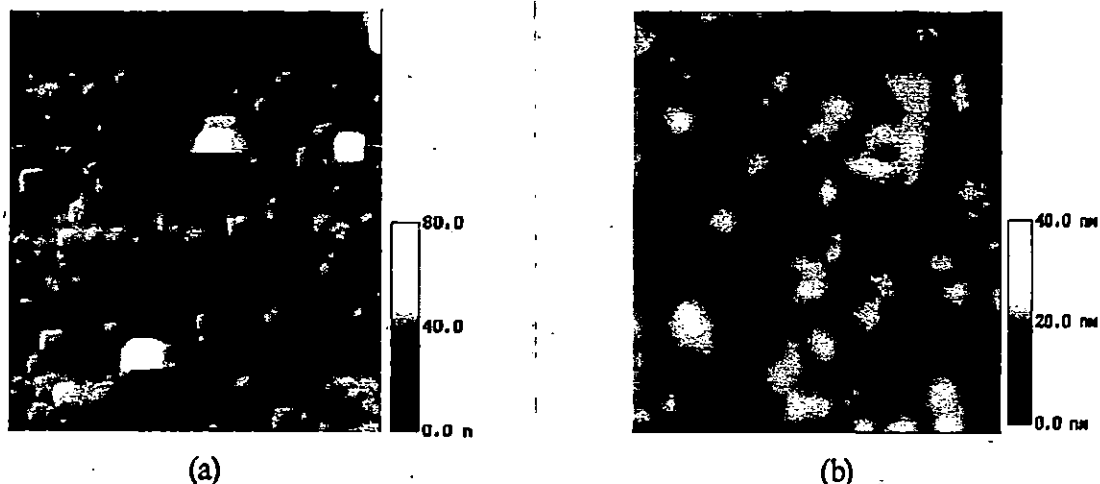


Figure 5.10. Imágenes de AFM en modo height de a) Muestra 3NO ( $3\ \mu\text{m} \times 3\ \mu\text{m}$ ) mostrando una estructura columnar b) La muestra 7NO, mismo tamaño



Un análisis cuantitativo de la rugosidad superficial de las muestras estudiadas, se realizó con las imágenes de gran escala. Para ello, se efectuó la función de la raíz cuadrada media (RMS(Rq)) del software DI [25], nanoscope III. La RMS (Rq) se define como una desviación estándar de la altura de la superficie, calculada de todos los puntos obtenidos durante una escala dada [26, 27]. Los resultados obtenidos de RMS se obtuvieron mediante un promedio de 5 imágenes, y estos valores se muestran en la tabla 5.5

Tabla 5.5. Resultados de la rugosidad superficial y análisis del tamaño de la columna, para diferentes muestras de películas de óxido de cobalto, a partir de imágenes de AFM..

<b>Muestra</b>	<b>RMS (Rq) (nm)</b>	<b>Tamaño de columna principal (nm)</b>
3-Cl	39.9	130 (forma circular o hexagonal)
7-Cl	3.8	65 (superficie porosa no bien definida)
3-NO	12.8	130-150 (forma cuadrada)
7-NO	1.5	12 (superficie porosa no bien definida)

De acuerdo a estos resultados, las películas crecidas a partir del precursor de NO son más lisas que aquéllas preparadas de los Cl. También las muestras con 7 inmersiones son más lisas que aquellas con 3 inmersiones. Se ha obtenido información adicional de las imágenes de AFM en la pequeña escala. Como uno puede ver, se reconoce una estructura columnar en las imágenes 5.10.a. Un análisis detallado de las imágenes presentadas, revelan que todas las columnas son de la misma forma y tamaño. Son de forma casi cuadrada con lados en el intervalo de 129 a 150 nm. La capa superior de la película parece uniforme, con columnas muy cercanas y empaçadas. Por el contrario, las películas con 7 NO (Fig. 5.10b) parecen estar completamente libres de esta estructura columnar pero se vuelven más lisas.

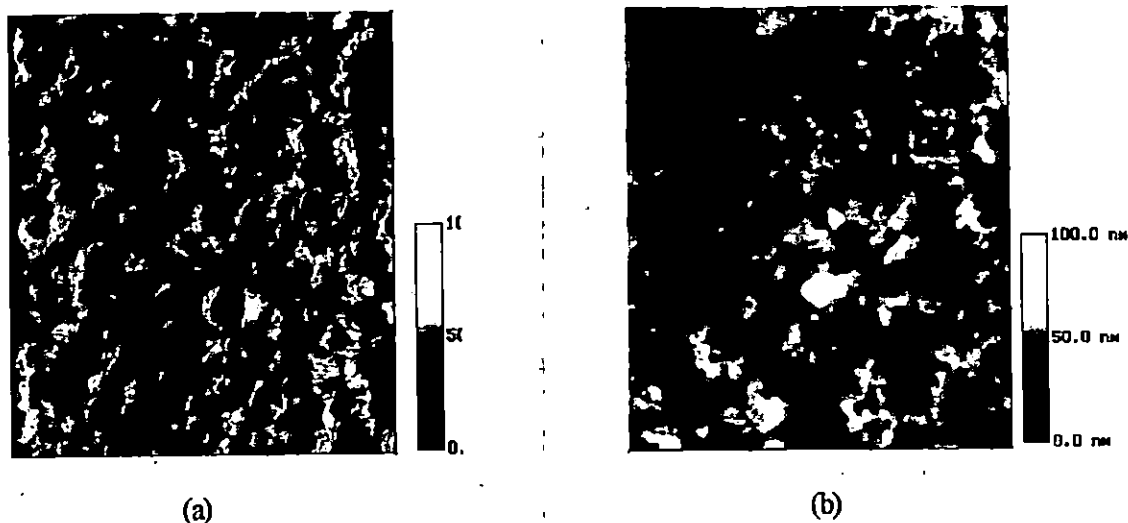


Figura 5.11. Imágenes de AFM en modo height de a) Muestra de 3Cl ( $3\ \mu\text{m} \times 3\ \mu\text{m}$ ) y b) Muestra 7Cl, mismo tamaño

Los análisis de las imágenes de AFM de las muestras 3Cl y 7 Cl de la figura 5.11, conducen a resultados similares. Estas imágenes, revelan la existencia de columnas bien definidas de forma circular o hexagonal, con diámetros promedio de 130 nm (ver tabla 5.4). Por el lado de las muestras 7Cl de la Fig. 5.11.b no muestran la estructura columnar y la superficie tiene muchos huecos (porosidad) de diferentes tamaños. También en la película 3Cl (Fig 5.11.a), se observa que aunque las columnas están bien definidas, no están muy empacadas, lo que indica una baja densidad superficial con relación a las películas de 3NO (Fig. 5.10.a), parece más bien que están embebidas en partículas aisladas en la película.

Las películas de NO y Cl poseen diferentes características morfológicas superficiales. Las películas de NO parecen ser más uniformes y lisas. Por el contrario, las películas de Cl tienen algunos hoyos o depresiones a lo largo de la superficie de la película, que explica la mayor rugosidad que el caso de muestras de NO. Con relación a los datos tabulados y la Figura 5.11.a. se ve que las películas de Cl con mayores tamaños de columna y mayor rugosidad, presentan mayores transmitancia, que el caso de muestras de NO. Las muestras con más inmersiones se vuelven más lisas, más compactas, lo que implica que las medidas de transmitancia son afectadas significativamente por las condiciones de la capa superficial de la película, [8, 9].

## **5.4. Películas de $\text{Co}_3\text{O}_4$ por sol-gel en acero inoxidable como películas selectivas.**

### **5.4.1. Preparación de muestras.**

El depósito de películas de óxido de cobalto sobre acero inoxidable, se realizó al igual que en los sustratos de vidrio, utilizando los precursores de cloruros (Cl) y nitratos (NO). La aplicación por sol-gel de óxido de cobalto en el acero, cambia sus propiedades ópticas, desde el primer ciclo de inmersión ya que el color de este óxido en acero es oscuro. Así, se investiga su uso como material selectivo para la conversión fototérmica de la energía solar. Se utilizaron placas de acero inoxidable tipo 304 como sustratos de trabajo, con dimensiones de (100x100x1mm). Los sustratos se tratan al igual que las muestras utilizadas para el electrodeposición, ver capítulo IV. Las películas de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  por sol-gel en acero, se prepararon a iguales condiciones que los sustratos de vidrio, es decir a una velocidad de extracción de las muestras de 1.5mm/s, Hr = 55%, con temperatura de tratamiento a 400°C durante una hora. Se preparan muestras con 1, 3, 5 y 7 ciclos de inmersión para identificar las mejores muestras de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

### **5.4.2. Caracterización.**

Las muestras preparadas se caracterizaron por DRX y por microscopía electrónica de barrido, utilizando los equipos ya descritos.

Propiedades ópticas. Para conocer las propiedades ópticas fototérmicas de este material se determinó la reflectancia espectral en la región solar y también se determinó la emitancia del material. Los equipos y métodos utilizados son iguales que los descritos para el caso del cobalto negro electrodepositado (capítulo III y IV).

### **5.4.3. Pruebas de estabilidad térmica.**

Las muestras recién preparadas, de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  en acero, se sometieron a un calentamiento a 400°C en una mufla a presión atmosférica por más de 100 horas, con el fin de observar las posibles variaciones en las propiedades ópticas de este material, al exponerse a alta temperatura por un largo periodo.

#### 5.4.4. Resultados de las películas de óxido de cobalto en acero.

DRX. Los estudios de DRX de las muestras de óxido de cobalto en acero, confirman los resultados obtenidos en sustratos de vidrio, identificándose al  $\text{Co}_3\text{O}_4$  como el componente esencial de las películas.

Las muestras obtenidas con diferentes inmersiones, conducen a colores y apariencias distintas, siendo el color de estas muestras diferente según el número de ciclos aplicados. En general, las muestras con una inmersión, empiezan a adquirir una tonalidad gris, que se hace más intensa con dos inmersiones. Las muestras con tres, cuatro y cinco inmersiones, presentan un color negro-azuloso y prácticamente tienen el mismo color y apariencia. Curiosamente las muestras con 6 y 7 ciclos de inmersión-calcinado empiezan a disminuir en la tonalidad del color oscuro, como si las películas disminuyeran su espesor. Esta observación también se aprecia en las muestras sobre sustratos de vidrio.

Reflectancia de las películas de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  en acero. La reflectancia de las muestras en el intervalo de 200-2500 obtenidas de los precursores de NO y Cl, muestran ciertas diferencias.

Muestras de Cl. Se presentan en la figura 5.12 las reflectancias de muestras preparadas con 1, 5 y 7 ciclos de inmersión de los óxido de cobalto sobre acero inoxidable, a partir del precursor de Cl. Los resultados de la reflectancia de estas muestras, muestran que los mejores resultados se logran cuando se aplican 5 ciclos de inmersión, pues la reflectancia es baja desde 200 hasta 900 nm, incrementándose esta propiedad tendiendo a crecer, hasta una reflectancia de 50% en 2500 nm. Este gran incremento en la reflectancia de estas muestras, permite entender porque se logran tan bajas emitancias( $\epsilon$ ), en el infrarojo para estas muestras, ya que la emitancia se define como:  $\epsilon = 1 - \rho$ . La observación de la figura 5.12, muestras que en la región de 450-600nm se presentan grandes variaciones de la reflectancia entre muestra y muestra. En esta región, se observa que las muestras con bajas inmersiones presentan un mínimo en la reflectancia, en tanto muestras con más de tres inmersiones, presentan un máximo que crece con el número de inmersiones, lo cual se asocia a la mayor cantidad de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  depositado. En la zona entre 650 y 800 nm, ocurren una serie de cruces en la reflectancia de cada muestra, adquiriendo la misma tendencia a partir de 900 nm. Se observa que la reflectancia crece más para recubrimientos con menores inmersiones, obteniéndose la misma forma de estos espectros que explican una buena uniformidad y composición de las muestras preparadas. A pesar de que las muestras con 7 inmersiones alcanzan las más bajas reflectancias entre 900-2500 nm, que incluso películas con 5 i, tales

muestras resultan con una más alta absorptancia, tomando en cuenta su baja reflectancia en la región de 200 a 900 nm, ver tabla 5.6.

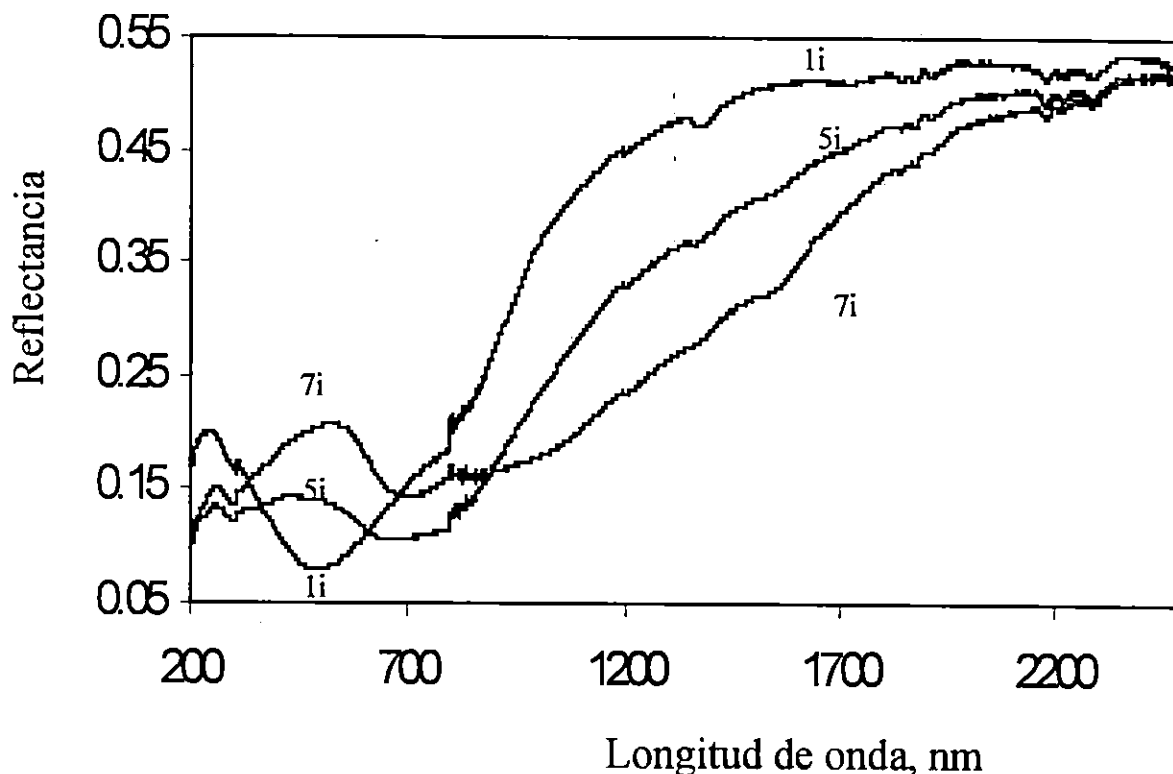


Figura 5.12. Espectro de reflectancia de películas de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  en acero, las muestras corresponden a 1, 5 y 7 ciclos de inmersión-calcinado. (Proceso sol-gel por inmersión).

Muestras con tratamiento térmico. Cuando las muestras de óxido de cobalto en acero, se someten a un tratamiento térmico a  $400^\circ\text{C}$ , por 50 horas o más, se observa que prácticamente no ocurren modificaciones en la reflectancia de la muestra original. Lo anterior significa que estas muestras una vez preparadas, presentan una alta estabilidad y buena adherencia a esta temperatura de exposición. En la figura 5.13, se presenta un comportamiento típico del espectro de reflectancia de una película con 5 inmersiones y tratada por 50 horas a  $400^\circ\text{C}$ , observándose sólo una ligera modificación en esta propiedad, que conduce a una pequeña variación en la absorptancia solar de estas muestras, tal como se presenta en la tabla 5.6, donde se reportan los valores de las propiedades ópticas obtenidas antes y después de un tratamiento térmico.

Muestras de NO., Las películas obtenidas a partir del precursor de nitrato, a pesar que a simple vista se parecen mucho a las obtenidas a partir del precursor de Cl y de que son el mismo componente  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , presentan espectros de reflectancia con ciertas diferencias, explicadas por sus diferencias en espesor, cristalinidad y rugosidad superficial. En la figura 5.14, se muestran espectros típicos para muestras con 5 inmersiones partiendo del precursor de NO y Cl. Se observa que por debajo de 900 nm la forma de las reflectancias es similar, aunque la muestra de NO presenta reflectancias mayores que la de muestra de Cl, en tanto para longitudes de onda mayores de 900 nm. este comportamiento se invierte. En el cálculo de la absorptancia solar, se observa que en general, las muestras a partir de NO, presentan mayores valores de esta propiedad que muestras análogas obtenidas a partir de Cl, ver tabla 5.6 y 5.7. Esto significa que las muestras a partir del precursor de NO presentan una mayor absorptancia que para el caso de Cl, lo cual significa que son mejores materiales para la conversión fototérmica de la energía solar, [8].

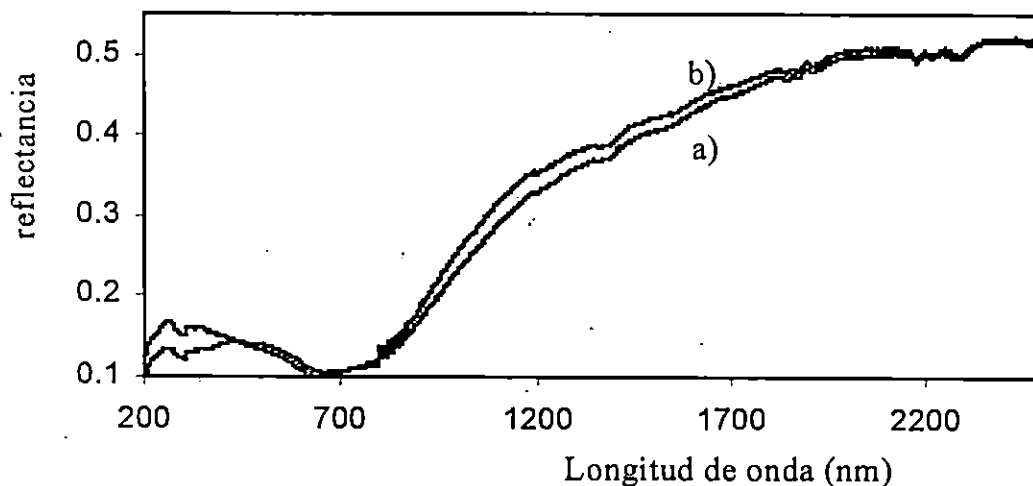


Figura 5.13. Espectro de reflectancia de películas por sol-gel de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  en acero, a) Muestra recién preparada, 5 inmersiones. b) Misma muestra, pero tratada por 50 horas a 400°C.

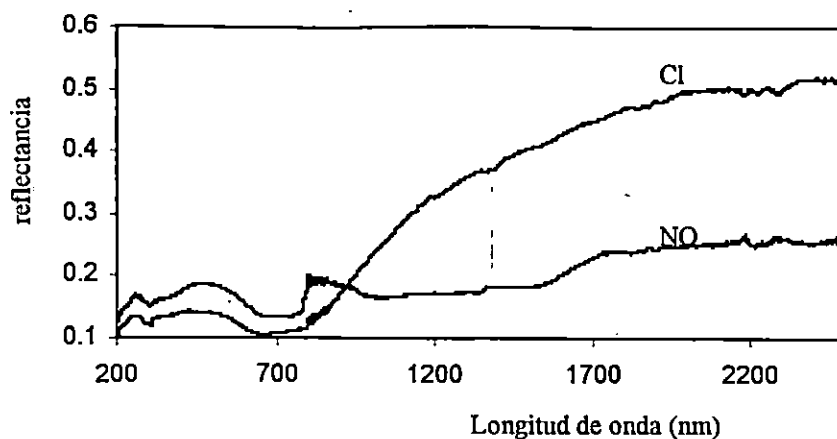


Figura 5.14. Espectro de la reflectancia espectral de películas por sol-gel de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  en acero, a partir de dos precursores diferentes. a) Cl, 5 i y b)NO, 5i.

Tabla 5.6. Propiedades ópticas fototérmicas del  $\text{Co}_3\text{O}_4$  en sustratos de acero, precursor de Cl.

Número de Inmersiones.	Muestras frescas		Muestras tratadas térmicamente, 400°C	
	$\alpha_s$	$\epsilon_t$	$\alpha_s$	$\epsilon_t$
1i	0.753	0.08	0.74	0.09
3i	0.788	0.10	0.78	0.10
5i	0.790	0.10	0.782	0.11
7i	0.778	0.09	0.77	0.11

La figura 5.15, muestra los espectros de reflectancia de 2 muestras obtenidas a partir del precursor de NO, correspondientes a 5 y 7 inmersiones, se observa, que a partir de 5 inmersiones, las muestras en lugar de continuar bajando su reflectancia, que conduciría a mayores absorptancias, ésta se incrementa, lo que conduce a que ocurra una disminución de la absorptancia. Esto significa que la mayor absorptancia de las muestra obtenidas a partir del precursor de NO se obtiene cuando se aplican entre 3 y 5 inmersiones, tal como reporta en la tabla 5.7.

Tabla 5.7. Propiedades ópticas fototérmicas del  $\text{Co}_3\text{O}_4$  en sustratos de acero, precursor de NO.

Número de Inmersiones.	Muestras frescas		Muestras tratadas térmicamente, 400°C	
	$\alpha_s$	$\varepsilon_t$	$\alpha_s$	$\varepsilon_t$
1i	0.76	0.1	0.75	0.11
3i	0.82	0.11	0.80	0.12
5i	0.825	0.11	0.81	0.12
7i	0.820	0.12	0.80	0.13

En la Figura 5.16 se presenta el comportamiento típico del espectro de reflectancia de a) una muestra fresca con 5 inmersiones y b) una muestra con 5 inmersiones tratada por más de 50 horas a 400°C, observándose una modificación en esta propiedad, especialmente en la región entre 200 a 800 nm. Análogamente al caso de las muestras de Cl, el tratamiento térmico, también conduce a una variación en las propiedades ópticas, esto es, a una ligera disminución de la absorción solar de estas muestras, tal como se presentan los resultados en la tabla 5.7.

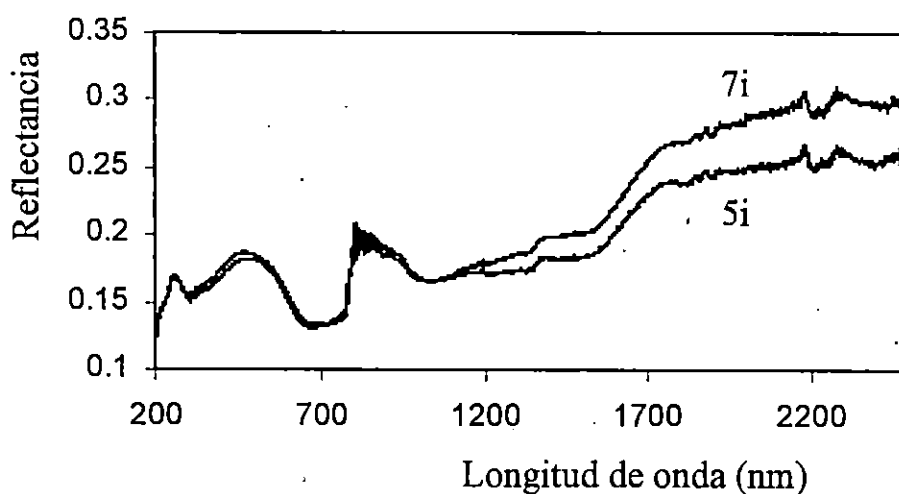


Figura 5.15. Espectro de la reflectancia espectral de películas por sol-gel de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  en acero, a partir de del precursor de NO a) 5 i y b) 7i.



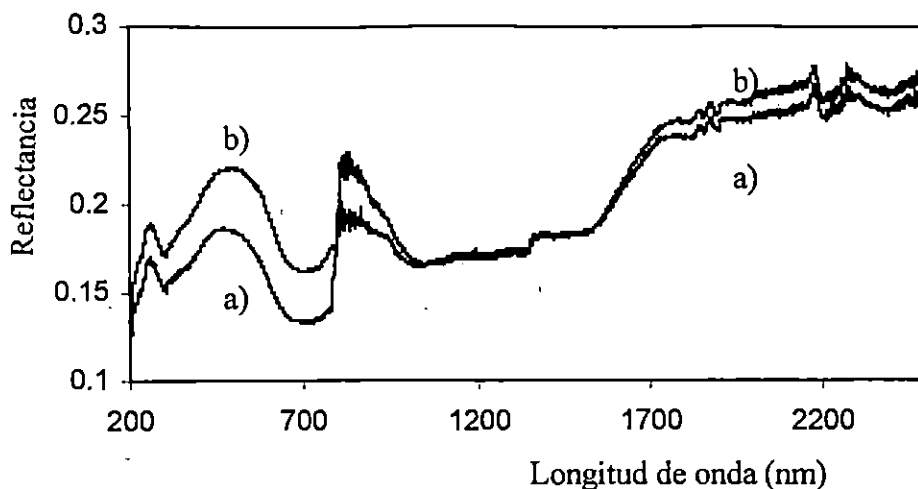


Figura 5.16. Espectro de la reflectancia espectral de películas por sol-gel de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  en acero, a partir de del precursor de NO. a) Muestra fresca con 5 i y b) misma muestra pero tratada por más de 50 horas a  $400^\circ\text{C}$

SEM. La morfología de las muestras de óxido de cobalto por sol-gel en sustratos de acero, observada por SEM no presenta diferencias notables para muestras provenientes de los dos precursores utilizados; así tampoco, para las muestras frescas y aquellas tratadas térmicamente. En la figura 5.17, se muestra una micrografía de SEM de películas de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  en acero inoxidable, precursor NO, 5i. La figura 5.17a es una típica muestra de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  en acero, recién preparada con 5 inmersiones, y la figura 5.17.b. es la misma muestra pero tratada por más de 100 horas a  $400^\circ\text{C}$ . La nula modificación de la morfología de las muestras, confirma, al igual que el estudio de reflectancia espectral de las muestras que estas películas de óxido de cobalto en acero adquieren una alta estabilidad y adherencia desde su preparación. Aunque la absorptancia de este material no son muy excelentes, la baja emitancia del material, contribuye a que este recubrimiento tenga buenas potencialidades para su uso en energía solar.

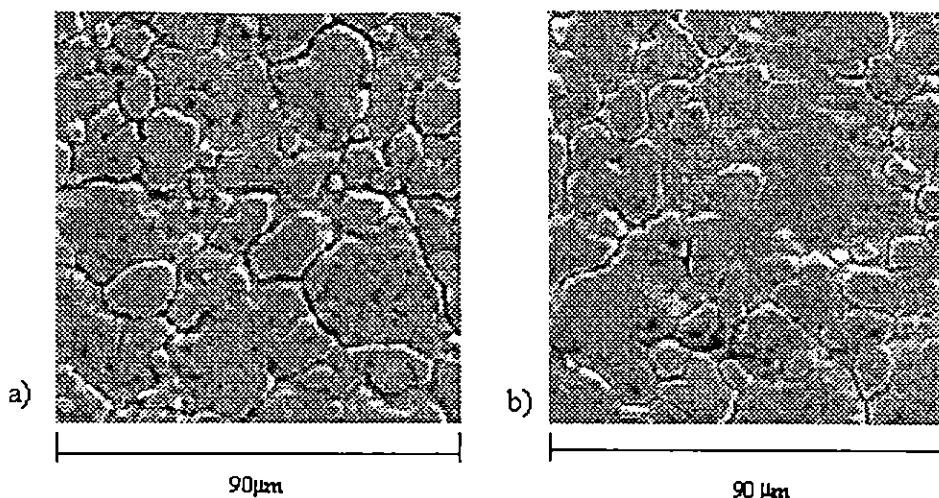


Figura 5.17 Vista de microscopía de barrido electrónico de a) películas de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (5i) en acero inoxidable sin tratamiento y (b) misma muestra con tratamiento térmico,  $400^\circ\text{C}$ , 100 hrs.

En la tabla 5.7, se muestran las propiedades ópticas obtenidas para muestras con 3, 5 y 7 inmersiones antes y después de someter las muestras a un tratamiento térmico a  $400^\circ\text{C}$ . Se observa que las propiedades ópticas, con este tratamiento, se modifican muy poco, a diferencia de las mayores variaciones que experimenta el cobalto negro obtenido por electrodeposición, Cap. III. Este resultado, se debe a que la composición del cobalto negro obtenido por sol gel es básicamente óxido de cobalto (mientras que el cobalto negro que se preparó por electrodeposición resultó ser cobalto metálico que desafortunadamente tiende a transformarse a  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . En este sentido el  $\text{Co}_3\text{O}_4$  es más estable térmicamente que el Co metálico negro, [8, 28], aunque las propiedades ópticas de este último compuesto, especialmente la absorbancia son muy superiores que las del óxido de cobalto.

#### 5.4.5. Conclusiones.

Se obtuvieron películas de óxido de cobalto, mediante la técnica sol-gel por inmersión a partir de dos tipos de precursores, es decir sales de cloruro y nitrato de cobalto. Se hicieron muestras con 3, 5 y 7 ciclos de inmersión. El óxido de cobalto se obtiene por calcinación del xerogel obtenido, a temperatura de  $400^\circ\text{C}$ , una vez que se liberan el agua y se queman los complejos de amoníaco y los grupos etoxi restantes.

Todas las muestras exhiben las mismas estructuras cúbicas del compuesto  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . El tamaño de grano obtenido por el método de Scherrer se incrementa con el número de

inmersiones N. El tipo de precursor y el número de inmersiones influyen en las propiedades ópticas de la película. Las mediciones de la transmitancia conducen a una clara dependencia del índice de refracción con el precursor y N. Los resultados muestran algún efecto de compactación que se incrementa con el número de inmersiones. Lo cual puede ser el resultado de la pérdida de agua y de la combustión del material orgánico durante el calcinado. No hay un claro incremento del espesor conforme crece el número de inmersiones, antes bien, hay evidencia de que ocurre una ligera disminución con base en las mediciones ópticas, aunque en general esto no es de gran significado, por la relativa alta rugosidad superficial encontrada en las muestras con base en el estudio de AFM, especialmente para las muestras más delgadas (3Cl y 3NO). Por otro lado, las muestras del precursor de nitrato son más lisas y densas.

Todas las películas muestran un alto coeficiente de absorción en el visible y el intervalo infrarrojo del espectro, variando de  $10^4 \text{ cm}^{-1}$  para  $h\nu \leq 3.75 \text{ eV}$  hasta  $5 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$  a energías mayores (4.25 eV). El coeficiente de absorción se ajusta bien a un modelo de transiciones directas prohibidas. El índice de refracción calculado para todas las muestras toma valores dentro del intervalo de 1.95 a 2.8 para longitudes de onda en el intervalo desde 400 a 1100 nm. El ancho de banda óptico tiene un valor de  $E_g = 3.729 \text{ eV}$ .

Respecto a las películas de óxido de cobalto preparadas en sustratos de acero, se encuentra que las películas selectivas con las mejores propiedades ópticas se obtienen cuando se aplican 5 ciclos de inmersión-calcinado. Resulta que para la aplicación de 7 ciclos de inmersión, la absortancia del recubrimiento no mejora más, pues esta disminuye respecto del caso óptimo que se presenta a 5 inmersiones. Las películas de óxido de cobalto en acero, al experimentar un tratamiento térmico a  $400^\circ\text{C}$  por un largo período de tiempo no modifican sustancialmente sus propiedades ópticas, por lo que se consideran películas estables y de gran adherencia al sustrato. Las mejores propiedades ópticas encontradas son con el precursor de NO, que permite absortancias del espectro solar de 0.81 y emitancias de 0.12. La absortancia de estos materiales no es muy alta, sin embargo la emitancia de la superficie resulta muy interesante, pues el recubrimiento de óxido de cobalto en acero alcanza una emitancia tan baja como la del sustrato. En general los valores logrados para la emitancia con este material, se parecen a los reportados previamente, [29], donde se preparó cobalto negro aunque por otra técnica diferente a sol-gel. En realidad los estudios de cobalto negro por medio de esta técnica tipo sol-gel por

inmersión, por primera vez estudiada, parecen ser de los primeros reportes, aunque cabe reconocer que por medio de esta técnica no se pudo preparar recubrimientos con absorptancias mayores a 0.90, como hubiese sido lo deseable.

De los resultados de este estudio, se observa que es necesario continuar la investigación con el fin de mejorar la absorptancia de estos materiales, experimentando con un mayor número de inmersiones, o bien la adición de algún otro metal que se codeposite con el cobalto y que conduzca a la obtención de superficie selectiva más eficiente, con muestras de mayores espesores, con el objetivo de aumentar la absorptancia solar. Para lograr lo anterior, se debe cuidar y controlar que no se incremente demasiado el valor de la emisivancia. Queda como trabajo futuro buscar este objetivo de investigación, el cual tendría enormes aplicaciones al campo de las aplicaciones de energía solar.

## Referencias Capítulo V.

- [1] L.L, Hench and J.K. West, "Chemical Processing of Advanced Materials"; Wiley: New York, (1992)
- [2] L.L, Hench, J.K. West, *Chem.Rev.* **90** (1990) 33.
- [3] C.J. Brinker, G.W. Scherer, "Sol-Gel Science", Academic Press: New York, (989)
- [4] L.C.Klein "Sol-Gel Optics:Processing and Applications"; Kluwer Academic: Boston, (1994)
- [5] D.Avnir,S.Braun, O.Lev, M.Ottolenghi, *SPIE Sol-Gel Opt.II*, **1758** (1992) 546.
- [6]. F.Orel, N. Svegl and N. Bukovec, Proceeding of Optical Materials Technology for Energy Efficiency and Solar Energy Conversion XI, Proc. SPIE, **1727** (1992) 70
- [7]. C.E.Barrera, G.T.Viveros and U. Morales, *Ren. Energy.*, **9** (1996) 733
- [8]. C.G. Granqvist, "Materials Science for Solar Energy Conversion Systems", Pergamon Press, (1990)
- [9]. P. Nostell, A. Roos and B. Karlsson, *Thin Solid Films*, **351** (1999) 170
- [10]. P. Nostell, A. Roos and B. Karlsson, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **54** (1998) 223
- [11]. A. Gombert, et al., *Sol. Energy*, **62** (3) (1998) 177.
- [12]. R.S. Hiratsuka, S.H. Pulcinelli and C.V. Santilli, *J. Non Cryst. Sol.*, **121**, (1990) 76.
- [13]. A. Rojas and I. González, *Anal. Chim. Acta*, **187** (1986) 279.
- [14]. A. Ringbom, "Complexation in Analytical Chemistry", (Wiley Interscience. New York, (1963)
- [15]. M. S. Vargas, Tesis de Maestría, UAM-I, Mexico, (1996).
- [16]. M. El. Bayadi, G. Poillerat, J.L. Rehspringer, J.L. Gautier, J.F. Koenig and P. Chartier, *J. Sol. State Chem.* **109** (1994) 281
- [17]. B.D. Cullity, "Elements of X-Ray Diffraction", Addison-Wesley Pub. Co, USA, (1978)
- [18]. J.P. Manificier, J.P. Filliard and J. Gasiot, *J.Phys.E.*, **9** (1976)1002.
- [19]. R. Swanepoel, *J. Phys. E: Sci. Instrum.*, **16** (1983) 1214.
- [20] A. Avila, Reporte interno No. 101, Serie Amarilla, CINVESTAV del I.P.N., Departamento de Ingeniería Eléctrica, (1990).

- [21]. A.H.Clark, in L.L. Kasmersky (Editor) "Polycrystalline and Amorphous Thin Films and Devices", Materials Science Series, Academic Press, New York, 1980.
- [22]. J.D.Dow and D.Redfield, *Phys. Rev. B*, **5**, (1972) 594.
- [23]. M. Bujatti and F. Marcelja, *Thin Sol. Films*, **11** (1972) 249
- [24]. K.V.Shalimova, "Física de Semiconductores", Editorial MIR, Moscú, 1975.
- [25]. Digital Instruments, Nanoscope III, Owner's manual.
- [26]. M.T.McDermott, C.A.McDermot and R.L.McCreery, *Anal.Chem.*, **65** (1993) 937
- [27]. Y.G.Li and A.Lasia, *J. Appl. Electrochem.*, **27** (1997) 643.
- [28]. K. Hubert and J. Thomposon, Oxide Films on Metals and Alloys, The Electrochemical Society, Pennington, NJ. USA, 1994.
- [29]. T. Maruyama and T. Nakai, *Sol. Energy Mater.*, **23**, (1991) 25

## CAPITULO VI. DETERMINACION DE LA EMITANCIA A ALTA TEMPERATURA

### 6.1. Introducción.

Las pérdidas térmicas radiativas de los colectores solares, se incrementan proporcionalmente a la cuarta potencia con la temperatura, lograr que baje la emitancia, es clave para lograr altas temperaturas de trabajo en los sistemas solares. Así, una medida precisa de la emitancia, es un paso importante en el desarrollo de nuevos materiales, sobretodo en proyectos de energía solar, en donde los cálculos de transmisión de calor por radiación son muy utilizados, [1-3].

Los primeros trabajos experimentales para la determinación de la emitancia  $\epsilon$ , son los de Snyder, Gier y Dunkle, [4] quienes describieron uno de los primeros dispositivos para la medición de la emitancia normal total, el cual esencialmente usa un radiómetro de termopila constituido de 160 uniones de plata y constantán montados en un alojamiento cilíndrico que está ennegrecido en el interior. A partir de este trabajo, se reportan otros dispositivos experimentales para determinar dicho coeficiente, [5-8], el cual es básico en donde el mecanismo de radiación de calor es el importante. Desafortunadamente, no existe una gran variedad comercial en equipo para la determinación de la emitancia a alta temperatura, por lo cual; cuando existe la necesidad de la determinación de este parámetro bajo condiciones especiales, los investigadores tienen que recurrir al desarrollo de un dispositivo experimental cada vez. Así, por ejemplo, San Román G. O, [7], desarrolló una técnica calorimétrica que permite el cálculo de la emitancia en tubos horizontales no isotérmicos, a partir del intercambio de calor total entre cilindros concéntricos, isotérmicos o no, demostrando además la importancia de la radiación, y por tanto del coeficiente de emitancia de los materiales, incluso a temperaturas de los materiales del orden de  $100^{\circ}$  C.

Un trabajo importante en la misma dirección, es el de Quinto D. P, [9], que desarrolla un modelo teórico de cálculo de la reflectividad monocromática direccional de superficie, a partir de las ecuaciones de Fresnel y de los índices de refracción complejos. Así, el conocimiento de este parámetro, en un momento dado, permite el cálculo de la emitancia monocromática direccional. Como se observa, existen diversas estrategias de cuantificación de la emitancia, y en este estudio, con una metodología análoga a la de

Musa y Neal, [6], se utiliza una técnica calorimétrica en estado estable para la determinación de la emitancia térmica de los materiales de este proyecto, como función de la temperatura, en el intervalo de 100-400°C.

En la literatura especializada, [1-3] se encuentra que los coeficientes de emitancia tabulados suelen presentar una variación importante entre ellos, además de que tales parámetros, no se reportan como función de la temperatura, y especialmente en el caso de los nuevos materiales fototérmicos útiles en energía solar, no existe suficiente información. Por tanto, se hace necesario desarrollar una metodología que permita su identificación, especialmente para niveles de alta temperatura.

En la UAM-I, se cuenta con un emisómetro comercial modelo AE de la Devices and Services Co, USA, que permite la determinación de la emitancia de superficies metálicas y con recubrimientos negros a una temperatura máxima de 80°C. Sin embargo, en nuestra área de trabajo, donde se preparan diversas superficies selectivas para la conversión fototérmica, a alta temperatura es necesario conocer dicha propiedad a los niveles de la temperatura de trabajo, 100-400°C, por lo que en este proyecto se construyó un arreglo experimental de tipo calorimétrico, con el fin de determinar la emitancia de diversos materiales a alta temperatura.

## 6.2. Antecedentes teóricos.

Un material al ser calentado comienza a liberar energía, en ese momento se puede decir que emite luz en todas direcciones a sus alrededores, también se sabe que la energía total irradiada por cuerpos calientes es proporcional a la cuarta potencia de la temperatura, esto según la relación de Stefan-Boltzmann, la cual es válida para cuerpos negros. En cambio para materiales que no sean de este tipo se establece un factor de relación, al que se le denomina emitancia,  $\epsilon$ . Cuando el objeto que emite energía es pequeño en comparación con su entorno, se puede calcular la potencia de emisión del cuerpo,  $P_e$ , menos la de su entorno y sus alrededores, así tenemos.

$$P_e = \epsilon \sigma (T_1^4 - T_2^4) \quad (6.1)$$

Donde :  $\sigma$  es la constante de Stefan-Boltzmann  $T_1$  es la temperatura absoluta de emisión y  $T_2$  la del receptor. Finalmente la emitancia,  $\epsilon$ , debe evaluarse a la temperatura  $T_1$ , lo cual constituye el objetivo del presente trabajo. Para aplicaciones de nuevos materiales en



energía solar, es de gran interés conocer la emitancia de materiales a temperaturas superiores a los 100 °C. Meinel y Meinel [3], reportan valores de emitancia para algunos materiales como función de la temperatura, en un intervalo de 100-400°C, aunque en general se detecta escasez de datos para películas selectivas.

En general, las superficies metálicas útiles en energía solar se clasifican como cuerpos opacos, por lo que durante la consideración de sus propiedades de radiación térmica se involucran los siguientes parámetros: absortancia solar, emitancia en el infrarrojo y la reflectancia total. Se ha podido demostrar de principios de conservación de energía y ley de Kirchhoff que para conocer todas las propiedades de radiación de las superficies metálicas, sólo es necesario calcular o medir una de las tres propiedades mencionadas. Es decir sólo una de las tres propiedades es de hecho independiente.

En el caso del estudio de la emitancia, se identifican diversos grados de detalle. Así, si se desea conocer la energía radiante emitida por una superficie a través de todo el espacio hemisférico que lo envuelve, se habla de la emitancia hemisférica. En otro caso, para determinar la radiación emitida por un elemento en una dirección dada se habla de la emitancia direccional. También, dependiendo de si el cálculo se realiza a lo largo de todas las longitudes de onda o de una sola longitud de onda dada, se requiere un conocimiento de la emitancia total o de la monocromática, respectivamente.

En el cálculo de la emitancia, es necesario considerar la energía radiante que es emitida por un elemento de superficie a una temperatura T. Si suponemos que toda la radiación es interceptada en el hemisferio circundante y que además se descompone en su espectro de longitudes de onda. La densidad de emisión espectral de energía,  $e_\lambda$  puede representarse por la curva inferior de la figura 6.1. Por comparación también se ilustra, la distribución espectral de energía de un cuerpo negro,  $e_{\lambda b}$  a la misma temperatura T; dado que éste es un emisor perfecto,  $e_\lambda$  nunca puede exceder  $e_{\lambda b}$ .

Se define la emitancia hemisférica monocromática  $\varepsilon_\lambda$  como el cociente de  $e_\lambda$  a  $e_{\lambda b}$ , en donde ambas cantidades son evaluadas a la misma longitud de onda y a la misma temperatura, así.

$$\varepsilon_\lambda = \frac{e_\lambda}{e_{b\lambda}} \quad (6.2)$$

La emitancia hemisférica  $\epsilon_\lambda$  es, en general, una función de la longitud de onda y de la temperatura.

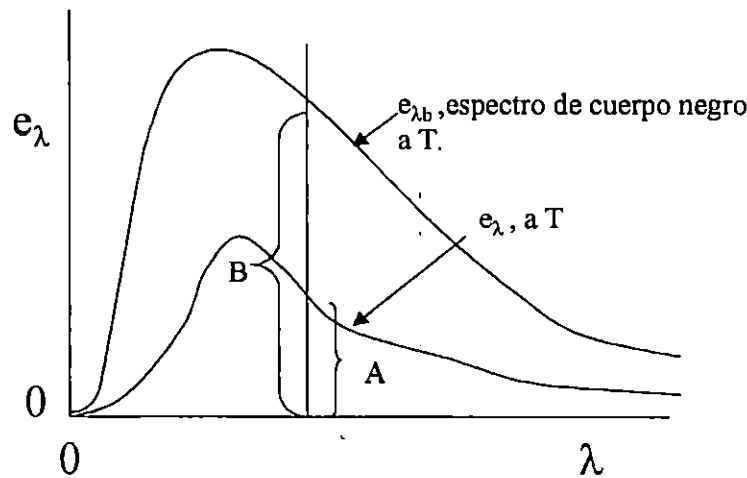


Figura 6.1. Emisión monocromática  $e_\lambda$  contra la longitud de onda para una superficie real y una negra  $e_{\lambda b}$ , ambas a la misma temperatura.

Se emplea la designación total, para describir las cantidades de radiación que se refieren a todas las longitudes de onda. En el caso de la radiación emitida hemisféricamente cuya densidad espectral es  $\epsilon'_\lambda$ , la energía emitida por unidad de tiempo y unidad de área en la banda de longitudes de onda  $d\lambda$  es  $\epsilon_\lambda d\lambda$ . Así, para todo el espectro de longitudes de onda.

$$e = \int_0^\infty e_\lambda d\lambda = \int_0^\infty \epsilon_\lambda e_{b\lambda} d\lambda \quad (6.3)$$

Se define la emitancia hemisférica total  $\epsilon$  como el cociente de la potencia emisiva  $e$  de una superficie dada a la potencia emisiva  $e_b$  de un cuerpo negro a la misma temperatura, lo cual, después de la integración sobre todas las longitudes de onda, conduce a:

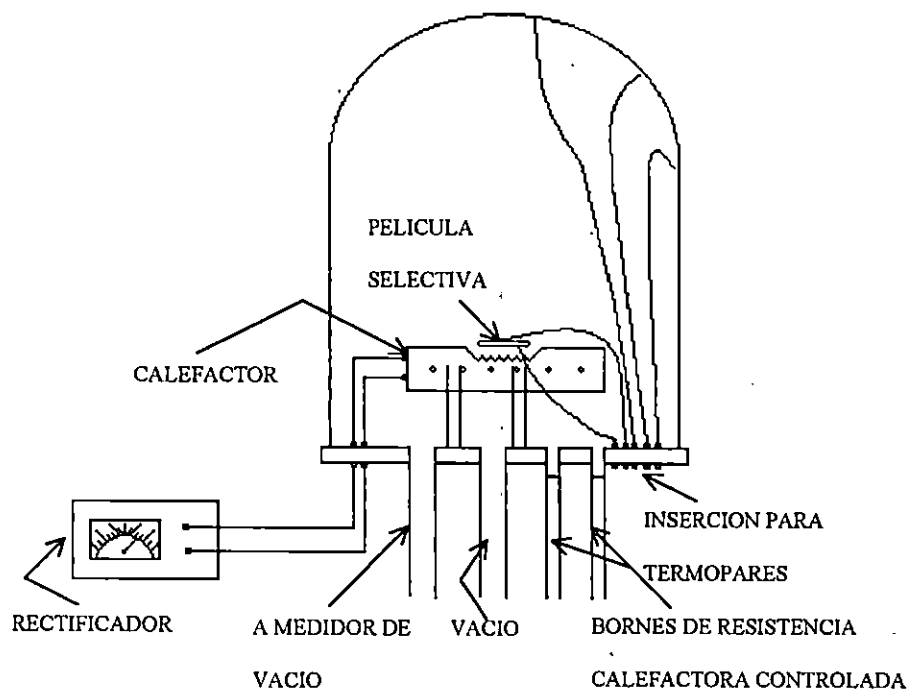
$$\epsilon = \frac{\int_0^\infty \epsilon_\lambda e_{b\lambda} d\lambda}{\sigma T^4} \quad (6.4)$$

Donde  $T$  es la temperatura absoluta de la superficie.

### 6.3. Experimental.

La figura 6.2, muestra el esquema del dispositivo experimental utilizado para la determinación de la emitancia de las películas preparadas. Las partes principales y sus funciones de estos componentes del equipo se describen a continuación. -Cámara de vacío. Se monta una campana de vidrio pyrex de 1 cm de espesor sobre empaques de hule a una base metálica, la cual contiene diversos atravezadores, entre otros, para conectar la campana con una bomba mecánica y una de difusión a fin de evacuar al alto vacío ( $10^{-4}$  Torr), la cámara. El dispositivo también cuenta con bornes de cobre para el suministro de energía a la resistencia calefactora, también cuenta con una conexión al medidor de vacío tipo Pirani (Cole Parmer) y otros conectores para los termopares (del tipo cobre constantán).

Se acondicionó en el dispositivo, un pequeño horno calefactor sobre un trozo de ladrillo refractario, sobre el que se ubican las muestras de  $0.05 \times 0.05$  m para calentarse a altas temperaturas, con la aplicación de diferentes potencias disipadas en la resistencia calefactora del horno.



6.2. Dispositivo experimental para medir la emitancia de una superficie

El horno se introduce en la cámara evacuada, descansándose sobre unas bases de cerámica. Se colocan dos medidores de temperatura en la muestra, así como tres termopares en la envolvente de vidrio, como se muestra en la figura 6.2.

Una vez armado el dispositivo, se coloca la muestra en el calefactor y se procede a evacuar el sistema como mínimo a  $10^{-4}$  Torr. Posteriormente, se procede a aplicar una potencia constante en corriente directa a la resistencia calefactora que está en contacto directo con la muestra, controlando la energía aplicada por medio de un rectificador de corriente mod.PS-5 de EPSCO, USA. Para tales condiciones se va registrando el perfil térmico de la muestra y las temperaturas de pared de la envolvente con el tiempo de calentamiento. El calentamiento se suspende cuando se alcanza una temperatura de equilibrio de la muestra dentro del sistema, la cual resulta función del valor de emitancia del sustrato. En esta condición, se apaga la resistencia y las bombas de vacío, para enfriar el sistema y comenzar otro experimento. Para cada muestra se efectúan tres experimentos en iguales condiciones, procediéndose a promediar las temperaturas medidas antes de analizar los datos. Posteriormente, a cada muestra se le aplican diversas potencias suministradas, con el fin de alcanzar y medir las diferentes temperaturas de equilibrio. En todos los experimentos, la temperatura de las paredes de la cámara de vacío se mantiene a una temperatura prácticamente constante por medio de agua de enfriamiento circulando exteriormente. La temperatura de pared de la envolvente se mide en tres puntos diferentes de la cámara, según se indica esquemáticamente en la figura 6.2.

### **6.3.1. La calibración.**

Se utilizó al aluminio como la muestra estándar de emitancia conocida, [3], con cuyos datos y resultados de temperatura de equilibrio experimentalmente obtenidos, para diferentes potencias térmicas aplicadas, se procede a calibrar el modelo considerado para la determinación de la emitancia de las muestras preparadas en este trabajo.

Una vez obtenidos los datos de temperatura de equilibrio de la muestra y la de los alrededores ( $25^{\circ}\text{C}$ ) para las diferentes potencias disipadas en una muestra estándar de aluminio,  $P_a$ , se asume la ecuación de balance de energía del sistema en la condición de

equilibrio, que está dada por la ecuación 6.2, con base en la cual se ajustan los parámetros "h" y "n", con base en el valor de emitancia del aluminio.

$$P_d = \epsilon\sigma(T_c^4 - T_f^4) + h(T_c - T_f)^n \quad (6.5)$$

Aquí,  $P_d$  es el flujo de calor desprendido por la muestra que se supone igual a la potencia disipada en Watts multiplicada por un factor de conversión constante (0.85),  $\sigma$  es la constante de Stefan-Boltzmann =  $5.668 \times 10^{-8} \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-4}$ .  $T_c$  y  $T_f$  representan las temperaturas promedio de la muestra y de las paredes de la envolvente. El segundo término del miembro derecho de la ecuación (6.5) representa las pérdidas de calor no radiativa en  $\text{W/m}^2$ , que equivalen a las pérdidas de calor conductivas y convectivas.

Las pérdidas por convección en aire son proporcionales a la raíz cuadrada de la presión del aire, y dado que durante los experimentos, estos se efectúan a alto vacío ( $10^{-4}$  Torr), las pérdidas convectivas deberían ser mínimas. Las pérdidas conductivas junto con las convectivas en este trabajo se cuantifican con los resultados de las muestras de aluminio, donde el componente de  $h_c(T_c - T_f)^n$  está constituido de los términos:  $h_c = k/L$ , aquí  $k$  se sustituye por la conductividad del aire a la temperatura media de la muestra y de las paredes de la campana.  $L$  es la distancia entre la muestra y la cubierta, (0.2m). Finalmente "n" representa un exponente de ajuste, calculado para el caso de las superficies de aluminio que es el material estándar de emitancia conocida.

Una vez efectuados los experimentos en las muestras de aluminio, para la calibración y obtención de los parámetros del modelo planteado, se procedió a la realización de los experimentos de la determinación de la temperatura de equilibrio (diferentes potencias) para las muestras problema, con base en las que se determina la emitancia de las muestras.

#### 6.4. Resultados.

En la figura 6.3. se presenta una fotografía del dispositivo experimental construido en este proyecto para la determinación de la emitancia a alta temperatura. Se observa una vista general y también se muestra un acercamiento de la cámara calorimétrica evacuada.

En la figura 6.4, se presentan como ejemplo tres perfiles térmicos de la muestra de aluminio al someterse a diferentes potencias disipadas. Se observa que a mayor potencia

disipada, la temperatura de equilibrio del aluminio es mayor. La temperatura de la pared envolvente no se grafica, pero se mantiene controlada en  $25^{\circ}\text{C}$  en todas los experimentos.

En la figura 6.5 se presentan los datos de la emitancia hemisférica del aluminio como función de la temperatura [3]; con base al conocimiento de la emitancia, a los resultados

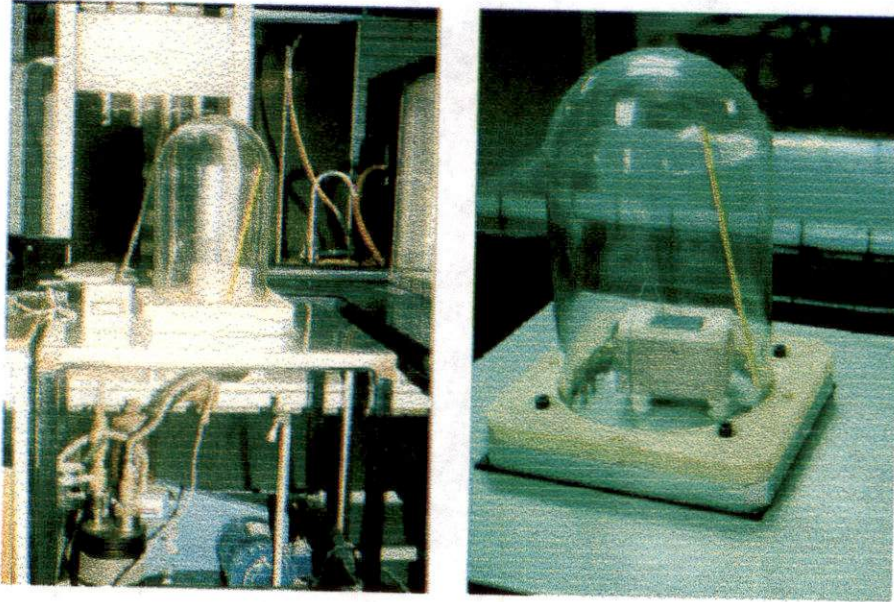


Figura 6.3. Fotografía del equipo calorimétrico para la determinación de la emitancia a alta temperatura

de su temperatura de equilibrio y de acuerdo al modelo de la ecuación (6.5) se calcula el flujo de calor desprendido por la muestra de aluminio al estar bajo diferentes temperaturas de equilibrio, ver figura 6.6. Aquí el modelo de mejor ajuste de los datos experimentales conduce a un valor de  $n$ , ecuación 6.5 correspondiente a 1.5, mientras que los valores de  $h$  para el intervalo de trabajo fluctúan entre  $0.165$  a  $0.245 \text{ w/m}^2\text{K}$ , ( $150^{\circ}\text{C}$ - $400^{\circ}\text{C}$ ).



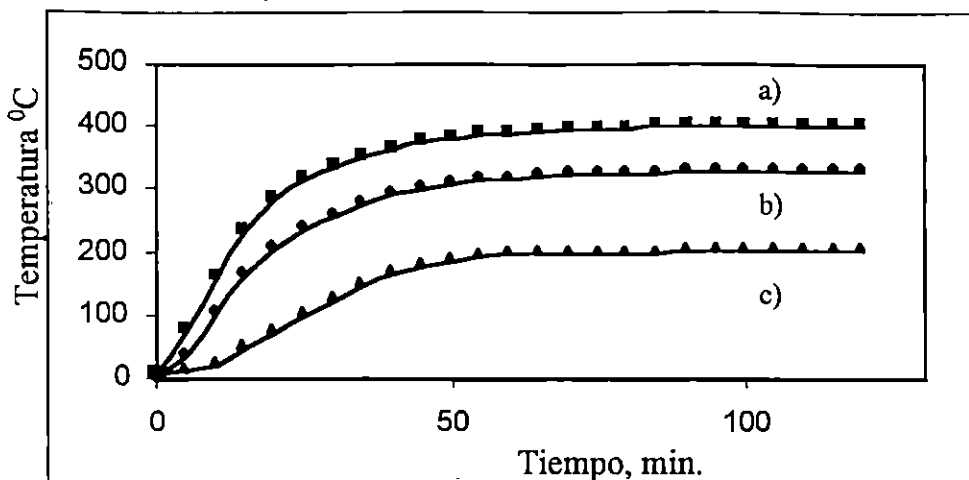


Figura 6.4. Perfil térmico de una muestra de aluminio dentro del calorímetro al someterse a diferentes a diferentes potencias de calentamiento. a)7 Watts, b)3.75 Watts y c)1.5 watts

Una vez calibrado el modelo y calculado los parámetros del mismo, ec. 6.5, estos se utilizan para la determinación de la emitancia de las muestras problema. Para lograr lo anterior, se utilizan los perfiles térmicos en la zona de equilibrio de cada muestra, obtenidos al variar la potencia disipada en la resistencia calefactora, como consecuencia de los diferentes flujos de calor en las muestras. En la figura 6.7, se muestran algunos perfiles típicos térmicos obtenidos para tres muestras diferentes al aplicar la misma potencia en cada muestra, (7 Watts). Se observa que para el caso del aluminio se alcanza la mayor temperatura de equilibrio, 400°C. Posteriormente continúa la muestra de cobalto negro en acero preparada por la técnica sol-gel que alcanza 357°C. Finalmente, la muestra de cobalto negro electrodepositado y recubierta con una película de óxido de Ti:Sn, (8:2), (ver capítulo IV), que alcanza 266°C. Una vez obtenidas las temperaturas de equilibrio de cada muestra para diversas potencias aplicadas, se procede al cálculo de la emitancia, mediante el uso del modelo descrito por la ecuación 6.5, y los datos experimentales, así como los parámetros obtenidos durante las pruebas de calibración para la muestra estándar de aluminio. El valor de la emitancia se calcula explícitamente, según la ecuación 6.6.



$$\varepsilon = \frac{0.86IV - h(T_c - T_f)^n}{\sigma A(T_c^4 - T_f^4)} \quad (6.6)$$

En la figura 6.8 se muestran los resultados de emitancia de dos de las muestras preparadas en este trabajo. Se observa que conforme crece la temperatura, la emitancia crece prácticamente linealmente en el intervalo de temperatura estudiado, es decir de 100-400°C.

Los valores de la emitancia para cuatro de las películas preparadas en acero inoxidable, se reportan para 300 y 400°C, en la tabla 6.1. Se reporta en esta tabla también, los valores de la emitancia del cobalto negro electrodepositado obtenido por otros autores. Sin embargo, dado que diversos recubrimientos preparados en este trabajo, no se han preparado anteriormente, por tanto no se reportan datos de su emitancia a alta temperatura, por lo que no es posible realizar una comparación de valores obtenidos por otros autores.

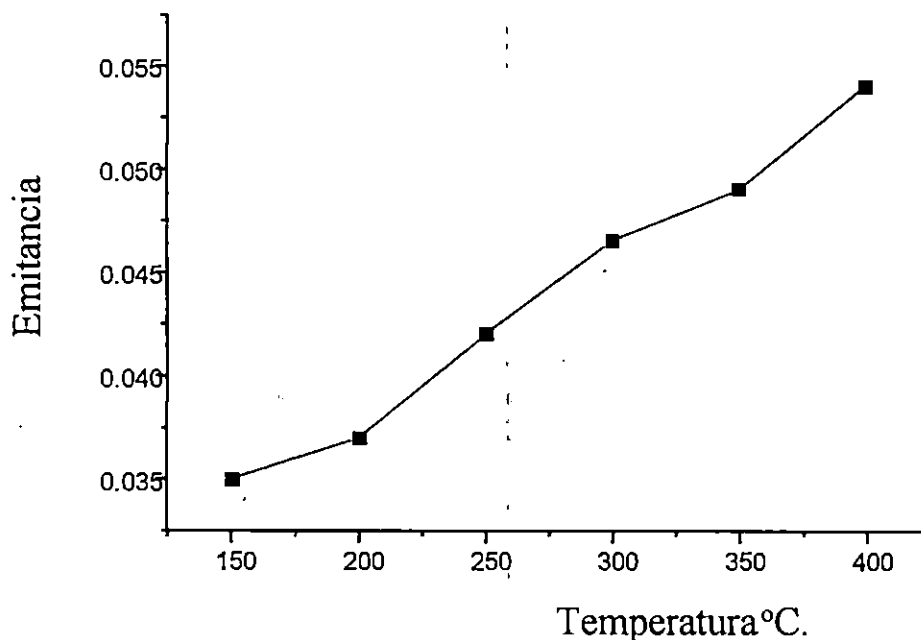


Figura 6.5. Emitancia hemisférica de aluminio como función de la temperatura, [3].

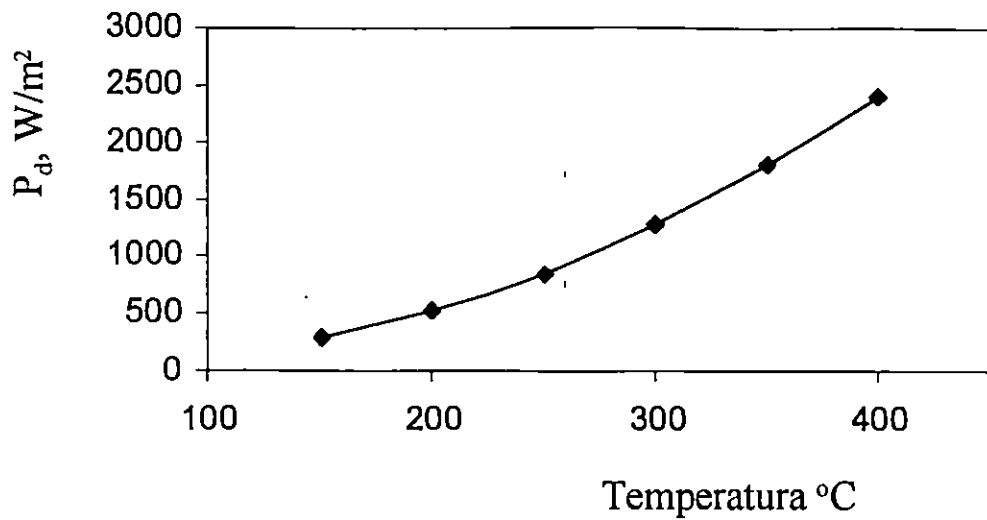


Figura 6.6. Potencia disipada en la muestra,  $P_d$ , del calorímetro contra la temperatura de equilibrio de la muestra de aluminio.

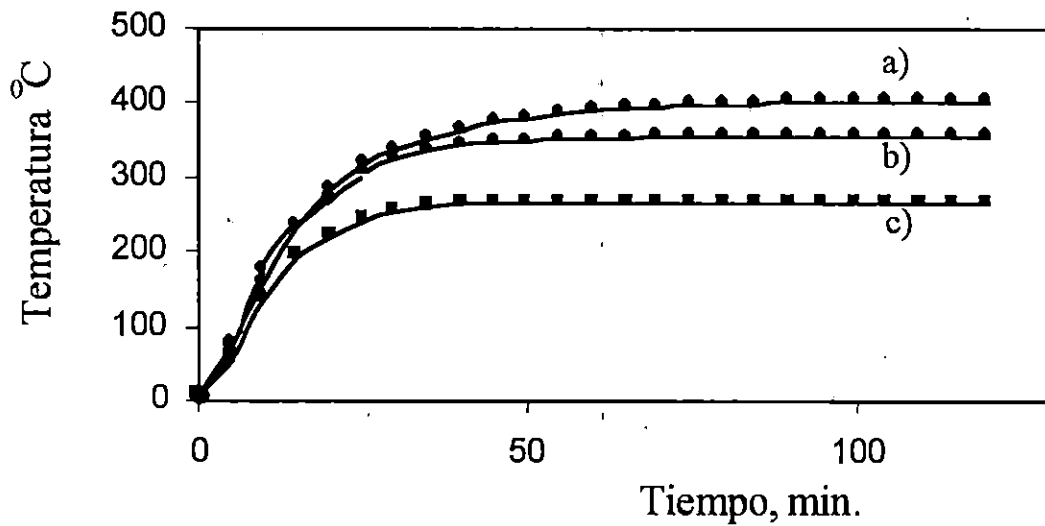


Figura 6.7. Perfil térmico de diferentes muestras de materiales dentro del calorímetro al someterse a 7.5 Watts. a)Aluminio, b)Co negro sol-gel y c) Co negro-electrodepositado recubierto con una capa de  $TiO_2:SnO_2$ , (8:2)

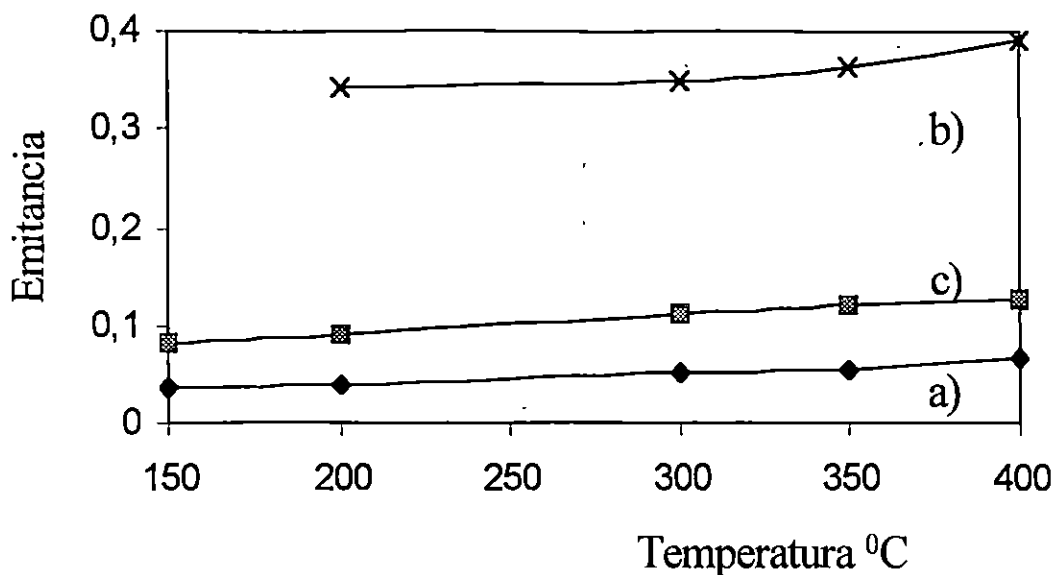


Figura 6.8. Gráfica de la emitancia térmica como función de la temperatura para el caso de a) Aluminio, b) recubrimientos de cobalto negro por electrodeposición y c) recubrimientos de cobalto negro, preparado por el proceso sol-gel de inmersión

Tabla 6.1. Valores de emitancia obtenidos experimentalmente con el sistema calorimétrico descrito, a dos diferentes temperaturas.

Material	$\epsilon$ medida/ temperatura(°C)	$\epsilon$ reportada/ temp. (°C) [ref.]
Cobalto negro electrodepositado	0.35/(300° C)	0.22/80° C, [2]
	0.39/(400° C)	0.32/80° C, [2,10]
Cobalto negro electrodepositado Con capa de óxido de Ti:Sn, (8:2)	0.37/(300° C)	-
	0.40/(400° C)	-
Cobalto negro electrodepositado con capa de óxido de Ti/Sn, (5:5)	0.42/(300° C)	-
	0.43/(400° C)	-
Cobalto negro por sol-gel	0.11/(300° C)	-
	0.13/(400° C)	-

## 6.5. Discusión de resultados y conclusiones.

El método de determinación calorimétrica de emitancia a alta temperatura, ha sido utilizado por otros autores quienes reportan buenos resultados. Sin embargo, como cada dispositivo experimental es diferente, basado en las consideraciones propias de cada investigador, se hace necesario utilizar un modelo particular que permita un cálculo adecuado de la emitancia. En particular el arreglo desarrollado en este proyecto, permite buenas determinaciones de la emitancia a alta temperatura, dado que la técnica se calibra con un material de emitancia conocida, sin embargo, las mediciones resultan muy laboriosas y tardadas, pues cada muestra, se requiere de apagar el sistema, cambiar muestra y volver a evacuar.

En general, los resultados de la emitancia de las muestras estudiadas, son mayores a los valores obtenidos con el emisómetro comercial a 80°C. Encontramos que la emitancia de las muestras crece con la temperatura de las muestras, (al menos hasta 400°C) ver tabla 6.1 y figura 6.7, dicha tendencia, resulta análoga a los resultados obtenidos para otros materiales fototérmicos estudiados por otros autores, [5, 6, 7], así como a los resultados que ocurren para la mayoría de los metales, [10,11]. Este último comportamiento, muestra que en cierta medida las películas selectivas preparadas conservan algo de su carácter metálico, pues su emitancia con la temperatura en todos los materiales estudiados siempre crece con la temperatura.

Las muestras de óxido de cobalto en acero preparadas por la técnica sol-gel presentan las más bajas emitancias que cualquiera de las películas desarrolladas, pues este parámetro aún a 400°C tan sólo es de 0.13, mientras que a 80°C esta propiedad alcanzaba 0.10. Como se puede observar el incremento de la emitancia es muy bajo, con relación al aumento de hasta 4 veces el valor de la temperatura inicial. En general todas las muestras preparadas presentan aproximadamente el mismo incremento en emitancia bajo el mismo intervalo de temperatura estudiada.

La determinación de los perfiles térmicos en estado estable, de los materiales preparados es fundamental para la obtención de la emitancia, bajo el arreglo experimental descrito.

Los resultados obtenidos de la emitancia de los materiales preparados, permiten su cálculo dentro de un bajo margen de error, <3%: [6,7], sin embargo, se podrían realizar algunas adaptaciones y mejoras en el equipo que permitan un cálculo más preciso en los valores de las temperaturas registradas y por tanto de la emitancia térmica hemisférica.

Como ejemplo; se propone el uso de sensores de temperatura más sensibles, por ejemplo mediante el uso de termopares muy delgados que permitan una baja inercia térmica, así como un adquisitor de datos, con suficiente número de canales, que faciliten el trabajo experimental.

Un aspecto sumamente importante para que este experimento funcione, es que el sistema se evacue a alto vacío ( $10^{-4}$ Torr), para lo cual se requiere de una bomba difusora. La robustez de la cámara calefactora también debe disminuirse al mínimo con el fin de tardar menos en la evacuación del sistema y también disminuir las pérdidas térmicas.

Con este trabajo, mostramos los trabajos realizados en torno al desarrollo de un dispositivo para la medición indirecta de la emitancia de materiales para su uso en energía solar.

Con base en los resultados de este estudio, se vislumbra que un proyecto futuro muy importante, debería ser el desarrollo de un medidor de emitancia a alta temperatura, pero con las características de lograr un equipo menos robusto y con un sistema más eficiente de evacuación a base de una bomba turbomolecular para facilitar su uso. Un equipo así podría facilitar la medida de este parámetro tan importante e incluso la posibilidad de lograr la comercialización del emisómetro.

## Referencias Capítulo VI

- [1]. J.A Duffie and W.A Beckmann, Solar Engineering of Thermal Processes, Second Ed. John Wiley and Sons, (1991)
- [2]. C.G. Granqvist., Materials Science for Solar Energy Conversion Systems, Pergamon Press, (1991)
- [3]. A.D. Meinel and M.P.Meinel, "Applied Solar Energy.", Addison-Wesley, USA, (1977)
- [4]. N.W. Snyder, J.T. Gier, and V. Dunkle, Trans. ASME, vol 77, p.1011, (1955)
- [5]. R. Siegel, and J.R. Howell: "Thermal Radiations Heat Transfer", 2d de., Mc Graw Hill Book Company, New York, (1982)
- [6]. A.H. Musa and W.E.J. Neal, Proceedings of ISES World Forum, Hall D.O. and Morton J. (Eds) pp 248-252, Brighton, UK, (1981)
- [7]. O.G. San Román, Memorias del X Congreso de ANIAC, Cd Obregón Sonora, México (1984)
- [8]. A. Brunotte, M . Lazarov and R. Sizmann, Proceedings of the International Symposium on Optical Materials Technology for Energy Efficiency and Solar Energy Conversion XI, Toulouse, France, SPIE, 1727, (1992), 149.
- [9]. Quinto D. P., "Modelo teórico de la reflectividad monocromática direccional de las superficies metálicas pulidas", Memorias del 3er Congreso Latinoamericano de Tranferencia de Calor y Materia" Gto., Gto, México, (1988)
- [10]. J.P.Holman, Heat Transfer, McGraw-Hill, New York, (1963).
- [11]. D.R. Pitts and L. E. Sissom, Heat Transfer, McGraw-Hill, USA, (1987)

## CAPITULO VII. CONCLUSIONES GENERALES.

### 7.1. Materiales por electrodeposición.

Contar con tecnología apropiada para preparar películas selectivas eficientes, es tema de gran relevancia en el campo del aprovechamiento de la energía solar. Por ello, se preparó y caracterizó cobalto negro por medio de electrodeposición a través de una formulación original. La técnica desarrollada requiere de un agente oxidante a base de nitrato de cobalto o potasio, el cual es esencial para la obtención de un recubrimiento negro de cobalto. La optimización de las cantidades de este aditivo, así como la de los otros componentes y los parámetros de operación de la preparación del cobalto negro, se estudió mediante la técnica de celda Hull. El uso de la técnica de electrodeposición de cobalto en celda Hull, permite identificar los mejores parámetros y condiciones para el electrodeposición directo de un nuevo baño de cobalto negro, a partir de una formulación modificada del baño de McDonald usado para el depósito de cobalto blanco metálico.

Una de las aportaciones más importantes de esta tesis, es que mediante estudios potenciodinámicos y potencioestáticos se estudiaron desde un punto de vista fundamental, las etapas tempranas del proceso de formación electrolítica de una nueva fase de cobalto sobre sustratos (acero inoxidable) de diferente naturaleza a partir de la disolución acuosa de sales que componen la nueva formulación planteada en este trabajo.

Así, por medio de estudios de voltamperometría de los baños de electrodeposición de cobalto aquí estudiados, que se diferencian por la presencia o ausencia de cierta cantidad de nitratos; se encuentran características que permiten confirmar y comprobar el mecanismo de acción del nitrato en los procesos de electrocristalización del cobalto negro. El depósito de cobalto negro es muy disperso y de un tamaño de grano tal, que lo hacen verse de un color negro mate profundo a diferencia del baño que no contiene este compuesto, donde hay un depósito de cobalto poco rugoso, que resulta de un color blanco metálico. La diferencia del aspecto de cada depósito es sustancial para que el material negro tenga buenas propiedades ópticas para la conversión fototérmica de la energía solar. El análisis cuantitativo del proceso de electrodeposición de cobalto, está basado en su mayor parte en la interpretación y análisis de los transitorios potencioestáticos de corriente experimentales (Estudio cronoamperométrico), de estos baños de electrodeposición con alta concentración, y que permiten conocer el mecanismo de crecimiento cristalino de núcleos de cobalto sobre acero inoxidable que resulta diferente para cada formulación estudiada. Nucleación múltiple tridimensional con crecimiento

de núcleos limitados por la difusión de la especie electroactiva. de Co(II), en el caso del recubrimiento negro y nucleación múltiple tridimensional con crecimiento de núcleos limitados por la incorporación de ad-átomos de cobalto en el caso del recubrimiento blanco.

Es importante mencionar que en el capítulo 3, se reportaron los parámetros cinéticos de la electrocristalización del cobalto negro asociados al crecimiento y nucleación, obtenidos a través del análisis de los transitorios de corriente. Estos resultados se obtuvieron para la formulación electrolítica planteada por primera vez en este trabajo. Así que la reproducibilidad fiel de muestras electrodepositadas con esta formulación debe estar basada en mantener estos mismos parámetros cinéticos, los cuales están representados, por un transitorio potencioestático.

Las mejores propiedades fototérmicas encontradas del cobalto negro electrodepositado, muestran una alta absorptancia solar,  $\alpha=0.93$ , y una emitancia  $\varepsilon=0.32$ , las cuales pueden y deben mejorarse, y por tanto quedan como una perspectiva de investigaciones futuras.

Al someter el cobalto negro a alta temperatura, las propiedades ópticas se logran mantener para un tratamiento térmico por debajo de  $300^{\circ}\text{C}$ , sin embargo, al exponer el cobalto negro a temperatura de  $400^{\circ}\text{C}$ , el material se empieza a transformar a óxido de cobalto del tipo  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , con lo cual las propiedades ópticas se modifican desfavorablemente. Después de un largo período de tratamiento térmico a  $400^{\circ}\text{C}$ , la mayoría del cobalto negro se transforma a óxido con lo que las propiedades ópticas se modifican tendiendo a un valor estable, pero no óptimo, de :  $\alpha=0.82$  y  $\varepsilon=0.43$ . Con el fin de evitar dicho proceso de deterioro, otra importante aportación del presente proyecto es la investigación del uso de películas protectoras a base de óxidos semitransparentes de Ti y Sn.

## **7.2. Películas protectoras por el proceso sol-gel.**

En esta parte del proyecto, la principal aportación consiste en la propuesta y estudio del uso de la técnica sol-gel por inmersión para la preparación de películas delgadas, transparentes y uniformes que dan una adecuada protección contra los procesos de oxidación térmica del cobalto negro, para tratamientos a  $400^{\circ}\text{C}$ , por un largo período de exposición.



Se desarrolló un método de síntesis para la preparación de soles estables y posteriormente de películas delgadas de Ti, Sn y de mezclas de ambos en diferentes relaciones molares 8:2, 5:5, 2.8, a partir de una concentración base de Ti (IV) de 0.1 M. Encontramos que la mejor película protectora obtenida en este trabajo es una capa transparente de 210 nm de óxido de Ti:Sn, 8:2. Tal película protectora se logra mediante un ciclo de inmersión-secado-calcinado y ayuda a mantener en gran medida las propiedades morfológicas y ópticas del cobalto negro electrodepositado aún con un tratamiento térmico a una temperatura de 400°C.

El efecto de las películas protectoras de Ti:Sn es la inhibición de la oxidación de las películas electrodepositadas de cobalto negro a óxido de cobalto. Se encuentra que la cantidad de cobalto transformado a  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , con el tratamiento térmico por 100 hr, es función del tipo de película protectora utilizada. Por ejemplo, cuando la película protectora es  $\text{TiO}_2$ , la conversión de cobalto a óxido de cobalto, es de 26%. Usando una relación de Ti:Sn, 5:5 la conversión es 23% y usando una relación de Ti:Sn, 8:2, solo el 12% se transforma, resultando éste el mejor material protector, queda como perspectiva futura de este proyecto continuar estas investigaciones con este sistema de óxidos de Ti:Sn, pero en otras concentraciones o bien proponer otros sistemas incluso óxidos ternarios.

### **7.3. Preparación de películas de óxido de cobalto por medio de una técnica tipo sol-gel.**

Se obtuvieron películas de óxido de cobalto, mediante una técnica tipo sol-gel por inmersión a partir de dos tipos de precursores, es decir sales de cloruro y nitrato de cobalto, recurriendo a una síntesis de un compuesto de acetato de cobalto mediante la ruta inorgánica. Se hicieron muestras con 3, 5 y 7 ciclos de inmersión. El óxido de cobalto se obtiene por calcinación del xerogel obtenido, a temperatura de 360°C, una vez que se liberan el agua y se queman los complejos de amoníaco y los grupos etoxi restantes.

Todas las muestras exhiben la misma estructura cúbica del compuesto  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . El tamaño de cristal obtenido por el método de Scherrer se incrementa con el número de inmersiones N. El tipo de precursor y el número de inmersiones influyen en las propiedades ópticas de la película.

Dado que la técnica por inmersión utilizada, permite la preparación de películas delgadas semitransparentes de óxido de cobalto, otra aportación relevante del presente

proyecto fue la caracterización óptica fundamental de estas películas delgadas. Encontramos que todas las películas muestran un alto coeficiente de absorción en el visible y en el intervalo infrarrojo del espectro, variando de  $10^4 \text{ cm}^{-1}$  para  $h\nu \leq 3.75 \text{ eV}$  hasta  $5 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$  a energías mayores (4.25 eV). El coeficiente de absorción se ajusta bien a un modelo de transiciones directas prohibidas. El índice de refracción calculado para todas las muestras toma valores dentro del intervalo de 1.95 a 2.8 para longitudes de onda en el rango de 400 a 1100 nm. El ancho de banda óptico tiene un valor de  $E_g = 3.729 \text{ eV}$ .

Las propiedades ópticas fototérmicas de las películas de óxido de cobalto por sol gel en acero muestran una moderada absorción 0.8, pero una excelente emitancia (0.10), que experimentan un cambio mínimo, aún al someterlas a un largo período a  $400^\circ \text{C}$ , de tratamiento térmico.

Los resultados de este estudio son relevantes tanto desde el punto de vista fundamental como tecnológico, pues este estudio abre enormes posibilidades de desarrollo futuro, de preparación de nuevos materiales fototérmicos, por medio de la técnica sol.gel por inmersión o alguna variante de ella. Se puede considerar esta etapa como exitosa dada la formación de delgadas películas de óxido de cobalto con propiedades ópticas potencialmente valiosas.

#### **7.4. Determinación de la emitancia de materiales a alta temperatura.**

La última aportación relevante del presente proyecto, fue el desarrollo de un método calorimétrico para la determinación de la emitancia a alta temperatura. Los resultados de la emitancia de las muestras estudiadas a alta temperatura, resultan ser mayores a los valores obtenidos con el emisómetro comercial a  $80^\circ \text{C}$ , tal como era lo esperado. Se encuentra que la emitancia de las muestras crece con la temperatura de las muestras, (al menos hasta  $400^\circ \text{C}$ ), dicha tendencia, resulta análoga a los resultados obtenidos para otros materiales fototérmicos estudiados por otros autores, así como a los resultados que ocurren para la mayoría de los metales. Este último comportamiento, muestra que en cierta medida las películas selectivas preparadas conservan algo de su carácter metálico, pues su emitancia con la temperatura en todos los materiales estudiados siempre crece con la temperatura.

Las muestras de óxido de cobalto en acero preparadas por la técnica sol-gel presentan las más bajas emitancias que cualquiera de las películas desarrolladas, e incluso

que del propio sustrato, pues este parámetro, medido a 400°C alcanza 0.13, mientras que a 80°C esta propiedad es de 0.10.

En uno de los anexos de este trabajo, se planteó un modelo microestructural, equivalente al caso de una película fototérmica de cobalto negro recubierta con una película de dióxido de Ti, en la que se suponen interfaces perfectamente definidas entre cada componente de un espesor conocido. El modelo, basado en un arreglo óptico sencillo, permite realizar el cálculo o bien predecir la reflectancia espectral del material preparado, las cuales son importantes para el diseño de nuevos materiales. Los resultados de la reflectancia calculada, se comparan con los valores de la reflectancia experimental, de un sistema real. Los resultados del modelo concuerdan satisfactoriamente con los datos experimentales, a pesar de las grandes simplificaciones utilizadas. Parte de las diferencias encontradas, probablemente se deban a que la realidad estructural de estos materiales es diferente de la supuesta en el modelo. Por ejemplo, en el caso del material real, se sabe que ocurren difusiones entre materiales que impiden conservar la suposición de tener interfaces perfectamente bien definidas en estas películas, tanto en su frontera como en su composición.

### **7.5. Trabajo futuro.**

Durante el desarrollo de este trabajo se preparó cobalto negro de alta absorción en el espectro solar, que se degrada al someterlo a alta temperatura. Dada la composición del material y sus propiedades, vale la pena continuar investigando nuevas rutas que impidan la transformación del cobalto negro, ya sea mediante nuevos recubrimientos protectores o bien por tratamiento térmico en una atmósfera reductora que por un lado sintericen el material, pero eviten su oxidación.

Durante la preparación de las películas por el proceso sol-gel por inmersión, se encuentra que dependiendo del tipo de sistema y precursor utilizado, el espesor del material depositado presenta un número de inmersiones determinado para cada sistema en que el espesor ya no crece más, o bien el aumento de espesor con posteriores inmersiones, se reduce al mínimo. Entonces cuando alguien desea lograr películas con espesores superiores a 1 micra, el proceso sol-gel parece estar limitado, por lo que una línea de investigación sumamente importante debería ser, el estudio de esta problemática y la manera de lograr mayores espesores con este método. La posibilidad de lograrlo,

permitiría por un lado mejorar las propiedades ópticas de las películas fototérmicas, así como la estabilidad térmica de las mismas.

Se vislumbra que otra posible línea de investigación, debería ser el desarrollo de un medidor de emitancia a alta temperatura, pero con las características de lograr un equipo, accesible y de fácil uso (como el que proveen los equipos electrónicos). Un equipo así podría facilitar la medida de este parámetro tan importante e incluso la posibilidad de lograr su comercialización, a diferencia de sistema calorimétricos, que son más laboriosos en su manipulación.

Otra importante línea de investigación en este tipo de proyectos consiste en el desarrollo de modelos de predicción de propiedades ópticas más detallados y precisos con el fin de utilizarlos como la herramienta de selección y diseño de nuevos materiales selectivos, así como también, para la determinación y estudio de las propiedades ópticas de estos nuevos materiales.

## ANEXO A

### Modelos que describen el proceso de electrocristalización bajo condiciones de potencial controlado.

Dado que en este proyecto, se estudia el electrodeposición de cobalto negro con fines de ser utilizado en la producción de recubrimientos absorbentes a escala piloto, se estudió el efecto de las condiciones de operación sobre la calidad y estructura de los depósitos, (Estudios en Celda Hull).

En virtud de que los metales pueden depositarse solamente a partir de soluciones que tienen disueltos compuestos de esos metales, se decidió trabajar con soluciones de la especie electroactiva muy concentrada con la idea de lograr las siguientes ventajas: Alcanzar una conductividad mayor en el electrólito, favorecer grandes densidades de corriente para un depósito homogéneo y grueso y finalmente, lograr una eficiencia catódica más alta. Dada esta condición del baño electrolítico, se postuló que el depósito de cobalto ocurriría solo bajo procesos de nucleación tridimensional, como más adelante se logra demostrar, por lo que este tipo de mecanismos se describen a continuación, [1, 2].

### Nucleación tridimensional (3D) limitada por la incorporación de átomos a los centros de crecimiento.

El análisis descrito para la nucleación instantánea y progresiva de una fase bidimensional, [2, 3] es fácilmente extendido a otras geometrías para centros de crecimiento, mediante el uso de expresiones para otras geometrías de área  $A_h$  y volumen  $V_h$ . Si se consideran centros de crecimiento hemiesféricos, se tiene entonces.

$$A_h = 2\pi r^2 \quad (A.1)$$

$$V_h = 2\pi r^3 / 3 \quad (A.2)$$

Donde  $r$ , es el radio del núcleo. La manipulación de las ecuaciones A.1 y A.2 proporciona la variación temporal del radio del núcleo, expresada como.

$$\frac{dr}{dt} = \frac{kAM}{\rho \left( \frac{dV}{dr} \right)} \quad (A.3)$$

La ecuación (A.3), permite obtener la variación del radio,  $r$  en función del tiempo,  $t$ , para el caso de la nucleación hemiesférica, la cuál es igual al de la cilíndrica. Aquí,  $K$  es la constante de velocidad de crecimiento del núcleo ( $\text{mol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ ),  $A$  es el área electroactiva, ( $\text{cm}^2$ ),  $M$  la masa atómica, ( $\text{gmol}^{-1}$ ),  $\rho$  es la densidad y  $V$  el volumen del depósito. Integrando esa relación, con respecto al tiempo de la perturbación; es posible, determinar la variación del radio del núcleo con el tiempo, cuando el núcleo es hemiesférico. De igual manera es posible determinar la corriente debida al crecimiento de un núcleo hemiesférico.

Siguiendo los mismos pasos que los desarrollados para obtener las ecuaciones para la nucleación bidimensional de cilindros, se obtiene la corriente total para la nucleación instantánea y progresiva sin permitir traslape, las cuales son:

$$I(t) = 2\pi mFK^3 N_0 \left(\frac{M}{\rho}\right)^2 t^2 \quad (\text{A.4})$$

$$I(t) = \frac{2}{3}\pi mFK^3 AN_0 \left(\frac{M}{\rho}\right)^2 t^3 \quad (\text{A.5})$$

Donde,  $N_0$  es la densidad numérica de sitios activos,  $A$  es la constante de velocidad de aparición de núcleos,  $zF$  es la carga molar transferida durante el electrodeposición, [ $\text{Cmol}^{-1}$ ]. Los modelos anteriores sirven como criterio de diagnóstico para identificar, basado en los experimentos de cronoamperometría, el tipo de nucleación presente.

### **Crecimiento con geometría de conos rectos circulares para nucleación Instantánea y Progresiva.**

Armstrong y col. [2, 4], consideraron el efecto del traslape en la respuesta transitoria para el crecimiento 3D (conos rectos circulares). Consideraron que el crecimiento paralelo a la superficie del sustrato tiene una constante de velocidad  $K_g$ , en tanto el crecimiento perpendicular ocurre con la constante de velocidad  $K_g'$ . Así se obtiene:

$$i = nFK_g \left[ 1 - e^{(-\pi M^2 K_g^2 N_0 t^3 / \rho^2)} \right] \text{ para nucleación instantánea} \quad (\text{A.6})$$

$$i = nFK_g \left[ 1 - e^{(-\pi M^2 K_g^2 AN_0 t^3 / 3\rho^2)} \right] \text{ para nucleación progresiva} \quad (\text{A.7})$$

Estas expresiones predicen una respuesta transitoria de la forma esquematizada como se muestra en la figura A.1 para nucleación instantánea y A.2 para nucleación progresiva.

Basado en los modelos de las ecuaciones A.6 y A.7, se observa que para distinguir entre nucleación instantánea y progresiva es necesario considerar tiempos cortos, cuando aún no se logra traslape de los centros de crecimiento, ya que para tiempos largos ambos tipos de nucleación se aproximan asintóticamente al mismo valor. El criterio de clasificación consiste en graficar los datos experimentales de la densidad de corriente, para tiempos anteriores al desarrollo de la meseta de corriente en estado estacionario en función de  $t^2$  o de  $t^3$ .

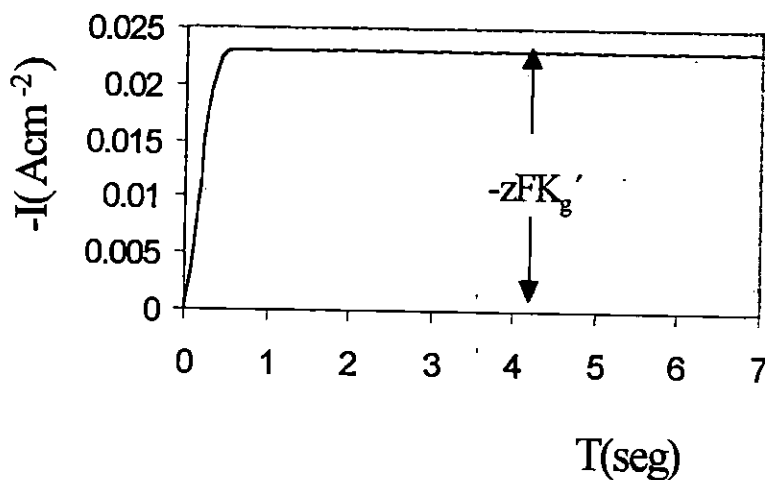


Fig. A.1. Respuesta transitoria potenciostática teórica  $I(\text{Acm}^{-2})$  vs  $T(\text{seg})$  para la nucleación y crecimiento 3D limitada en su crecimiento por la incorporación de átomos a los centros de crecimiento, incluyendo los efectos de traslape, para el mecanismo de nucleación instantánea, ecuación 2.6.  $N_0=1 \times 10^6$  núcleos  $\text{cm}^{-2}$ ,  $k_g=4 \times 10^{-5} \text{mol cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ ,  $K_g=1.2 \times 10^{-7} \text{mol cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ ,  $z=2$ ,  $M=58.9 \text{g mol}^{-1}$  y  $\rho=9.0 \text{g cm}^{-3}$ .

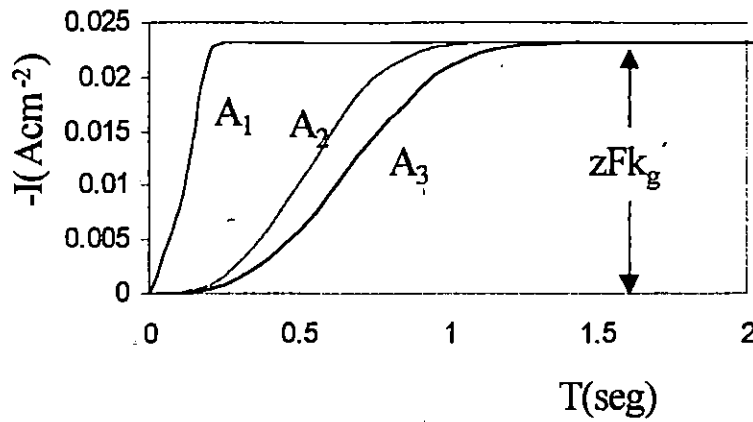


Fig. A.2. Respuesta transitoria potenciostática teórica para la nucleación y crecimiento 3D limitada en su crecimiento por la incorporación de átomos de cobalto a los centros de crecimiento, incluyendo los efectos de traslape, para el mecanismo de nucleación progresiva, ecuación 2.7.  $N_0=1 \times 10^6$  núcleos  $\text{cm}^{-2}$ ,  $k_g=4 \times 10^{-5}$  mol  $\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ ,  $K_g=1.2 \times 10^{-7}$  mol  $\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ ,  $z=2$ ,  $M=58.9$  g  $\text{mol}^{-1}$  y  $\rho=9.0$  g  $\text{cm}^{-3}$ , para diferentes velocidades de nucleación,  $A_1=0.5$ ,  $A_2=0.1$ ,  $A_3=0.05$ .

**Nucleación tridimensional limitada por la difusión de la especie electroactiva. Análisis sin considerar interacción entre núcleos en crecimiento.**

En el análisis anterior se supone que la etapa más lenta del proceso de electrocristalización es la nucleación. En la práctica por supuesto esto podría no ser el caso. A continuación se considerará el caso en el que la difusión de la especie electroactiva del seno de la disolución a la interfase sustrato/disolución es la etapa más lenta y los núcleos formados crecen en forma tridimensional.

A grandes sobrepotenciales la densidad de corriente en un electrodo esférico de radio constante  $r_0$  está dado por la suma de dos términos, como se muestra a continuación.

$$i(t) = nFc^\infty \left( \frac{D}{\pi t} \right)^{1/2} + \frac{nFDc^\infty}{r_0} \tag{A.8}$$

Aquí,  $D$  y  $c^\infty$  son el coeficiente de difusión y la concentración en el seno de la disolución de la especie depositante.

Para el caso cuando  $r_0$  es suficientemente pequeño, el primer término en la ecuación A.8 puede despreciarse, y la densidad de corriente en un centro de crecimiento esférico se expresa sólo en función del segundo término.



Hill y col, [5] derivaron expresiones para el transitorio de corriente en los dos casos límites de nucleación instantánea y progresiva, por considerar que la corriente instantánea está relacionada con la velocidad de cambio en volumen de los centros de crecimiento y debido al pequeño tamaño del núcleo, su crecimiento se describe en términos de difusión esférica localizada. Así, la corriente de un núcleo hemiesférico aislado está dado por.

$$i(1,t) = \frac{nF\pi(2DC^\infty)^{\frac{3}{2}}M}{\rho^{1/2}} t^{1/2} \quad (\text{A.9})$$

Donde  $i(1,t)$  es la corriente debida a un núcleo en función del tiempo.

A bajos sobrepotenciales, la concentración superficial de la especie depositante es mayor que cero y la ecuación (A.9) se transforma en.

$$i(1,t) = \frac{nFD(C^\infty - C^o)}{r_0} \quad (\text{A.10})$$

ya que la relación  $C^0 / C^\infty$  (supersaturación) se asume que está determinada por la ecuación de Nernst entonces se obtiene la expresión más general, para nucleación instantánea.

$$i(1,t) = \frac{nF\pi(2DC^\infty)^{3/2}}{\rho^{1/2}} \left( 1 - e^{\left(\frac{nF\eta}{RT}\right)^{3/2}} \right) t^{1/2} \quad (\text{A.11})$$

Aquí,  $\eta$  es el sobrepotencial que equivale al potencial de equilibrio menos el potencial impuesto.

En el caso de nucleación progresiva se tiene:

$$i(t) = \frac{2nFAN_0\pi(2DC^\infty)^{3/2}M^{1/2}}{3\rho^{1/2}} t^{3/2} \quad (\text{A.12})$$

y en el caso general,

$$i(t) = \frac{2nFAN_0\pi(2DC^\infty)^{3/2}M^{1/2}}{3\rho^{1/2}} \left(1 - e^{\left(\frac{-nF\eta}{RT}\right)}\right)^{3/2} t^{3/2} \quad (\text{A.13})$$

donde A es la constante de velocidad de nucleación del estado por sitio y  $N_0$  es la densidad numérica de sitios activos sobre la superficie del electrodo. El producto  $AN_0$  define la velocidad de nucleación del estado estacionario  $i_{st}$ .

En estos casos el criterio de diagnóstico es la dependencia temporal de la densidad de corriente a tiempos cortos. La densidad de corriente es proporcional a  $t^{1/2}$ , si la nucleación es instantánea y proporcional a  $t^{3/2}$  si la nucleación es progresiva.

En la práctica, sin embargo, los transitorios experimentales suelen distorsionarse a tiempos cortos por la corriente debida a la carga de la doble capa y por la formación de ad-átomos, por lo tanto, un análisis claro del mecanismo de nucleación no siempre es posible.

### **Efectos de traslape de los campos de difusión alrededor de los núcleos en crecimiento.**

El efecto del traslape de los campos de difusión de un arreglo aleatorio de núcleos en crecimiento ha sido considerado teóricamente por Sharifker y Hills, [6], Mostany y Sharifker [7] y que retoma y discute Palomar, [1], para mostrar que para nucleación instantánea, la densidad de corriente de toda el área del electrodo es:

$$I_{3DI-dc}(t) = \frac{zFD^{1/2}M^{1/2}c^\infty\theta}{\pi^{1/2}t^{1/2}} = \frac{zFD^{1/2}c^\infty}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \left(1 - e^{(-N\pi kDt)}\right) \quad (\text{A.14})$$

Donde

$$k = \left(\frac{8\pi^\infty M}{\rho}\right)^{1/2}$$

también para nucleación progresiva, se tiene.

$$I_{3Dp-dc}(t) = \frac{zFD^{1/2}M^{1/2}C^\infty}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \left( 1 - e^{-\left(\frac{AN_0nk'Dt^2}{2}\right)} \right) \quad (\text{A.15})$$

Donde  $k'$  está definida por la relación.

$$k' = \frac{4}{3} \left( \frac{8\pi^\infty M}{\rho} \right)^{1/2} \quad (\text{A.16})$$

Las ecuaciones A.14 y A.15 describen la densidad de corriente transitoria para nucleación instantánea y progresiva, respectivamente; en cada caso la corriente pasa por un máximo, ver figura A.3. y A.4. A tiempos cortos, los transitorios se aproximan a aquéllos predichos por el crecimiento de núcleos no interactuantes, mientras que a tiempos y sobrepotenciales grandes se aproximan a la forma límite dada por la ecuación de Cottrell.

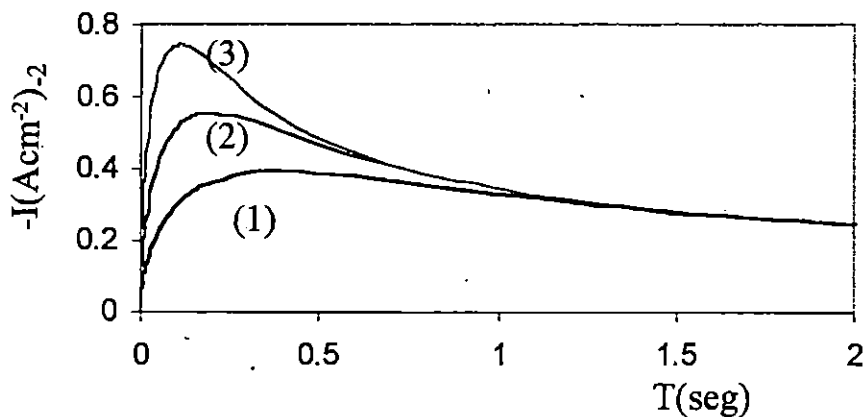


Fig. A.3. Respuesta transitoria potencioestática teórica calculados a partir de la ecuación A.15 para la nucleación y crecimiento bajo control difusional de un número de núcleos formados por nucleación instantánea. Los valores de  $N(\text{cm}^{-2})$ , 1)  $5 \times 10^5$ , 2)  $9 \times 10^5$ , 3)  $1.2 \times 10^6$ . Otros valores  $z=2$ ,  $C^\infty=1000 \text{ mM}$ ,  $M=58.9 \text{ g mol}^{-1}$  y  $D=1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ .

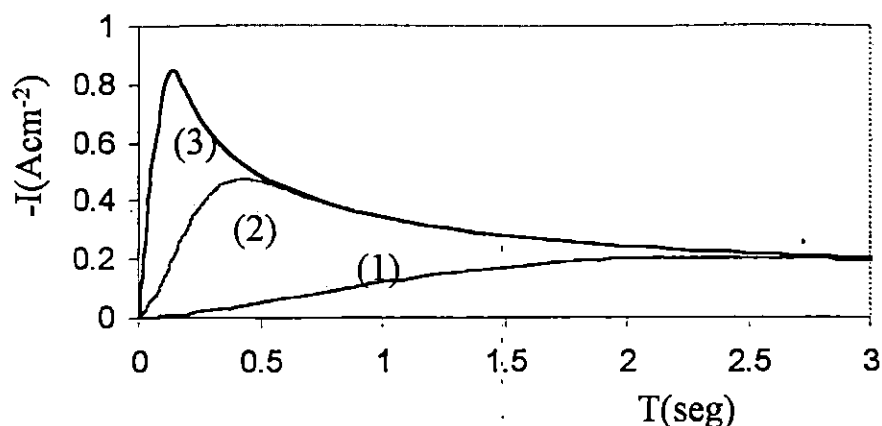


Fig. A.4. Transitorios de corriente calculados a partir de la ecuación A.16 para la nucleación y crecimiento bajo control difusional de un número de núcleos formados por nucleación progresiva.

Los valores de  $AN_0(\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1})$ , 1)  $1.8 \times 10^6$ , 2)  $3 \times 10^6$ , 3)  $1 \times 10^7$ . Otros valores  $z=2$ ,  $C^\infty=1000 \text{ mM}$ ,  $M=58.9 \text{ g mol}^{-1}$  y  $D=1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ .

#### Análisis de los máximos de los transitorios.

Al igual que en el caso de nucleación 2D, [1] la corriente  $I_m$  y el tiempo  $t_m$  correspondiente al máximo de un transitorio que involucra nucleación 3D, pueden ser evaluados al igualar la primera derivada de la relación  $I-t$  a cero. Las ecuaciones resultantes, para nucleación instantánea como para progresiva son:

$$t_m = \frac{1.2564}{N\pi kD} \quad \text{instantánea} \quad (\text{A.17})$$

$$t_m = \left( \frac{4.6733}{AN_0\pi k'D} \right)^{1/2} \quad \text{progresiva} \quad (\text{A.18})$$

$$I_m = 0.6382zFD C^\infty (kN)^{1/2} \quad \text{instantánea} \quad (\text{A.19})$$

$$I_m = 0.4615zFD^{3/4} C^\infty (k AN_0)^{1/4} \quad \text{Progresiva} \quad (\text{A.20})$$

**Criterio para distinguir entre nucleación instantánea y progresiva en el caso de crecimiento 3D limitado por la difusión de la especie electroactiva.**

El producto  $I_m^2 t_m$  no contiene las cantidades  $k$ ,  $k'$ ,  $AN$  ó  $N$  y puede ser un criterio de diagnóstico para establecer el tipo de nucleación, [1].

$$I_m^2 t_m = 0.1629(zFC)^2 D \quad \text{instantánea} \quad (\text{A.21})$$

$$I_m^2 t_m = 0.2598(zFC)^2 D \quad \text{progresiva} \quad (\text{A.22})$$

También los transitorios experimentales pueden ser representados en forma adimensional, mediante la gráfica de  $\frac{I^2}{I_m^2}$  vs  $\frac{t}{t_m}$  y compararse con las gráficas teóricas de las ecuaciones siguientes para las nucleaciones instantánea y progresiva respectivamente.

$$\frac{I^2}{I_m^2} = \frac{1.9542}{\frac{t}{t_m}} \left\{ 1 - \exp \left[ -1.2564 \left( \frac{t}{t_m} \right) \right] \right\}^2 \quad \text{instantánea} \quad (\text{A.23})$$

$$\frac{I^2}{I_m^2} = \frac{1.2254}{\frac{t}{t_m}} \left\{ 1 - \exp \left[ -2.3367 \left( \frac{t}{t_m} \right)^2 \right] \right\}^2 \quad \text{progresiva} \quad (\text{A.24})$$

Estas ecuaciones aparte de que representan a todo el transitorio, son independientes del coeficiente de difusión de la concentración y de la carga de la especie depositante a diferencia de las anteriores ecuaciones.

### **Cálculo de A (velocidad de nucleación por sitio activo, $s^{-1}$ ) y $N_0$ (densidad numérica de sitios activos, $cm^{-2}$ ) por separado a partir de un transitorio potencioestático.**

La aproximación de Sharifker y Mostany, [7], es uno de los modelos más utilizados para lograr este proceso y que Palomar [1, 8], describe detalladamente en su trabajo.

La formulación teórica, considera que la nucleación de la fase depositada procede inicialmente a una velocidad  $A(s^{-1})$  sobre una densidad numérica inicial de sitios activos,  $N_0$  ( $cm^{-2}$ ). La velocidad, a la que aparecen núcleos en la superficie, disminuye continuamente, debido bien sea a la reducción del área o al número de sitios disponibles para la nucleación. Los núcleos crecen en tres dimensiones a una velocidad determinada por la incorporación

de nuevos átomos, dictada por la velocidad de transporte de masa del electrodo. Cada núcleo genera alrededor de sí un campo difusional hemisférico. El proceso difusional presenta cambios graduales en su simetría, de esférica a plana. La expresión para la densidad de corriente del transitorio potencioestático es.

$$I_{3D-dc}(t) = \left( \frac{zFD^{1/2}C^\infty}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \right) \left( 1 - \exp \left\{ -No\pi k'D \left[ t - \frac{1 - \exp(-At)}{A} \right] \right\} \right) \quad (A.25)$$

El transitorio de corriente teórico obtenido mediante este formalismo tiene una forma característica, con un incremento en la velocidad de formación del depósito hasta cierto máximo y luego una caída de la corriente de acuerdo a la ecuación de Cottrell; con esta ecuación también es posible evaluar los efectos debidos a diferentes valores de A y No.

Con base en los modelos planteados, es posible estudiar y determinar los parámetros principales de los procesos que componen el tipo de nucleación presente en el electrodeposición de metales.

## Referencias Anexo A

- [1]. M.E. Palomar P., Tesis de Doctor en Ciencias, UAM-I, México, 1998.
- [2]. R.D. Armstrong, M. Fleischmann, and H.R. Thirsk, *J. Electroanal. Chem.*, **11**, (1966) 208.
- [3]. J.O'M Bockris, y A.K.N. Readdy, "Electroquímica Moderna". Vol. 2. Ed. Reverté, Barcelona (1980).
- [4]. R.D. Armstrong and A.A. Metcalfe, *J. Electroanal. Chem.*, **63**, (1975) 19.
- [5]. G.J. Hills, D.J. Schiffrin, and J. Thomson, *J. Electrochim. Acta*, **19**, (1974) 657.
- [6]. B. Sharifker and G. Hills, *J. Electrochim. Acta*, **28**, (1983) 879.
- [7]. B. Sharifker and J. Mostany, *J. Electroanal. Chem.*, **177**, (1984) 13.
- [8]. M.E. Palomar P, M. Miranda, N- Batina and I. González, *Recent Res. Devel. In Electrochem.*, **1** (1998) 15

## ANEXO B

### El proceso sol-gel.

En general, el proceso sol-gel es un método que consiste en la fabricación de redes formadas por elementos inorgánicos, obtenidos por medio de un proceso químico, que inicia a partir de la reacción de hidrólisis de alcóxidos metálicos y posteriores reacciones de condensación para formar una dispersión coloidal homogénea, sol. Las partículas individuales de los precursores o las moléculas reaccionantes puras, son más pequeñas que el tamaño de las partículas coloidales en el sol durante la reacción, [1].

El sol se prepara en medio ácido, básico o neutro y dependiendo de este parámetro es el tamaño alcanzado de las partículas metálicas coloidales suspendidas en el medio, cuyo tamaño cambia en función del tiempo hasta la formación de una estructura de tamaño macroscópico llamado gel. El pH controla el tiempo de reacción modificando las reacciones de hidrólisis y de condensación. En la formación de los geles y los efectos de la gelación, se encuentra que el proceso empieza con la formación de agregados fractales que crecen hasta que ellos empiezan a chocar unos con otros, entonces estos clusters se unen. Esto es, cerca del punto de gelación los enlaces formados al azar entre los clusters estacionarios más cercanos (polímeros o agregados de partículas) se unen formando una red. La gelación ocurre después de que el sol es vaciado a un molde, en cuyo caso es posible hacer objetos de una forma deseada. La gelación puede producirse por evaporación rápida del solvente, como ocurre durante la preparación de las películas o fibras.

La formación de enlaces no se detiene en el punto de gelación. En primer lugar, la red rinde tales segmentos de la red que pueden todavía moverse suficientemente cerca para permitir una posterior condensación (u otro proceso de formación de enlaces). El término de envejecimiento se aplica al proceso de cambio en la estructura y en las propiedades después de la gelación. Este proceso involucra una posterior condensación, disolución y reprecipitación de monómeros u oligómeros, o transformaciones de fase dentro del sólido o fases del líquido. Algunos geles exhiben un encogimiento espontáneo, llamado sinéresis como formación de enlaces o atracción entre partículas que inducen contracciones de la red y expulsión de líquido de los poros, [1, 2]; este fenómeno también se presenta en algunos sistemas para la preparación de películas delgadas.



## **Química del proceso sol-gel.**

La química del proceso sol-gel está bien fundamentada, tal como se describe en la literatura, [1, 2], en esta parte, se discuten sólo algunos tópicos complementarios. En el proceso sol-gel, y en el desarrollo de esta tesis, se utilizan dos tipos de precursores principales.

a) Precursores inorgánicos y b) Metal orgánicos o Alcóxidos metálicos. En los solventes acuosos u orgánicos, los precursores se hidrolizan y condensan para formar polímeros inorgánicos compuestos de enlaces M-O-M, [1, 2, 3].

### **a) Precursores inorgánicos.**

Dado que algunos metales, no cuentan con sus alcóxidos correspondientes, debido a su indisponibilidad y/o dificultades en su síntesis, se deben usar precursores alternativos obtenidos por la vía inorgánica. Por ejemplo, los alcóxidos de los metales de los grupos I y II no son sólidos volátiles y muestran baja solubilidad en solventes orgánicos. En tales casos, una de las ventajas de la fácil purificación ya sea por volatilización o cristalización de los derivados alcóxidos se pierde. En tales casos, las sales metálicas proveen una alternativa viable, pero se debe tener cuidado en escoger precursores adecuados para que se conviertan fácilmente a los óxidos correspondientes por descomposición térmica u oxidante, [3, 4].

Dentro de las sales inorgánicas, los nitratos metálicos son probablemente mejores candidatos que otras sales como los sulfatos o cloruros que son térmicamente más estables y presentan gran dificultad de remoción de su porción aniónica en el producto cerámico final, [5].

### **b) Alcóxidos metálicos.**

Los alcóxidos son compuestos que poseen una cadena de hidrocarburo unido a un oxígeno, el cual a su vez está enlazado con un átomo metálico o metaloide. Un alcoxi es un ligando formado por la remoción de un protón del hidroxilo en el alcohol correspondiente, formando por ejemplo, grupos como el metoxi ( $\cdot\text{OCH}_3$ ), etoxi ( $\cdot\text{OC}_2\text{H}_5$ ), etc. Dependiendo del tipo de metal o metaloide, del tipo de enlace y del radical orgánico. Las propiedades físicas y químicas de los alcoxidos varían de acuerdo a:

a) El carácter iónico del enlace Metal-Oxígeno (M-O) en el alcoxido, debido a la diferencia de electronegatividades entre el átomo de oxígeno y el metal, [1, 2, 3].

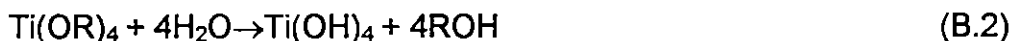
b) El efecto electrónico del grupo alquilo el cual se encuentra unido al átomo de oxígeno, modifica la polaridad intrínseca del enlace M-O a través de una donación o eliminación de la densidad electrónica.

c) La formación de oligómeros debida a la expansión de la esfera de coordinación del metal, la cual se lleva a cabo por un enlace intermolecular con átomos de alcóxidos vecinos.

**Alcóxidos de titanio y de estaño.** Uno de los alcóxidos más estudiado es el tetraetóxido de titanio,  $Ti(OC_2H_5)_4$ , o (TEOTi), [6, 7] . Este precursor es uno de los más populares y reacciona fácilmente con agua, presentándose la hidrólisis; que se esquematiza según la siguiente reacción.

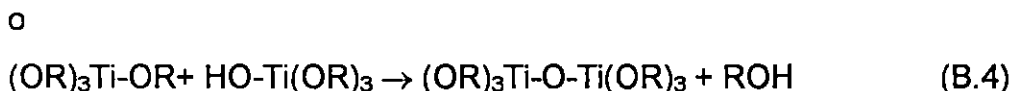
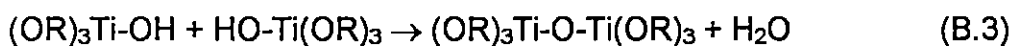


La R representa un alquilo, OR es un grupo alcoxi y ROH es un alcohol. Dependiendo de la cantidad de agua y catalizador presente, la hidrólisis podría completarse (Todos los grupos OR son remplazados por OH)



O detenerse mientras el metal se hidroliza parcialmente,  $Ti(OR)_{4-n}(OH)_n$ .

Dos moléculas hidrolizadas parcialmente pueden unirse en una reacción de condensación, tal como.



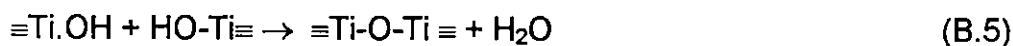
En la condensación, se libera agua o alcohol. Este tipo de reacción continua para construir moléculas más grandes conteniendo titanio, por el proceso de polimerización.

Si un monómero puede hacer más de dos enlaces, entonces no hay límite en el tamaño de la molécula que se puede formar. Si una molécula alcanza dimensiones macroscópicas tal que se extiende en toda la solución, se llega al punto de gelación. El punto de gelación es el tiempo en el cual el último enlace se forma para completar esta molécula gigante. Por tanto un gel es una sustancia que contiene una estructura sólida continua envolviendo una fase líquida continua. La continuidad de la estructura sólida da elasticidad al gel. Los geles también se forman de partículas del sol, cuando las fuerzas atractivas de dispersión provocan que ellas se peguen de forma tal que formen una red. Se interpreta que un gel consiste de un sólido continuo y una fase fluida de dimensiones coloidales.

Muchos geles son amorfos(no cristalinos) aún después del secado, pero muchos cristalizan cuando se calientan. Si el objetivo del procesamiento es producir una cerámica libre de poros, es necesario calentar el gel a una temperatura suficientemente alta que cause sinterización.

### **Sinerésis.**

La sinerésis es el encogimiento de la red del gel resultante en la expulsión del líquido de los poros, [1, 2]. Este proceso, se cree que causa las mismas reacciones de condensación que producen gelación. Un ejemplo claro de sinéresis se presenta en los geles de titanio, [8]. El encogimiento se produce por las reacciones.



y



La ecuación (B.5) es importante en este caso, puesto que sólo dos moles de agua por mol de alcóxido se proveen inicialmente; consecuentemente la velocidad de sinéresis es acelerada por adiciones sucesivas de agua o peróxido de hidrógeno. Un mecanismo diferente de sinéresis se aplica a geles específicos. En estos sistemas, la gelación resulta del colapso de la repulsión de la doble capa que estabiliza el sol y se cree que la sinéresis es impulsada por fuerzas de Van der Waals. El encogimiento es finalmente suspendido por

fuerzas repulsivas remanentes, por lo que al añadir más electrólito, mayor es el encogimiento final.

El proceso ejemplificado anteriormente es algunas veces denominado como macrosinéresis para distinguirlo de la microsinéresis. Este es un proceso de separación de fases en la que el cluster polimérico se junta, creando regiones libres de líquido. La porosidad en geles orgánicos secos se atribuye a la microsinéresis, pero no es claro si el mismo proceso es importante en geles inorgánicos, donde la porosidad podría reflejar la estructura de los clusters creados en el sol. Un ejemplo aparente de la microsinéresis en el gel de titanio se provee por Quinson et. al, [9], quienes usaron termoporometría para demostrar que el tamaño de poro del gel se expandía mientras se remojava en decano, pero se encogía mientras se empapaba en agua. El tamaño de poro se triplicaba en decano en un periodo de días, pero regresaba a su tamaño original cuando se transfería a agua. El inflamamiento de la muestra macroscópica durante la inmersión en decano era solo de 1-3%.

En muchos geles inorgánicos, la sinéresis es irreversible, y no se observa el hinchamiento del gel. La transferencia del gel de un líquido a otro o la alteración de la temperatura, cambia la velocidad de encogimiento, pero no lo invierte. La sinéresis en estos sistemas se atribuyen generalmente a la formación de nuevos enlaces a través de reacciones de condensación, [1].

## Referencias Anexo B

- [1]. C.J. Brinker and G.W. Sherer, Sol-gel Science, Academic Press INC, London (1990.B)
- [2]. C.J. Brinker and J.A. Hurd, *J.Phys.III France* **4**, (1994) 1231
- [3]. R.C. Mehrotra, *J. Non-Cryst. Solids* **121**, (1990)1
- [4]. A.C. Pierre, T. Nickerson and W. Kresik, *J. Non-Cryst. Solids* **121**, (1990) 7
- [5]. J. Livage, M- Henry, and C. Sanchez, *Prog. in Solid State Chem.*, **18**, (1988), 259
- [6]. R. Desphande, D.W. Hua, D.M. Smith and C.J. Brinker, *J. Non Cryst. Solids*, **144**, (1992), 324
- [7]. M. Ardon and B. Magyar, *J.Am. Chem. Soc.*, **106**, (1984) 3359.
- [8]. B.E. Yoldas, *J. Mater. Sci.*, **21**, (1986)1087
- [9]. J.F. Quinson, N. Tchipkman, J. Dumas, *J. Non-Cryst. Solids*, **99** (1988)151

## **ANEXO C**

### **Cálculo de la reflectancia espectral de una película delgada**

#### **Introducción.**

El cálculo de la absorptancia de un material, fototérmico se puede evaluar, a partir de la reflectancia espectral de un material evaluado, experimentalmente en la región de 200 a 2500 nm del espectro electromagnético, según la metodología descrita por Duffie y Beckman [1]. En la literatura, existen métodos de estimación de la reflectancia de un material a partir de sus propiedades ópticas fundamentales, bajo el conocimiento del modelo estructural del material, [2, 3]. Para los modelos existentes, se tienen algunos desarrollos de cálculo que permiten evaluar la reflectancia, sin embargo, los diversos autores no presentan los programas para resolver los modelos de la reflectancia del material.

En este anexo, a partir de las relaciones de Fresnel, y junto con la ley de Snell, se resuelve un modelo óptico-geométrico de un sistema a base de una película protectora semitransparente, depositada sobre una película selectiva absorbidora de espesor y composición conocida, adherida a un sustrato. Para calcular el valor de la reflectancia monocromática, se desarrollo un programa de computadora en Excel para Windows. Las estimaciones del modelo, se comparan con valores experimentales, obteniéndose una buena correlación. La importancia de este modelo, es que con el se pueden predecir propiedades ópticas de interés en energía solar, a partir de datos del conocimiento de espesor de película, composición del material de interés y propiedades ópticas fundamentales de los materiales considerados.

#### **Teoría.**

Cuando se estudian las propiedades ópticas de un material, uno generalmente mide la "reflectancia y la transmitancia" como una función de la longitud de onda y el ángulo de incidencia. Estas cantidades son funciones de las permeabilidades dieléctricas,  $\epsilon$ , y magnéticas,  $\mu$  del material, [2, 3 y 4]. Inversamente es posible evaluar, por ejemplo, la permeabilidad dieléctrica de combinaciones elegidas cuidadosamente de los datos experimentales de la transmitancia y reflectancia, [5]. En esta sección, describimos la teoría de las propiedades ópticas de una película sobre un sustrato.

1<sup>er</sup> paso: En este modelo, vamos a considerar luz incidente hacia la frontera entre los dos medios denotados por i y j, fig. C.1 y C.2. El ángulo respecto de la normal a la superficie es  $\theta_i$ , como se observa en la fig. C1, en donde los medios están caracterizados por sus permeabilidades complejas dieléctrica y magnética:  $\epsilon_i, \epsilon_j, \mu_i, \mu_j$ .

2<sup>do</sup> paso: Parte de la luz es reflejada en la frontera ( $r^{ij}$ ) y parte pasa, transmitiéndose, presentando reflexiones múltiples entre las interfaces, según se observa en la figura C.2. Podemos distinguir entre luz de polarización s y con polarización p. A partir de las ecuaciones de Maxwell, se pueden obtener las "relaciones de Fresnel", según.

$$r_s^{ij} = [n_i \cos \theta_i - \mu_i / \mu_j (n_j^2 - n_i^2 \sin^2 \theta_i)^{1/2}] / [n_i \cos \theta_i + \mu_i / \mu_j (n_j^2 - n_i^2 \sin^2 \theta_i)^{1/2}] \quad (C.1)$$

$$r_p^{ij} = [(\mu_i / \mu_j) n_j^2 \cos \theta_i - n_i (n_j^2 - n_i^2 \sin^2 \theta_i)^{1/2}] / [(\mu_i / \mu_j) n_j^2 \cos \theta_i + n_i (n_j^2 - n_i^2 \sin^2 \theta_i)^{1/2}] \quad (C.2)$$

$$t_s^{ij} = [2 n_i \cos \theta_i] / [n_i \cos \theta_i + \mu_i / \mu_j (n_j^2 - n_i^2 \sin^2 \theta_i)^{1/2}] \quad (C.3)$$

$$t_p^{ij} = [2 n_i n_j \cos \theta_i] / [(\mu_i / \mu_j) n_j^2 \cos \theta_i + n_i (n_j^2 - n_i^2 \sin^2 \theta_i)^{1/2}]. \quad (C.4)$$

En las expresiones anteriores:  $n_i$  y  $n_j$  denotan los índices de refracción de los medios, definidos por:

$$n_i = (\epsilon_i \mu_i)^{1/2}, \quad n_j = (\epsilon_j \mu_j)^{1/2} \quad (C.5)$$

Las relaciones de Fresnel pueden ser usadas para discutir las propiedades ópticas de una película delgada sobre un sustrato. Vamos a considerar la geometría de la figura C.2, como el de nuestro caso, para discutir la óptica de una película delgada sobre un sustrato.

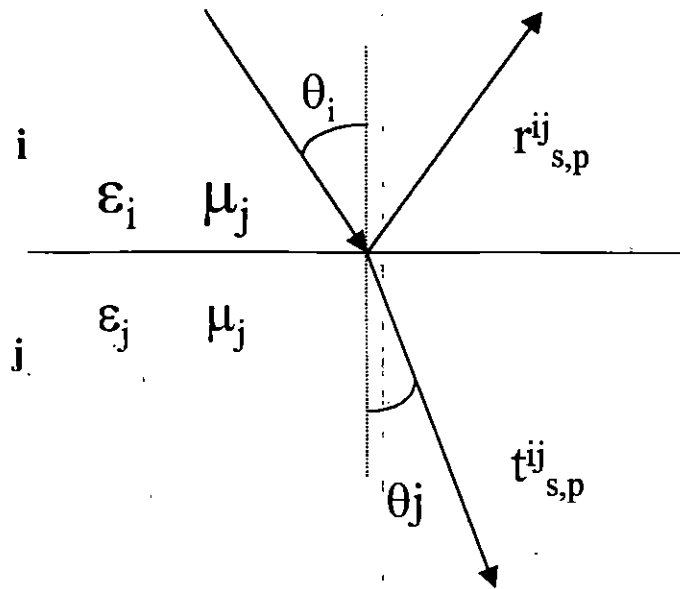


Fig. C.1 Esquema de la interface entre medios para las relaciones de Fresnel.

En la geometría de la figura C.2, el depósito 2 es una película de grosor  $d$  y el material 3 es el sustrato. El medio 1 rodea a la película depositada. Más aún, sea  $f$  la luz incidente desde el frente y  $b$  la luz incidente por detrás. Las ecuaciones de C.1 a C.4 conducen para esta geometría a expresiones para:  $r^{12}$ ,  $r^{23}$ ,  $t^{12}$ ,  $t^{21}$ ,  $t^{23}$ ,  $t^{32}$ ,  $r^{31}$ ,  $t^{31}$ . Despreciando los efectos de incidencia por detrás del sustrato, tomando en cuenta que se trata de una película negra, la amplitud de la reflectancia y la transmitancia de la película,  $r_2$  y  $t_2$ , se expresan, [4], como:

$$r_{2s}^f = [r_s^{12} + r_s^{23} e^{2i\delta}] / [1 + r_s^{12} r_s^{23} e^{2i\delta}] \quad (C.6)$$

$$t_{2s}^f = [t_s^{12} + t_s^{23} e^{2i\delta}] / [1 + r_s^{12} r_s^{23} e^{2i\delta}] \quad (C.7)$$

En las ecuaciones anteriores,  $\delta$  es el cambio de fase de la luz al atravesar la película, concretamente.

$$\delta = 2\pi d / \lambda (\epsilon_2 \mu_2 - \epsilon_1 \mu_1 \text{sen}^2 \theta)^{1/2} \quad (C.8)$$

También,  $\lambda$  denota la longitud de onda de la luz incidente, así como  $d$  el espesor de la película.



En estos cálculos y para el caso de materiales homogéneos en la región ultravioleta, visible e infrarroja de longitudes de onda, se debe establecer que la permeabilidad magnética  $\mu$  debe ser igual a la unidad.

Ecuaciones idénticas a la (C.6) y (C.7); se pueden expresar en términos de la nomenclatura utilizada en la figura C.2, donde se muestran las amplitudes de los sucesivos rayos reflejándose y transmitiéndose dentro del medio  $n_0$ . Por ejemplo, aquí  $r^{12}=r_1$  y así análogamente para los otros términos; obteniéndose: [2].

$$r = \frac{r_1 + r_2 e^{2i\delta}}{1 + r_1 r_2 e^{2i\delta}} \quad (C.9)$$

$$t = \frac{t_1 t_2 e^{2i\delta}}{1 + r_1 r_2 e^{2i\delta}} \quad (C.10)$$

Las ecuaciones (C.9) y (C.10) para incidencia de la luz no normal, como es el caso de las películas estudiadas (medidas con un espectrofotómetro Varian 5E) presentan dos formas posibles, dependiendo del estado de polarización de la luz incidente. Para luz polarizada con su vector eléctrico paralelo al plano de incidencia, las amplitudes reflejadas y transmitidas se obtienen por sustitución en  $r_1$ ,  $r_2$ ,  $t_1$  y  $t_2$  con expresiones correspondientes a las ecuaciones (C.1) y (C.3) de los coeficientes de Fresnel. Análogamente, para el vector perpendicular, se utiliza las ecuaciones (C.2) y (C.3).

Las cantidades ópticas medibles son las intensidades de la luz que están denotadas por mayúsculas, así la reflectancia definida como el cociente de energía reflejada a energía incidente, se expresa como.

$$R=(r)^2 \quad (C.11)$$

o bien, según [2,3], tenemos que la expresión para la reflectancia de la película semitransparente depositada sobre un sustrato metálico opaco, como es el caso de uno de los sistema estudiados en este proyecto, es:

$$R=r_1^2+2r_1r_2\cos2\delta+r_2^2/1+2r_1r_2\cos2\delta_1+r_1^2r_2^2 \quad (C.12)$$

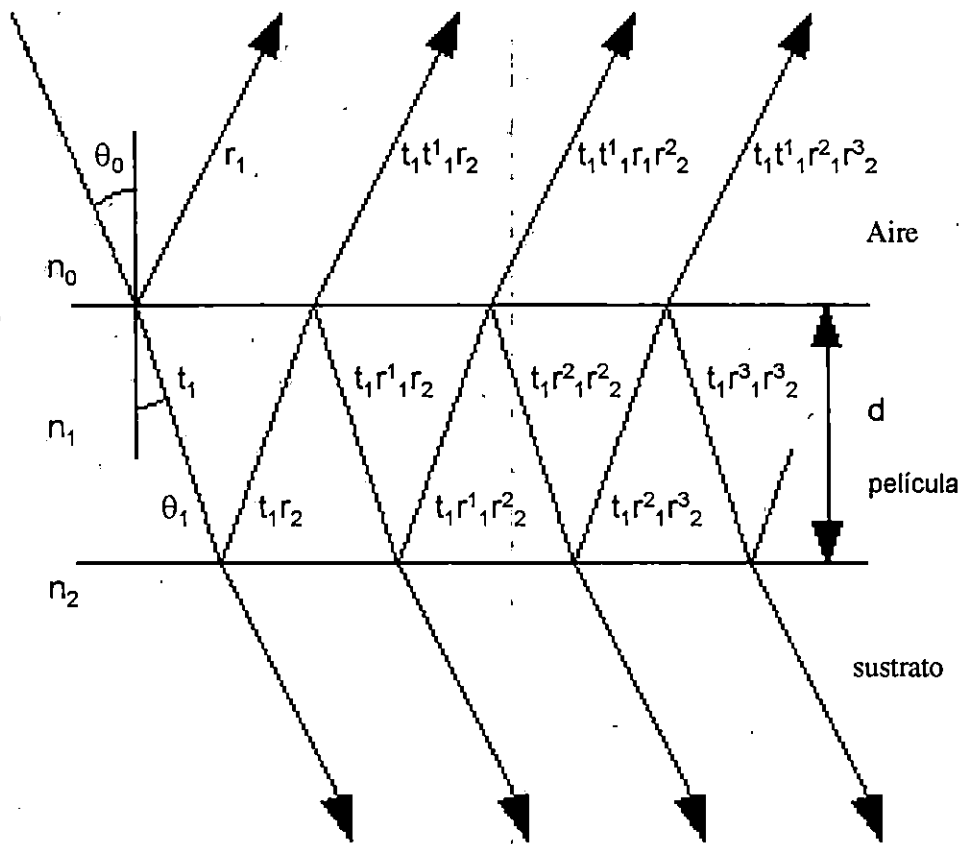


Fig. C.2 Esquema de la película transparente sobre el sustrato.

**Procedimiento.**

El planteamiento de la ecuación (C.12), representa un modelo de la reflectancia de un material semitransparente ( $\text{TiO}_2$ ) sobre uno selectivo y opaco (Cobalto negro). En este sistema se supone que incide luz a  $15^\circ$  de la normal al material. La reflectancia calculada con el modelo, supone el conocimiento de una fase homogénea como componente de la(s) películas consideradas. Se suponen conocidos los valores de espesor de película transparente depositada sobre cobalto negro, así como los índices de refracción de los materiales evaluados que se toman de [4]. Algunos otros datos utilizados para el sistema estudiados son:

Espesor de la capa de  $\text{TiO}_2=300$  nm,

Espesor de la capa de Cobalto negro = 2500 nm

Angulo de incidencia de la luz,  $15^\circ$ .

Las propiedades ópticas utilizados en el modelo para el  $\text{TiO}_2$  y del cobalto negro considerado como cobalto en bulto y hexagonal, se obtienen de la referencia [4].

El proceso de cálculo inicia con el cálculo del ángulo de refracción y reflexión entre las interfaces del sistema. Posteriormente por medio de las ecuaciones C.1-C.4, se calculan los coeficientes de Fresnel. Se calcula el cambio de fase del haz al atravesar la película transparente, con lo que se calcula la reflectancia del sistema para una longitud de onda determinada. Posteriormente se varía la longitud de onda, con lo que cambian las propiedades ópticas del material y por tanto la reflectancia del mismo. Finalmente se grafican resultados.

Los datos calculados se comparan con datos experimentales. Para la medición experimental de la reflectancia de un sistema de una película transparente depositada en un película metálica, se utilizaron muestras preparadas previamente, (Capítulo III y IV), de películas delgadas de óxido de titanio por la técnica sol-gel por inmersión, que se utilizaron para recubrir películas absorbedoras de cobalto negro electrodepositado sobre acero inoxidable. Se determinó la reflectancia espectral de estos materiales en el rango de 200-2500nm, con un espectrofotómetro Cary 5E, el haz incidente sobre la muestra se considera llega a  $15^\circ$  de una línea normal a la muestra.

## Resultados y discusión.

La determinación espectral de la reflectividad con el modelo solo se realiza en el rango donde existen valores reportados de propiedades [4], aunque la determinación experimental espectral de la reflectancia se realiza en un mayor rango de longitudes de onda. Solo se compara en la región donde existen datos teóricos y experimentales.

En la figura C.3, se muestra la variación de la reflectancia con la longitud de onda para una muestra de Cobalto negro con una cubierta de óxido de Ti, tanto para el cálculo con el modelo, así como para la reflectividad de la película medida experimentalmente. Al modelo se alimentaron entre otros parámetros, el espesor de las películas, por ejemplo para este caso se parte de una película de 300 nm de dióxido de Ti, sobre una capa de 2.5 micras de cobalto hexagonal, que se supone en este trabajo, es equivalente al cobalto negro.

Se observa de la fig. C.3, una buena correlación entre valores experimentales y los del modelo, especialmente a grandes valores de longitud de onda, aunque las mayores diferencias en reflectividad, ocurren a bajas longitudes de onda. De cualquier manera, un análisis de los valores integrados para obtener la reflectividad total, entre experimento y modelo son muy cercanos. Es decir, la reflectancia total del modelo alcanza 19.5%, mientras los datos a partir de resultados experimentales es cercana a 11%.

En la fig. C.4, se muestra el cálculo de la reflectancia con la longitud de onda para este sistema, en donde se proponen diferentes espesores de películas de dióxido de Ti. Se observa que conforme se incrementa el espesor de película antirrefletores, se observa una gran cantidad de máximos y mínimos que conducen a una reflectividad total menor conforme crece el espesor.

En la figura C.5, se muestra la variación de la reflectancia con la longitud de onda para materiales absorbentes con diferentes índice de refracción, recubiertos con la película de óxido de Titanio, del mismo espesor que en los casos anteriores. En el caso a) se considera cobalto hexagonal y para el caso b) cobalto hexagonal en bulto. Estas microestructuras consideradas, presenta valores de reflectividad muy cercanas entre si, pues las diferencias entre las propiedades ópticas de los materiales considerados es muy pequeña. Similarmente se puede observar la variación de la reflectividad del sistema en tandem, para diferentes superficies protegidas con otras capas de óxidos protectores o antirrefletores, lo cual puede permitir el diseño de sistemas de interés con simples cálculos.

## **Conclusiones.**

Se adaptó un modelo microestructural a una película selectiva de cobalto negro electrodepositada sobre acero y recubierta con una película de dióxido de Ti, en la que se suponen interfaces perfectamente definidas entre cada componente de un espesor conocido. El modelo microestructural, se simula con un modelo óptico sencillo con base en las ecuaciones de Fresnel y ley de Snell a base de reflexiones interfaciales y múltiples entre la película protectora semitransparente de índices de refracción conocidos. Los resultados del modelo concuerdan solo parcialmente con los datos experimentales, dada las grandes simplificaciones utilizadas en el modelo con el ánimo de no complicarlo demasiado, aunque conscientes de sus limitaciones. Parte de las diferencias se deben a que la realidad estructural de estos materiales es diferente de la supuesta en el modelo, por ejemplo, se ha observado que ocurren difusiones entre materiales que impiden conservar la

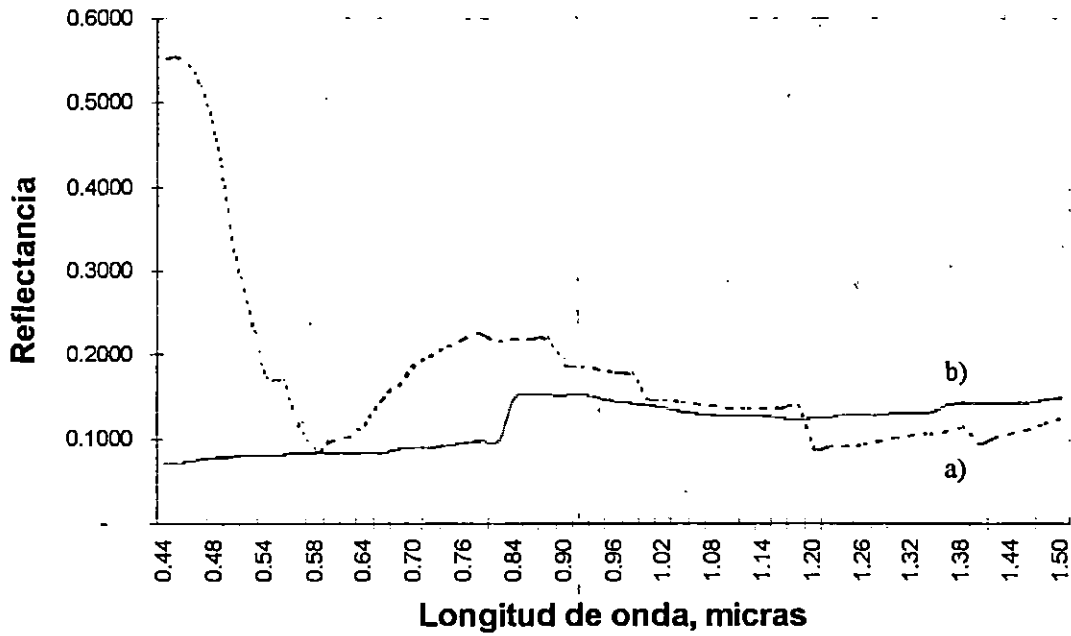


Fig. C.3 Variación de la reflectancia con la longitud de onda para una muestra de Cobalto negro con una cubierta de óxido de Ti. a) reflectividad calculada con el modelo, b) reflectividad de la película medida experimentalmente.

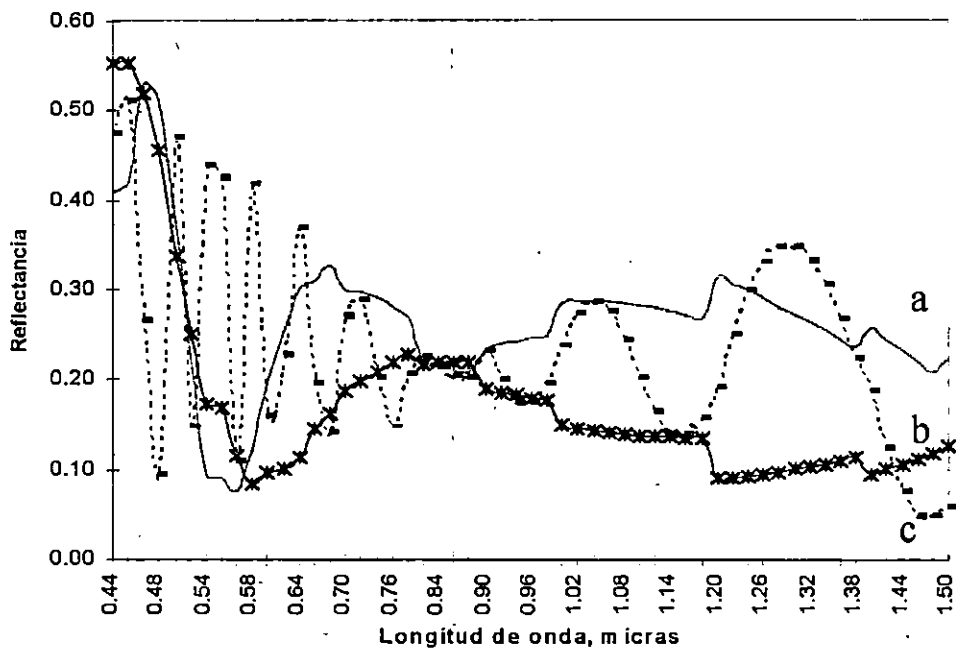


Fig. C.4 Variación de la reflectancia con la longitud de onda para películas con diferentes espesores de óxido de Ti. a) 2000nm, b) 1100nm y c) 10000 nm.

suposición de tener interfaces perfectamente bien definidas en estas películas, tanto en sus fronteras como en su composición, [5]. Una gran línea de investigación en este tipo de proyectos consiste en el desarrollo de modelos más detallados y precisos con el fin de utilizarlos como la herramienta de selección y diseño de nuevos materiales selectivos, así como también para la determinación de las propiedades ópticas de estos nuevos materiales.

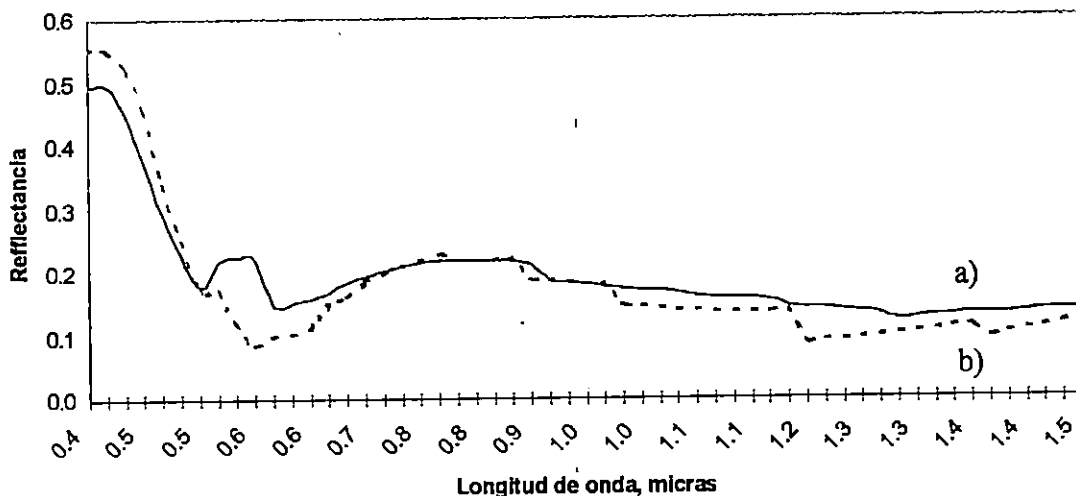


Fig. C.5 Variación de la reflectancia con la longitud de onda para sustratos con índice de refracción diferente. a) cobalto hexagonal, b) cobalto hexagonal en bulto

## Referencias Anexo C.

- [1]. J. Duffie and Beckman W. "Solar Energy Thermal Processes", John Wiley and Sons, New York, 1990
- [2]. O.S. Heavens. "Optical Properties of thin solid films, Dover , New York, 1991.
- [3]. M. Born and E. Wolf Principles of Optics, 6th edition, Pergamon, Oxford, 1980
- [4]. E.D. Palik , Handbook of Optical Constants of Solids, Academic, New York, 1990
- [5]. C.G. Granqvist, "Materials Science for Solar Energy Conversion Systems", Pergamon Press, 1991.