

Caracterización estructural y morfológica de películas de Al₂O₃-Ni obtenidas por electrodeposición

Structural and morphological characterization of Al₂O₃-Ni films obtained by electrodeposition

HERNÁNDEZ-RIVERA, Javier*†, FLORES-CORTEZ, Salvador, SANTIAGO-CRUZ, Samuel y FERNÁNDEZ-MADRIGAL, Arturo

¹Universidad Tecnológica de Huejotzingo, Ingeniería en Metal Mecánica, Camino Real a San Mateo S/N, Santa Ana Xalmimilulco, Huejotzingo, Pue. C.P. 74129

²Instituto de Energías Renovables, Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM)

ID 1^{er} Autor: Javier, Hernández-Rivera

ID 1^{er} Coautor: Salvador, Flores-Cortez

ID 2^{do} Coautor: Samuel, Santiago-Cruz

ID 3^{er} Coautor: Arturo, Fernández-Madrigal

Recibido 20 de Junio, 2018; Aceptado 30 Septiembre, 2018

Resumen

Se realizó electrodeposición de níquel en películas de óxido de aluminio anódico para determinar películas selectivas de radiación solar. Mediante la técnica EDS se determinó la concentración en porcentaje atómico de los elementos que componen las películas selectivas después del proceso de electrodeposición y coloreo con níquel (recubrimientos de Al₂O₃-Ni). A través de SEM se obtuvieron las morfologías de las películas, donde se determinó el porcentaje y altura de níquel depositado en los poros y por difractograma de rayos X se determinó la existencia de níquel depositado en las películas anodizadas.

Electrodeposición, Al₂O₃-Ni, EDS, SEM

Abstract

Nickel electrodeposition was performed on anodic aluminum oxide films to determine selective films of solar radiation. The EDS technique was used to determine the concentration in atomic percentage of the elements that make up the selective films after the electrodeposition process and nickel coloring (Al₂O₃-Ni coatings). Through SEM the morphologies of the films were obtained, where the percentage and height of nickel deposited in the pores was determined and by X-ray diffractogram the existence of nickel deposited in the anodized films was determined.

Electrodeposition, Al₂O₃-Ni EDS, SEM

Citación: HERNÁNDEZ-RIVERA, Javier, FLORES-CORTEZ, Salvador, SANTIAGO-CRUZ, Samuel, FERNÁNDEZ-MADRIGAL, Arturo. Caracterización estructural y morfológica de películas de Al₂O₃-Ni obtenidas por electrodeposición. Revista de Sistemas Experimentales 2018, 5-16: 13-19.

*Correspondencia al Autor (Correo electrónico: javier.hernandez@uth.edu.mx)

†Investigador contribuyendo como primer Autor.

Introducción

La captación de la energía solar y su conversión en energía térmica, ha ido tomando mucha importancia tecnológica y económica, debido a sus aplicaciones en la producción de agua caliente, calefacción o refrigeración a nivel doméstico e industrial, así como en energía eléctrica en centrales termoeléctricas solares. Estos sistemas requieren como características técnicas importantes un máximo de absorción de la energía solar y las menores pérdidas energéticas posibles. Con este fin, están configurados en tubos de vacío o estructuras similares que disminuyen las pérdidas por conducción y convección y poseen películas con gran poder absorbente de la energía solar y características de baja emisividad, para disminuir las pérdidas energéticas por radiación térmica en el infrarrojo lejano [1].

Las películas absorbentes selectivas juegan un papel esencial, se componen de una capa metálica que proporciona las características de baja emisividad, una o varias capas de materiales dieléctricos dopados con elementos metálicos, que actúan como capas absorbentes de la radiación solar y una capa dieléctrica que actúa como estructura antirreflejante. En alguna de ellas se incorpora alguna capa adicional dieléctrica que actúa como capa bloqueante frente a la difusión de los diferentes materiales. Las capas de materiales dieléctricos son capas absorbentes, donde la capacidad de absorción la proporciona el elemento metálico codopante cuya concentración pueden ser constante o gradual dentro de cada una de las capas [2].

Las películas de absorción selectivas se pueden obtener por métodos químicos [3], físicos [4] y electroquímicos [5] en la conversión de las superficies metálicas como el acero inoxidable, zinc, cobre y aluminio. Con frecuencia el aluminio anodizado [6,7] se utiliza como matriz para la encapsulación de partículas metálicas para la producción de materiales de absorción solar.

En este artículo se estudia, la técnica de preparación y caracterización de las películas absorbentes selectivas de la radiación solar de alúmina pigmentada con níquel obtenido con corriente alterna (CA).

El Al_2O_3 poroso adquiere propiedades de selectividad espectral cuando por alguna técnica de manipulación de voltaje o corriente en sus diferentes formas (cuadradas o senoidales) se depositan partículas metálicas de níquel dentro de los poros.

Consideraciones teóricas

El desarrollo y preparación de los recubrimientos de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ni}$, requiere tres pasos consecutivos:

1. Pretratamiento superficial del aluminio
2. Anodizado del aluminio con VCD
3. Electrodeposición y coloreo con níquel, realizado con VCA senoidal variable y frecuencia constante de 60 Hz.

En la figura 1, se muestra un diagrama de flujo con la secuencia de los tres pasos.

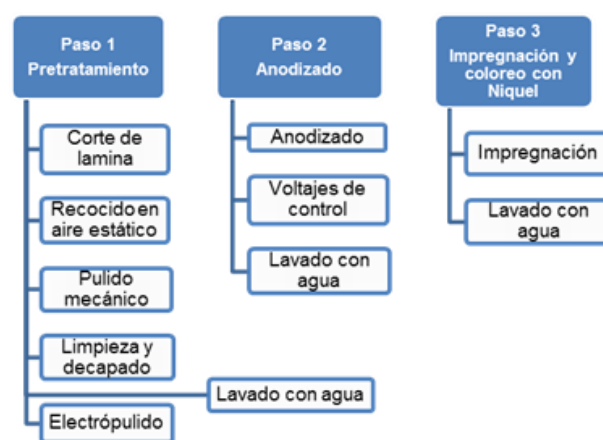


Figura 1 Diagrama de flujo del proceso de desarrollo y preparación de los recubrimientos de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ni}$

Micrografías SEM de muestras anodizadas a 15 VCD/15 minutos

Las micrografías SEM de una muestra preparada a 15 VCD/15 min en un electrolito de H_3PO_4 2M $18^\circ\text{C}\pm 2$ se muestran en la figura 2. Utilizando las micrografías SEM se midieron los parámetros superficiales de la película (diámetro de poro, distancia interporo, espesor de pared y transversales (espesor de película y espesor de capa barrera), en estas muestras se logró medir la densidad de poros (poros/cm^2) [8].

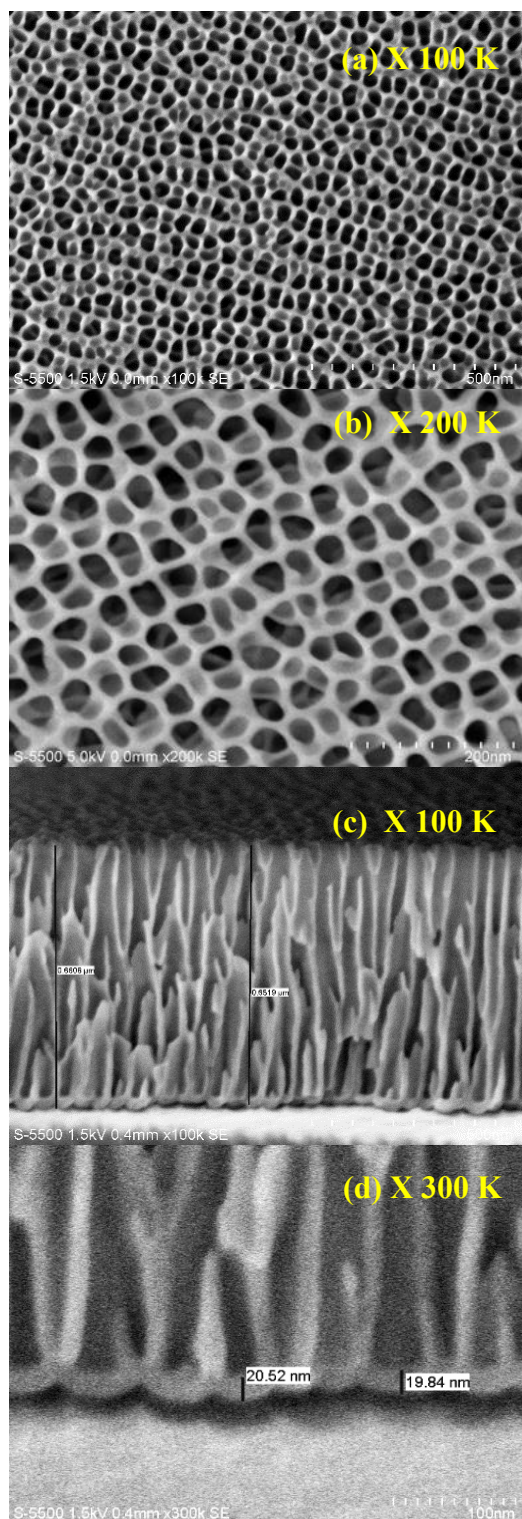


Figura 2 Micrografías SEM de una película de Al_2O_3 poroso preparadas a 15 VCD /15 min en un electrolito de H_3PO_4 2M 18 °C, (a) Imagen superficial a 100,000 ampliaciones, (b) imagen superficial a 200,000 ampliaciones, (c) corte transversal a 100,000 ampliaciones, (d) corte transversal a 300,000 ampliaciones con acercamiento a la base de los poros y capa barrera

En la tabla 1, se muestran las mediciones de los parámetros superficiales y transversales de las películas de Al_2O_3 poroso preparadas a 15VCD/15 min en un electrolito de H_3PO_4 2M 18 ± 2 °C.

Diametro de poro (nm)	Distancia interporo (nm)	Espesor de la película (nm)	Espesor de la capa barrera (nm)	Espesor de pared (nm)	Densidad de poros E^{10} poros/ cm^2
24.5 ± 1	37.66 ± 3	655 ± 4.5	19.4 ± 1.3	7.75 ± 0.4	9.32 ± 0.7

Tabla 1 Valores de los parámetros de superficie de una película de Al_2O_3 , anodizado a 15 VCD/ 15 min

El espesor de la capa barrera juega un papel importante cuando se desea electrodepositar metales en el fondo de los poros, cuando es demasiado gruesa, las líneas de campo eléctrico durante el electrodeposición y la reducción de Ni no alcanzan a atravesarla, por lo que no se depositarían partículas de Ni^{2+} en el fondo de los poros, además, en aplicaciones prácticas sirve como medio de transferencia de calor hacia los fluidos a calentar.

Los parámetros de la tabla 1, se utilizan como estándar en el desarrollo de los recubrimientos de Al_2O_3 -Ni ya que con estas, se obtienen buenos resultados en la electrodeposición de Níquel [17].

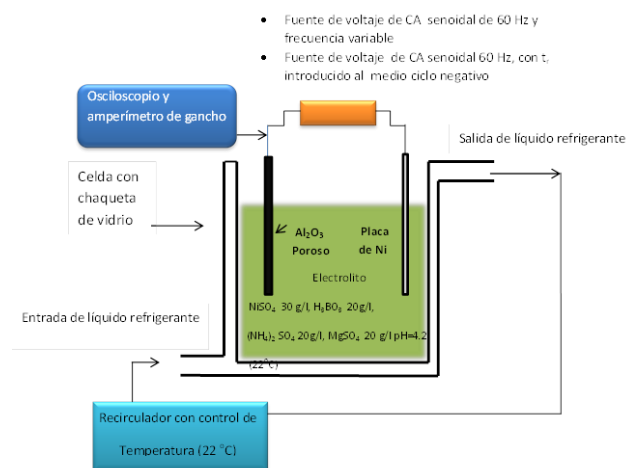
Desarrollo experimental

Electrodeposición de níquel (EDN) y coloreo

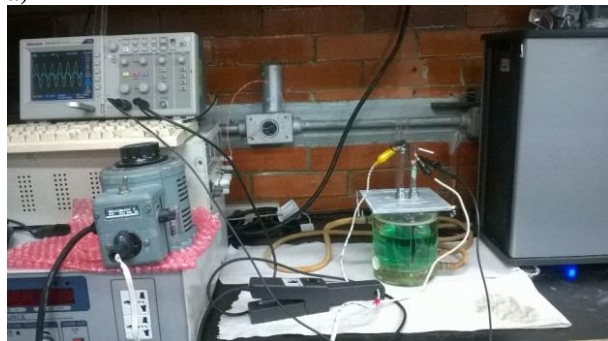
El EDN por corriente alterna se realizó en una celda electroquímica a dos electrodos construida con un vaso de vidrio enchaquetado donde una placa de níquel (99,98% Sigma-Aldrich) de 10 x 10 x 0.5 mm es el contraelectrodo colocado de forma paralela al electrodo de trabajo el cual es la placa de aluminio con Al_2O_3 poroso (anodizada a 15VCD/15min) ambos electrodos se sumergen en el electrolito para cerrar el circuito electrolítico.

La distancia entre los electrodos fue de 1.5 cm y la temperatura del electrolito de 22 ± 1 °C. La composición del baño electrolítico consistió de las sales de metal de interés a depositar en este caso NiSO_4 (30 g/l), además de H_3BO_3 (20 g/l), $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (20 g/l) y MgSO_4 (20 g/l) y el pH de 3.9-4.2. El H_3BO_3 es utilizado para mantener constante el pH en la interface metal-solución durante el proceso catódico [14, 15]. El sulfato de amonio es utilizado para mejorar la conductividad iónica de la solución y el sulfato de magnesio mejora las condiciones de coloreo [16].

El baño fue previamente sugerido por Salmi et al. (2000). Todos los reactivos químicos utilizados fueron de grado analítico (JT Baker y Fermont) y Las soluciones acuosas se prepararon usando agua desionizada (18 MΩ/cm). Para EDN con VCA senoidal y frecuencia constante se utilizó un autotransformador variable (Variac) Marca Powerstat, y para el EDN con frecuencia variable se utilizó una fuente de VCA senoidal variable con frecuencia variable Marca XI'AN Jerrystar Instrument Co. Ltd. Los potenciales aplicadas fueron de 9, 10, 11 y 12 VCA y cada uno a diferentes frecuencias 60 Hz, 180 Hz, 360 y 480 Hz. El tiempo de electrodeposición se mantuvo constante a 2 minutos. La duración del proceso de impregnación se utilizó según los trabajos previos de Salmi et al. (2000). El VCA y al corriente se visualizaron y registraron en un osciloscopio Marca Tektronix TDS2012C. En la figura 4 a) y b) se muestran un esquema y una fotografía del arreglo experimental de la celda electrolítica para la impregnación de níquel.



a)



b)

Figura 4 (a) Esquema experimental para el EDN. (b) Fotografía del arreglo experimental para el EDN

Resultados y discusiones

Caracterización de películas selectivas

Para este estudio se utilizó un microscopio electrónico de barrido SEM Hitachi SU1510 equipado con detectores de rayos X. La técnica EDS se utilizó para determinar la concentración en porcentaje atómico de los elementos que componen las muestras de Al 1050 antes (con pretratamiento), después del anodizado de aluminio (Al_2O_3 poroso) así como de los elementos que componen los recubrimientos después del proceso de electrodeposición y coloreo con níquel (recubrimientos de Al_2O_3 -Ni).

En la tabla 2, se muestran los resultados obtenidos del análisis superficial de 4 muestras de Al_2O_3 poroso impregnadas con Ni (recubrimientos de Al_2O_3 -Ni) desarrolladas bajo condiciones de electrodeposición con VCA sinusoidal de 9, 10, 11 y 12 V_{rms} (60 Hz) a 2 minutos, en un electrolito compuesto de $NiSO_4$ (30 g/l), H_3BO_3 (20 g/l), $(NH_4)_2SO_4$ (20 g/l) y $MgSO_4$ (20 g/l) pH=3.9-4.2, $T=22\pm 2$.

Voltaje aplicado	Tiempo minutos	Elementos (% atómico)			Total
		O	Al	Ni	
9	2	40.50	50.37	9.13	100
10	2	38.82	50.09	11.09	100
11	2	40.13	47.18	12.68	100
12	2	38.76	48.55	12.69	100

Tabla 2 Elementos en porcentaje atómico presentes en una película de Al_2O_3 poroso impregnada con Ni (recubrimiento de Al_2O_3 -Ni) a 9, 10 11 y 12 V_{rms} a 2 minutos, en un electrolito de $NiSO_4$ (30 g/l), H_3BO_3 (20 g/l), $(NH_4)_2SO_4$ (20 g/l) y $MgSO_4$ (20 g/l), pH=3.9-4.2, $T=22\pm 2$

Caracterización morfológica después del electrodeposición de Ni (Al_2O_3 -Ni) a 9 V_{rms} .

En la figura 5 a), b), c) y d), se muestran micrografías SEM de una película de Al_2O_3 poroso (anodizado a 15VCD/15 min en H_3PO_4 2M 18 ± 2 °C) con electrodeposición de Ni a 9 V_{rms} (60 Hz) durante 2 minutos en un baño de $NiSO_4$ (30 g/l), H_3BO_3 (20g/l), $(NH_4)_2 SO_4$ (20g/l), $MgSO_4$ (20 g/l) pH=3.9-4.2 (22 ± 2 °C).

Las tres micrografías SEM, figuras 5 b), c) y d), corresponden a tres secciones transversales de la película, en ellas, se puede observar que existe la presencia de Níquel metálico, esto es corroborado con DRX y EDS en la parte inferior de la poros y que los rellena desde su base, cercano a la capa barrera y al sustrato, la altura de relleno de poros es de aproximadamente 69 nm, valor que corresponde aproximadamente al 10% del volumen total del poro, considerando al poro como un cilindro ideal una altura h y de radio. Con el electrodeposición de Ni, la película de Al_2O_3 poroso adquiere un color oscuro que cambia de tonalidades que van del verde oscuro al morado oscuro, el electrodeposición de Ni le confiere a la película de Al_2O_3 propiedades de recubrimiento selectivo de la radiación solar.

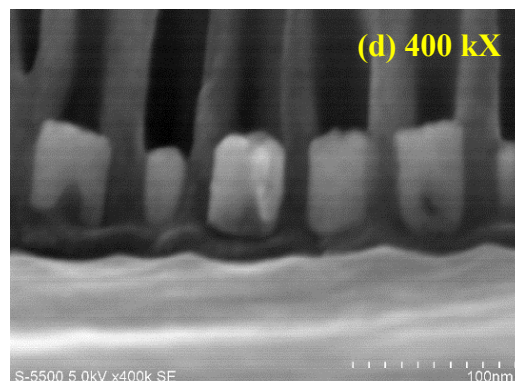
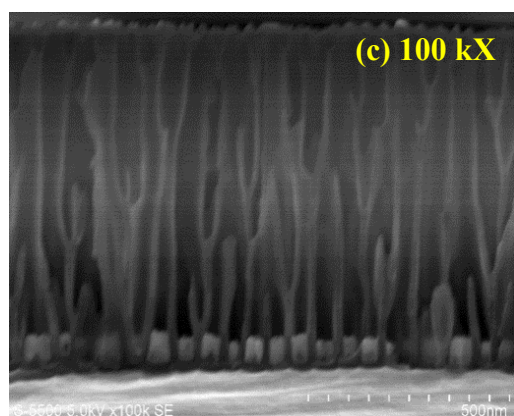
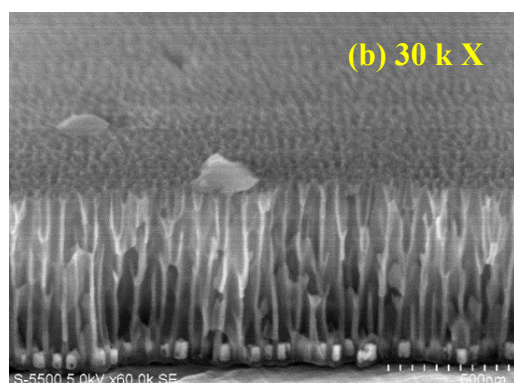
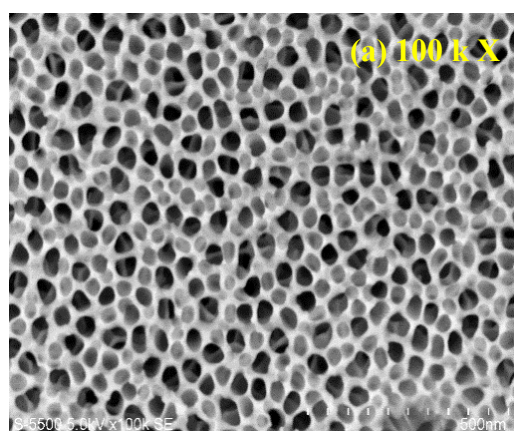
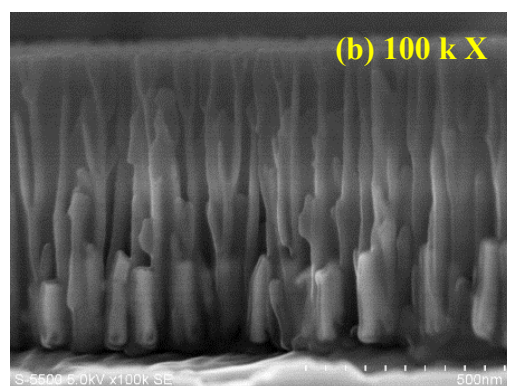
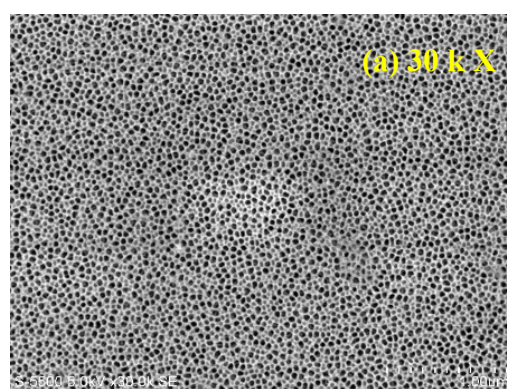


Figura 5 Micrografías SEM de una película de Al_2O_3 preparada a 15 VCD/15 min en un electrolito de H_3PO_4 2M 18 ± 2 °C con electrodeposición de níquel a 9 Vrms (60Hz) 2 min, (a) imagen superficial a 100,000 ampliaciones, (b) Corte transversal a 30,000 ampliaciones, (c) Corte transversal a 100,000 ampliaciones, (d) corte transversal con acercamiento a la base de los poros a 400,000 ampliaciones donde la parte blanca es Ni.

Caracterización morfológica después del electrodeposición de Ni (Al_2O_3 -Ni) a 10 Vrms

En la figura 6, se muestran micrografías SEM de una película de Al_2O_3 poroso (anodizado a 15VCD/15 min) con electrodeposición de Ni a 10 Vrms (60 Hz) durante 2 minutos en un baño de NiSO_4 (30 g/l), H_3BO_3 (20g/l), $(\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4$ (20g/l), MgSO_4 (20 g/l) pH=3.9-4.2 (22 ± 2 °C).



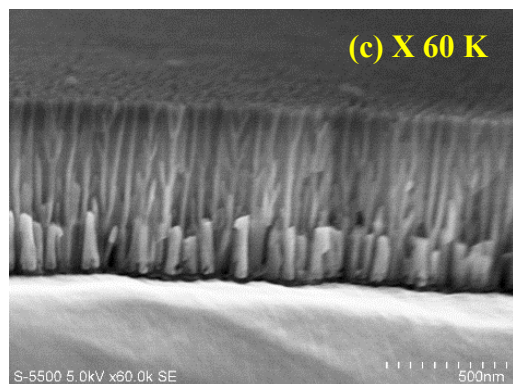


Figura 6 Micrografías SEM de una película de Al_2O_3 preparada a 15 VCD/15 min en un electrolito de H_3PO_4 2M 18 ± 2 °C con electrodeposición de níquel a 10 V_{rms} (60Hz) 2 min, (a) imagen superficial a 30,000 ampliificaciones, (b) Corte transversal a 100,000 ampliificaciones, (c) Corte transversal a 60,000 ampliificaciones

En las micrografías de la figura 6, la altura del relleno del poro con níquel es de aproximadamente 215 nm. Este valor corresponde al 30% de volumen total del poro. La diferencia principal entre la muestra con electrodeposición de Ni a 9 $V_{\text{rms}}/2$ min y la de 10 $V_{\text{rms}}/2$ min es la altura de relleno del poro, de tal manera que, a mayor voltaje la altura de relleno aumenta y por lo tanto la fracción de volumen que ocupa el níquel también. El volumen de ocupación de níquel dentro del poro es un factor importante porque tiene impacto en los valores de reflectancia.

Caracterización estructural por difracción de rayos-X (DRX) después del electrodeposición de Níquel

Con la finalidad de desarrollar las superficies selectivas absorbentes de la radiación solar, a la película de Al_2O_3 poroso crecida por anodizado se le impregnan partículas níquel mediante la técnica de electrodeposito.

En la figura 6 a), b) y c), se muestra el patrón de rayos-X para la muestra preparada a 10 V_{rms} CA/2 min (60 Hz), en el difractograma se puede observar que los planos (200) y (220) desaparecen manteniéndose sólo el plano (111), también es posible identificar los picos que corresponden al níquel, en particular los plano (200) y (220), lo cual indica que el níquel está presente en la película de Al_2O_3 poroso.

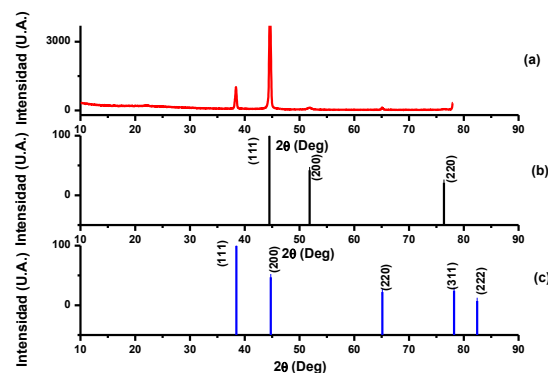


Gráfico 1 Difractograma de rayos-X de: (a) recubrimiento de Al_2O_3 -Ni, (b) Patrón de difracción de níquel JCPDS # 04-0850, (C) Patrón de difracción de Aluminio JCPDS # 04-0787

Conclusiones

Se ha logrado el electrodeposito y coloreo de Ni en películas anodizadas de Al_2O_3 con VCA a diferentes voltajes, se determinaron micrografías donde se puede observar que existe la presencia de Níquel metálico en la parte inferior de la poros y que los rellena desde su base, cercano a la capa barrera y al sustrato, la altura de relleno de poros es de aproximadamente 69 nm y 215 nm, valor que corresponde aproximadamente al 10% y 30% del volumen total del poro, de tal manera que a mayor voltaje la altura de relleno aumenta y por lo tanto la fracción de volumen que ocupa el níquel también.

Con el electrodeposito de Ni la película de Al_2O_3 poroso adquiere un color oscuro que cambia de tonalidades que van del verde oscuro al morado oscuro, el electrodeposito de Ni le confiere a la película de Al_2O_3 propiedades de recubrimiento selectivo de la radiación solar.

El volumen de ocupación de níquel dentro del poro es un factor importante porque tiene impacto en los valores de reflectancia mismo que se refleja en el difractograma donde se observaron los planos (200) y (220) desaparecen manteniéndose sólo el plano (111), también es posible identificar los picos que corresponden al níquel, en particular los plano (200) y (220), lo cual indica que el níquel está presente en la película de Al_2O_3 poroso. Se pretende en posteriores estudios realizar la evaluación de absorptividad y emisividad de la película selectiva obtenida.

Referencias

- [1] ZHANG, Q. Et al. 1998. New Cermet Solar Coatings for Solar Thermal Electricity Applications, *Solar Energy*, vol. 64, no. 1-3, pages 109-114, XP000667644 *
- [2] GARCIA, C. Et al. 2017. Recubrimiento absorbente selectivo solar y método de fabricación. Abengoa Solar New Technologies SA. ES2608031T3 Grant*
- [3] KONATE, S., Bes, R. y Traverse, JP (1997). *Ann. Chim. Ciencia. Mat.*, 22, 67.
- [4] TROMBE, E, LEPHAT, A. and VINH, M. (1964). *J. Rech. CNRS.*, 65, 563.
- [5] BELGHITH, H. M., Bes, S, and Traverse, P. 1995. Sin patente francés. 9508090, Juillet.
- [6] GRANQVIST, C. Anderson, A and y Hunderi, O. (1979). *Appl. Phys. Izquierda.*, 35, 268.
- [7] GRANQVIST, C. 1991. *Ciencia de los Materiales para Sistemas de Energía Solar de conversión. Primera edición, capítulo 4.* Pergamon Press, pp. 74-80.
- [8] FLORES, F., Et al. 2017. Caracterización de los parámetros superficiales en películas anodizadas de aluminio 1050 preparadas por método electroquímico". *Research Journal, Volume 1 Number 1*, with ISSN: 2523-6792, at pages 19-26 segment.
- [9] ARURAUULT, L., Salmi J, Bes, S. 2004. *Sol Energy Mater. Sol Cells* 82:447-455
- [10] PUIPPE. J., and Leaman, F. 1986. *Pulse plating.* Eugen G Leuze Verlag, Salgau.
- [11] EL-SHERIK, A and Erb, U. 1996. *Surf Coat Technol* 88:70.
- [12] MANDICH, N. 2000. *Met Finish* 98:375.
- [13] Landolt, D and Marlot, A. 2003. *Surf Coat Technology* 169-170:8.
- [14] CHENG, T, Jorné, J and Gau, J. 1990. Magnetic Anisotropy of electrodeposited cobalt on alumite substrate *J. Electrochem. Soc.* 137(1). 93-95
- [15] DAIMON, O. 1993. Magnetic and cristallographyc study of Co electrodeposited alumite films *J. Appl. Phys.* 73 (10), 5391-5393.
- [16] SHEASBY, P. and W. E. Cooke, W. 1974. The Electrolytic Colouring of Anodized Aluminium, *Trans. Institute of metal finishing* 52, 103-106.
- [17] SALMI, J, and Bes, R. 2000. Nickel pigmented anodized aluminium as solar selective absorbers. *Journal of Materials*