

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

TITULO DEL TEMA

DESARROLLO DE UN BAÑO ELECTROLITICO DE CROMO NEGRO PARA EL DEPOSITO
DE SUPERFICIES SELECTIVAS

NOMBRE DEL SUSTENTANTE

ARTURO FERNANDEZ MADRIGAL

CARRERA

INGENIERO QUIMICO

AÑO

1980



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

PRESIDENTE ENRIQUE VILLAREAL DOMINGUEZ

V O C A L SILVIA LILIA TEJADA CASTANEDA


Jurado asignado originalmente
segun el tema

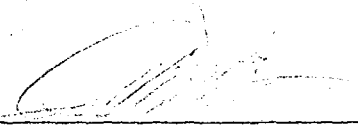
SECRETARIO DOMINGO ALARCON, ORTIZ

1er.SUPLENTE MA. MAGDALENA ALVAREZ RUIZ

2do.SUPLENTE YOLANDA FRIAS RUIZ

Sitio donde se desarrolló el tema: INSTITUTO DE INVESTIGACION EN MATERIALES.

Nombre completo y firma del sustentante:  ARTURO FERNANDEZ MADRIGAL

Nombre completo y firma del asesor del tema:  ING. DOMINGO ALARCON ORTIZ

Nombre completo y firma del supervisor técnico: DR. LUIS DEL CASTILLO MORA



CONTENIDO		PAG.
OBJETIVO		...5
INTRODUCCION		...6
CAPITULO I SUPERFICIES SELECTIVAS		
I.1	Principios teóricos	...9
I.2	Características de las superficies selectivas	...14
I.3	Métodos de medida de α y ϵ	...17
I.4	Diferentes tipos de superficies selectivas	...20
CAPITULO II CROMO NEGRO		
II.1	Diferentes baños para la obtención de cromo negro	...28
II.2	Estructuras propuestas para el cromo negro	...36
II.3	Hipótesis sobre el mecanismo de formación	...42
CAPITULO III EXPERIMENTACION		
III.1	Estudio del baño propuesto	...50
III.2	Condiciones de operación	...52
III.2.1	Densidad de corriente	...52
III.2.2	Temperatura	... 54

III.2.3	Concnetración del cataliza dor	...55
III.3	El sustrato y su tratamiento	...56
III.4	Relación ánodo/catódo	...58
III.5	Distancia entre electrodos	...58
III.6	Relación $\text{CrO}_3/\text{Na}_2\text{SiF}_6$...58
III.7	Medición de propiedades ópticas	...59
CAPITULO IV RESULTADOS		
IV.1	Influencia de los parámetros de pro- ceso en α y ϵ62
IV.2	Variación de α y ϵ como función de j y θ67
CONCLUSIONES		...76
BIBLIOGRAFIA		...77

O B J E T I V O .

El objetivo de este trabajo es proponer un baño electrolítico para la preparación de cromo negro.

Este recubrimiento depositado sobre sustratos metálicos y en particular sobre cobre presentan propiedades tales que pueden ser usadas como superficies selectivas.

Las superficies selectivas juegan un papel muy importante en el diseño de colectores solares de alta temperatura.

I N T R O D U C C I O N

Tomando en cuenta la características de insolación(33, 34) con que cuenta nuestro país, el uso de la energía solar resulta muy adecuado. Considerando que el promedio diario de energía solar recibida en el transcurso del año es $5.5 \text{ Kwh/m}^2 \text{ dia}$, se tiene que para la extensión territorial nacional de $1.972 \cdot 547 \text{ Km}^2$, la energía solar recibida diariamente sobre todo el país es aproximadamente $10.85 \times 10^{12} \text{ Kwh}$, o sea, $39.59 \times 10^{14} \text{ Kwh-año}$. Comparando esta cantidad con la que anualmente incide sobre los Estados Unidos de Norteamérica equivalente a $9.0 \times 10^{14} \text{ Kwh-año}$, México recibe un 44% más de esta cantidad, no obstante que se cuenta tan solo con la quinta parte de extensión territorial.

De acuerdo a las aplicaciones que han surgido en el uso de la energía solar se han dividido en dos grandes grupos llamados conversión fotovoltaica y conversión fototérmica.

De manera general la conversión fotovoltaica depende fundamentalmente de las propiedades electrónicas del material, así como de las ópticas. Y en el caso de la fototérmica se encuentran involucradas las propiedades tanto térmicas como ópticas de la estructura de la superficie.

Nuestro interés se enfoca en la conversión fototérmica que ha encontrado diversas aplicaciones, que abarcan principalmente el calentamiento de agua y su uso extensivo en la refrigeración, secado de granos, climatización, etc.. Para ello se debe contar con superficies de captación que presenten se-

lectividad en la absorción de la radiación electromagnética. Esto conduce a definir el concepto de superficie selectiva la cual se interpreta como aquella que presenta una alta absorptividad en la región del visible y cercano infrarrojo (0.3-2.5 μm) y una baja emisividad en el medio y lejano infrarrojo (2.5-20 μm).

La superficie de captación a la que tradicionalmente se ha recurrido es el cuerpo negro, el cual no presenta características de selectividad, en cambio superficies como el Cromo Negro si proporciona esta selectividad ($\alpha \approx 0.9$ y $\epsilon \approx 0.1$).

Las características de este tipo de superficies produce una disminución en las pérdidas por radiación, con lo cual es posible alcanzar temperaturas mas elevadas en comparación con los cuerpos negros (fig.1).

La forma de lograr valores bajos en ϵ y altos en α depende del tipo de superficie, asi como de los parámetros que se involucran en su preparación. Existen diferentes técnicas para su obtención entre las cuales encontramos al electrodepósito. El Cromo Negro es una S.S. que puede ser obtenida mediante este método. Su uso se ha extendido enormemente dada su estabilidad hasta temperaturas del orden de los 300°C.

Sin embargo existen diversos problemas para su obtención como son el empleo de altas densidades de corriente ($j > 20 \text{ A/dm}^2$) y el uso de una adecuada concentración del catalizador.

En este trabajo se presenta un nuevo baño para la obtención de Cromo Negro y un estudio sistemático de los parámetros

que influyen en su preparación, así como resultados de las propiedades ópticas para diversas condiciones.

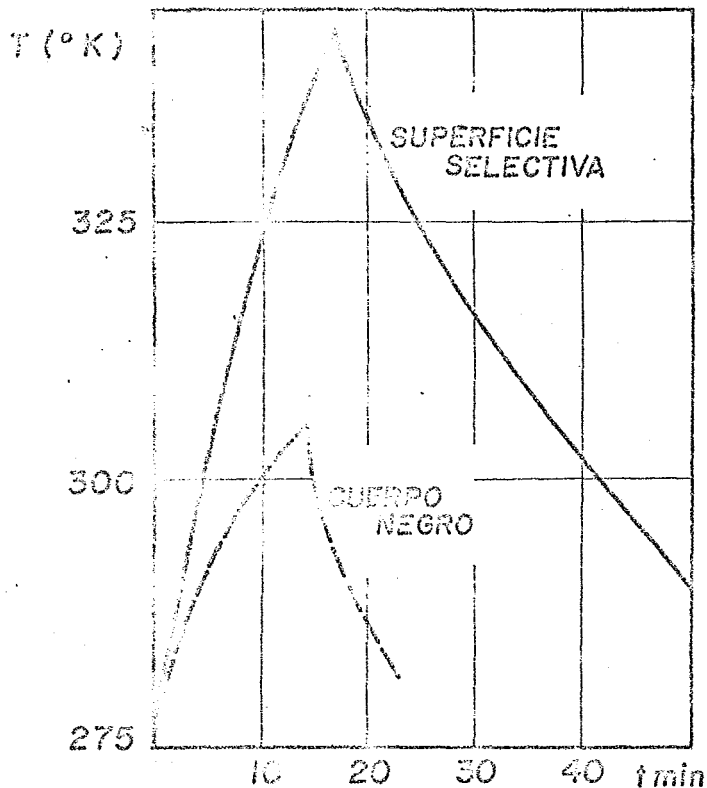


Fig. 1 Variación de la temperatura con el tiempo, durante el calentamiento y el enfriamiento de un cuerpo negro y una superficie selectiva.

CAPITULO I

SUPERFICIES SELECTIVAS

I.1 Principios teóricos.

La radiación solar que se encuentra distribuida a lo largo de un espectro de longitudes de onda, incide sobre cuerpos colectores en los cuales provoca cambios en los estados energéticos de los electrones, tales como rotacionales, vibracionales, etc., de los átomos que constituyen dichos cuerpos.

Las longitudes de onda importantes en energía solar y sus aplicaciones se encuentra en un intervalo que va desde 0.2 μm hasta 25 μm .

La cantidad de energía radiante emitida por un cuerpo en todas las longitudes de onda, por unidad de área y de tiempo, es la potencia total E ($\text{Cal}/\text{h}\cdot\text{m}^2$). Si la intensidad de la energía radiante a cualquier longitud de onda es I ($\text{Cal}/\text{h}\cdot\text{m}^2$), la potencia total es el área bajo la curva y puede ser calculada por:

$$E = \int_0^{\infty} I_{\lambda} d\lambda \quad \dots \text{I.1.1}$$

Planck fué el primero en reconocer la naturaleza de la energía radiante y desarrolló una ecuación que se adapta a

la curva de energía espectral a cualquier temperatura esta dada por:

$$I_{\lambda} = c_1 \lambda^{-5} / e^{c_2/\lambda T} \quad \dots I.1.2$$

donde:

I_{λ} - Intensidad monocromática en
(Cal/h-m²)

c_1 y c_2 - Constantes con valores de
respectivamente.

T - Temperatura en °K

λ - Longitud de onda (μm)

Como consecuencia Wien postuló una ley denominada Ley del desplazamiento de Wien, la cual establece que el producto de la longitud de onda del valor máxima de la intensidad monocromática de emisión y la temperatura es una constante:

$$\mu T = 2884 \mu m \quad \dots I.1.3$$

Las determinaciones espectrales de la radiaciones recibidas por la superficie de la tierra desde el sol y tomando en cuenta la absorción por la atmosfera, indica que el máximo de I_{λ} esta aproximadamente a los 0.25 μm. Haciendo un balance de energía respecto a un receptor, la energía total que incide;

tenemos que:

$$\alpha + \rho + \tau = 1 \quad \dots 1.1.4$$

donde:

α - fracción absorbida

ρ - fracción reflejada

τ - fracción transmitida

Kirchhoff introdujo que la razón de la potencia emisiva total a la absorbancia para todos los cuerpos es la misma, para una longitud de onda dada. Es decir que al colocar un cuerpo de un tamaño determinado dentro de una esfera a la que previamente se le realizó el vacío, ambos, cuerpo y esfera, después de un determinado tiempo llegaran al equilibrio, y si ese cuerpo es negro (que por definición tiene absorbancia de uno), tendremos que por balance de calor:

$$\alpha_{\lambda} = \epsilon_{\lambda} \quad \dots 1.1.5$$

Entonces la razón de la intensidad real a la potencia emisiva del cuerpo, bajo idénticas condiciones, se llama emisividad ϵ , dado que la referencia es la emisividad de un cuerpo negro con valor de 1.0 .

Lo que nos conduce a decir que para una superficie no transparente, la transmitancia es nula, con lo que así tenemos:

$$\alpha + \rho = 1 \dots 1.1.6$$

Entonces el valor de la emitancia:

$$\epsilon_b = \alpha = 1 - \rho \dots 1.1.7$$

Mediante la ley de Planck podemos determinar la radiación total y así de las ecuaciones 1.1.1 y 1.1.2 ;

$$E_b = 0.173 \times 10^{-8} T^4 \dots 1.1.8$$

donde:

E_b = Potencia emisiva de un cuerpo negro.

T - Temperatura absoluta ($^{\circ}$ K).

La que establece que la radiación total de un cuerpo negro perfecto es proporcional a la cuarta potencia de la temperatura absoluta.

Ahora bien si no es un cuerpo negro la razón de la emisividad E/E_b puede escribirse como $E = E_b \epsilon$.

Y con ayuda de la ecuación 1.1.8 se tiene:

$$E = c_{\sigma} T^4 \dots 1.1.9$$

$$\sigma = 0.073 \times 10^{-8} \text{ constante de}$$

Stefan-Boltzmann

Entonces cuando una superficie emite, tambien absorbe y es por lo que la pérdida de radiación neta esta en función de la emitancia efectiva ϵ_c y no de ϵ , puesto que se tiene la contribución de los alrededores que reflejan algo de esta radiación, asi tenemos:

$$q_r = \epsilon_c \sigma (T^4 - T_s^4)$$

donde:

q_r - Pérdida de radiación por unidad de área.

T - Temperatura de la superficie

T_s - Temperatura de los alrededores

σ - Constante de Stefan-Boltzmann

I.2 Características de las superficies selectivas.

Los requerimientos básicos para una superficie selectiva empleada para colectores solares son las siguientes:

- a) Alta absorptividad α
- b) Baja emisividad ϵ
- c) Estabilidad térmica a la temperatura de operación.
- d) Reproducibilidad
- e) Estabilidad a la corrosión atmosférica
- f) Costo razonablemente bajo.

De estas características las mas importantes son las que se refieren a las propiedades ópticas (α y ϵ).

Una superficie selectiva ideal es aquella que presenta un comportamiento como el mostrado en la Fig.I.2.1 .

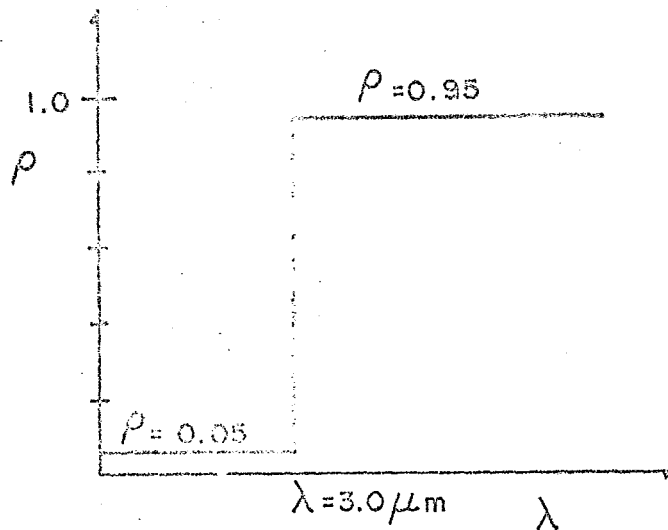


Fig.I.2.1 Superficie selectiva ideal.

En esta figura observamos que la reflectividad ρ es cero hasta un valor crítico de λ , denominado λ_c , en donde se presenta un escalón espectral, mientras que la reflectividad adquiere un valor de 1

De acuerdo a la Ley de Kirchhoff la reflectividad se relaciona directamente con los valores de α y ϵ , siendo una medida adecuada de la selectividad aquella que considera una relación entre la absorptancia para la radiación solar dividida entre la emitancia para el infrarrojo a la temperatura que opera la superficie selectiva.

La absorptividad y la emisividad total se determinan por la integración en todo el espectro electromagnético, como se muestra en las ecuaciones I.1.1 y I.1.2 .

$$\alpha = \frac{\int_0^{\infty} \alpha(\lambda, T) E^S(\lambda) d\lambda}{\int_0^{\infty} E^S(\lambda) d\lambda} \dots \text{I.1.1}$$

$$\epsilon = \frac{\int_0^{\infty} \epsilon(\lambda, T) M^O(\lambda, T) d\lambda}{\int_0^{\infty} M^O(\lambda, T) d\lambda} \dots \text{I.1.2}$$

Debido a que la operación de los colectores solares involucra el uso tanto de la radiación directa como difusa debe de conocerse la reflectividad hemisférica . Dicha reflectividad varía según el ángulo de incidencia, debido a lo cual deberán hacerse correcciones a los valores de α y ϵ , separando las diferentes contribuciones en la intensidad y el ángulo de incidencia a lo largo de un día, mes o año. Bajo estas condiciones la ecuación I.1.1 queda :

$$\alpha(t) = \frac{\int_0^{\infty} \alpha^r(\theta, \gamma, \lambda, T) E^S(\theta, \gamma, \lambda, t) \cos\theta d\lambda}{\int_0^{\infty} E^S(\theta, \gamma, \lambda, t) \cos\theta d\lambda} \quad \text{I.1.3}$$

Donde $E^S(\theta, \gamma, \lambda, t) = E_b^S(\theta, \gamma, \lambda, t) + E_d^S(\theta, \gamma, \lambda, t)$ es la suma de los componentes de la radiación directa y difusa en la dirección (θ, γ) a un tiempo t . Esto hace definir un valor medio de α por integración bajo el tiempo:

$$\alpha = 1/t_0 \int_0^{t_0} \alpha(t) dt$$

A continuación se muestra una representación esquemática de los parámetros de reflectividad:

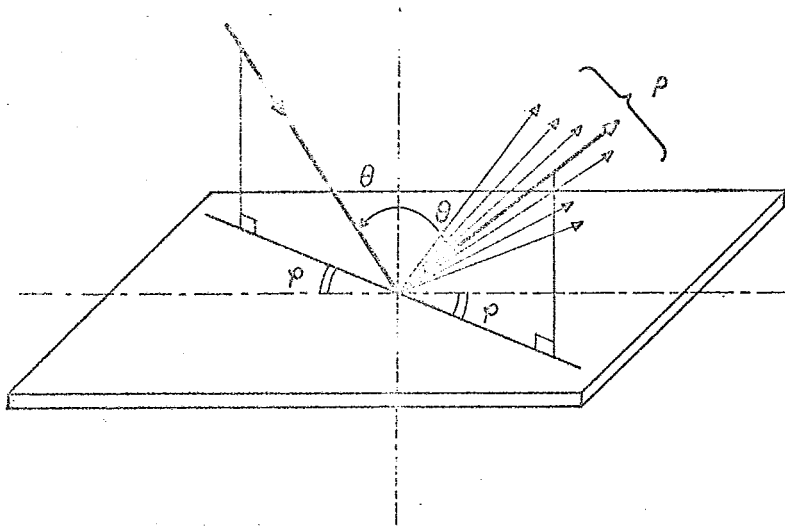


Fig. I.2.1 Representación esquemática de los parámetros de reflectividad.

I.3 Métodos de medida α y ϵ .

Los métodos existentes para la evaluación de las propiedades ópticas de una superficie se clasifican en dos grandes grupo que son: Métodos ópticos y Métodos térmicos.

Los métodos ópticos recurren a la medida de la radiación reflejada o emitida por un material. Así tenemos que para la medida de la radiación reflejada se utilizan espectrofotómetros de doble haz como por ejemplo el mostrado en la Fig. I.3.1. Además esta medida puede obtenerse también con una combinación fuente-detector en el cual la fuente proporciona una respuesta aproximadamente igual al espectro solar.

Las medidas de radiación emitida pueden evaluarse con dispositivos tales como las termopilas.

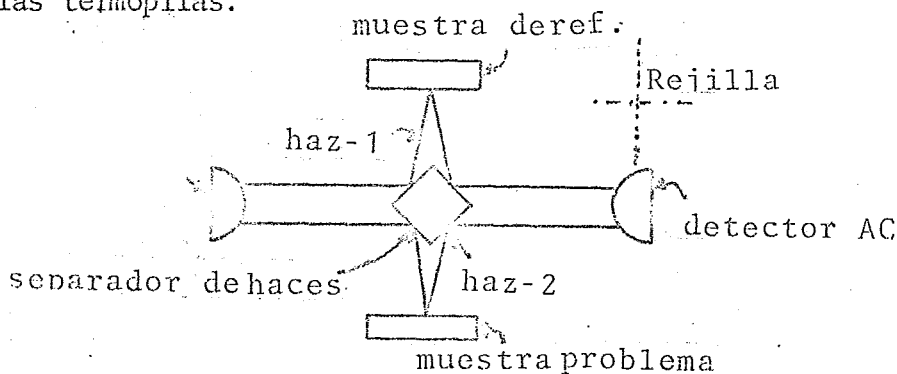


Fig.I.3.1 Diagrama esquemático de un espectrofotómetro de doble haz.

En los métodos térmicos, la medida de α y ϵ se basa principalmente en la evaluación de la rapidez de cambio de la temperatura en el material. Al cual se le incide una radiación mediante dispositivos tales como una lámpara de Xenón. Este material se encuentra suspendido en una cámara a la cual se le realiza previamente un vacío.

Una descripción mas detallada de la clasificación de estos métodos se encuentra resumida en la Tabla I.3.1.

TABLA I.3.1

A. METODOS OPTICOS

- 1) Médida de la Reflectividad
 - a) Resolución espectral
 - (1) 0.3-2.5 μm para α
 - (2) 5.0-35.0 μm para ϵ
 - b) Integrado
 - (1) Fuente de luz-Resistencia-Detector aproximado al espectro solar, para ϵ
 - (2) Fuente-Detector de - respuesta, simulando un cuerpo negro a 300^oR para ϵ
- 2) Medidas de radiación emitida, solamente para
 - a) Resolución espectral
 - (1) 5-35 μm
 - b) Integrado

B. METODOS TERMICOS

- 1) Medidas de equilibrio
 - a) Con calentamiento eléctrico, para ϵ
 - b) Con simulador solar como calentador, para α y ϵ .
 - c) Con simulador solar para α (Calorímetro de agua).
- 2) Medidas dinámicas

cont. TABLA 1.3.1

- a) Con simulador solar como calentador, para α y ϵ .
- b) Enfriamiento adiabático, para ϵ

I.4 Diferentes tipos de superficies selectivas.

Se ha clasificado a las diferentes superficies selectivas de acuerdo a su comportamiento cuando interaccionan con la radiación electromagnética.

A continuación se presenta una clasificación en base a dicho comportamiento:

1.- Superficies metálicas recubiertas con una estructura metálica muy fina, las cuales poseen una emisividad inherentemente pequeña y pueden tener una alta absorptividad.

A este primer grupo pertenecen todas aquellas superficies en las que se ha depositado metal finamente dividido proporcionándole con ello una alta absorción del flujo solar, debido a las múltiples reflexiones producidas por las partículas metálicas.

El tamaño de estas partículas permite que la capa sea transparente al infrarrojo y por lo tanto la emisividad es la correspondiente al sustrato.

Ejemplos representativos de este tipo de superficies se encuentran resumidos en la tabla I.4.1.

TABLA I.4.1

Superficie	α	ϵ	Temp. de estabilidad	Estructura
Tungsteno dendritico	0.99	0.26	550°C	dendritico alineado
Aluminio-Acero	0.99	0.55	26 "	" " esparcido

cont. TABLA I.4.1

Superficie	α	ϵ	Temp. de estabilidad	Estructura
Aluminio-Acero314	0.89	0.47	27°C	dentritico esparcido
Aluminio-Niquel	0.94	0.3	26'''	cavidades porosas
Aluminio4022-Niquel	0.97	0.21	26 "	" " "
Aluminio-Acero430	0.98	0.51	26 "	dentritico esparcido
Niquel dentritico	0.95	0.6	100 "	redondas alineadas
Aluminio	0.95	0.71	100 "	dentritico

1a).- Como parte de esta clasificación encontramos que arreglos como ABSORBEDOR-REFLECTOR, denominados tambien "Espejos Calientes" presentan un comportamiento como el descrito anteriormente.

Este tipo de configuraciones o arreglos (Fig.I.4.1) estan constituidos por un material que es altamente reflectivo en el infrarojo, y el cual se deposita sobre un absorbedor negro no selectivo.

Como ejemplos de este tipo podemos mencionar a las capas de óxido de Estaño, óxido de Indio o mezclas de ambos (esta mezcla configura la capa ITO) utilizadas como reflectores selectivos y el empleo del silicio como Absorbedor.



Fig. I.4.1 Configuración de un apilamiento Absorbedor-Reflector (Espejo Caliente)

La Fig. I.4.2 compara la reflectividad de un arreglo ITO-silicio

contra el silicio solo.

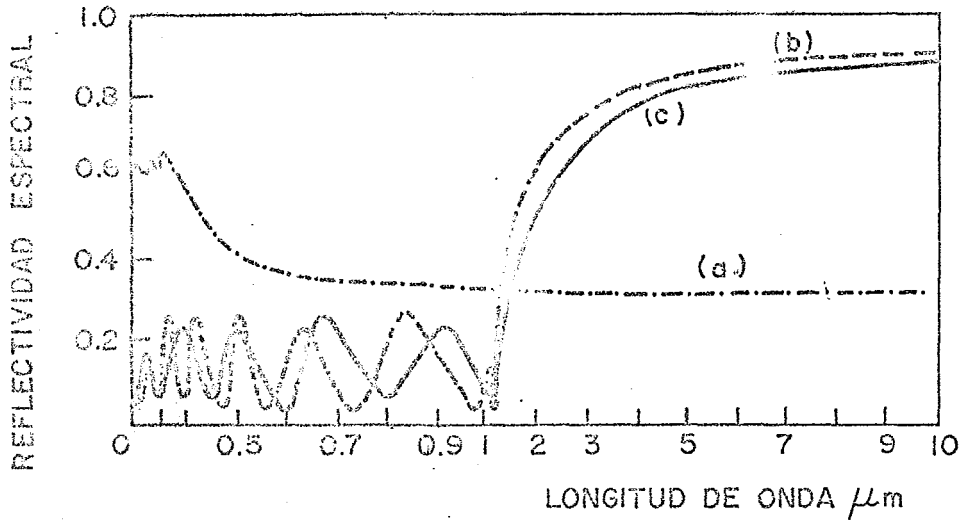


Fig. I.4.2 Reflectividad espectral especular de: a) silicio, b) y c) silicio con un espesor de $0.79 \mu\text{m}$ mediante rociado de óxido de estaño-indio.

Las capas ITO son estables a temperaturas mayores de 300°C . Estas se adhieren bien al vidrio y resisten ataques químicos.

2.- El segundo tipo denominado comunmente como "Espejos Negros" presenta la siguiente configuración:

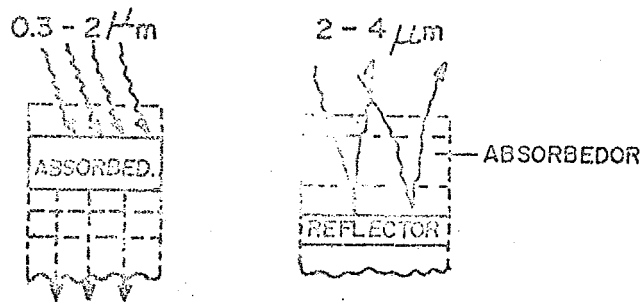


Fig. I.4.3 Configuración para los "espejos Negros".

Estas superficies que constan de una capa negra depositada sobre

un sustrato metálico de baja emisividad (ϵ). El depósito además posee una alta absorptividad en la región del visible y cercano infrarojo (0.3-2.5 μ m) siendo transparente a longitudes de onda largas.

La manufactura de estas superficies puede realizarse por cambios químicos o morfológicos de una superficie metálica.

Muchos de los semiconductores naturales son candidatos potenciales para estos absorbedores selectivos. La acción óptica de estas capas resulta de la combinación de los efectos debido a la absorción intrínseca de los semiconductores como también al índice de refracción y a la textura superficial.

A continuación se mencionan algunas superficies selectivas de este tipo:

TABLA I.4.2

Superficie	α	ϵ	Técnica de fabricación	Autor
Oxido de cobre sobre níquel	0.81	0.17	Oxidación de un electrodo de Cobre	Kokoropouls (1959)
CuO sobre Al	0.93	0.11	Rociado de una solución de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ sobre Al	Hottlel y Unger (1959)
CuO	0.89	0.17	Tratamiento químico con NaOH y NaClO_2	Close (1962)
Oxidos de Cu sobre Cu	0.90	0.16	Tratamiento de cobre ennegrecido	Edwards (1960)
Pb_2S sobre Al	0.89	0.20		Williams (1963)

cont. TABLA I.4.2

Superficie	α	ϵ	Técnica de fabricación	Autor
Niquel Negro sobre Fe galv.	0.91	0.11	Electrodepósito de un complejo Ni-Zn-Sulfuro	Tabor (1964)
Niquel Negro sobre Ni pulido	0.89	0.12	" " "	" "
CuO sobre Al Anodizado	0.85	0.11	Tratamiento químico sobre Al anodizado con $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ - KMnO_4 .	" "
MnO sobre Al	0.87	0.29	Trat. quim. con KMnO_4 (5-20 g/l)	Ref. 8
Niquel Negro	0.94	0.07	Electrodepósito de 2 capas de Ni sobre sobre acero suave	Schmidt (1974)
Cu_2S	0.79	0.20	Conversión Quim.	Mattrox
Cromo Negro CrO_x -Cr	0.95	0.1	Electrodepósito sobre Cu	Mc Donald (1977)
Cr_2O_3 +Cr	0.92	0.08	Rociado	Fan y Spura (1977)

3).- El tercer tipo de superficies corresponde a las capas de interferencia óptica. En ellas el efecto que se produce es el resultado neto de la multiplicidad de pasos de la radiación electromagnética a través del dieléctrico que se encuentra entre dos superficies reflectoras.

Estos arreglos de interferencia selectiva se logran mediante un -

metal como sustrato lo suficientemente pulido, debido a lo cual la reflectividad aumenta considerablemente desde el visible hasta el infrarrojo. También un calentamiento previo produce el mismo efecto.

Un arreglo para cuatro capas de interferencia se muestra en la -

Fig. I.4.4
FLUJO SOLAR

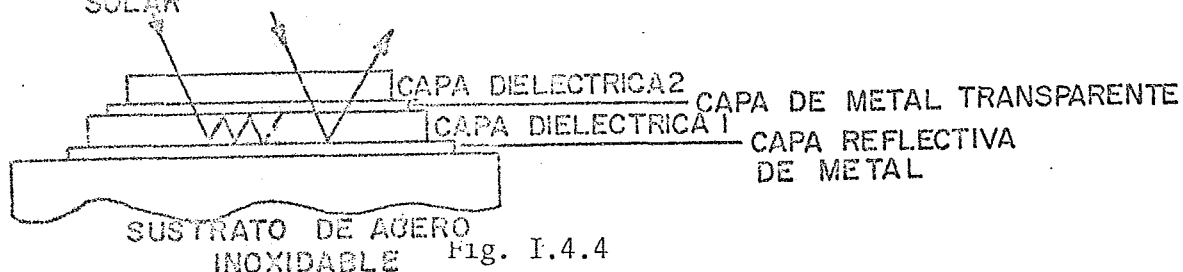


Fig. I.4.4

El comportamiento de estas capas con respecto a la reflectividad - se muestra en la Fig. I.4.5

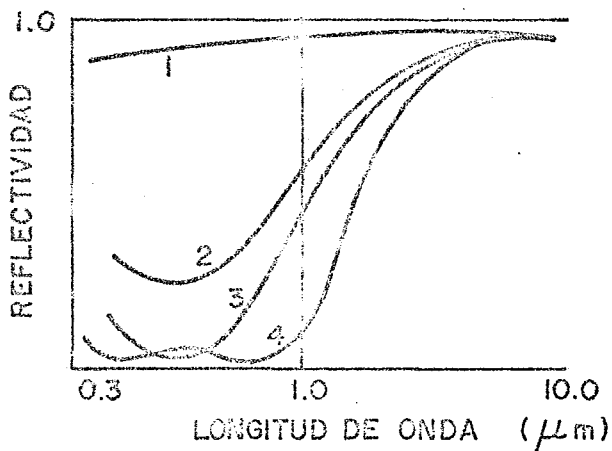


Fig. I.4.5 Reflectividad espectral especular para cuatro capas.

De esta figura se puede observar un comportamiento de la reflectividad semejante al de una superficie selectiva ideal.

En la tabla I.4.3 se encuentran algunos ejemplos de estas capas de interferencia.

TABLA I.4.3

Superficie	α	ϵ	Técnica de obtención	Autor
-Mo-Al ₂ O ₃ -Mo-Al ₂ O ₃	0.91	0.085	Aspersión	Schmidt (1964)
Al ₂ O ₃ -Ag-Al ₂ O ₃ -Ag	0.75	0.085	" "	Mc Kenney (1979)
Al ₂ O ₃ -Cu-Al ₂ O ₃ -Cu	0.80	0.08	" "	" "
Ag-Al ₂ O ₃ -Cr-Al ₂ O ₃	0.95	0.04	" "	Mainel (1976)

El empleo de bases tales como Ni, Fe, Sn, Ti, Au, Al, y carburos metálicos, y como capas dieléctricas al MgF₂, SiO₂, CeO₂, han sido también objeto de estudio. En forma general el empleo de métodos como la Evaporación y Aspersión son los más utilizados para la elaboración de estas capas de interferencia.

La clasificación anterior se basa, como se señaló, en la interacción que sufre la S.S. con la radiación electromagnética. Sin embargo en la utilización práctica de estas superficies, se puede subclasificar se-

gún la temperatura de operación. Así tenemos que para bajas temperaturas (150-300°C) se usan recubrimientos selectivos tales como: Níquel Negro, Cromo Negro, etc. .

Para temperaturas superiores a los 500°C, la obtención de superficies como el "Oro Negro" resulta ser adecuada.

Algunos ejemplos representativos de estas superficies se encuentran en la tabla I.4.4

TABLA I.4.4

Superficie	α	ϵ	T(°C) de estabilidad.	Técnica de obtención.	Autor
Oro Negro: con espesor de 0.81g/m ²	0.88	0.1	400	Evaporación de oro a partir de una fuente Tungsteno.	Ref.(6)
0.89 "	0.75	0.07	"	" "	"
Co ₃ O ₄ sobre sustratos de Ag, Ni, Pt .	0.9	0.3	1000	Oxidación térmica	Ref.(2)
Cr ₂ O ₃ +Co	0.9	0.5	800	Aspersión	Ref(35)
WC + Co	0.95	0.28	"	" "	"
SiO-Cr-SiO	0.88	0.1	450	Evaporación al vacío	"

CAPITULO II.

CROMO NEGRO

II.1 Diferentes baños para la obtención de Cromo Negro.

El cromo negro es probablemente el ejemplo más típico de recubrimientos selectivos que ya se encuentra a nivel comercial. Sus propiedades ópticas aún en depositos en superficies grandes, son muy aceptables ($\alpha \approx 0.9$ y $\epsilon \approx 0.1$).

No obstante, tanto el mecanismo de electrodepósito como la morfología no son hasta el momento bien conocidas. Un mejor conocimiento de estos parámetros permitira entender por lo menos cualitativamente el fenómeno de absorción de la radiación electromagnética. Cabe señalar que el uso de esta S.S. esta limitado a temperaturas hasta de 300°C . Esto probablemente es debido a la oxidación de cromo metálico que contiene su microestructura; que es la responsable de las propiedades ópticas.

Se cuenta con dos métodos diferentes para la elaboración de este tipo de S.S., tales como el electrodepósito y la evaporación al vacío.

El empleo del cromo negro como absorbedor solar selectivo fue inicialmente propuesto por G. Mc Donald usando como método de obtención al electrodepósito, en el cual tanto la composición como las características del baño juegan un papel muy importante tanto en la calidad como en la uniformidad de los electrodepósitos obtenidos.

En la siguiente sección se presenta las principales características de los métodos de elaboración.

ELECTRODEPOSITO.

Mc Donald (9) mediante un electrodepósito con una solución de HARSHAW CHROMONYX realizó depósito de cromo negro. Utilizando al acero y aluminio como sustratos, realizandoles un niquelado previo. Los resultados en ambos casos fueron similares .

La importancia fundamental de dicho trabajo es la comparación que hace entre cromo negro, níquel negro y pintura negra, como lo muestra la Fig. II.1.1 (a y b).

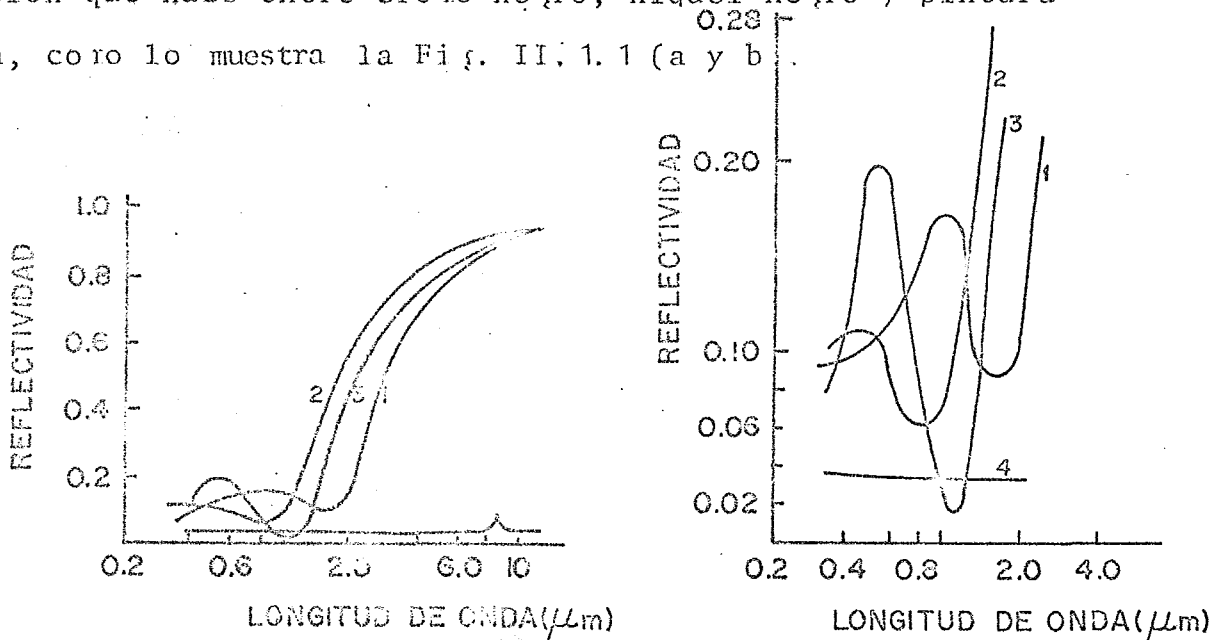


Fig. II.1.1 (a y b) Reflectividad del cromo negro(I), níquel negro(I y II) y pintura negra, en función de λ .

En la Fig. II.1.1 (b) se observa que el níquel negro y el cromo negro presentan diferentes λ_c . Además las curvas 2 y 3 correspondientes a níquel negro muestran un desplazamiento de λ_c , esta tendencia indica que las variables de formación de la capa son más significativas que la diferencia inherentes en

tre el cromo y níquel negro.

La tabla II.1.1 muestra los coeficientes de absorptividad (α) y emisividad (ϵ) globales.

TABLA II.1.1

Superficie	α (AM-2)	ϵ (3-15 μ m) ⁺
Cromo Negro-1	0.868	0.088
Níquel Negro-2	0.877	0.066
Níquel Negro-3	0.867	0.109
Pintura Negra (3M-NEXTEL)	0.967	0.967

⁺Basado en el espectro de un cuerpo negro a 100°C.

Las medidas de reflectividad indican que tanto el níquel negro como el cromo negro presentan propiedades selectivas similares, lo que es altamente significativo debido a la factibilidad económica de este último.

Una de las particularidades del CHROMONYX(14) es el contenido de Ba⁺², el cual precipita al ión sulfato(16). Otra característica de esta solución es el contenido de Cr⁺³ que permite la obtención de depósitos uniformes de cromo negro, cuando se usa al níquel como ánodo.

Otro de los baños clásicos es el propuesto por B. Window y coautores(11), quienes realizaron muestras sobre sustratos de cobre pulido, depositando una capa de níquel median-

te el baño de Weisberg.

Las condiciones de operación fueron las siguientes: $j=200 \text{ mA/cm}^2$, a una temperatura de 23°C , usando anodos de plomo.

Dichos autores observaron la existencia de tres zonas, las cuales clasificaron según el tiempo de electrodeposición(11) así se tiene que; de 20 a 50 seg. las muestras son especulares con interferencia de colores típicos de capas dieléctricas. De 50 a 60 seg. dichas muestras son no especulares y grises; y para tiempos de electrodeposición arriba de los 60 seg., son especulares y negras. Además algunas capas presentaron las tres regiones; en el centro la capa dieléctrica, la capa negra en los bordes y la gris entre ambas

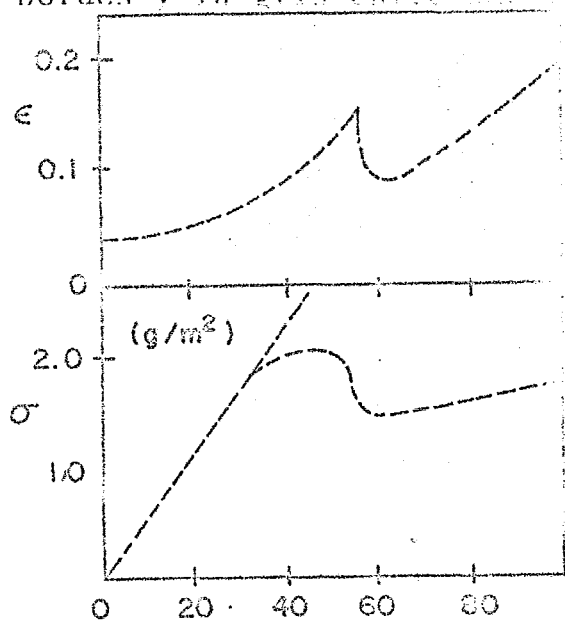


Fig. II.1.2 Variación de ϵ , $\sigma(\text{g/m}^2)$, en función del tiempo de elec.

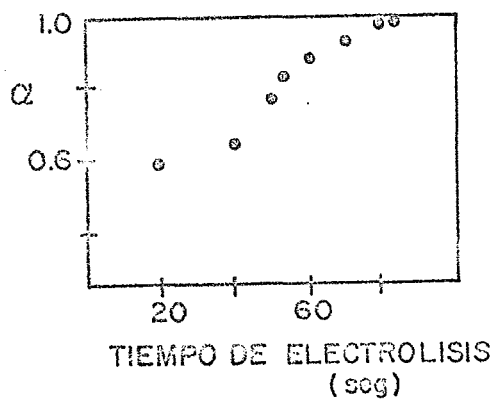


Fig. II.1.3 Variación de α en función del tiempo de electrolisis.

Como se observa de la Fig. II.1.2, el cambio en la emisividad para un tiempo de electrolisis de 55 seg. corresponde a una caída brusca en el peso y para la cual no se tiene una explicación. A este punto corresponden los mejores valores de α y ϵ (ver Fig. II.1.2 y Fig. II.1.3).

La Fig. II.1.4 muestra que para las placas depositadas a 50,55,60,65,70 y 80 seg., la absorptividad varia con respecto a la longitud de onda, y esto es una característica de las capas de interferencia. Para tiempos mayores el fenómeno desaparece.

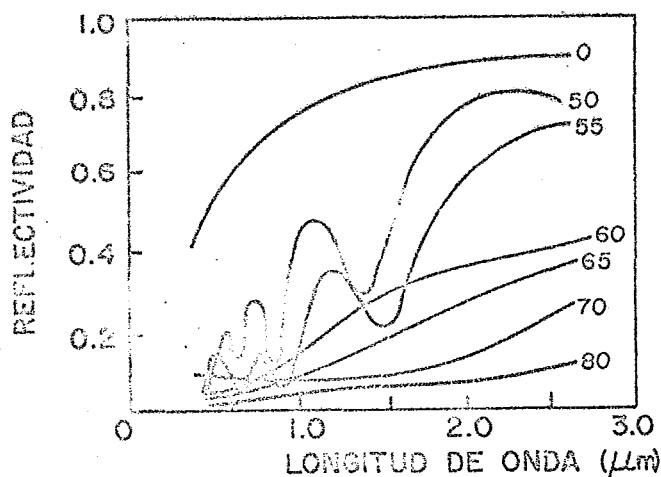


Fig. II.1.4 Variación de la reflectividad en función de la longitud de onda, para tiempos de electrolisis (0,50,55,60,65,70 y 80 seg) constantes.

Un estudio reciente de los depósitos de cromo negro lo realizó J. Spitz (12), el cual propone un nuevo baño empleando las siguientes condiciones de operación: $j = 120 \text{ mA/cm}^2$, a temperatura de 25°C con anodos de acero.

Con el fin de comparar la influencia del sustrato en las propiedades ópticas, Spitz (12) realizó experiencias cuyos resultados se encuentran en la Tabla II.1.2.

TABLA II, 1, 2

Sustrato	α	ϵ		
		20°C	80°C	150°C
Niquel sobre Acero	0.96	0.13	0.16	0.20
Niquel sobre Cobre	0.99	0.14	0.18	0.22
Cobre	0.98	0.09	0.12	0.16

A estas muestras les corresponde un tiempo de depósito de 90 seg. . Cabe señalar que los valores de α y ϵ fueron medidos a partir de reflectividades hemisféricas espectrales.

Otra formulación para el depósito de cromo negro es aquella que tiene como característica (8) el uso de ácido acético como catalizador, bajo las siguientes condiciones de operación: $j = 7.5 \text{ A/dm}^2$ y una temperatura de 40°C para un tiempo de electrolisis θ_{min} de 5 minutos en el cual se encuentran valores ópticos de $\alpha = 0.91$ y $\epsilon = 0.079$. La evaluación de dichas

propiedades ópticas se efectuaron por metodos calorimetricos.

EVAPORACION AL VACIO.

La obtención de cromo negro por evaporación al vacio (10) consiste en evaporar cromo metálico en atmosferas reducidas de argón (0.5 y 3 Torr) sobre sustratos de cobre, es ta evaporación se realiza con filamentos de tungsteno, en una camara previamente evacuada a 10^{-5} Torr, por un periodo de 20 a 30 minutos.

Los resultados obtenidos por Harding(10) ponen en evidencia un parametro estratégico que es el espesor-masa depositado, σ .

En la Fig. II, 1.5 se representa a el espesor masa (σ) en función de α y ϵ . En dicha figura se observa que para $\sigma=20 \text{ g/cm}^2$ los valores de α y ϵ encontrados son 0.8 y 0.05 respectivamente.

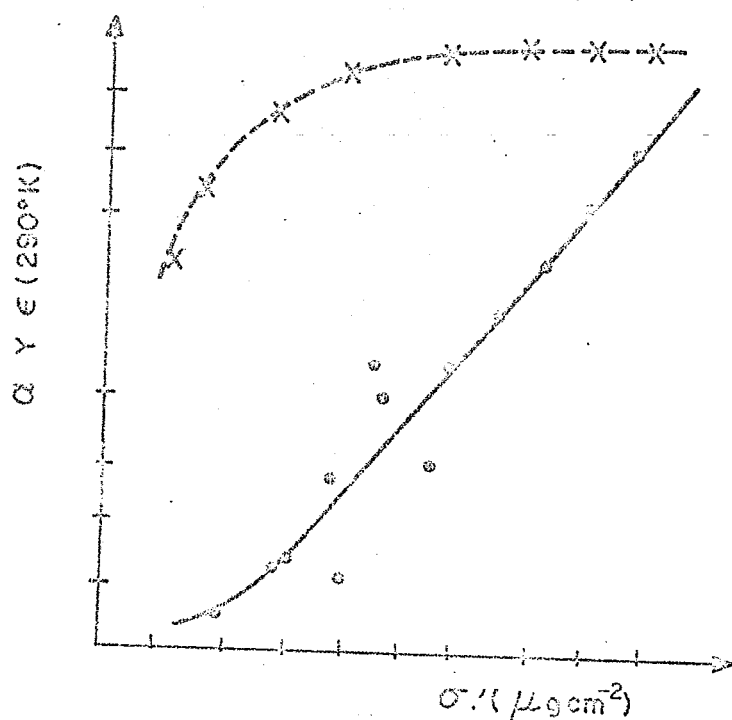


Fig. II.1.5 α total(+) y ϵ (.) total en función del σ para las capas preparadas a 1/2 Torr.

El mismo autor realizó experiencias a presiones +
mas elevadas (10 Torr), encontrando resultados similares, -
probablemente debido a la rapida oxidación de la superficie.

Comparando los dos metodos de depósito de cromo ne-
gro, observamos que el mas conveniente, económicamente es el
electodepósito. Pero en arbos, las condiciones bajo las cua-
les se obtienen dichos depósitos no han sido completamente
depuradas, evidenciandose la necesidad de optimizarlas.

II.2 Estructuras propuestas para el Cromo Negro.

Una mejor comprensión de la estructura de los electrodepósitos de cromo negro, permitirá entender los fenómenos de absorción de la radiación electromagnética. De ahí el interés en conocer la distribución de los compuestos y/o elementos que conforman dichos electrodepósitos. Para este fin debemos recurrir a un análisis de estos recubrimientos mediante el empleo de técnicas como la microscopía electrónica de barrido (SEM), espectroscopía de fotoemisión (ESCA), Rayos X,

Fan y Spura (22) sugirieron que el cromo negro electrodepositado puede ser representado por un modelo de capas de interferencia. Dicho modelo sugiere una distribución del 29% en volumen de Cr^0 y el resto de Cr_2O_3 . El espesor de dicho recubrimiento es de 650 Å, el cual se encuentra dividido en dos capas, una de 200 Å unida al sustrato y otra de 350 Å constituida principalmente por Cr_2O_3 . Sin embargo este modelo no puede reproducir valores mayores a 0.95 de absorptividad

Con ayuda del microscopio de barrido electrónico (SEM) Lampert (23) determinó que la morfología del cromo negro sobre un sustrato de níquel, consiste en masas de partículas con un diámetro de 0.05-0.3 µm alternados con espacios vacíos. El análisis de dichas partículas con la técnica EDAX se detectó la presencia de cromo y níquel, no especificando de qué tipo de cromo se trata ni su estructura que tiene. Median

te un bombardeo electrónico de dichas muestras se observó un cambio al que denominé "incandescencia", el cual es un efecto típico de los dieléctricos, así como de algunos semiconductores.

Una vista de la sección transversal de estos depósitos se muestra en la Fig. II.2.1, la cual fue lograda con el microscopio electrónico de transmisión (TEM).

Como resultado del empleo de estos dispositivos de análisis. Lampert, estableció que la estructura del cromo negro consiste en masas de partículas de 0.05-0.3 μm de diámetro y están constituidas de partículas finas de cromo metálico con un diámetro promedio de 139 \AA , alrededor de los cuales se encuentran otras partículas de un material que puede ser una estructura amorfa o también un óxido extremadamente fino de cromo como el Cr_2O_3 .

Estudios más recientes efectuados por Spitz (12) con un análisis de difracción de rayos X, señala la existencia de dos fases cristalinas; una de ellas fue identificada como cromo fcc con parámetros de red ligeramente diferentes a los valores teóricos, la otra fase es el hidruro de cromo hexagonal CrH_2 . El tamaño de dichos cristales es de 100 a 200 \AA y fue determinado por líneas ensanchadas de rayos X. Después de un calentamiento en vacío de estas capas de cromo negro a 600°C durante tres horas, se encontró que el cromo negro fcc presentaba valores correctos de los parámetros de red y óxido de cromo Cr_2O_3 . Esto quiere decir que durante el calentamiento existe una descomposición del CrH_2 y una cristalización del

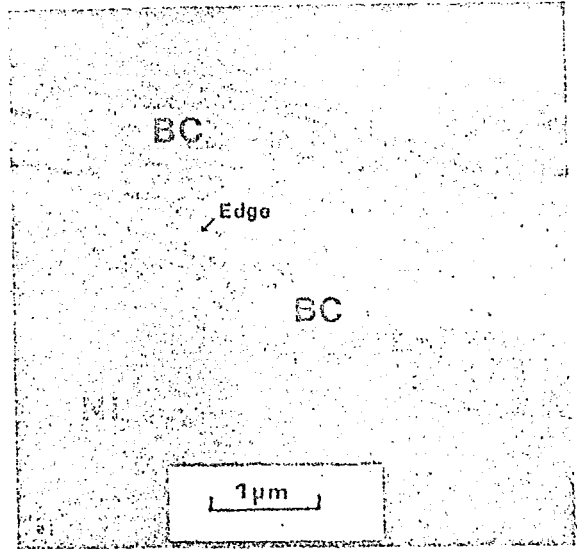
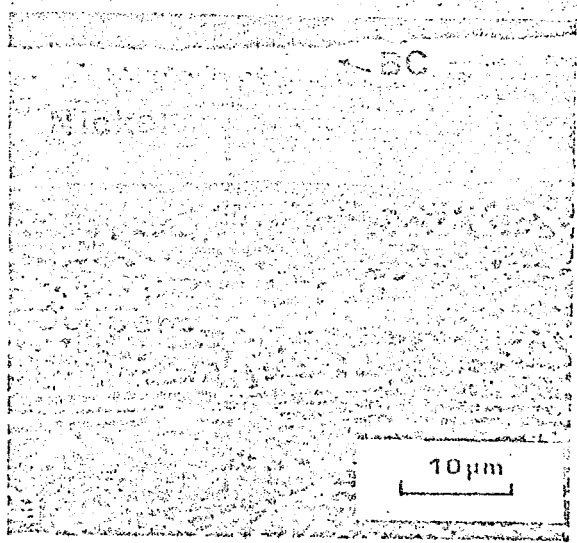


Fig. II.2.1 Una sección de cromo negro sobre sustratos de Niquel mediante el empleo del microscopio de Transmision (TEM)

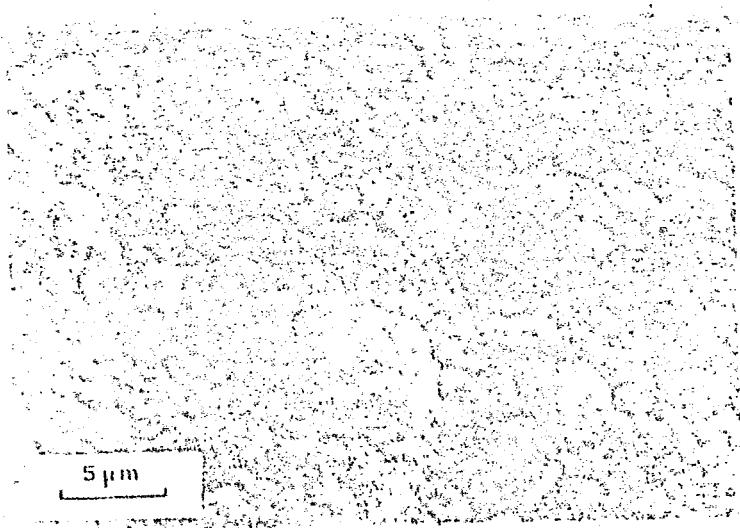
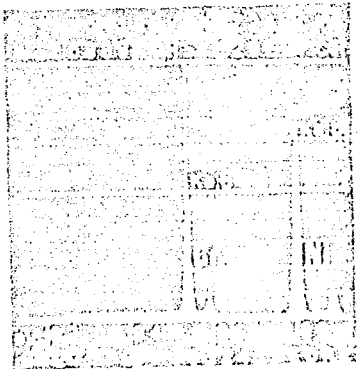
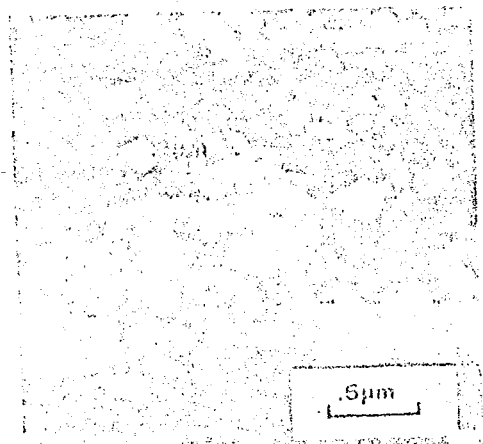


Fig. II.2.3 Cromo Negro en depósitos de Niquel como sustrato, logradas las vistas mediante el microscopio - electronico de barrido (SEM)

a



c

b

óxido de cromo.

Para determinar la naturaleza de los óxidos como una función del espesor Spitz empleó espectroscopia de fotoelectrones (ESCA). Para ello utilizó una radiación de excitación en la serie $AlK\alpha = 148.6$ eV, además de realizar un bombardeo iónico en las muestras, con el fin de reducir su espesor.

El resultado de estas experiencias se puede resumir de la manera siguiente: la primera capa consiste en una mezcla de Cr_2O_3 y CrO_3 y tiene un espesor de 200 \AA en la parte superficial. Bajo esta capa se encuentra otra con un espesor de 800 \AA formada por Cr_2O_3 y pequeñas trazas de Cr metálico. Inmediatamente bajo esta (entre 1000 y 3000 \AA), unida al sustrato aparece otra capa de Cr_2O_3 y Cr metálico, aumentando la proporción de este último conforme se acerca al sustrato. Gráficamente podemos ilustrar dicho modelo como:

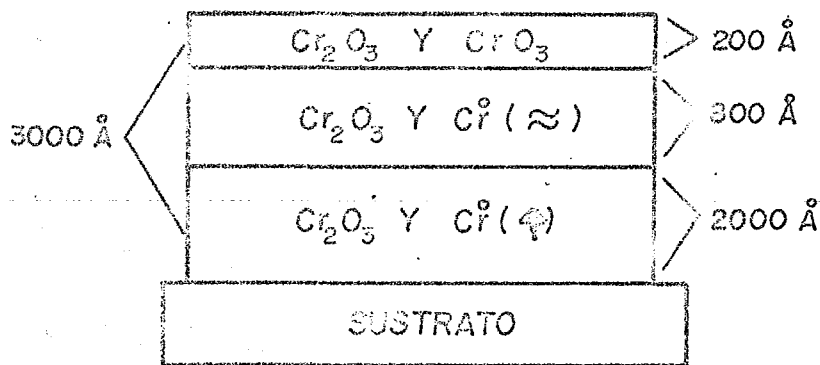


Fig. II.2.3. Representación del modelo de Spitz para la microestructura de los depósitos de cromo negro.



Sin embargo dicha distribución no esta acorde con la sugerida por Window, el cual postula que la capa 1 (Fig. II.2. 2) está compuesta de Cr_2O_3 y Cr metálico. Y solamente propone una segunda capa constituida por Cr_2O_3 .

Por otro lado A. Ignatiev (21) estableció un modelo sobre la microestructura que se presenta a continuación:

a) Una capa de 400 Å de espesor compuesta por oxido de cromo en la parte superior, (Cr_2O_3).

b) Cercano a la capa anterior hay otras en las cuales principalmente se tiene Cr^0 , con un diametro de 1000 Å.

Hay pequeñas cantidades de Cr_2O_3 (del 10 al 15% con respecto a la concentración de la capa superior) en el seno de esta capa y que probablemente se presenta como un oxido muy fino sobre particulas de cromo metálico. Las particulas de cromo estan separadas por vacios, formando una capa porosa.

El empleo de altas resoluciones en un SEM demostraron la formación de paquetes de particulas con un espesor de 400 Å. Despues de un deterioro en estas capas mediante un bombardeo con iones argón inertes en dosis de 1×10^7 iones/ cm^2 a 1.5 KeV se observó que la estructura superficial se conserva. Sin embargo con una dosis mayor (4×10^{17} iones/ cm^2), casi la totalidad del cromo negro se remueve, apareciendo, el sustrato (niquel); esto ademas revela que por debajo de la capa fundamental (400 Å) se encuentra otra con paquetes de particulas de cromo metálico de ≈ 1000 Å de diametro.

Mediante el uso de la espectrometría de fotoemisión con rayos X se determinó la composición química de estas muestras, teniéndose principalmente Cr_2O_3 y solamente de un 10 al 15% de cromo en estado metálico.

De lo anteriormente expuesto se observa que no existe aún una teoría unificada sobre la microestructura del cromo negro, la que es necesaria para proponer un modelo que nos ayude a entender la absorción de la radiación electromagnética en este tipo de superficies.

II.3 Hipótesis sobre el mecanismo de formación de los depósitos de cromo negro.

El depósito electrolítico de cromo negro ha sido utilizado con fines decorativos para producir capas negras o películas antireflejantes. Sin embargo el mecanismo de dicho depósito no está muy bien comprendido.

Originalmente el cromo negro se obtuvo por el tratamiento de superficies cromadas brillantes con: cianuro de sodio, carbonato de sodio y soluciones de cloruro de sodio, a temperaturas mayores a los 800°C . Actualmente las técnicas consisten en la electrodeposición directa utilizando densidades de corriente de algunos cientos de mA/cm^2 .

Muchos de los baños electrolíticos utilizados para obtener dichos depósitos sugieren la adición de BaCO_3 con el fin de eliminar la presencia de iones sulfatos

Se ha encontrado experimentalmente que un aumento en la concentración del catalizador trae como consecuencia la formación del cromo metálico. Esto ha sido confirmado con el trabajo de Sargent (15), quien reporta la presencia del ión $\text{SO}_4^{=}$ en un baño de ácido crómico y establece su importancia en él. Además establece que existe la formación de una capa coloidal de productos de reducción del ácido crómico, incluyendo Cr(VI) , Cr(III) y el ión $\text{SO}_4^{=}$. Esta capa coloidal es identificada como una "ca-

pa obscura", la cual crece a partir del cátodo con depósitos de cromo metálico, una vez que se interrumpe la corriente. Dicha capa es muy soluble en ácido crómico y sulfúrico.

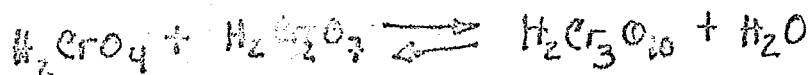
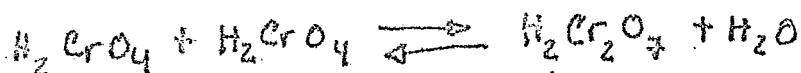
Gerisner y Kappel (36) propusieron que el ión $\text{SO}_4^{=}$ limita el espesor de la "capa obscura" e inhibe su crecimiento; el flujo depositado de cromo metálico aumenta al disminuir el desprendimiento de hidrogeno.

Sin embargo trabajos presentados por otros autores (26) demuestran la existencia de capas catódicas, formadas en presencia y ausencia del ión $\text{SO}_4^{=}$.

Por otro lado, Sargent y Liebreich (15) encontraron que puede depositarse cromo metálico sobre el cátodo o sustrato a partir de un complejo $\text{Cr}^{+3}/\text{Cr}^{+2}$, el cual se favorece por la interacción del ión $\text{SO}_4^{=}$ con el hidróxido de cromo.

La especie activa es el ión $\text{HCr}_3\text{O}_{10}^-$ y este, forma un tetraedro regular, mediante un enlace directo metal-oxígeno.

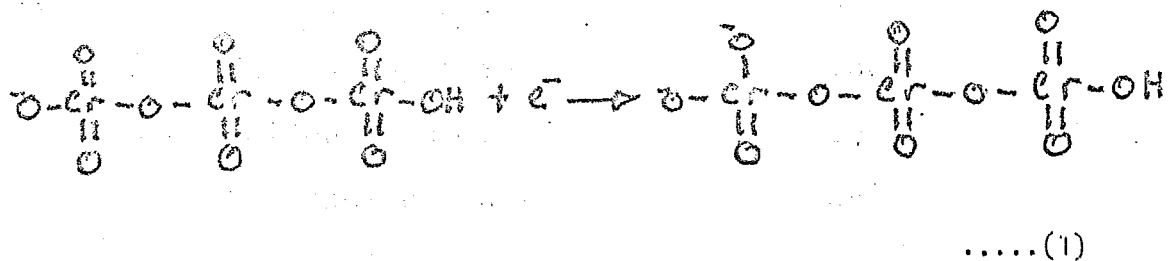
Dicha especie es susceptible a formarse de la siguiente manera:



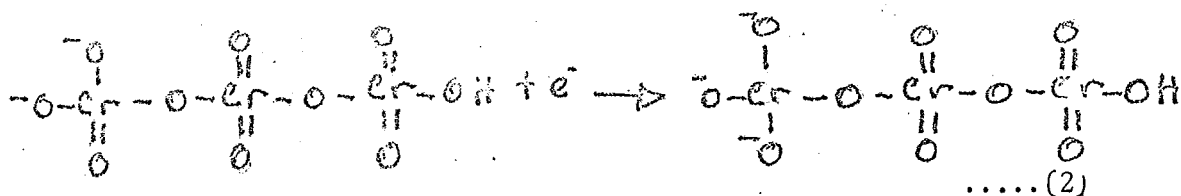
En soluciones de ácido crómico diluido, el color indica el grado de polimerización: Así tenemos que soluciones diluidas de 0.01M muestran un color amarillo, lo que significa la presencia del ión HCrO_4^- . El color naranja de la solución se tiene a concentraciones de 0.1M, teniéndose como especie activa al ión HCr_2O_7^- y para soluciones más concentradas (1.0M) la existencia del ión $\text{HCr}_3\text{O}_{10}^-$ el cual produce un color rojo.

Después de adicionarle moléculas de agua, el cromato tetrahédrico se une formando polímeros con átomos de oxígeno en las esquinas del tetrahedro, siendo esta la especie activa en un baño de cromado. Dicho ión, debido a su carga negativa se encuentra cerca de la superficie del cátodo; produciéndose una caída de potencial en la doble capa de Helmholtz, debido a la diferencia de concentraciones del ión entre la capa y el seno de la solución.

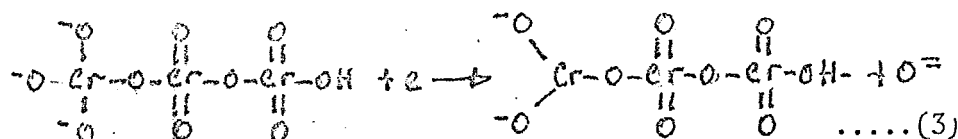
El mecanismo propuesto por Hoare establece que existe una reducción del ión Cr(VI) al Cr(V) por la transferencia de un electrón del ión tricromato cercano al plano exterior de la doble capa. Esto se muestra en la ecuación siguiente (16):



A partir de este punto la reducción continua de Cr(V) a Cr(IV):

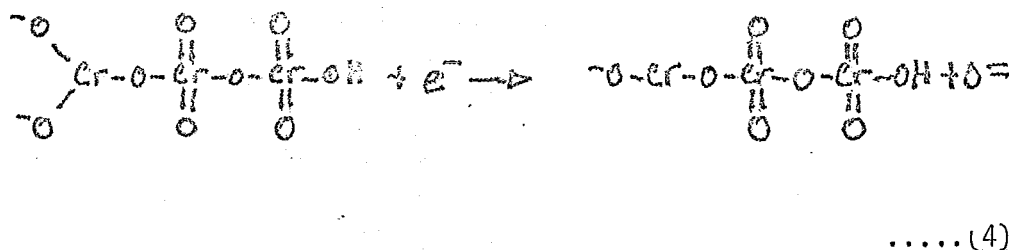


Y con la transeñencia de un tercer electr3n, y la perdida de -- oxigeno:



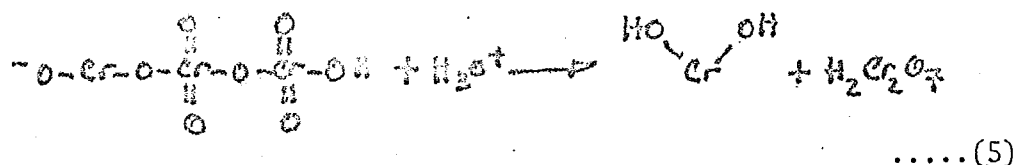
El an3n O⁼ reacciona inmediatamente con el H⁺ formando H₂O. En la ecuaci3n (3) el producto de la derecha, cr3mico-dicromato, es el material agregado a la capa cat3dica, y esta ha sido identificada como capa "rompedorea" de Muller, capa coloidal 3 la capa viscosa de Saiddington y Holy. Las uniones del Cr(III) en este complejo impiden la formaci3n de un compuesto acuoso, el cual es uno de los requerimientos para el mecanismo posterior.

El producto cr3mico-dicromato en soluciones fuertemente 3cidas - puede reducirse a cromoso-dicromato por una nueva transferencia de electr3n de la siguiente manera:

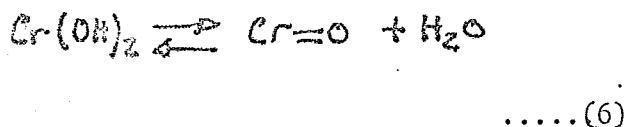


Para la reacci3n, el producto cromoso-dicromato puede -

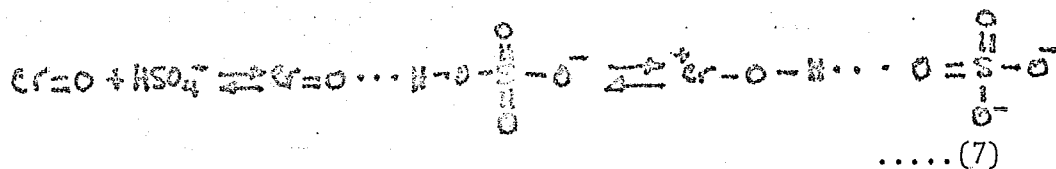
descomponerse por la reacción con H_3O^+ de la siguiente forma:



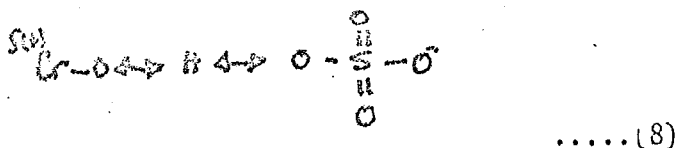
El producto de la derecha participa en la formación del cromo negro. Y a partir de este, si se tiene la presencia de iones sulfatos en el baño puede entonces llegar a formarse cromo metálico. De la manera siguiente:



Debido a la presencia del ión $SO_4^{=}$ en medio ácido, la especie activa es el ión HSO_4^- , que al reaccionar con el $Cr=O$:

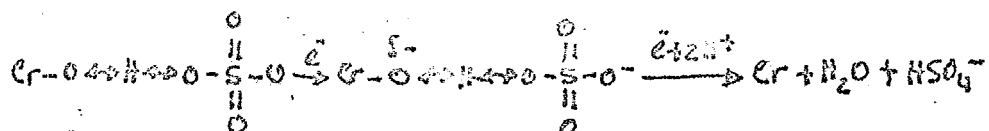


el producto de la derecha presenta la siguiente resonancia :



haciendo un balance alrededor del plano de Hemholtz, la carga positiva del complejo puede ser adsorbida sobre la superficie del cátodo con el desplazamiento de una molécula de agua con el sulfato tetrahedrico orientado hacia el seno de la solución .

A partir de esta configuración el ión Cr(II) pasa a Cr⁰ por una nueva transferencia de electrón regenerándose el ión HSO₄⁻, como se ilustra:



.....(9)

En resumen, en el mecanismo, la formación del complejo cromo-dicromato es una etapa determinante debido a ello es necesaria la protección de este complejo, si se requieren depósitos de cromo negro, ya que en soluciones fuertemente ácidas se favorece la reducción hasta cromo metálico.

Por lo tanto la función del ión HSO₄⁻ es la de ser un verdadero catalizador en los baños electrolíticos.

De lo expuesto anteriormente se desprende que dicho ión (HSO₄⁻) - actúa primero: como agente en la formación del complejo cromo-dicromato y después en la del complejo Cr-O-HSO₄, el cual interviene en la reducción del Cr(II) a Cr⁰.

Griffin (19) menciona que además del ión SO₄⁼ existen otros iones como F⁻ y SiF₆⁼ que son buenos catalizadores en los baños de electrodepósito, entre 25 diferentes catalizadores ensayados por él.

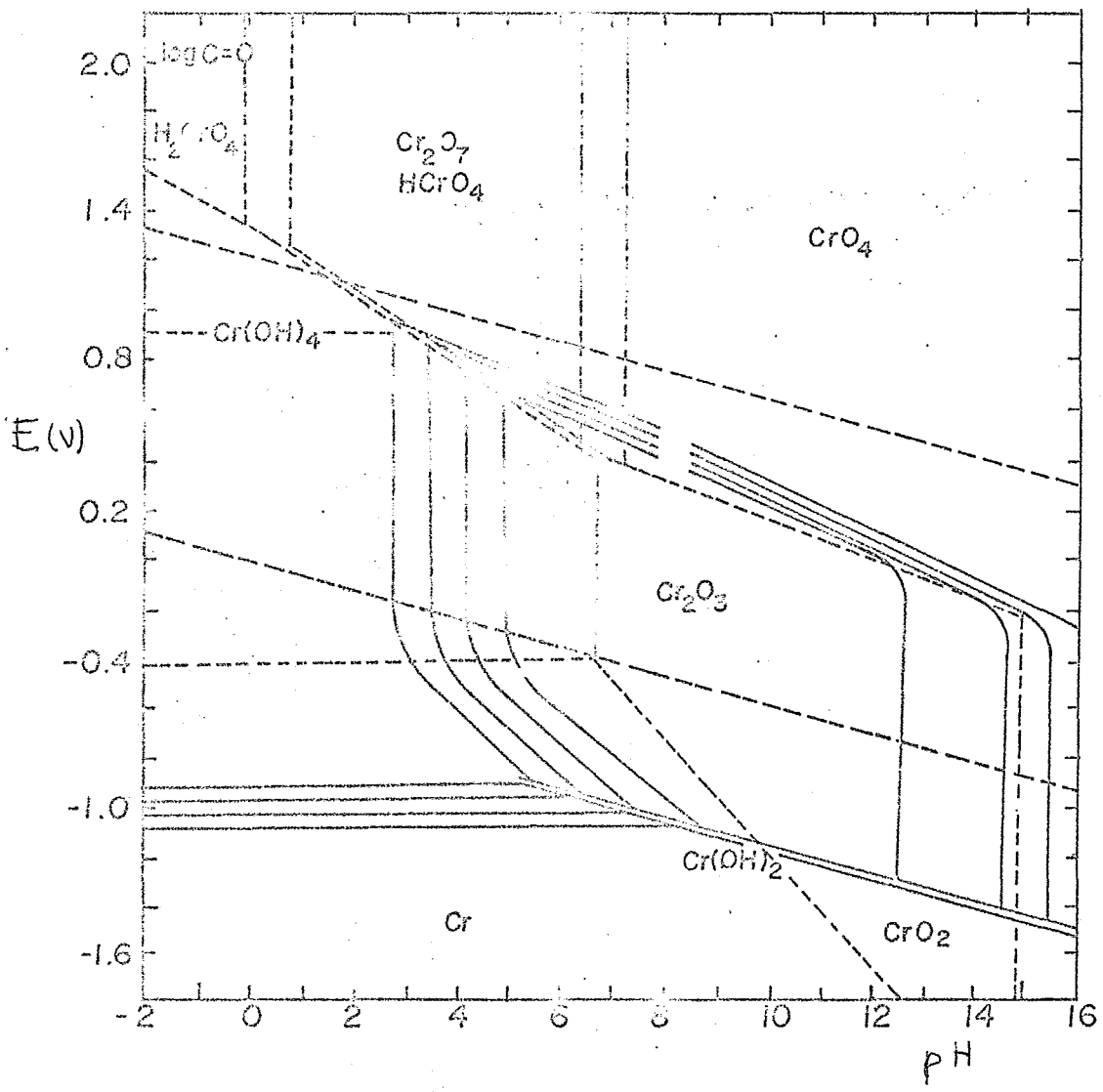
Estudios realizados por Ivanova (18) establecen que la concentración óptima de compuestos de fluor para depositar cro-

mo negro será menor a los 2 g/l, ya que concentraciones elevadas provocarían la reducción total a Cr^0 . Estableciendo este autor, la formación de los iones Cr^{+2} como los indispensables para electrodepositar este tipo de superficies.

Algunos otros catalizadores (12) como el ácido acético metavanadato de amonio, nitrato de sodio, urea, ácido fluorobórico como también el fluoruro de amonio han sido experimentados este último con resultados no satisfactorios.

También es posible interpretar la composición de los depósitos de cromo negro con la ayuda del diagrama tensión vs. pH de Pourbaix (Fig. II.3.2).

Como se puede ver en este diagrama la zona de estabilidad del ión H_2CrO_4^- está alrededor de 1.6 a 2 volts en soluciones fuertemente ácidas (pH=-1 y -2). Al aplicar una densidad de corriente catódica dicho ión sufrirá una reducción de Cr^{+6} a Cr^0 , la cual está en competencia con el desprendimiento de hidrógeno que se realiza sobre el sustrato. La aparición de H_2 trae consigo un aumento del pH en la interfase electrodo/electrolito que debe incrementarse a un valor de 4 o 5 para que se formen óxidos de cromo, tales como Cr_2O_3 y $\text{Cr}(\text{OH})_2$. Esto se ve confirmado por el mecanismo de Hoore en el cual se establece la formación de estos compuestos.



CAPITULO III .

EXPERIMENTACION

III.1 Estudio del baño propuesto.

En el desarrollo de un baño electrolítico con el fin de depositar cromo negro, tanto las variables del proceso de electrodepósito como la concentración óptima de los componentes de dicho baño influyen notablemente en los valores de los parámetros ópticos de esta superficie selectiva.

Las siguientes secciones están dedicadas al análisis de las condiciones de proceso y las concentraciones de los reactivos que forman el baño.

Con base en el baño propuesto por Window(24), se trató de tener las mismas condiciones, pero con otro tipo de reactivos(fluorosilicato de sodio en sustitución del ácido fluorosilícico); eliminándose la sacarosa que definitivamente en nuestro caso impedía el depósito de cromo negro.

En base a estas condiciones y ensayando las concentraciones, se llegó a la composición siguiente:

TABLA III.1.1

CrO_3	400 g/l
BaCO_3	7.0 g/l
Na_2SiF_6	1.14g/l

Trióxido de Cromo.

Se empleó una concentración de 400 g/l. El mecanismo que se siguió para la determinación de este valor fué el de experimentar con diferentes concentraciones, observándose que a concentraciones mas bajas que este valor, no se favorece la formación de la especie activa necesaria en el electrodeposición. Además de que los depósitos obtenidos no son homogéneos.

Carbonato de Bario.

El carbonato de bario es empleado para la precipitación de sulfatos. Como se observa en la Tabla III.1.1 la concentración mas adecuada es de 7.0 g/l. Experiencias a concentraciones menores dieron como resultado depósitos de cromo brillante, debido a que no se elimina completamente al ión SO_4^{2-} . También se ha observado que el uso de concentraciones mayores a 20 g/l. de $BaCO_3$ produce precipitaciones de sales de cromo (), las cuales perjudican al baño.

Fluorosilicato de Sodio.

La concentración adecuada de este reactivo fué de 1.14 g/l. y dada su particular importancia se tratará en una sección posterior.

III.2 Condiciones de operación.

III.2.1 Densidad de corriente.

Entre los parámetros que intervienen en el proceso de electrodepósito encontramos que la densidad de corriente es particularmente sensible, siendo muy pequeña la gama de densidades de corriente a las cuales se obtiene depósitos con buenas propiedades ópticas.

Con el objeto de obtener la densidad de corriente adecuada, se trabajó con $j = 350 \text{ mA/cm}^2$, encontrándose que los depósitos presentaban estructuras muy rugosas y oscuras, además de que las variaciones de peso no seguían el comportamiento típico. Para disminuir la rugosidad, se optó por emplear densidades de corriente menores (300, 250, 200 mA/cm^2) demostrándose que a medida que ésta disminuía, el comportamiento en el peso de dichos depósitos era semejante al patrón característico, como se discutirá en el Cap. IV.

Cuando se disminuye la j entre valores de 100-120 mA/cm^2 la formación de color en los depósitos aparece lo que perjudica a los valores ópticos. El intervalo ideal encontrado es 150-250 mA/cm^2 . Los depósitos obtenidos dentro de este intervalo presentan mayor homogeneidad, como se muestra en la Tabla III.2.1

TABLA III.2.1

350 mA/cm ²	Depósitos muy irregulares y gruesos.
300 mA/cm ²	Acumulación de depósito en los bordes de la placa.
250 mA/cm ²	Depósitos mas homogéneos pero con acumulación en los bordes de la placa.
200 mA/cm ²	Mas homogéneos y de buen aspecto.
150 mA/cm ²	Con aspecto de color gris.
100 mA/cm ²	Francoamente brillosos y el material no se deposita homogéneamente.

El voltaje aplicado a densidad de corriente de 200 mA/cm² fue alrededor de 4 volts.

En resumen, la densidad de corriente es el parámetro principal que debe de optimizarse, pues de él depende el tipo de depósito que se forme, así tenemos que a valores altos de j dichos depósitos serán muy rugosos, en cambio a valores bajos, la cantidad depositada resulta ser muy fina. Un estudio del perfil de los depósitos será necesaria^o para confirmar este punto.

III.2.2 Temperatura.

Son dos las temperaturas a las que nos referiremos, la temperatura a la cual se realiza el electrodepósito (T_D), y el incremento de temperatura (T_S) que resulta después de cierto tiempo de electrólisis.

La temperatura T_S perjudica al depósito y es por ello que debe de tenerse un control adecuado sobre ésta, ya que un aumento en ella disminuye la eficiencia del depósito.

Con el fin de determinar un valor óptimo en T_D , se hicieron variaciones sobre ésta, encontrándose que a T_D altas (40°C) los depósitos son muy irregulares, es decir, aparecen sobre la placa zonas en las que el material se aglomera, preferentemente hacia el centro de esta. En cambio a temperaturas bajas (23°C) los depósitos son mas homogéneos. Un resumen de la influencia de la temperatura T_D se muestra en la tabla siguiente:

TABLA III.2.2.1

$T_D (^{\circ}\text{C})$	Aspecto del depósito.
40	Depósitos muy irregulares y amarillentos
30	Pocos homogéneos.

III,3 El sustrato y su tratamiento.

Como se ha mencionado anteriormente, el sustrato utilizado fue el cobre. Algunos autores(11,12) efectúan un níquelado sobre dicho sustrato. Si se analiza la emisividad del Cu y Ni - encontramos que siempre el Cu presenta una ϵ menor, lo que justifica su uso como sustrato. En cambio al níquelar al Cu aumentamos esta emisividad, disminuyendo su potencialidad como sustrato, aunque esto le imprime una mayor adherencia a los depósitos de cromo negro.

Con el fin de observar el efecto que produce en la emisividad un tratamiento de limpieza, antes y después de electrodepositar las placas de cobre, se hicieron las siguientes experiencias:

a) Sobre la placa cortada, se midió la ϵ (sin realizarle limpieza) y se encontró que esta tenía un valor promedio de 0,06 después al depositarle cromo negro se volvió a medirla, siendo esta vez de 0.2(Con las mejores condiciones de trabajo).

b) Se efectuó un desengrase mediante tricloroetileno y acetona, midiéndose posteriormente la ϵ que tuvo un valor de 0,05. Procediendo después a depositarlas, alcanzando esta vez un valor de 0,15.

c) Con el empleo de un desengrase y una limpieza electrolítica al sustrato con las siguientes técnicas:

c1) Un lijado con carburo de silicio de diferentes números de grano(250, 400 y 600).

c.2) Un electropulido con H_3PO_4 (12M) a una densidad de corriente de 163 mA/cm^2 con temperatura de 25°C , utilizando ánodos de cobre, durante un tiempo de electrólisis de 3-4 min. Se encontró que la emisividad promedio del sustrato después de dicha limpieza fue de 0.03. A partir de lo cual se procedió a electrodepositarla, lográndose un valor de ϵ en 0.1.

El inconveniente encontrado con este método fué la rápida oxidación que se presenta en la placa al término de la limpieza.

d) Mediante una pulidora mecánica y el uso de una pasta de pulido se trataron algunas placas de cobre hasta imprimirle una apariencia de "espejo", de esta forma el ϵ era de 0.01, electrodepositándose posteriormente. Resultando un depósito muy brillante con valores de $\epsilon = 0.07$, pero con el inconveniente de que el valor de α es 0.6, debido a lo cual se desechó el método.

El control sobre una área bien definida es necesario, ya que al variar ésta, el parametro j cambiará, bajando entonces la eficiencia del depósito. Con el fin de controlar esta área, se procedió a ensayar diferentes materiales que recubriesen la parte posterior de la placa, tales como el poliéster, acrílico, silicón, etc. dando como resultado el ataque de estos con la solución crómica. Sin embargo el empleo de la resina epoxica MPT-8011 (29) resultó ser la mas conveniente.

III.4 Relación ánodo/cátodo.

Se utilizó como ánodo al plomo cuya área debe de ser mayor que la del cátodo formando estos dos valores de área -- una relación denominada relación ánodo/cátodo.

Se ha observado que a relaciones altas la acumulación de depósito en los bordes del sustrato se hace presente. En cambio a bajas relaciones la formación de capas blanquecitas y amarillentas se presenta.

III.5 Distancia entre electrodos.

La resistencia que se crea al aplicar una corriente a cualquier baño electrolítico es debida a la separación que existe entre ánodo y cátodo. Con el fin de cuantificar dicha separación se realizaron pruebas a diferentes distancias, observándose que a medida que esta separación se incrementa se obtienen placas no homogéneas y a la inversa, al disminuirla aparecieron depósitos oscuros. La separación ideal se encuentra a 4 cm., (para una área de ánodo de 46.8 cm^2 y 36 cm^2 para el cátodo).

III.6 Relación $\text{CrO}_3/\text{Na}_2\text{SiF}_6$.

La relación $\text{CrO}_3/\text{Na}_2\text{SiF}_6$ es un parámetro que nos indica las proporciones en peso de CrO_3 al Na_2SiF_6 empleadas y que es

muy frecuentemente utilizada para indicar la eficiencia de un buen cromado.

La Tabla III.6.1 muestra las diferentes relaciones experimentadas.

TABLA III.6.1

Compuesto/Baño #	1	2	3	4	5	Window
Na_2SiF_6 (g/l)	0.048	0.65	0.97	1.14	1.37	
SiF_6^-	0.036	0.49	0.74	0.86	1.03	0.378
$\text{CrO}_3/\text{SiF}_6^-$	100					

En nuestro caso la mejor relación fue de 100/0.21. Bajo la cual la apariencia de los depósitos resulta mas homogénea

III.7 Medición de propiedades ópticas.

Las medidas de α y ϵ en nuestras muestras se efectuaron en un alfatómetro modelo 1A para la α y un emisómetro modelo AE para ϵ . Dichas medidas se encuentran clasificadas en la sección llamada Metodos Opticos (Cap. II).

El alfatómetro (Fig. III.7.1) consiste en una termopila miniaturizada tipo piranómetro, su detector de radiaciones es una termopila con 32 uniones negras y blancas. Las negras son placas con pintura negra y las blancas estan ahumadas con óxido de magnesio. Esta combinación en el detector nos asegura una

respuesta aproximadamente constante a la radiación en un gama de longitudes de onda que va desde 0.3 a 2 μm .

Para obtener la absorptividad es necesario medir la reflectividad, es decir la relación de energía que se refleja a la que incide en una superficie, para ello se cuenta con un voltmetro, que nos dará una medida de dicha energía,

Así tenemos que la reflectividad se mide:

$$\rho = \frac{\text{Energía reflejada (volts.)}}{\text{Energía incidente (volts.)}}$$

y la α se puede calcular de la manera siguiente:

$$\alpha = 1.0 - \rho$$

En el emisómetro (Fig. III.7.2) se encuentra un detector que es una termopila diferencial. La respuesta de este detector es solamente a la transferencia de calor por radiación y está diseñado para dar un voltaje de salida que es lineal con la emisividad. La emisividad de una superficie puede determinarse después de haber calibrado al detector con una muestra de emisividad conocida, la cual se mantiene a la misma temperatura que la desconocida. Esta superficie de ϵ conocida está constituida por un par de placas, una de aluminio y la otra con pintura negra. Esta combinación asegura una respuesta constante entre las siguientes longitudes de onda, de 3 a 30 μm .

La emisividad de una muestra desconocida puede medirse de la siguiente forma:

$$\epsilon = \frac{\text{Volts-Muestra}}{\text{Volts-Placa Negra}} \times 0.93$$

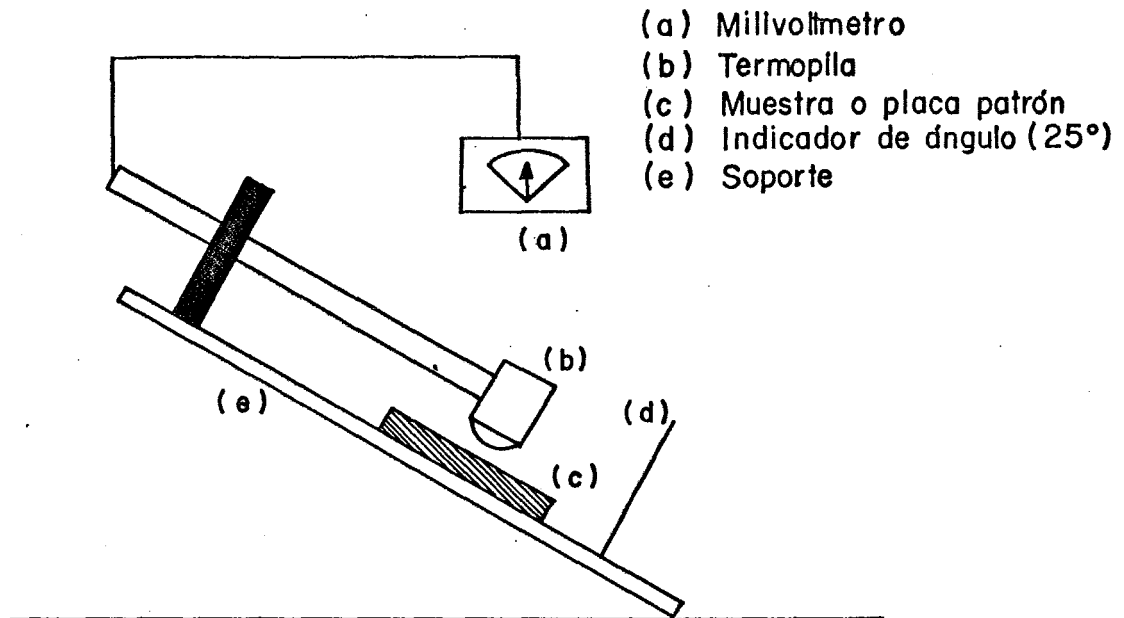


FIG. III.7.1 ESQUEMA DE UN OLFATOMETRO MODELO 1A

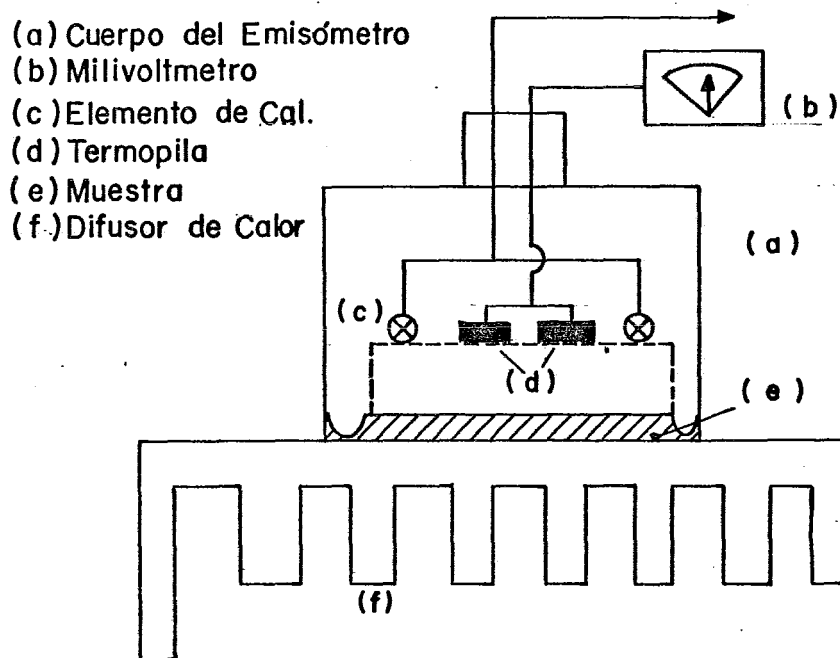


FIG. III.7.2 ESQUEMA DE UN EMISOMETRO MODELO EA

CAPITULO IV

RESULTADOS

IV.1 Influencia de los parámetros de proceso en α y ϵ .

Para este baño en particular, como se ha indicado, nuestro principal objetivo es el de obtener y reproducir una superficie selectiva de cromo negro con propiedades ópticas aceptables - ($\alpha = 0.9$ y $\epsilon = 0.1$)!

Un fenómeno de particular importancia a considerar es la variación del peso como función del tiempo de electrólisis que presentan diferentes baños electrolíticos, e indica esto una característica de los electrodepósitos. Dicha variación se ilustra en la figura siguiente:

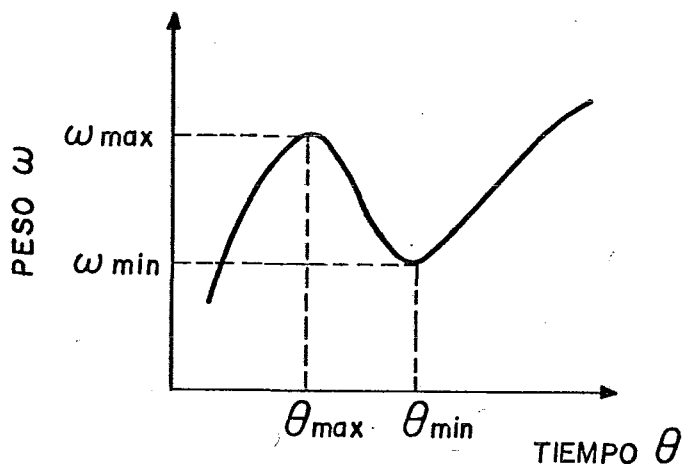


Fig.IV.1.1 Variación del peso ω en función del tiempo de electrólisis θ

Como se observa existe una disminución del peso entre θ_{max} y θ_{min} . Este fenómeno hasta el momento no ha sido bien comprendido. Sin embargo el conocimiento de esta curva permite determinar el mejor intervalo de operación. Diferentes autores - (11,12) han encontrado que los mejores parámetros ópticos se en

cuentran a un tiempo de electrolisis θ_{\min} .

Densidad de corriente.

La Fig. IV.1.2 muestra la variación del peso ω con respecto al tiempo de electrolisis θ , cuando la densidad de corriente se mantiene constante. Las diferentes curvas que se muestran corresponden a j , que se varió desde 140 a 350 mA/cm² (algunas curvas de j se muestran en esta Fig.). Como se puede observar a densidades de corriente altas (300 mA/cm²) las pendientes de las curvas evolucionan mas lentamente, en comparación con j bajas e intermedias (Fig. IV.1.2 curvas d y c). Además a densidades de corriente bajas el comportamiento del peso con respecto al tiempo es reproducible (ver Fig. IV.1.3 y IV.1.4).

Las variaciones de j con respecto a θ_{\min} y ω_{\min} se muestran en la Fig. IV.1.5(a y b) manteniendo una concentración de catalizador fija. De la gráfica IV.1.5 (b) se observa un máximo de ω_{\min} a una $j = 180$ mA/cm². Esto indica un cambio en el mecanismo de electrodeposición, observándose cualitativamente en las tonalidades de la placa, es decir que a j (<180 mA/cm²) bajas obtenemos placas blanquiscas pero a j altas (>180 mA/cm²) los depósitos son mas oscuros.

Temperatura

La temperatura de electrodeposición (T_D), mencionada en la seccion III.1.3, fué la que se sometió a variación, encontrándose que a T_D altas (40°C), las pendientes de las gráficas de peso vs. tiempo fueron bajas en comparación con las curvas [Fig. IV.1.6]

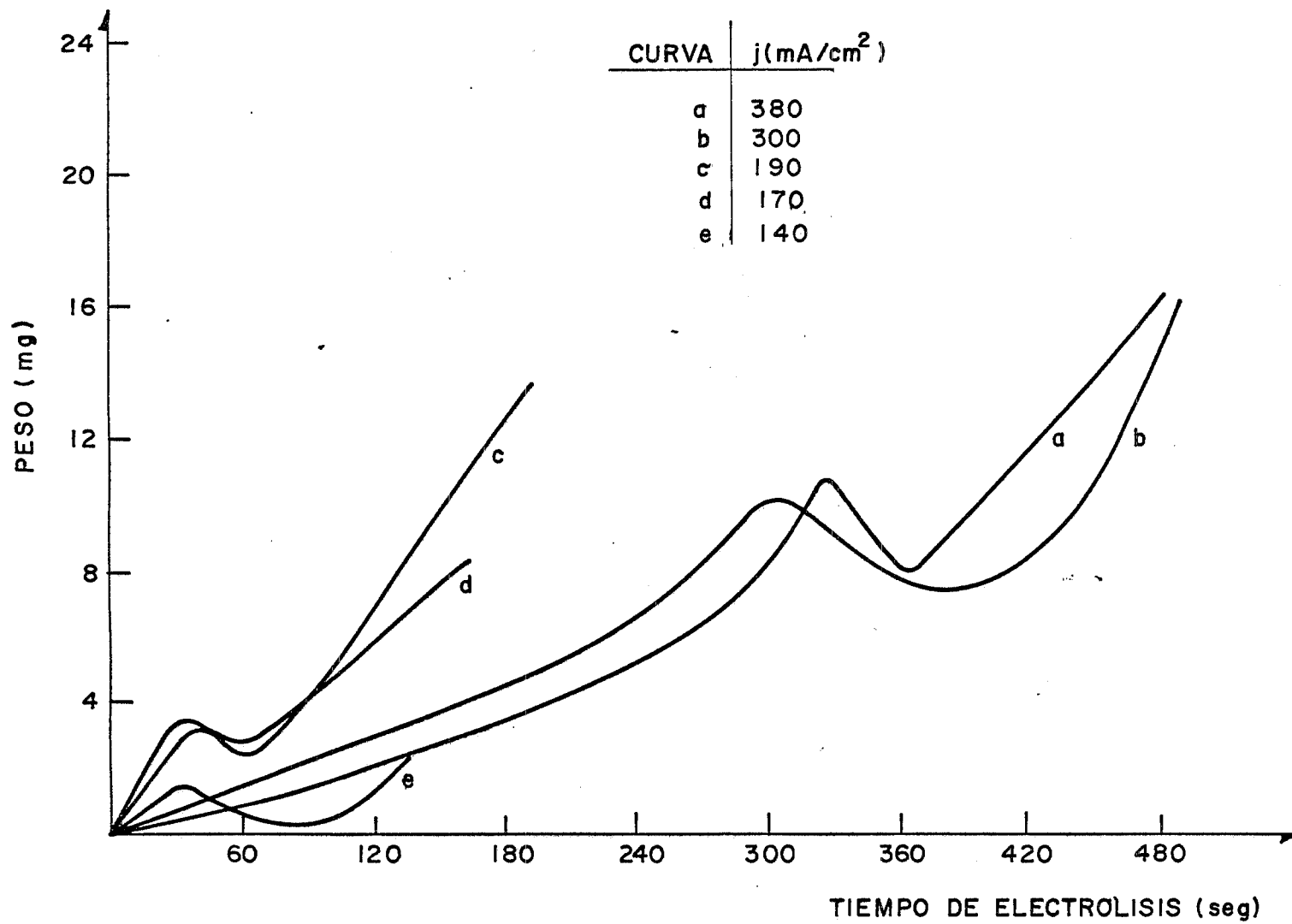


FIG. IV.1.2 VARIACION DE PESO (ω) EN FUNCION DEL TIEMPO DE ELECTROLISIS θ A DIFERENTES i

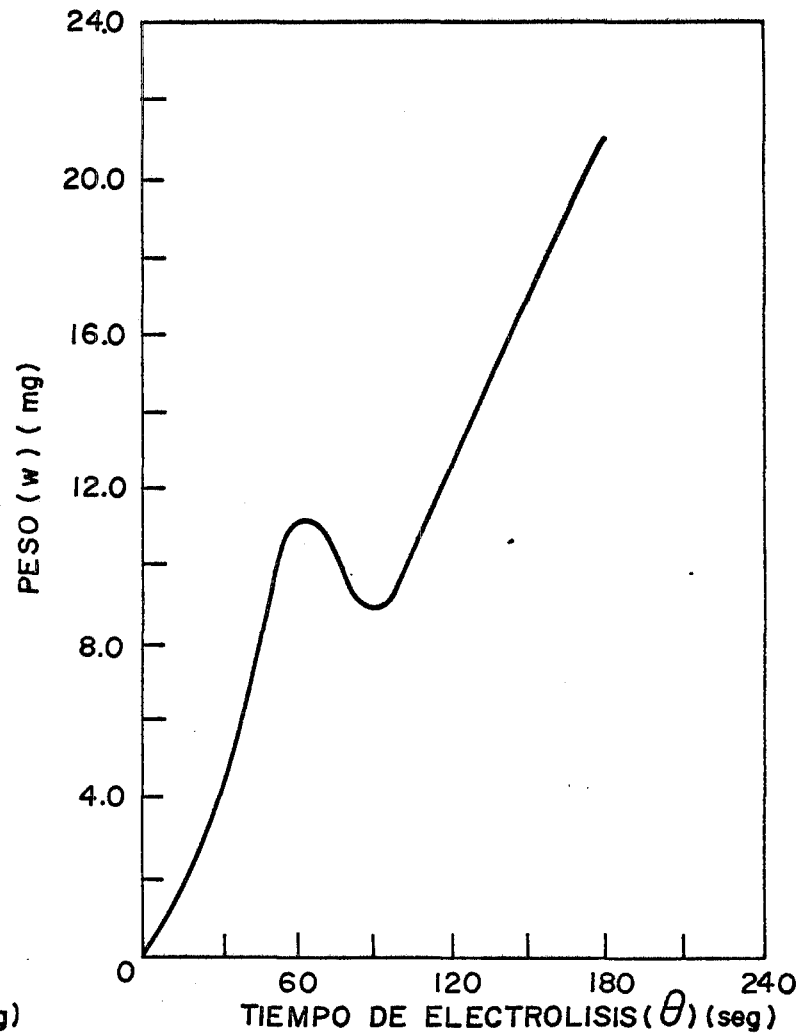
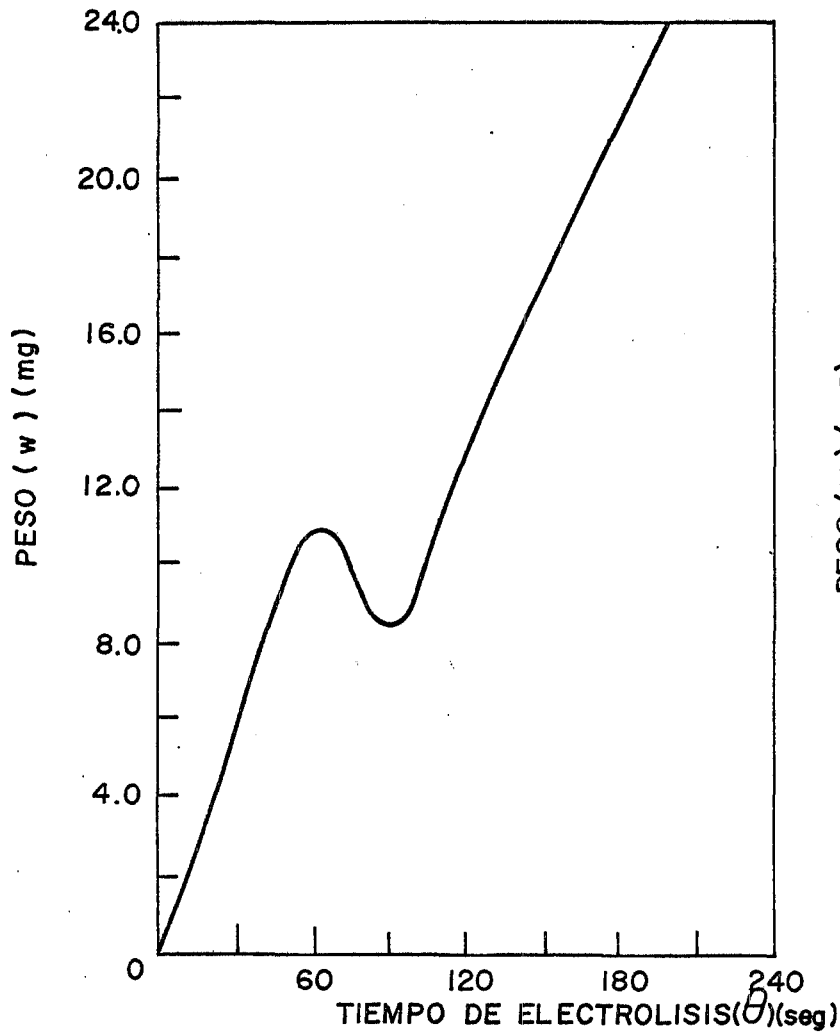
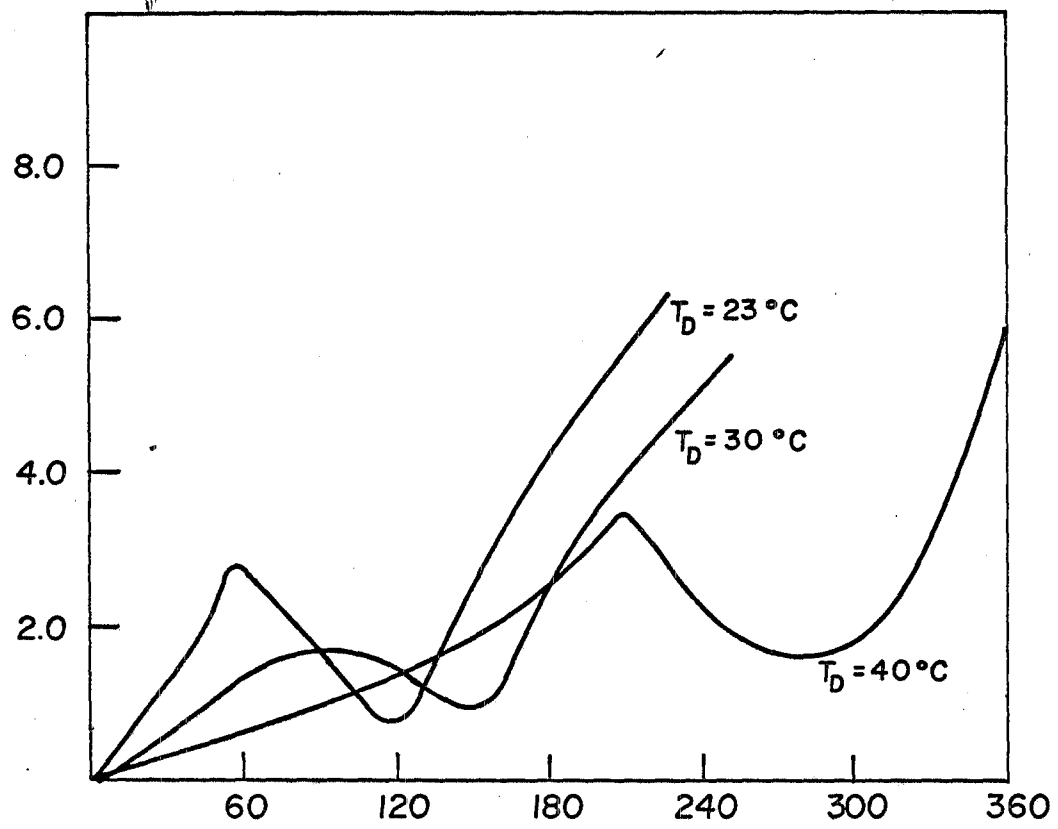


FIG. IV.1.2 Y IV.1.3. VARIACION DEL PESO COMO FUNCION DEL TIEMPO DE ELECTROLISIS (θ) PARA UNA $j=250 \text{ mA/cm}^2$ Y $T_b = 23^\circ\text{C}$



típicas para estos procesos. Debido a ello se disminuyó la temperatura a 30°C, con resultados similares. Finalmente se encontró que trabajando a T_D igual a 23°C, el comportamiento de las curvas peso vs. tiempo es similar al reportado en las Figs. características.

Concentración de catalizador.

En la tabla IV.1.1 se encuentran los valores de θ_{\min} y ω_{\min} a diferentes concentraciones de Na_2SiF_6 , obtenidos de nuestras primeras experiencias.

En base a los resultados obtenidos en las variaciones de los parámetros de proceso, se puede sugerir el empleo de los siguientes valores:

Densidad de corriente ~ 180 mA/cm²

Temp. de electrolisis ~ 23°C

Conc. de Na_2SiF_6 - 1.14 g/l.

IV.2 Variación de α y ϵ como función de j y θ .

Con las condiciones de electrodepósito mencionadas en la sección anterior, se elaboraron las muestras que fueron objeto de caracterización óptica. Las Figs. IV.2.1(a,b,c,d,e y f) muestran la variación de α y ϵ como función del tiempo de electrolisis θ . En dichas Figs. se observa que para un intervalo de θ (0-180 seg.) la evolución en las propiedades ópticas es más lenta a j bajas (140 mA/cm²) que a valores altos de j (190 mA/cm²)

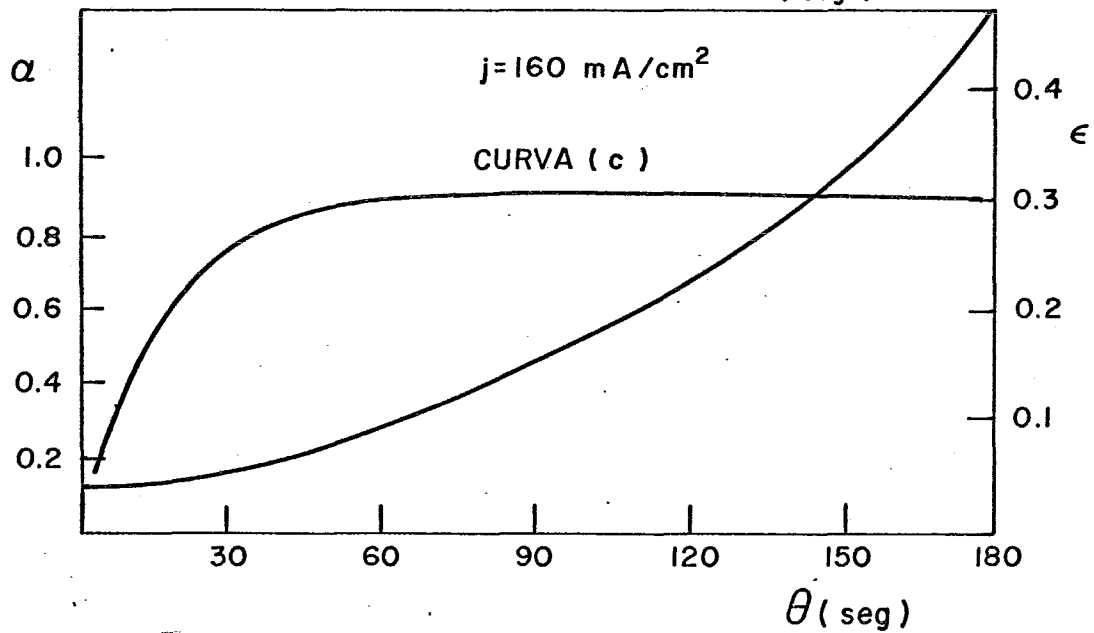
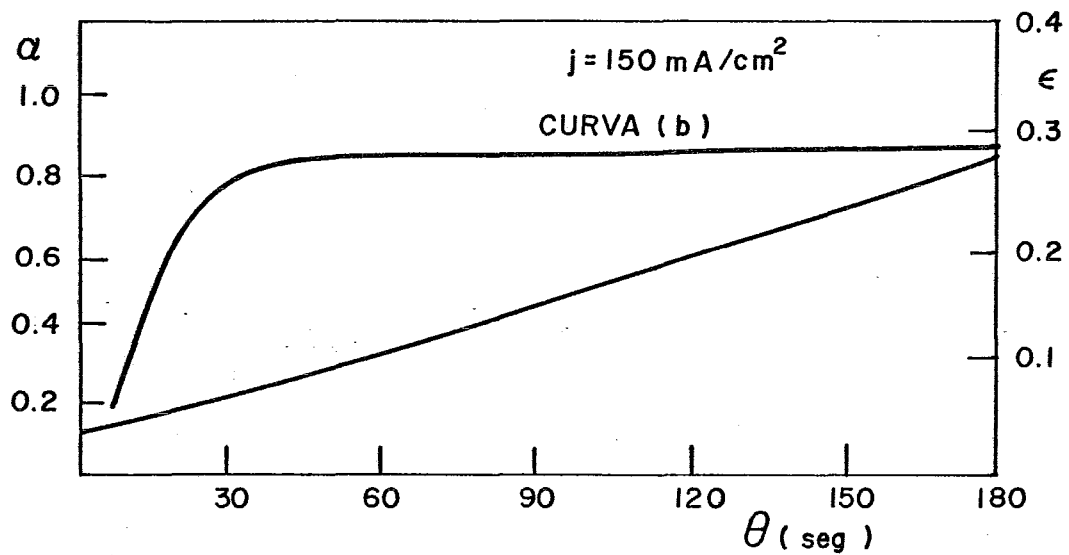
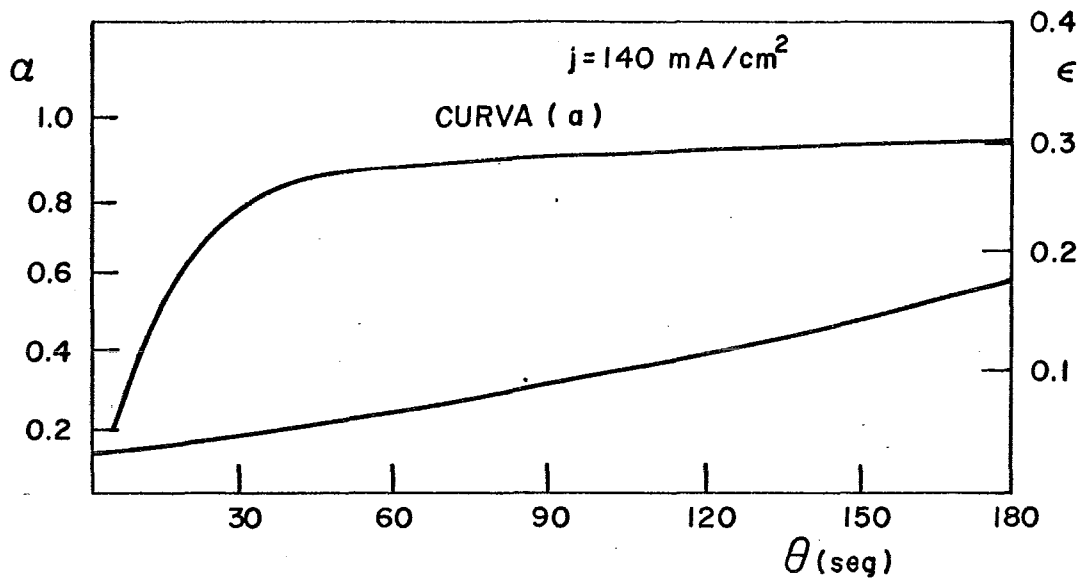


Fig. 10.2-1 (a, b, c)

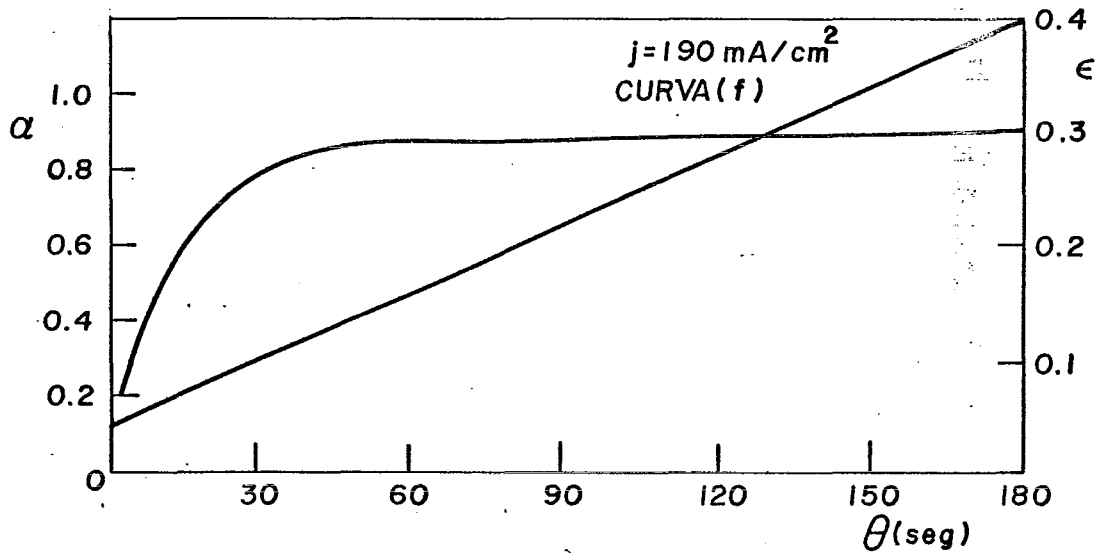
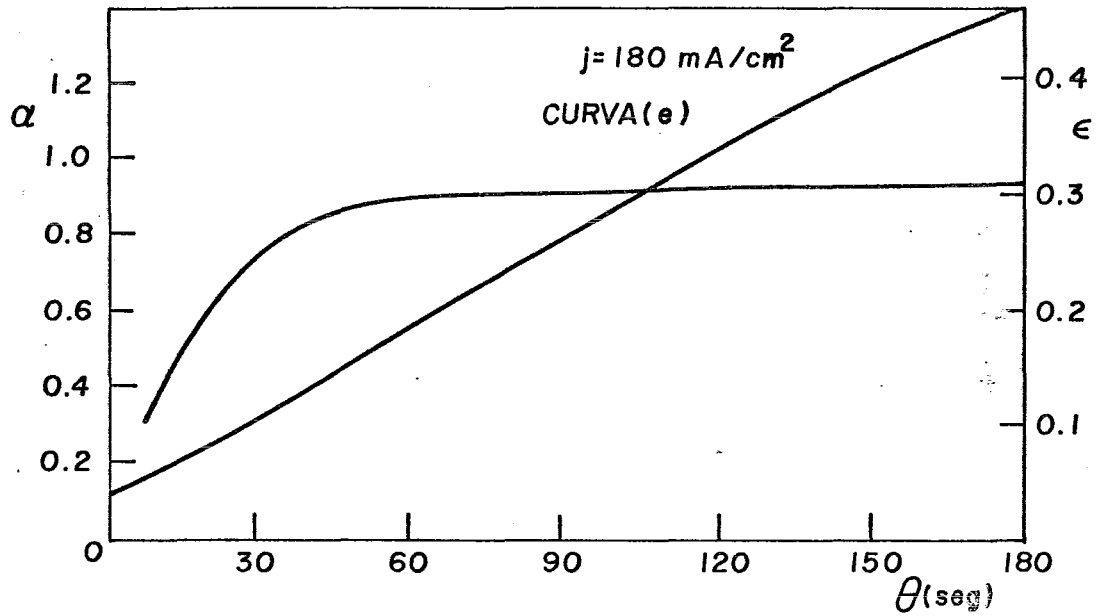
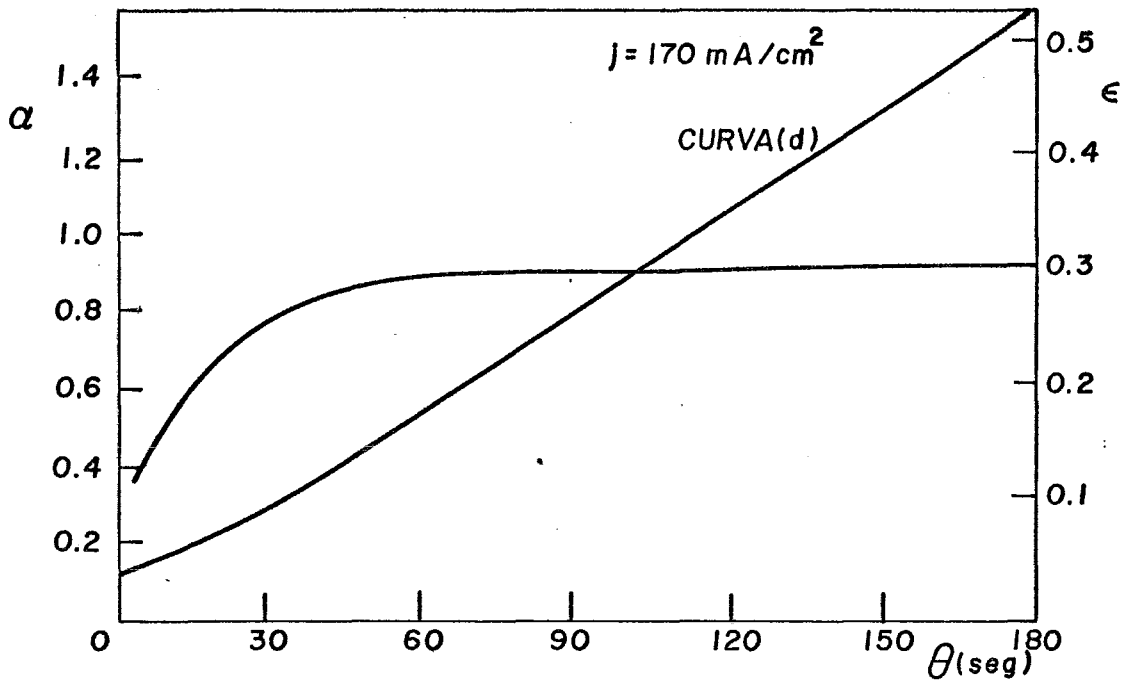


Fig 10.2.1 (d, e, f)

TABLA IV.1.1

Na_2SiF_6	θ_{min}	ω_{min}	ϕ	j (mA/cm ²)
0.65	180	0.2	36	140
0.90	156	0.35	54.6	"
0.98	160	0.30	48	"
1.14	150	0.40	60	"
1.37	120	0.55	67.6	"
0.65	150	0.90	135	180
0.90	108	1.24	133.9	"
0.98	90	1.26	113.4	"
1.14	80	1.76	140.8	"
1.37	60	1.80	108.0	"
0.65	120	0.90	108	250
0.90	99	1.10	108.9	"
0.98	90	1.26	113.4	"
1.14	78	1.50	117.0	"
1.37	60	1.90	114.0	"
0.65	90	0.48	43.2	350
0.90	70	0.47	32.9	"
0.97	60	0.46	27.6	"
1.14	57	1.59	90.63	"
1.37	48	1.70	81.6	"

Las Figs. IV.2.2(a,b y c) muestra la variación de α y ϵ con respecto a la densidad de corriente, para un tiempo de electrólisis fijo θ . Comparando la Fig.IV.2.2(a) y la (c), vemos que la curva de emisividad para los 90 seg. la pendiente aumenta drásticamente en comparación con la curva a los 30 seg..

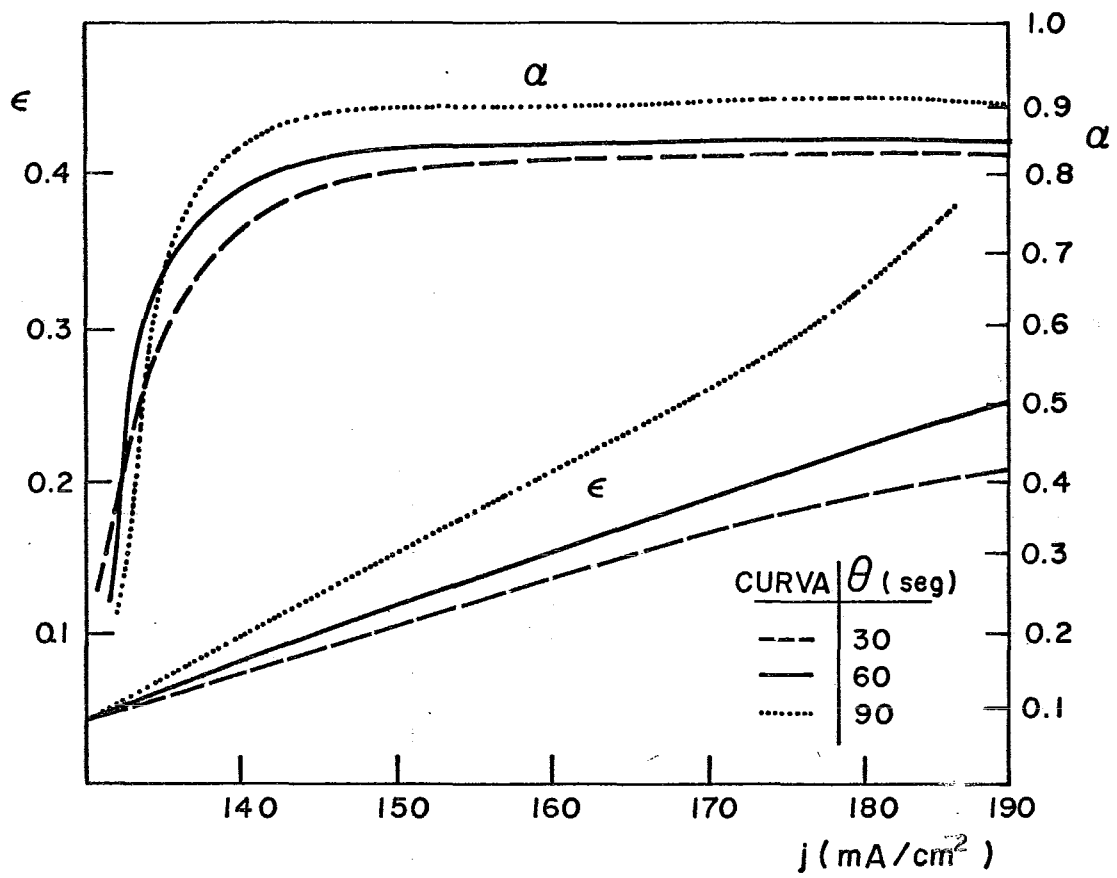


Fig. IV.2.1 (a,b,c) Variación de α y ϵ como función de la densidad de corriente, para un tiempo de electrólisis fijo θ

Esto puede ser explicado por una posible disminución de las partículas de cromo metálico y un aumento en la formación de óxidos de cromo.

Por otro lado, si observamos la evolución de las pendientes en las curvas de absorptividad para la correspondiente a 90 seg., esta es más rápida que a los 30 seg. Esto es explicable ya que las muestras electrodepositadas a 90 seg. son más oscuras que las preparadas a los 30 seg.

En cambio a los 60 seg. la curva (b) Fig. IV.2.2, los valores de α y ϵ presentan pendientes intermedias entre los dos tiempos anteriores (curvas (a) y (c)), lo que nos proporciona una superficie con parámetros ópticos a las de una superficie selectiva ideal. Sin embargo estos valores no se obtuvieron a $j = 180 \text{ mA/cm}^2$, indicada como la óptima, sino a valores más bajos ($160\text{-}170 \text{ mA/cm}^2$), sugiriendo con esto que los mejores valores de α y ϵ no se presentan en θ_{\min} como lo mencionan algunos autores [11,12] y que de nuestras experiencias observamos que los mejores parámetros ópticos están entre θ_{\max} y θ_{\min} (ver Fig. IV.1.1).

Influencia de la concentración del catalizador en α y ϵ .

Un intervalo óptimo se tiene entre 1 a 1.2 g/l, para α altas y ϵ bajos con una $j = 170 \text{ mA/cm}^2$. Para fijar un valor de la concentración de Na_2SiF_6 óptimo se introdujo un parámetro ϕ que resulta de multiplicar ω_{\min} por θ_{\min} para cada j . En la

Fig. IV.2.3 se observa la gráfica de ϕ como función de la concentración del catalizador, indicándose en esta un ϕ_{\min} . Esto indicó la presencia de dos fenómenos opuestos, uno es la tendencia de θ_{\min} a disminuir marcadamente al incrementar la cantidad de catalizador (ver Fig. IV.2.4) y el otro el de aumentar rápidamente la cantidad de ω_{\min} con la concentración del catalizador, dando como resultado un punto particular que denominamos ϕ_{\min} (ver Fig. IV.2.3)

El valor del parámetro ϕ_{\min} presenta valores más altos a intensidades de corriente $j = 180 \text{ mA/cm}^2$ y al incrementar j , ϕ_{\min} presenta valores pequeños. De donde se tiene que en el parámetro ϕ influyen más los valores de θ_{\min} que la cantidad depositada ω_{\min} .

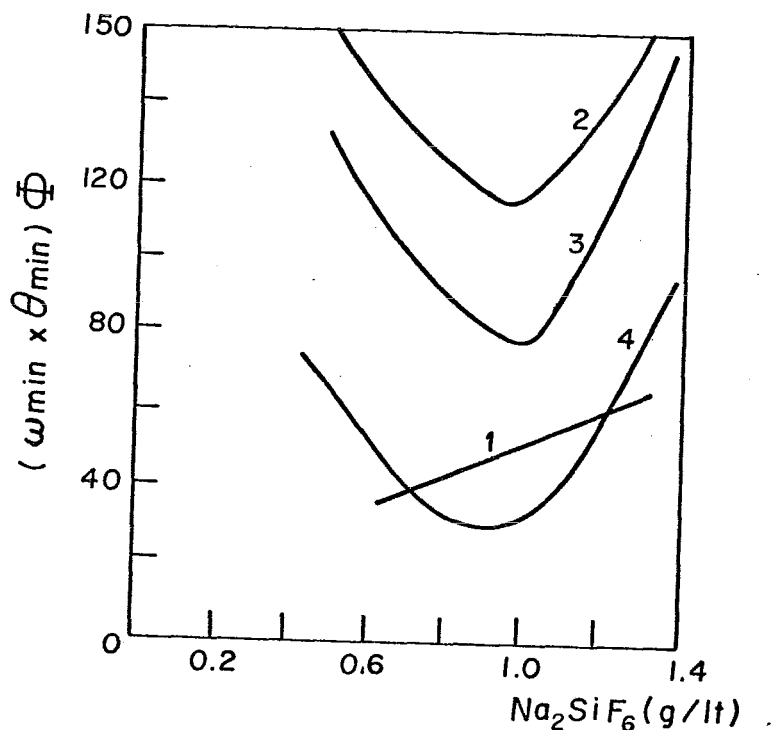
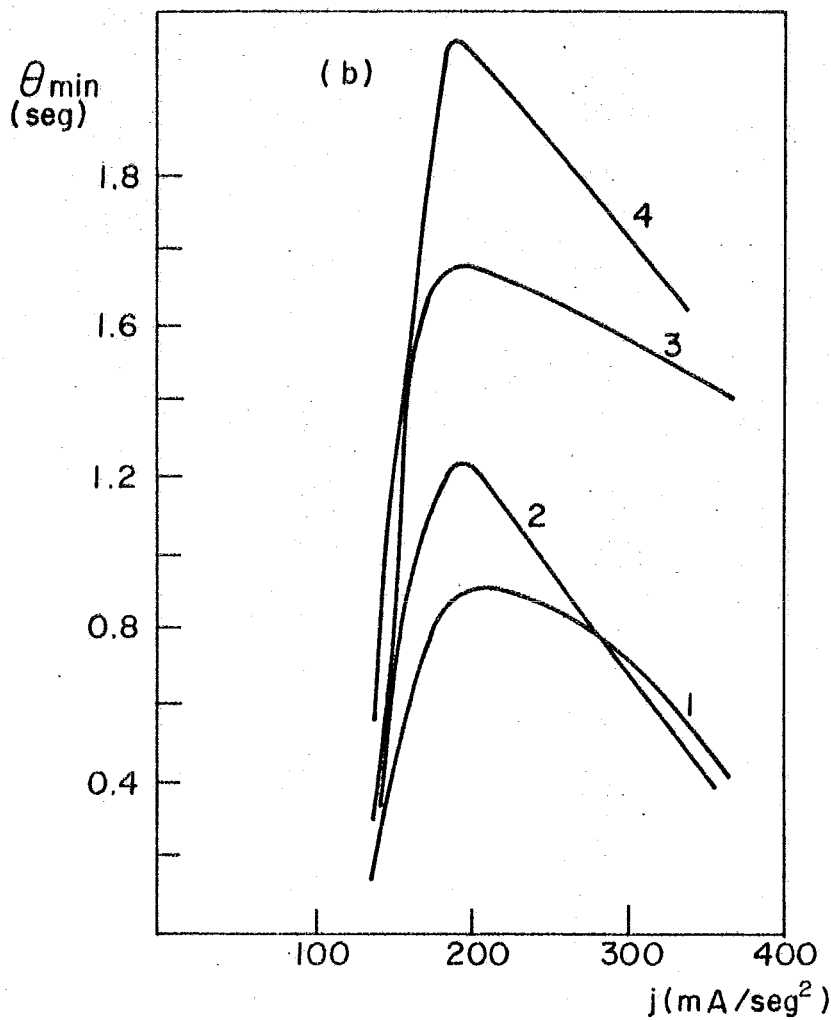
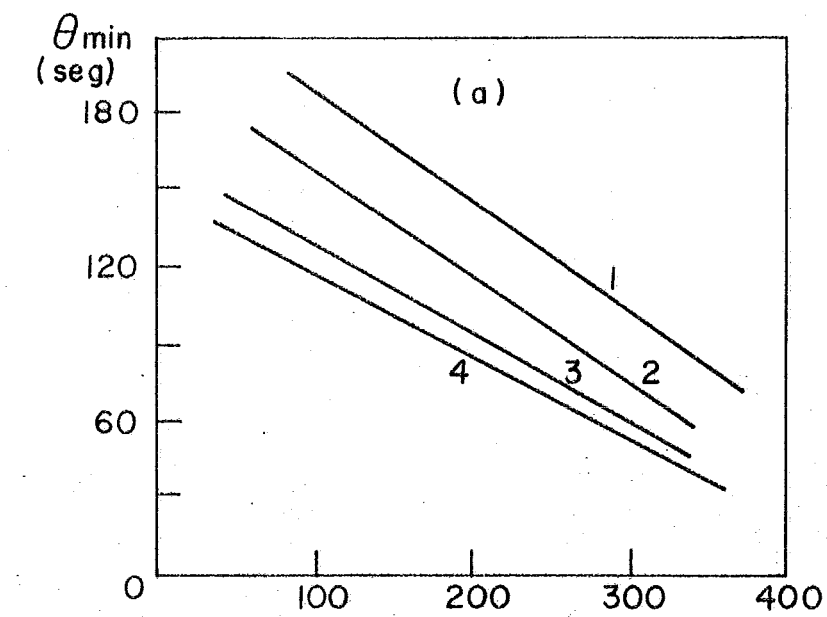


Fig. IV.2.3 Variación de ϕ como función de la concentración del catalizador a densidad de corriente constante

("	"	1	-	140	mA/cm ²)
("	"	2	-	180	" "
("	"	3	-	250	" "
("	"	4	-	350	" "



CURVA	(Na ₂ SiF ₆) (g/lit)
1	0.6527
2	0.978
3	1.142
4	1.37

FIG. IV. 2. 4 (a Y b). VARIACION DE EL TIEMPO MINIMO θ_{min} (a) Y EL PESO MINIMO ω_{min} (b) EN FUNCION DE LA DENSIDAD DE CORRIENTE

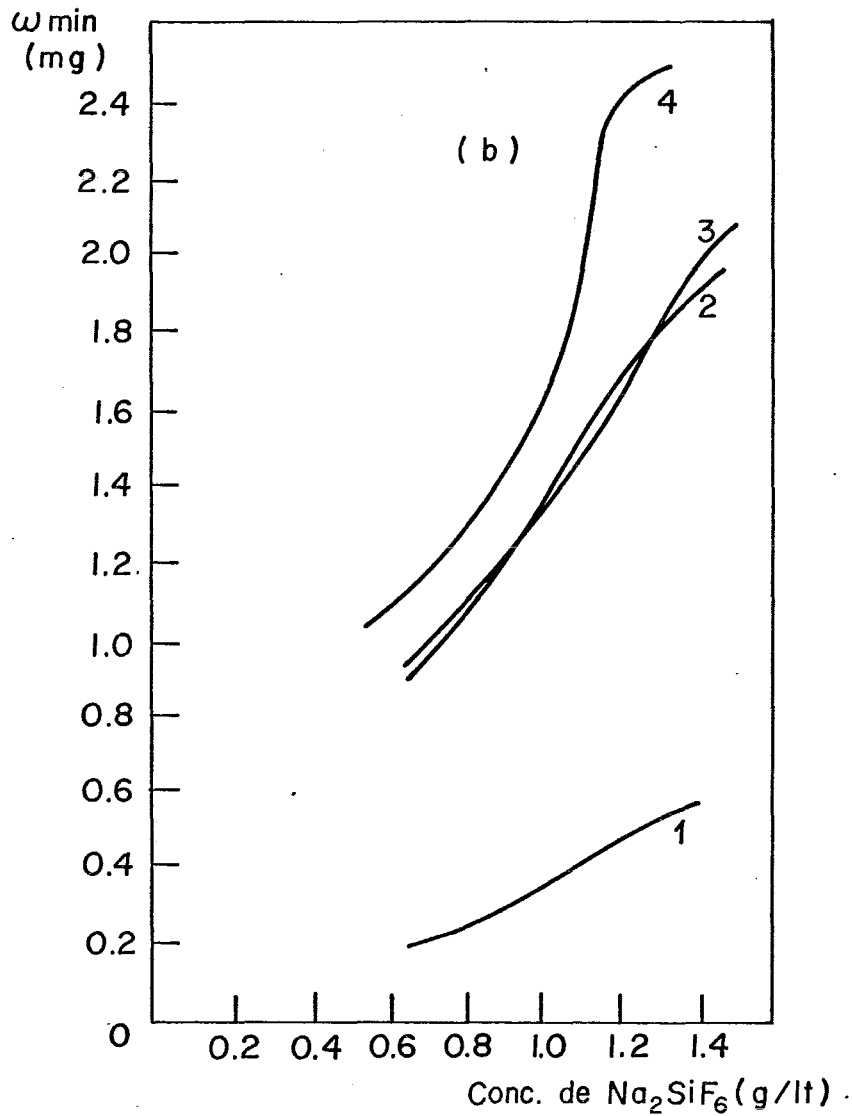
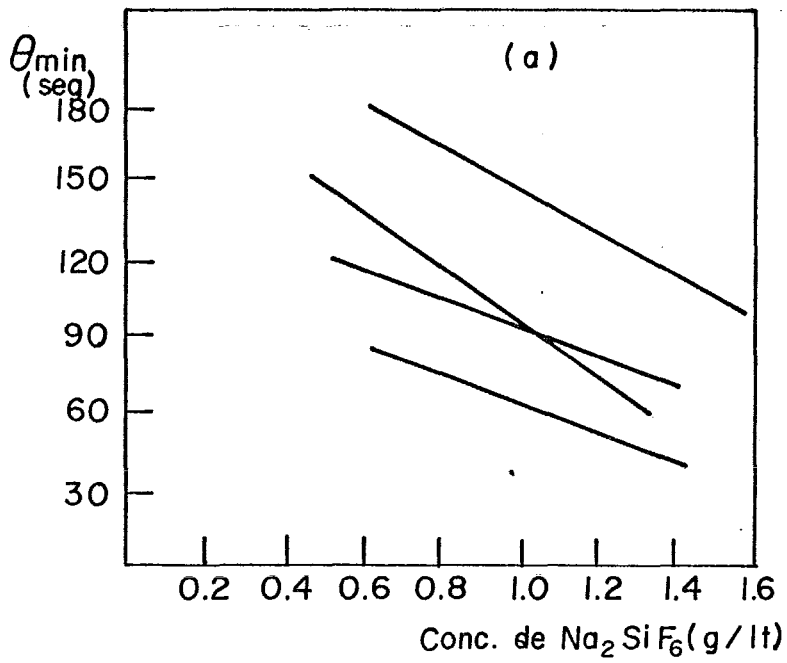


FIG. IV. 1.5 VARIACION DE θ_{\min} (a) y ω_{\min} (b), EN FUNCION DE LA CONCENTRACION DE Na_2SiF_6

CONCLUSIONES.

De acuerdo a los estudios encontrados en la literatura, el cromo negro electrodepositado es uno de los recubrimientos que se ha utilizado con mayor frecuencia para las aplicaciones en la energía solar, ya que presenta su escalón espectral alrededor de $2 \mu\text{m}$, lo cual permite que su coeficiente de absorción α sea cercano a 0.9 .

Los parámetros de obtención son los que determinan las propiedades ópticas del electrodepósito.

En el presente estudio se reportan las composiciones y las condiciones de operación óptima. Encontrándose que el tiempo de electrolisis es el factor predominante .

El mejor compromiso optico ($\alpha = 0.92$ y $\epsilon = 0.08$) se ha encontrado cuando se aplica una densidad de corriente de 170 mA/cm^2 para un tiempo de electrolisis θ de 60 seg. con una concentración de catalizador de 1.142 g/l. Por lo tanto los depósitos obtenidos, bajos las condiciones anteriores, son susceptibles a ser utilizados como superficies selectivas.

BIBLIOGRAFIA.

- (1) D.M. Trotter, H.G. Craighead y A.J. Sievers
"Design of selective surfaces for solar collection" Solar Energy Materials, Vol.1; No.1,2
Feb. 1979.
- (2) Tabor H. " Selective Radiation", Bull Reseach
Concil , Israel 5A(2), 129,134; 1956.
- (3) Warren R.N. "Solar Selective Surface made of -
semiconduct powders", The American Society -
of Mechanical Eng. United Eng. Center.
- (4) B.O. Serphin "Spectral Selective Surface", -
Edits. D.E. Dixon, J.D. Lesslie, Solar Energy
Conversion an introductory course.
Pergamon Press, Agust. 6-19, 1978.
- (5) Duffie and Beckman, Solar Energy Thermal Processes,
Wiley-Interscience Publication, 1a.
edición, 1974.
- (6) D.R. Mc Kenzie, J.Opt. Soc. Am. Vol. 66, pp.
249, 1976.
- (7) Aden B. Meinel and Marjorie P. Meinel, Applied
Solar Energy and Introducction, Adison-Wesley
Publ. Co. , 2a. edición, Jan. 1977.
- (8) Julia Quintana Ll. "Estudio y desarrollo de
superficies selectivas para el aprovechamin
de la Energia Solar". Tesis profesional, Fac.
de Quimica, 1976.
- (9) Glen E. Mc. Donald, "Spectral Reflectance Prop
erties for use as solar selective coating.",

Solar Energy, Vol.17, No. 2.

- (10) G.L. Harding, "Evaporated Chromium Black Selective Solar Absorbers", Thin Solid,38, (1976), pp. 109-115.
- (11) B.Window y I.T. Ritchie,"Selective Electroplated Chromium Black", Applied Optics, Vol. 17, No.16, 1978.
- (12) J.Spitz, Tran Van Danh y A.Aubert, "Chromium black coating for photothermal conversion of solar energy" part I (Preparation and Structural Characterization, Solar Energy Mat. - Vol.1 (1979) 189-200.
- (13) J.M. Behaghel, S. Berthier, J.Lafait y J.Rivory,"Chromium Black for photothermal conversion or solar energy, part. II Optical Properties" Solar Energy Mat. Vol.1 (1979), pp.201-213.
- (14) M.G. Hutchins, Solar energy unit, University college Cardiff, " Current advances in the development of electrodeposited black chrome solar absorber coating"
- (15) G.J. Sargent, Trnas. Am. Electrochemical Soc., Vol. 37,pp. 479, (1920).
- (16) Hoore P.J. , J.Electrochemical Soc."Electrochemical Science and Technology",Vol.126,No2.
- (17) A.V. Pamfilov and A.I. Lapushanskaya, Ukr. - Kim J. 26,46(1960):Chem. Abs. 55,8916h(1961).



- (18) Ivanova N.D., Kladnistskaya, Chemical Abs. Vol. 81, 1974.
- (19) J.L. Griffin, Plating Vol.53, pp.196 (1966).
- (20) Y. Meas, G. Poillerat, "Unas ideas sobre el mecanismo de electrodepósito del cromo negro", II Congreso Nacional de Electroquímica, 13-14 de Nov. Mexico D.F. 1980.
- (21) A. Ignatiev, P.O'Neill "Microstructure of Chrome Black" Solar Energy Mat. Part.I pp.69-79 (1979)
- (22) J.C. Fan y S.A. Spura, Appl. Phys. Lett. 30,513 (1977)
- (23) Lambert M.C. and Washburn, Solar Energy Mat. Vol. 1, (1979) 81-92.
- (24) R.E. Hahn, B.O. Seraphin, In Phys Thin Films Vol. 10, ed. by G. Hans (Academy Press, N.York 1978).
- (25) B.O. Seraphin "Topics in applied Physics" Vol.31 "Solar energy conversion solid-state physics - aspects", pp.5-53(1979)
- (26) A.T. Vagramyan y D.N. Usachev, Zh.Fiz Khim 36 752,(1962).
- (27) Y. Meas, L. Del Castillo, A. Fernández, "Electrodeposición del cromo negro, parametros que influyen sobre las propiedades ópticas del depósito" V Reunion Latinoamericana de Electroquímica y Corrosión, Concepción, Rep. de Chile, 29 sept.-3 Oct., 1980.
- (28) Devices and Services Co. Emisometer Mod. AE1 y alfatometer 1A.
- (29) Especialidades químicas e industriales S.A.

- (30) J. C. Richmond, "Measurement of thermal radiation properties of solids", A Symposium Held at Dayton Ohio, Sept. 5.6.7. (1963) NASA.
- (31) Gordon G.D. "Measurement of Ratio of absorptivity of sunlight to thermal emissivity" Rev. Sec. Instr. Vol.31, No.11, Nov. 1960, pp.1104-1204.
- (32) Buttler C.P. and Inn E.C.V. "The total hemispherical emissivity of metals", U.S. Naval Radiological Defense Lab. Tech. Rep. USNRDL-TR-327 May 1959.
- (33) Hernández E. "On the numerical computation of Solar radiation parameters from Satellite cloud cover data" Proceedings of the UNESCO/World Meteorological Organization-Solar energy Sym. Ginebre Suiza, 1976.
- (34) Hernández E. "The Seasonal distribution of the incoming solar radiation in México", Proceedings of the Sharing the Sun 76 solar technology, International solar energy Soc., Winnipeg, Canada, Vol. 10, 1976.
- (35) D.M. Mattox et. al. Sandia Lab. Albuquerque, - New Mexico, SAND 75-0361, Jul.(1975).
- (36) H. Gerischer and M. Kappel, Z. Phys. Chem. N.F. 8, 258(1956); Z. Elektrochem., 61, 463(1957); 64 235,(1960).