



Universidad Autónoma de Querétaro  
Facultad de Química  
Maestría en Ciencias de la Energía

## **Fabricación de un material absorbente solar base cobre mediante oxidación anódica**

### **Tesis**

Que como parte de los requisitos para obtener el Grado de  
Maestro en Ciencias de la Energía

#### **Presenta:**

Fernando Razzón Hernández

#### **Dirigido por:**

Adrián Sosa Domínguez

#### **Co-dirigido por:**

José de Jesús Pérez Bueno

Dr. Adrián Sosa Domínguez  
Presidente

Dr. José de Jesús Pérez Bueno  
Secretario

Dr. José Santos Cruz  
Vocal

Dr. Francisco Javier de Moure Flores  
Suplente

Dra. Sandra Andrea Mayén Hernández  
Suplente

Centro Universitario, Querétaro, Qro.  
Fecha de aprobación por el Consejo Universitario, Febrero 2023,  
México



Dirección General de Bibliotecas y Servicios Digitales  
de Información



Fabricación de un material absorbente solar base  
cobre mediante oxidación anódica

**por**

Fernando Razzón Hernández

se distribuye bajo una [Licencia Creative Commons  
Atribución-NoComercial-SinDerivadas 4.0  
Internacional](#).

**Clave RI:** FQMAC-212768-0323-223

## Agradecimientos

Agradezco a mis padres, Víctor Hugo y Rocío, por su apoyo a lo largo de mi vida. Asimismo, a los Doctores que apoyaron a la realización del presente trabajo puntualmente al Dr. Adrián Sosa Domínguez, así como al Dr. José de Jesús Pérez Bueno por los conocimientos brindados en la dirección del presente trabajo. De igual manera a la Universidad Autónoma de Querétaro y al Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica por brindar las instalaciones y medios necesarios para el desarrollo y culminación del trabajo de investigación. Por último, quisiera agradecer al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, por los fondos otorgados para esta investigación.

## Tabla de contenido

<b>Tabla de contenido.....</b>	<b>1</b>
<b>Índice de Figuras.....</b>	<b>4</b>
<b>Índice de tablas .....</b>	<b>6</b>
<b>Resumen .....</b>	<b>7</b>
<b>Abstract.....</b>	<b>9</b>
<b>1. Introducción .....</b>	<b>12</b>
<b>2. Justificación .....</b>	<b>15</b>
<b>3. Antecedentes.....</b>	<b>16</b>
3.1 Colectores solares .....	16
3.2 Superficies selectivas.....	18
3.2.1 Absorbancia solar.....	20
3.2.2 Emitancia térmica.....	20
3.3 Clasificación de recubrimientos selectivos.....	21
3.3.1 Absorbente intrínseco .....	22
3.3.2 Tándem semiconductor-metal.....	23
3.3.3 Pilas de interferencia multicapa.....	23
3.3.4 Absorbente cermet.....	23
3.3.5 Recubrimientos de superficie texturizada.....	24

3.3.6	Absorbente tipo cuerpo negro .....	24
3.4	Temperatura de operación para materiales absorbentes.....	25
3.5	Cobre negro .....	26
3.6	Oxidación anódica.....	28
3.7	Pretratamientos del material .....	30
3.8	Recubrimiento de protección a la corrosión .....	30
3.9	Transporte físico de vapor .....	31
3.10	Aluminio, material protector.....	32
<b>4.</b>	<b>Objetivos</b> .....	<b>35</b>
4.1	Objetivo general.....	35
4.2	Objetivos específicos .....	35
<b>5.</b>	<b>Metodología</b> .....	<b>36</b>
5.1	Método de preparación del sustrato de cobre .....	36
5.1.1	Desbaste mecánico.....	36
5.1.2	Pulido electroquímico .....	36
5.2	Proceso de oxidación anódica .....	37
5.3	Limpieza.....	39
5.4	Recubrimiento nanométrico de Al mediante PVD .....	39
<b>6.</b>	<b>Resultados y discusiones</b> .....	<b>41</b>
6.1	Prueba de adhesión .....	41

6.2	Difracción de rayos X.....	42
6.3	Microscopia electrónica de barrido.....	46
6.4	Propiedades ópticas.....	48
6.5	Determinación de velocidad de corrosión .....	51
<b>7.</b>	<b>Conclusiones.....</b>	<b>53</b>
<b>8.</b>	<b>Referencias.....</b>	<b>54</b>

## Índice de Figuras

Figura 1. Gráfico de producción mundial de energía primaria de 2018 (World Energy Balances, IEA, 2019).....	12
Figura 2. Estructura de la producción de energía primaria de 2019 (Sistema de información energética, SENER).....	13
Figura 3. Mapa de irradiación global horizontal (World Bank Group). ....	14
Figura 4. Clasificación de colectores solares (Kalogirou y col., 2014).....	17
Figura 5. Comportamiento de diferentes cuerpos absorbentes solares (Rahman y col., 2016). ....	19
Figura 6. Diagrama de clasificación de recubrimientos absorbentes solares (Salvi y col., 2018). ....	22
Figura 7. Metodología general.....	36
Figura 8. Fotografía de pulido electroquímico en sustrato de cobre empleando solución de ácido fosfórico al 85% en peso.....	37
Figura 9. Fotografía de diseño de celda y fuente de poder para proceso de oxidación anódica.....	38
Figura 10. Equipo PVD modelo Ærlikon leybold vacuum solutions para formación de película delgada de Aluminio .....	39
Figura 11. Acomodo de sustratos de muestras para formación de recubrimiento nanométrico mediante la técnica PVD .....	40
Figura 12. Fotografías obtenidas después de realizar prueba de adhesión: a) 120, b) 220, c) 320, d) 400, e) 800, f) 1000, g) 1500.....	42
Figura 13. Difractograma de rayos X de CuO sobre sustratos de cobre .....	43
Figura 14. Difractograma de rayos X oxidación de sustratos de cobre a 8 mA/cm <sup>2</sup> . .....	44
Figura 15. Difractograma de rayos X para oxidación de sustratos de cobre a diferentes densidades de corriente .....	45

Figura 16. Difractograma de rayos X para diferentes papeles abrasivos (S1 - #80, S2 - #320) y tiempos (S3 - 15 min, S4 - 30 min). .....	45
Figura 17. Imágenes SEM de nanoestructuras de CuO a diferentes densidades de corriente, tiempo y acabado superficial .....	46
Figura 18. Imagen SEM 20,000 aumentos de recubrimiento de CuO .....	47
Figura 19. Espectro EDS y mapeo elemental obtenido de recubrimiento de CuO.	48
Figura 20. Espectros intervalo UV-Vis-NIR para muestras de 15, 30, 45 y 60 minutos de oxidación anódica con y sin aplicación de recubrimiento nanométrico de aluminio.....	50
Figura 21. Curvas de Tafel para análisis de velocidad de corrosión.....	52



## Índice de tablas

Tabla 1. Clasificación del intervalo de operación para materiales absorbentes solares (Selvakumar y col., 2012).....	25
Tabla 2. Componentes y condiciones para tratamiento catódico .....	36
Tabla 3. Componentes y condiciones para pulido electroquímico.....	37
Tabla 4. Resultados obtenidos para prueba de adhesión .....	41
Tabla 5. Distribución porcentual elemental y atómica de recubrimiento de CuO...	48
Tabla 6. Parámetros electroquímicos obtenidos mediante polarización lineal y ajuste de Tafel .....	52

## Resumen

El uso de la energía solar como fuente de generación energética, ha generado un desarrollo en el área solar térmica para la creación de dispositivos colectores mediante sus propiedades absorbentes solares. En el presente trabajo un recubrimiento selectivo solar de intervalo bajo de temperatura (menor a 100 °C) fue fabricado empleando como materiales base sustratos de cobre previamente tratados mediante desbaste mecánico y pulido electroquímico, así como activados mediante un tratamiento catódico. Mediante la técnica de pasivación anódica, la cual consiste en la inmersión de los sustratos en medio alcalino compuesto por una solución 1M de hidróxido de sodio a una temperatura de 60 °C aplicando una densidad de corriente de 4 mA/cm<sup>2</sup> por un tiempo de 30 minutos, se obtuvieron los recubrimientos de óxido de cobre negro (CuO). Un recubrimiento de aluminio nanométrico fue adicionado mediante la técnica PVD para protección ante la corrosión. Los recubrimientos obtenidos fueron caracterizados óptica, morfológica y electroquímicamente mediante microscopía electrónica de barrido, difracción de rayos X (DRX), espectroscopia de reflectancia difusa, así como polarización lineal.

Un difractómetro de rayos X fue empleado para caracterizar ópticamente el recubrimiento formado mediante la comparación de los picos difractados con sus respectivas cartas cristalográficas identificando las fases cristalinas del recubrimiento de interés; mediante un sistema de microanálisis por dispersión de energías de rayos X acoplado a un microscopio electrónico de barrido se realizó un mapeo elemental que confirma la presencia atómica de los elementos deseados y la libertad de impurezas así como una clasificación morfológica de la superficie obtenida.

El uso de espectroscopios de intervalo UV-Vis-NIR aplicando la técnica de espectroscopia de reflectancia difusa permitió la obtención del porcentaje de reflectancia dentro del intervalo de 300 nm a 2500 nm del espectro electromagnético obteniendo valores de absorción del 94% al 98% en el intervalo de 300 nm a 1000

nm y valores de absorción del 80% al 90% en el intervalo de 1000 nm a 2500 nm en ambos sistemas (Cu/CuO y Cu/CuO/Al).

Un recubrimiento nanométrico de aluminio aplicado mediante la técnica de PVD fue caracterizado haciendo uso de un potencióstato aplicando la técnica de polarización lineal con lo cual se logró la protección a la corrosión del sistema Cu/CuO, el sistema obtenido Cu/CuO/Al presentó una reducción en la tasa de corrosión del 82% con respecto al recubrimiento de óxido de cobre (Cu/CuO).

Palabras clave: absorbente solar, oxidación anódica, corrosión.

## Abstract

The use of solar energy as a source of energy generation has generated a development in the solar thermal area for the creation of collector devices through its solar absorbing properties. In the present work, a selective solar coating with a low temperature range (less than 100 °C) was manufactured using as base materials copper substrates previously treated by mechanical grinding and electrochemical polishing, as well as activated by cathodic treatment. Using the anodic passivation technique, which consists of immersing the substrates in an alkaline medium composed of a 1M sodium hydroxide solution at a temperature of 60 °C applying a current density of 4 mA/cm<sup>2</sup> for a period of 30 minutes, black copper oxide (CuO) coatings were obtained. A nanometric aluminum coating was added using the PVD technique for protection against corrosion. The coatings obtained were characterized optically, morphologically, and electrochemically by scanning electron microscopy, X-ray diffraction (XRD), diffuse reflectance spectroscopy, as well as linear polarization.

An X-ray diffractometer was used to optically characterize the coating formed by comparing the diffracted peaks with their respective crystallographic charts, identifying the crystalline phases of the coating of interest; Using an X-ray energy dispersion microanalysis system coupled to a scanning electron microscope, an elemental mapping was carried out that confirms the atomic presence of the desired elements and the freedom from impurities, as well as a morphological classification of the surface obtained.

The use of UV-Vis-NIR interval spectrometers applying the diffuse reflectance spectroscopy technique allowed obtaining the percentage of reflectance within the interval from 300 nm to 2500 nm of the electromagnetic spectrum, obtaining absorption values of 94% to 98% in the interval from 300 nm to 1000 nm and absorption values from 80% to 90% in the interval from 1000 nm to 2500 nm in both systems (Cu/CuO and Cu/CuO/Al).

A nanometric coating of aluminum applied by the PVD technique was characterized using a potentiostat applying the linear polarization technique, which achieved corrosion protection of the Cu/CuO system, the obtained Cu/CuO/Al system presented a 82% reduction in the corrosion rate with respect to the copper oxide (Cu/CuO) coating.

Keywords: solar absorber, anodic oxidation, corrosion.

## DECLARACIÓN DE RESPONSABILIDAD DE ESTUDIANTE:

Declaro que los datos propios obtenidos en esta investigación fueron generados durante el desarrollo de mi trabajo de tesis de forma ética y que reporto detalles necesarios para que los resultados de esta tesis sean reproducibles en eventuales investigaciones futuras.

Finalmente, este manuscrito de tesis es un trabajo original en el cual se declaró y dio reconocimiento a cualquier colaboración o cita textual presentadas en el documento.

## STUDENT RESPONSIBILITY STATEMENT:

I declare that the personal data obtained in this research were generated ethically during the development of my thesis work and that I report the necessary details so that the results of this thesis are reproducible in future investigations.

Finally, this thesis manuscript is an original work in which any collaboration or textual citation presented in the document was declared and acknowledged.

---

Fernando Razzón Hernández

## 1. Introducción

El incremento poblacional lleva consigo un incremento en los productos y servicios básicos requeridos por la humanidad, gracias a esto, año con año la demanda de producción energética mundial se ha visto incrementada. En el año de 2018 se tuvo un incremento del 3.20% respecto al año anterior, con lo cual se alcanzó una producción de 14,421.15 millones de toneladas equivalentes de petróleo según lo reportado en el "World Energy Balances" del año 2018, esto generó un total de 81.40% de producción energética proveniente de derivados fósiles, lo cual permite observar un contraste notorio frente a la producción energética a partir de energías renovables, las cuales representan un 13.70% de la producción mundial de energía, como se puede observar en la siguiente Figura 1.

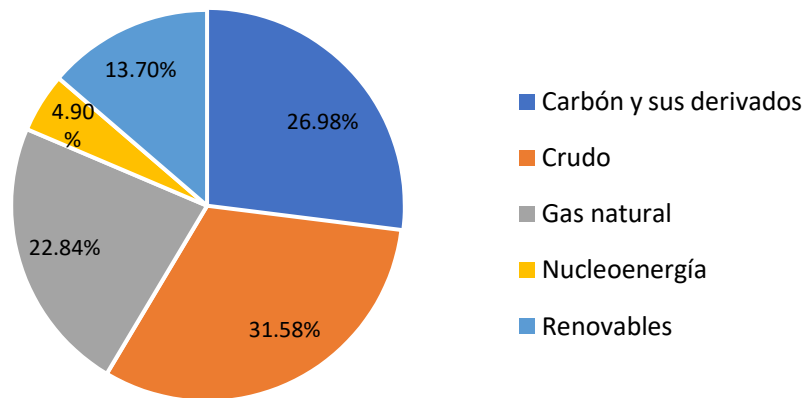


Figura 1. Gráfico de producción mundial de energía primaria de 2018 (World Energy Balances, IEA, 2019).

Debido a esta gran dependencia mundial a los combustibles fósiles y a los fenómenos que generan el calentamiento global se propuso en el año de 2015 el acuerdo internacional de París el cual busca, entre otras cosas, limitar el calentamiento global en dos grados centígrados con respecto a la era preindustrial, este compromiso, el cual fue acordado por 195 países, ha llevado a tomar una

actitud más crítica respecto a las emisiones de gases de efecto invernadero generadas y buscar su reducción con el fin de lograr cumplir los objetivos impuestos por cada uno de los países que ratificaron el acuerdo.

Durante los últimos diez años, México ha tenido un decaimiento en la producción de energías provenientes de hidrocarburos, con un porcentaje de reducción de 2.40% respecto al año 2018, reportado en el Balance Nacional de Energía 2019 por la Secretaria de Energía. Esta reducción afecta de manera importante a la producción energética nacional por el gran porcentaje que representan los hidrocarburos como fuentes de producción de energía primaria, sin embargo, debido al gran potencial que tiene México, por su ubicación geográfica y la gran cantidad de radiación solar que recibe anualmente, generó un incremento del 68.13% en la producción de energía a través de la radiación solar. En la Figura 2 presenta la estructura de la producción de energía primaria en 2019, sin embargo, a pesar del gran incremento anual que tuvo, el aprovechamiento de la energía solar únicamente representa una parte del 3.37% de la producción de energía proveniente de fuentes de la tierra, solar y eólica.

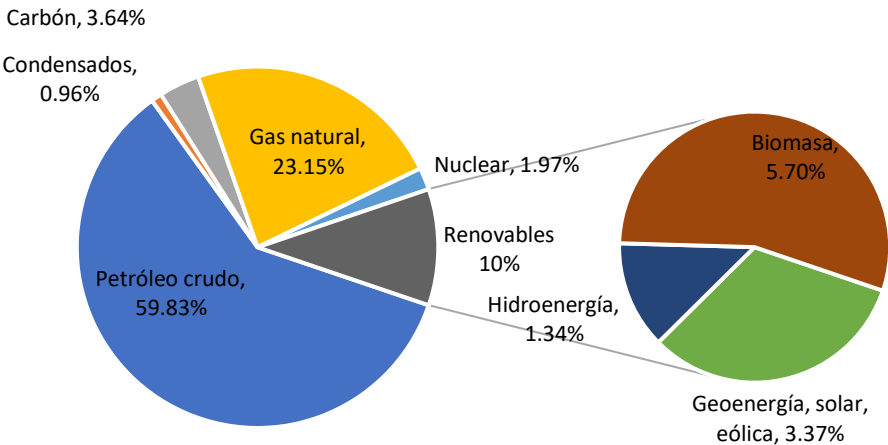


Figura 2. Estructura de la producción de energía primaria de 2019 (Sistema de información energética, SENER).



México, al ratificar el acuerdo de París, formuló una declaración interpretativa en la cual afirma que se encuentra comprometido, dentro de sus objetivos nacionales, a facilitar las herramientas necesarias para lograr el desarrollo y transferencia a tecnologías las cuales sean capaces de mejorar la resiliencia al cambio climático y reducir las emisiones de gases de efecto invernadero mediante labores de investigación y desarrollo lo cual busca posibilitar, alentar y acelerar la innovación tecnológica en el área de energías renovables.

El aprovechamiento de la energía solar que tiene un territorio se mide a través de la radiación solar incidente, México, por su ubicación geográfica y latitud, se clasifica dentro de la región más favorecida en recursos solares según datos del International Renewable Energy Agency (IRENA) en 2015, recibiendo un promedio de 5.5 Kwh/m<sup>2</sup> diariamente. La Figura 3 presenta la irradiación global horizontal a lo largo del territorio mexicano, es gracias a esto que se considera idóneo el desarrollo y uso de tecnologías solares para el aprovechamiento de la radiación solar y con esto poder llegar a ser un país en el cual la generación eléctrica sea menos dependiente de fuentes fósiles.



Figura 3. Mapa de irradiación global horizontal (World Bank Group).

## 2. Justificación

El desarrollo de nuevas tecnologías tiene como fin la optimización de los parámetros actuales en los dispositivos absorbentes solares. En el caso específico de los colectores de placa plana se busca la optimización de la capacidad de absorber la radiación solar y reducir la emisión de la misma, lo anterior se logra mediante la creación de recubrimientos absorbentes solares de superficie selectiva los cuales tiene valor de absorbancia mayores a 0.95 y valores de emitancia menores a 0.05 en la región del espectro solar de 0.2 a 2.5  $\mu\text{m}$ .

Actualmente el uso de cobre, como material base para diversos dispositivos absorbentes solares, ha permitido obtener resultados con altos rendimientos en su conversión térmica además de presentar una estabilidad térmica para la aplicación final, es por esto que se busca optimizar las propiedades mediante la fabricación de una superficie selectiva absorbente solar de óxido de cobre.

La principal desventaja con los dispositivos colectores solares es su tiempo de vida, debido a la gran exposición con el medio ambiente, es normal observar daños por desgaste y corrosión. Para optimizar lo anterior se plantea el uso de un recubrimiento nanométrico de aluminio aplicado mediante la técnica de deposición física de vapor (PVD) para prevenir la corrosión sin interferir con las propiedades absorbentes solares del material.

### **3. Antecedentes**

#### **3.1 Colectores solares**

La generación de energía en nuestra sociedad en la actualidad proviene principalmente de los combustibles fósiles, lo cual genera un impacto ambiental ya que el uso de petróleo, carbón y gas natural aumentan la cantidad de gases nocivos, gases de efecto invernadero, cantidad de cenizas y por lo tanto se propician fenómenos como la lluvia ácida y el efecto invernadero (Khoza y col., 2019).

Para lograr la disminución de estos factores, en la actualidad se busca el reemplazo de fuentes de energía provenientes de combustibles fósiles, las cuales no son renovables y se prevé el término de las mismas para el año 2060 (Elavarasan y col, 2020), por fuentes de energía renovables; es por esto que la energía solar es candidata para el desarrollo de nuevas alternativas para el abastecimiento de energía. La energía solar es una fuente abundante, limpia y accesible, la cual tiene el potencial suficiente para sostener el desarrollo y uso que la sociedad demanda en la actualidad y en el futuro (Gao y col., 2017).

La energía solar es una fuente de energía la cual puede ser convertida en diferentes formas empleando el uso de diferentes tecnologías como módulos fotovoltaicos, plantas de energía a partir de concentradores solares y sistemas solar-térmicos (Li y col., 2019).

Los colectores solares hacen referencia a un dispositivo el cual a través de la absorción de la luz solar, colecta calor, mediante la absorción de energía en un intervalo definido de longitud de onda, para después mediante un proceso de transferencia de calor lograr incrementar la temperatura de un fluido el cual se encuentre dentro del dispositivo, la energía obtenida puede ser empleada para diversos propósitos los cuales dependen principalmente del tipo de tecnología de colector que se utilice. Los colectores solares pueden ser clasificados

principalmente por la distinción de si son concentradores o no concentradores de la energía recibida, como se esquematiza en la Figura 4, el área del colector es aquella que intercepta la radiación solar incidente mientras que el área absorbente es aquella que absorbe efectivamente la radiación solar (Barone y col., 2018).

Los dispositivos concentradores solares, captan la radiación y la concentran en un área absorbente solar muy pequeña con lo que se logra alcanzar temperaturas del intervalo medio o alto (mayores a 100 °C y de hasta 2000 °C), mientras que los colectores no concentradores de energía solar logran temperaturas de intervalo bajo (menores a 100 °C) (Kalogirou y col., 2004).

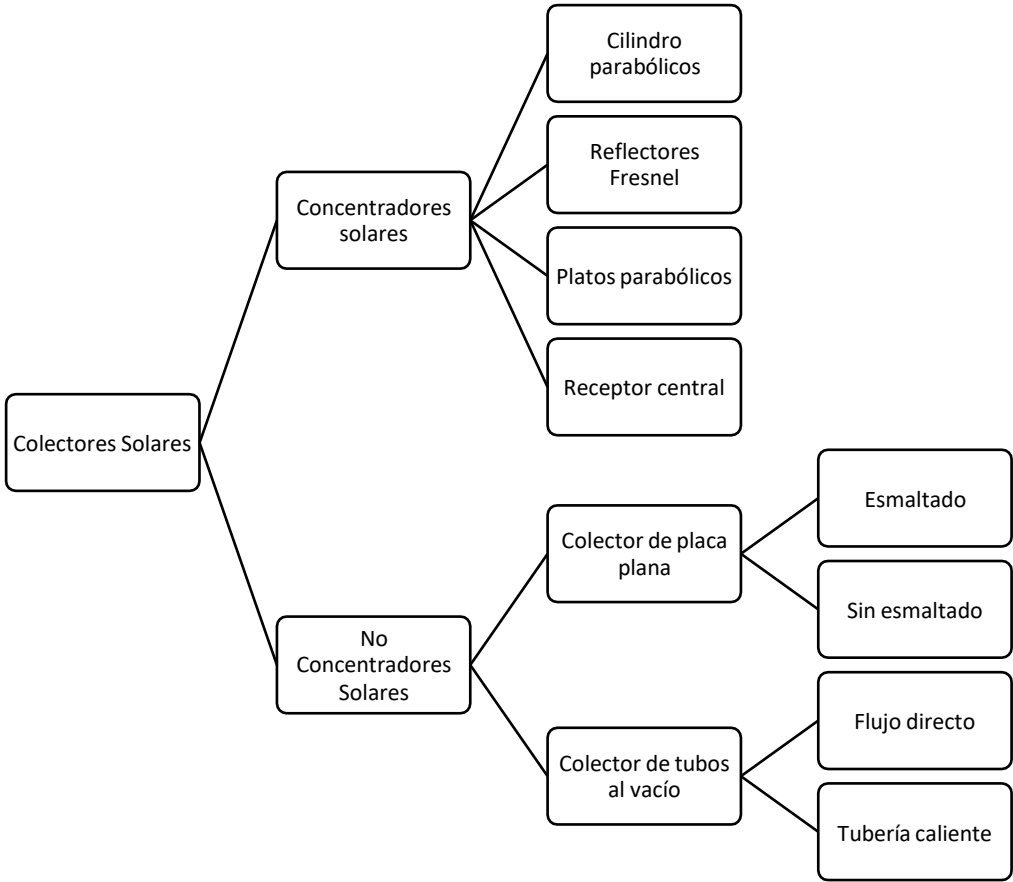


Figura 4. Clasificación de colectores solares (Kalogirou y col., 2014).

El uso de sistemas solar-térmicos como los colectores de superficie plana o los tubos al vacío, los cuales operan a bajas temperaturas (no mayores a 100 °C) y de media temperatura (100-300 °C) permiten el reemplazo de energías fósiles para aplicaciones como calentamiento de agua, cocción de alimentos, calefacción de espacios, entre otras aplicaciones (Liu y col., 2021).

Sin embargo, la conversión de la energía solar captada por estos dispositivos es el parámetro más importante a ser optimizado en la actualidad, ya que la eficiencia de conversión permitiría el uso de estas tecnologías durante el día a día. Debido a la diferencia que existe en los picos de demanda respecto a los picos de producción, energética o térmica, se requiere el desarrollo y mejora de estos sistemas para poder lograr un cambio más sencillo y práctico para la sustitución de sistemas que trabajen con fuentes fósiles (Nunes y col., 2017).

### 3.2 Superficies selectivas

La conversión de energía proveniente de los fotones de la radiación solar a energía térmica se logra mediante la combinación de una alta absorción solar y una baja emisividad. Este objetivo puede ser alcanzado mediante el uso de superficies absorbentes solares, las cuales se encuentran compuestas por recubrimientos hechos de combinaciones de varios materiales, con microestructuras capaces de absorber los fotones incidentes de la radiación solar y después convertirlo en energía térmica de altas temperaturas (Khelifa y col., 2018).

El uso de superficies selectivas es clave para aumentar la eficiencia de los sistemas solar-térmicos, ya que permiten un comportamiento dual mediante la maximización de la absorción solar y la disminución de pérdidas parásitas de calor por la emisión térmica en la zona infrarroja (Thomas y col., 2017).

Una superficie selectiva ideal absorbe el máximo de radiación solar como sea posible y de igual forma la reflectancia dentro del espectro solar debe ser

minimizada. Gao y colaboradores (Gao y col., 2017) reportaron los valores teóricos para que una superficie sea considerada como selectiva obteniendo un valor de absorbancia de  $\alpha \geq 0.95$  en la región del espectro de 0.3 a 2.5  $\mu\text{m}$  así como un valor de emitancia de  $\varepsilon \leq 0.05$  en la región infrarroja de 2.5 a 25  $\mu\text{m}$ . En la Figura 5 se puede observar el comportamiento ideal y real de una superficie selectiva.

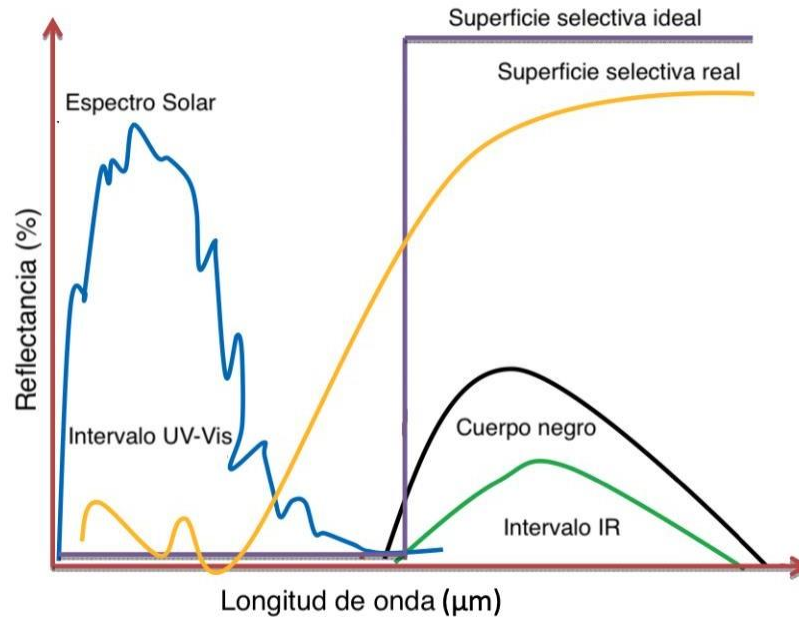


Figura 5. Comportamiento de diferentes cuerpos absorbentes solares (Rahman y col., 2016).

Los recubrimientos absorbentes de capa selectiva son aplicados principalmente en colectores solares para incrementar su capacidad de absorción solar y generar un aumento en la eficiencia de la conversión térmica (Zhang y col., 2017). La conversión de la energía se logra mediante la suma de tres fenómenos físicos, transmisión, absorción y reflexión, la cual dará como resultado la unidad, por lo que la radiación total se caracteriza como:

$$\alpha_{\lambda} + \rho_{\lambda} + r_{\lambda} = 1 \quad (1)$$

donde  $\alpha_\lambda$ ,  $\rho_\lambda$ ,  $r_\lambda$  se define como la absorbancia, reflectancia y transmitancia respectivamente para una longitud de onda ( $\lambda$ ) dada. Para materiales opacos, la absorbancia espectral se define como la reflectancia total según la ley de Kirchoff. De este modo, la ecuación (1) se define de la siguiente manera para materiales que no permiten que la radiación incidente pase a través de ellos ( $r_\lambda = 0$ ).

$$\alpha_\lambda + \rho_\lambda = 1 \quad (2)$$

$$\alpha_\lambda = 1 - \rho_\lambda \quad (3)$$

### 3.2.1 Absorbancia solar

Cuando la radiación electromagnética interactúa con átomos, iones o electrones en la superficie de un material, los efectos resultantes dependen de la frecuencia de la luz y de las estructuras atómicas del material. Como resultado de esta interacción, surgen tres fenómenos físicos: transmisión, absorción y reflexión (Dan y col., 2017).

Cuando la energía del fotón de entrada es igual a la banda prohibida del material, la radiación electromagnética se absorbe y desaparece dentro del medio. La absorción se describe como la radiación absorbida por la superficie ( $G_{\lambda, \text{abs}}(\lambda)$ ) sobre la radiación incidente solar ( $G_\lambda(\lambda)$ ) (Dan y col., 2017):

$$\alpha_\lambda(\lambda) = \frac{G_{\lambda, \text{abs}}(\lambda)}{G_\lambda(\lambda)} \quad (4)$$

### 3.2.2 Emitancia térmica

En 1901 la ley de Plank fue propuesta para definir la distribución de energía radiante de un cuerpo negro perfecto, ya que todos los objetos emiten ondas electromagnéticas fue necesaria la definición de un cuerpo negro ideal, el cual es

aquel que puede absorber toda la radiación incidente como una entidad hipotética (Kuhn, 1978).

$$E_{b\lambda}(\lambda, T) = \frac{8\pi hc}{\lambda^5 \exp\left(\frac{hc}{\lambda k_B T} - 1\right)} \quad (5)$$

donde  $c$ ,  $k_B$  y  $h$  son la velocidad de la luz, la constante de Boltzmann y la constante de Plank respectivamente.

Tomando en cuenta la ley de Stefan-Boltzmann se llega a la ecuación que permite el cálculo de la emitancia hemisférica para una superficie, la cual es calculada a partir de la radiación emitida por el objeto objetivo a una temperatura especificada ( $E_\lambda(\lambda, T)$ ) y la radiación que emite un cuerpo negro perfecto a una temperatura determinada  $E_{b\lambda}(\lambda, T)$  (Kuhn, 1978).

$$\varepsilon_\lambda(\lambda, T) = \frac{E_\lambda(\lambda, T)}{E_{b\lambda}(\lambda, T)} \quad (6)$$

### 3.3 Clasificación de recubrimientos selectivos

Para la correcta clasificación de las superficies absorbentes selectivas solares se debe de tomar en cuenta el material, fabricación, estructura y otros criterios que determinarán el rendimiento de estos. Sin embargo, el desafío de estos materiales es lograr operar a temperaturas elevadas, por lo que las propiedades requeridas para cumplir con esto son determinantes para su correcto funcionamiento por lo que de igual forma se puede lograr una clasificación en función a una alta selectividad, estabilidad a altas temperaturas, alta estabilidad química y estructural, capacidad para prevenir la oxidación, la corrosión y la humedad, así como la dureza y la resistencia a ser rayado (Xu y col., 2020).



Tomando en cuenta lo anterior y según con el diseño y configuración que los materiales con superficies absorbentes selectivas solares pueden tener, se logra una clasificación en seis categorías, lo cuales se ilustran en la Figura 6.

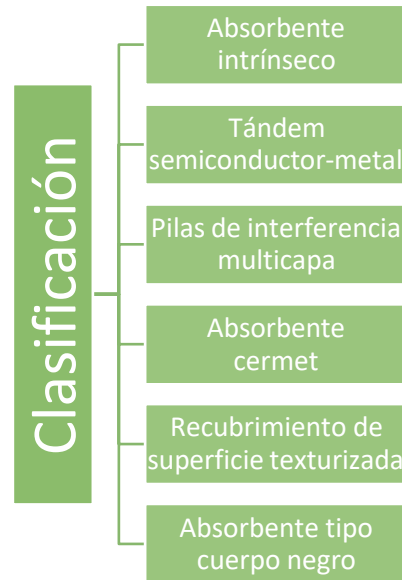


Figura 6. Diagrama de clasificación de recubrimientos absorbentes solares (Salvi y col., 2018).

### 3.3.1 Absorbente intrínseco

Los dispositivos absorbentes intrínsecos se caracterizan por ser ópticamente menos efectivos, pero estructuralmente más estables, regularmente son compuestos por metales de transición y semiconductores ( $\text{Fe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaF}_2$  dopado con B, entre otros). Su comportamiento proviene de los orbitales disponibles de iones de metales de transición, que no se encuentran completamente ocupados por electrones, por lo que pueden tomar o ceder electrones fácilmente, al combinarse con nitrógeno, oxígeno u otros, genera la absorción de fotones de luz visible mediante los huecos de nivel de energía. Son considerados dentro de la clasificación por su aplicación a altas temperaturas (Zhang y col., 2017).

### 3.3.2 Tándem semiconductor-metal

Son compuestos por la capa de metal, la cual tiene como objetivo retener la emisión de los sustratos calentados, y un semiconductor, en el cual se enfoca la emisión retenida gracias a su banda prohibida (con valores de 0.5 eV a 1.26 eV) la cual tiene la característica de poder absorber dentro del espectro visible e infrarrojo cercano de la radiación solar. Materiales como el PbS (0.4 eV), Ge (0.7 eV) y Si (1.1 eV) han sido reportados como funcionales para esta aplicación (Zhang y col, 2017). Sin embargo, debido a la nula estabilidad a altas temperaturas de los semiconductores, se requiere el uso de barreras de difusión, las cuales actúan como amortiguador para confinar la difusión a altas temperaturas. Debido a sus altos índices de refracción se requiere de un recubrimiento antirreflectante el cual busca disminuir estas pérdidas (Esposito y col., 2016).

### 3.3.3 Pilas de interferencia multicapa

Las estructuras de múltiples capas se consideran útiles y fiables para aplicaciones de alta temperatura, se encuentran compuestos por dieléctricos alternos, los cuales han demostrado una buena absorbancia en el intervalo de longitud de onda visible, y capas metálicas semitransparentes que logran reflejar el infrarrojo con lo que se han obtenidos valores de alta absorción (alrededor de 0.95) y bajos coeficientes de emitancia (cerca de 0.05) (Dan y col., 2018).

### 3.3.4 Absorbente cermet

Los absorbentes cermets se encuentran compuestos principalmente de partículas metálicas a nivel nanométrico con una fase cerámica o principalmente dieléctrica. Las partículas metálicas logran modificar la respuesta óptica en la matriz logrando la dispersión de la radiación solar entre las partículas metálicas y la matriz dieléctrica. El uso de los materiales cermet se asemeja al material dieléctrico ya que ambos son empleados para absorción solar mientras que la parte metálica refleja el

infrarrojo. Este tipo de recubrimiento consta generalmente de dos partes, una película de metal poroso vacío y una capa de pigmento metálico, el caso predominante se logra mediante la anodización del aluminio mediante la cual se logra la superficie absorbente de alúmina porosa en la cual se aplica el pigmento metálico (Wang y col., 2012).

### 3.3.5 Recubrimientos de superficie texturizada

Mediante las técnicas de micro y nano fabricación así como el tratamiento con haz de iones los recubrimientos de superficie texturizada han logrado innovar en el campo de absorbentes solares ya que logran obtener una alta absorción solar mediante el aprovechamiento de la energía solar a través de múltiples reflejos modificados repetidamente por los materiales, con una alta absorbancia, gracias a las texturas obtenidas por las técnicas de fabricación, las cuales presentan formas porosas, dendríticas, estriadas, granulares, etc. Sin embargo, uno de los problemas actuales que enfrentan es la problemática ambiental que llegan a sufrir como la oxidación o los choques térmicos (Khodasevych y col., 2015).

### 3.3.6 Absorbente tipo cuerpo negro

Su campo de aplicación es en bajas temperaturas, sin embargo, podrían ser empleado en aplicaciones de alta temperatura con el uso de semiconductores altamente dopados como  $\text{ZnO:Al}$ ,  $\text{In}_2\text{SO}_3\text{:Sn}$  y  $\text{SnO}_2\text{:Sb}$  sobre un recubrimiento absorbente con alta durabilidad. Su principal aplicación es en colectores solares de placa plana de baja temperatura ya que el uso de superficies negras mejora considerablemente las propiedades de absorción solar (Stjerna y col., 1994).

### 3.4 Temperatura de operación para materiales absorbentes

La clasificación del intervalo de operación a diferentes temperaturas de los recubrimientos absorbentes selectivos solares se logra mediante tres grupos los cuales se pueden observar en la Tabla 1.

Tabla 1. Clasificación del intervalo de operación para materiales absorbentes solares (Selvakumar y col., 2012).

Clasificación	Intervalo de temperatura
Baja temperatura	$100\text{ }^{\circ}\text{C} > T$
Media temperatura	$100\text{ }^{\circ}\text{C} < T < 400\text{ }^{\circ}\text{C}$
Alta temperatura	$T > 400\text{ }^{\circ}\text{C}$

Los recubrimientos empleados a temperaturas inferiores a  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  o de baja temperatura se encuentran regulados mediante la norma europea EN 12975-3-1, la cual define un criterio de falla de un absorbente solar basado en cambio en el rendimiento óptico del absorbente y se refiere específicamente a la determinación del comportamiento a largo plazo y la vida útil de absorbentes solares de capa selectiva para su uso en colectores solares que funcionan en condiciones típicas del sistema de agua caliente sanitaria en hogares (Mandal y col., 2017).

Los recubrimientos absorbentes solares de temperatura media tienen una temperatura operativa estable de  $100$  a  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$  y se utilizan principalmente en aplicaciones de agua caliente solar en albercas o sistemas de mayor consumo, desalinización y térmicas industriales (Selvakumar y col., 2012).

Los recubrimientos con una estabilidad térmica de alto orden con temperaturas superiores a 400 °C en la atmósfera al aire libre pueden ser más útiles para todas las categorías de aplicaciones de centrales térmicas solares. Ya se ha aceptado que es necesario aplicar absorbentes solares selectivos que muestran una estabilidad térmica de alto orden para mejorar la eficiencia del sistema de energía solar térmica (Prasad y col., 2018).

### 3.5 Cobre negro

Recientemente se ha propuesto el óxido de cobre o cobre negro como un material absorbente de capa selectiva para aplicaciones de baja temperatura. De igual forma se ha utilizado ampliamente como sustrato base gracias a su excelente propiedad de transferencia de calor la cual le permite, en el caso de aplicaciones para colectores solares planos, transferir el calor al fluido en cuestión (aire, agua, entre otros).

Ghasempour y col, en 2017, estudiaron el efecto de los revestimientos de níquel negro absorbente solar con sustratos metálicos de cobre, latón y acero inoxidable mediante el método de fabricación por electrodeposición (con 65 °C de temperatura operativa) sobre las propiedades físicas ópticas y estructurales de las capas depositadas preparadas. La caracterización del recubrimiento se realizó mediante análisis XRD, SEM y EDAX. Los resultados mostraron que el espectro de absorción más alto de más de 0.95 fue para la capa fabricada en latón (aleación de cobre) sin la capa intermedia de níquel brillante, y la baja absorción fue para la capa de níquel sobre acero inoxidable con níquel brillante.

Sivakumar y col, en 2020, evaluaron el desempeño de un secador solar integrado con un colector solar de placa plana recubierto por dos concentraciones de nanopartículas de óxido de cobre (0.02% y 0.04%) y también lo comparó con una simple pintura negra absorbente solar. La eficiencia térmica del colector se incrementó en un 4% mediante el uso de pintura negra con 0.04% vol. de óxido de

cobre. Asimismo, la temperatura del colector mostró un intervalo superior de alrededor de 97 °C en la pintura negra con 0.04% vol. de óxido de cobre en comparación con otras dos muestras.

Abdelkader y col., en 2020, fabricaron un recubrimiento absorbente solar mediante la aplicación de CNT y CuO incrustado en la pintura negra e investigó el rendimiento óptico de una pintura negra depositada sobre sustratos de Al mediante el uso de espectroscopias UV-Vis y FTIR. Según los resultados, el 4% de los CNT / pintura CuO-negro mostró la mayor absorción solar y emitancia térmica de 0.964 y 0.124, respectivamente, y con una máxima eficiencia energética del 24.4%.

Lu y Chen en 2019 examinaron el recubrimiento selectivo solar con nanomaterial CuO, que se depositaron mediante oxidación química a 60 °C sintetizándolos sobre un sustrato de cobre liso y luego se trataron térmicamente en el aire durante 2 horas. Se informó que el coeficiente de absorción y emitancia fue de 0,9 y 0,11 en las mediciones más altas (durante 15 minutos) con una eficiencia máxima del 78,3%.

Prasanth y col., en 2019 reportaron películas delgadas de CuO depositadas por pulverización con magnetrón de corriente continua reactiva de un objetivo de Cu. Obteniendo valores de absorción y emitancia 0.955 y 0.52, respectivamente. De igual forma reportaron una relación entre la rugosidad del material y un incremento en la reflectancia difusa, así como una emitancia más alta, con un valor de emisividad de 0.78 después de realizar un pulido con chorro de arena (sandblasting).

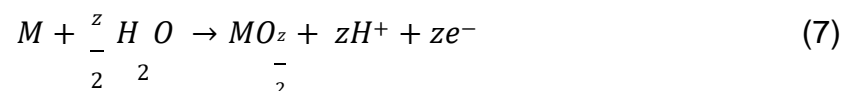
Pérez y col., en 2021 propusieron un sistema de tres capas en un sustrato de cobre mediante anodización catódica obteniendo una capa de cobre negro que presentó una gran absorción solar térmica a la cual. Se añadieron dos recubrimientos con el fin de aumentar su tiempo de vida, empleando la técnica APPJ y PVD para los recubrimientos de SiO<sub>2</sub> y Al respectivamente, obteniendo propiedades súper-

hidrofóbicas mejorando el rendimiento del material para la absorción y transferencia de energía térmica.

### 3.6 Oxidación anódica

Para la formación de óxido de cobre o cobre negro (CuO) han sido empleadas diversas técnicas a lo largo del tiempo sin embargo en la actualidad se ha desarrollado una técnica electroquímica en medio alcalino en la cual se parte de sustratos de cobre, también llamada anodización.

El tratamiento de anodización hace referencia a que la muestra de metal (en este caso sustrato de cobre) se sumerge en un electrolito líquido. Se genera un sistema en el cual el metal se coloca como ánodo y se adiciona un electrodo auxiliar el cual funciona como cátodo para permitir que una película de óxido uniforme y gruesa se genere en la superficie del sustrato mediante la aplicación de una corriente. De esta forma se generan dos reacciones, una de oxidación, que surgirá en el ánodo del sistema y una de reducción que tomará lugar en el cátodo del sistema. De forma muy general se tiene un mecanismo del cual se parte para el análisis de la oxidación de cualquier metal (Moon, 2018).



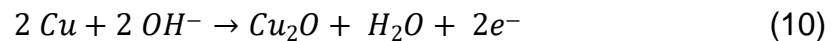
donde M es el metal a oxidar, MO el óxido de metal formado, z el número de valencia del metal, e<sup>-</sup> el electrón y M<sub>aq</sub><sup>z+</sup> el ion metálico en solución.

En el proceso de formación de la capa pasiva de óxido de cobre (II) (CuO) se tiene como producto secundario la formación de óxido de cobre (I) (Cu<sub>2</sub>O), el cual se

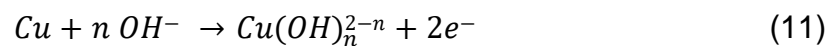
forma mediante la aplicación de densidades de corrientes bajas y se ve favorecida con el incremento de temperatura. Se ha reportado una formación de menos del 5% de Cu<sub>2</sub>O confirmando esto mediante cronopotenciometría y análisis de superficie y un 95% de CuO el cual es formado por la oxidación directa del cobre metálico (Montero y col., 1989).

La oxidación anódica del cobre en medio alcalino ha sido estudiada a detalle empleando para ello una gran variedad de métodos electroquímicos, sin embargo, recientemente se han utilizado técnicas de análisis de superficies como lo es la espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS) y espectroscopía de dispersión de iones (ISS). A continuación, se muestra el mecanismo de reacción para la oxidación del cobre, actualmente aceptado para ambos estados de oxidación, bajo condiciones potencioestáticas en medio alcalino reportado por Shoosmith (Shoosmith y col., 2016):

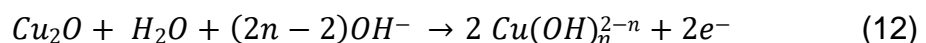
(1) Formación de capa base de Cu<sub>2</sub>O vía proceso de estado sólido.



(2) La capa base crece con una estructura poroso, la disolución del metal de las especies de Cu<sup>2+</sup> ocurre dentro de los poros.



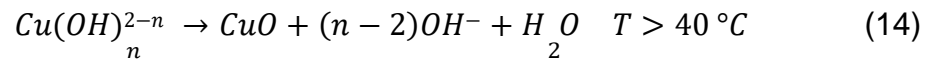
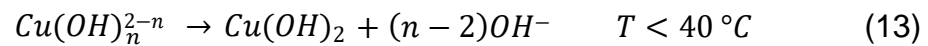
(3) Debido al ensanchamiento de los poros como función del tiempo, se produce cierta disolución oxidativa de Cu<sub>2</sub>O.



(4) En soluciones sin agitación, se logra la sobresaturación local con respecto a Cu(OH)<sub>2</sub> y CuO por lo que se forma una capa superior de Cu(OH)<sub>2</sub> o CuO a



través de la nucleación y el crecimiento de cristales a partir de la solución dependiendo de la temperatura de trabajo que se considere.



Existe un efecto en la diferencia de potencial y la densidad de corriente en las morfologías cristalinas de los electrodepositos de cobre, se ha identificado el efecto mediante la creación de una capa de pasivación in situ en el ánodo durante la deposición, lo cual redujo instantáneamente la densidad de corriente en el sistema manteniendo una alta diferencia de potencial. Observaron que la forma del cristal resultante se decide por la diferencia de potencial y la densidad de corriente determina la velocidad a la que logra esta forma (Mitra y col., 2017).

### 3.7 Pretratamientos del material

La emitancia obtenida se ve afectada directamente por el tipo de pretratamiento que se le da al sustrato base ya que genera cierta rugosidad en la interface del metal/óxido. El acabado mecánico del sustrato previo a la anodización tiene una gran influencia en los análisis ópticos finales lo cual afecta directamente a los valores de rendimiento con respecto a la emitancia (Kennedy, 2012).

Se ha reportado una relación entre la rugosidad del material y un incremento en la reflectancia difusa, así como una emitancia más alta, con un valor de emisividad de 0.78 después de realizar un pulido con chorro de arena (sandblasting), lo cual es indeseable ya que se presenta una relación con un incremento en el área y una reflexión desigual (Prasanth y col., 201).

### 3.8 Recubrimiento de protección a la corrosión

Debido a la inestabilidad en la naturaleza, la mayoría de los metales y sus aleaciones son vulnerables a la corrosión, logrando así pérdidas económicas debido a una reducción en el tiempo de vida del producto final, es por esto que es de gran interés el estudio y uso de recubrimientos, inhibidores, sistemas de protección anódica o catódica, para la protección de los metales ante este fenómeno. Sin embargo, el desarrollo de ciertos materiales de protección ha generado problemas ambientales como el cromo hexavalente, el cual en diversos países ha sido prohibido por su alto impacto ambiental, de igual forma el uso de recubrimiento de conversión de fosfatos, los cuales son ampliamente utilizados en diversos sectores, pero debido a su baja compatibilidad con el medio ambiente, generación de lodos y altas temperaturas de aplicación han generado un problema el cual hoy en día se busca mitigar mediante el uso de recubrimientos que sean amigables con el medio ambiente (Majd y col, 2019).

El desarrollo de técnicas de protección a la corrosión actual establece que la formación atómica de capas permite generar recubrimientos los cuales cumplen la función de protección contra la corrosión en metales mediante la formación de recubrimientos de óxidos metálicos con espesor nanométrico controlado. En el caso de los materiales absorbentes debe ser de un espesor el cual no modifique sus características de absorción y emisión (Mirhashemihaghighi y col., 2016).

### 3.9 Transporte físico de vapor

Durante las últimas dos décadas se ha investigado métodos alternativos para la generación de nuevos recubrimientos de protección de materiales, mediante el uso de diferentes procesos de transporte físico de vapor (PVD por sus siglas en inglés) se ha logrado generar recubrimientos de espesor controlados (Liu y col., 2021).

La técnica PVD es un proceso de formación de película delgada en el que el recubrimiento crece átomo a átomo sobre el sustrato, la técnica implica la vaporización o atomización de una fuente sólida del material, las películas delgadas

formadas tienen espesores del orden de varios micrómetros, este proceso genera un cambio en las propiedades de la superficie y en la zona de transición entre el sustrato y el material depositado (Mattox, 1998).

El uso del proceso de formación de recubrimiento al vacío que ofrece la técnica PVD es ideal para mejorar las propiedades de resistencia al desgaste y la corrosión, gracias a que el proceso permite la formación de mono-capas, multi-capas y sistemas de recubrimientos multigrado logrando así una gran flexibilidad y adaptabilidad en la demanda del mercado actual (Skordaris y col., 2016).

El proceso de recubrimiento al vacío (PVD) es excelente para mejorar propiedades como la resistencia al desgaste y la corrosión, en la actualidad su aplicación ha demostrado gran avance y funcionalidad para herramientas, piezas decorativas, mejora en características ópticas, entre otras aplicaciones que se encuentran ya establecidas (Fox-Rabinovich y col., 2016).

Los beneficios de realizar recubrimientos mediante la técnica PVD son muchos ya que logran proporcionar ventajas reales y únicas que agregan durabilidad y valor a los productos, de igual forma los recubrimientos formados presentan excelentes propiedades en adherencia, morfologías controladas, aplicación en diversidad de materiales y homogeneidad en capas (Silva y col., 2017).

Al ser una técnica bastante controlada permite la formación de recubrimientos monocapa, multicapa y multigrado, así como estructuras y composiciones de aleaciones especiales (Abdullah y col., 2001).

### 3.10 Aluminio, material protector

El aluminio presenta ventajas frente a otros materiales por su bajo peso y su alta relación de resistencia-peso, de igual forma el aluminio es un material el cual puede ser tratado dentro de aleaciones o de forma natural para otorgar propiedades de

resistencia a ataques ambientales como lo es la corrosión, esto debido a la facilidad con la cual puede ser anodizado para formar una capa pasiva de óxido de aluminio que presenta excelentes propiedades ante la corrosión actuando como una capa de protección (Yabuki y col., 2019).

El aluminio pasivado es en general resistente a la corrosión en medios acuosos neutrales gracias a la formación del óxido formado en la superficie, sin embargo, en presencia de iones cloro, la corrosión por picadura logra ocurrir como consecuencia de una ruptura de la capa pasiva, esto se logra mediante la adsorción de los iones cloro en la superficie lo cual logra una penetración dentro del óxido, esta penetración se ha propuesto que se logra mediante la migración a través de las vacancias del oxígeno propio del óxido de aluminio  $Al_2O_3$ . La capa de óxido se rompe cuando las vacancias de cationes son generadas para compensar la diferencia de carga que fueron introducidas por los iones cloro en las vacancias de aniones (Mirhashemihaghighi y col., 2016).

## 4. Objetivos

### 4.1 Objetivo general

Fabricar un material absorbente solar base cobre de placa plana mediante oxidación anódica con capacidad de absorción mayor a 0.95 y emitancia menor a 0.05 en la región del espectro solar de 0.2 a 2.5  $\mu\text{m}$  y protegerlo contra fenómenos de corrosión mediante la aplicación de un recubrimiento nanométrico de aluminio mediante la técnica PVD.

### 4.2 Objetivos específicos

- Optimizar el método de preparación superficial y proceso de oxidación anódica del sustrato de cobre.
- Determinar las mejores condiciones de aplicación de recubrimiento nanométrico de aluminio mediante PVD.
- Caracterizar óptica, morfológica y electroquímicamente la capa formada de óxido de cobre y del recubrimiento nanométrico.
- Correlacionar la absorbancia y emitancia del material con el espesor del recubrimiento de óxido de cobre y el recubrimiento nanométrico.

## 5. Metodología

Se presenta en la Figura 7 un esquema general de la metodología desarrollada.



Figura 7. Metodología general.

### 5.1 Método de preparación del sustrato de cobre

Debido a la importancia directa del acabado superficial y su afectación con las características de absorción solar, se realizó un pretratamiento a los sustratos de cobre lo cual consistió en formar una superficie ideal para el recubrimiento mediante la aplicación de un desbaste mecánico y un posterior pulido electroquímico.

#### 6.1.1 Desbaste mecánico

Se realizó el desbaste mecánico del sustrato de cobre empleado para esto papel abrasivo de diferente tamaño de grano (80, 120, 220, 320, 400, 600, 800) apegado a los descrito en la norma ASTM E3-11 para preparación de muestras.

#### 6.1.2 Pulido electroquímico

Previo al pulido electroquímico se realizó un tratamiento catódico en una mezcla alcalina, los componentes y variables del baño se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2. Componentes y condiciones para tratamiento catódico.

Hidróxido de sodio	15 g/L
Carbonato de sodio	50 g/L
Densidad de corriente	40 mA/cm <sup>2</sup>

Tiempo de tratamiento	2 minutos
-----------------------	-----------

La aplicación del pulido electroquímico se llevó a cabo mediante las condiciones resumidas en la Tabla 3.

Tabla 3. Componentes y condiciones para pulido electroquímico.

Baño de ácido fosfórico	85%
Densidad de corriente	0.1 A/cm <sup>2</sup>
Tiempo	5 minutos

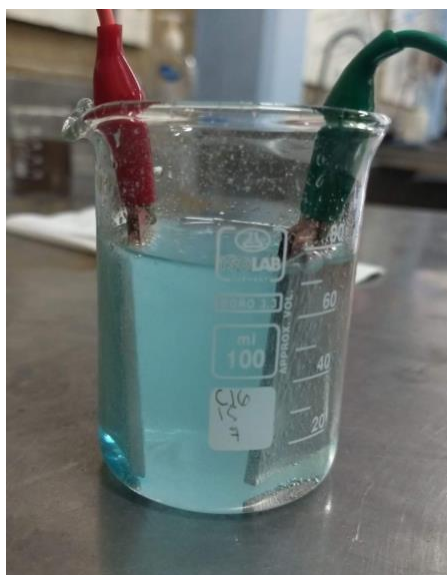


Figura 8. Fotografía de pulido electroquímico en sustrato de cobre empleando solución de ácido fosfórico al 85% en peso.

## 5.2 Proceso de oxidación anódica

La formación del recubrimiento de óxido de cobre se llevó a cabo mediante la técnica electroquímica de oxidación anódica.

La preparación del recubrimiento de óxido de cobre se realizó en medio alcalino compuesto por una solución desionizada 1M de NaOH, el diseño experimental y parámetros iniciales basados en la literatura (Montero y col, 1989; Pérez y col, 2021) así como el análisis de resultados obtenidos permitió determinar las condiciones óptimas para la formación del recubrimiento antes mencionado.

Las condiciones óptimas para la formación del recubrimiento de óxido de cobre fueron las siguientes:

- Temperatura: 58-60 °C.
- Densidad de corriente: 4 mA/cm<sup>2</sup>.

Un vaso de precipitados de 100 mL así como electrodos de cobre fueron empleados para el desarrollo de la celda electroquímica que contenía la solución desionizada 1M de NaOH la cual fue conectada mediante el uso de cables caimanos a una fuente de poder regulada DC marca BK PRECISION modelo 1666.

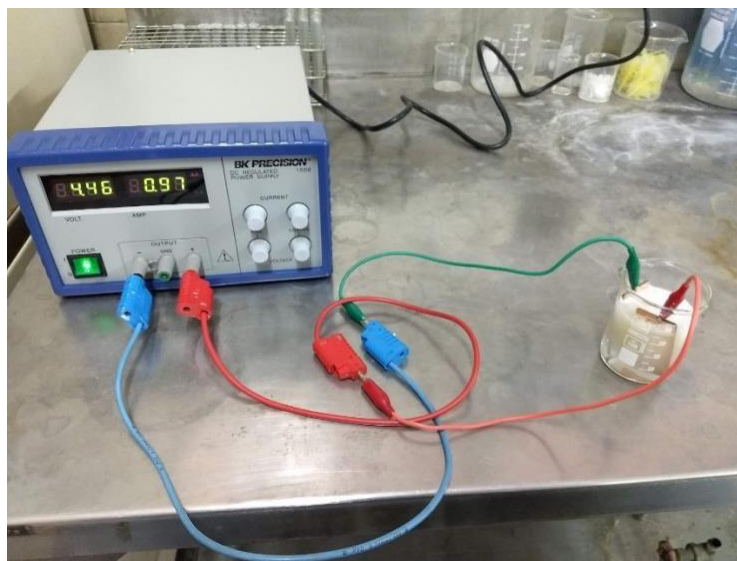


Figura 9. Fotografía de diseño de celda y fuente de poder para proceso de oxidación anódica.



### 5.3 Limpieza

Posterior a la aplicación del recubrimiento de óxido de cobre se realizó una limpieza de las piezas para eliminar residuos del baño empleado que podría afectar la adhesión de la capa nanométrica de aluminio, para esto se realizó una limpieza con abundante agua desionizada y un posterior secado con corriente de aire caliente.

### 5.4 Recubrimiento nanométrico de Al mediante PVD

El depósito de la capa nanométrica de aluminio se llevó a cabo mediante la técnica PVD en el cual se realizó previa limpieza de los sustratos de óxido de cobre negro aplicando corriente de gas nitrógeno.



Figura 10. Equipo PVD modelo AErlikon leybold vacuum solutions para formación de película delgada de Aluminio.

La altura seteada para la sublimación del material a depositar fue de 20 cm empleando una chalupa de tungsteno, el equipo fue cerrado para la generación de vacío en la cual se emplea una bomba de extracción y se esperó hasta lograr un

vacío del orden de  $5 \times 10^{-5}$  para la aplicación de corriente para el calentamiento del material colocado en la chalupa, se generó una curva de calentamiento partiendo de 0 a 100 amperes durante un minuto posteriormente un incremento a 220 A por el tiempo requerido para sublimar el material logrando la formación del recubrimiento deseado.

Se generaron diversas pruebas para lograr el espesor del recubrimiento deseado empleado para esto diferente cantidad de material obteniendo los resultados deseados aplicando 0.6 mg de aluminio.

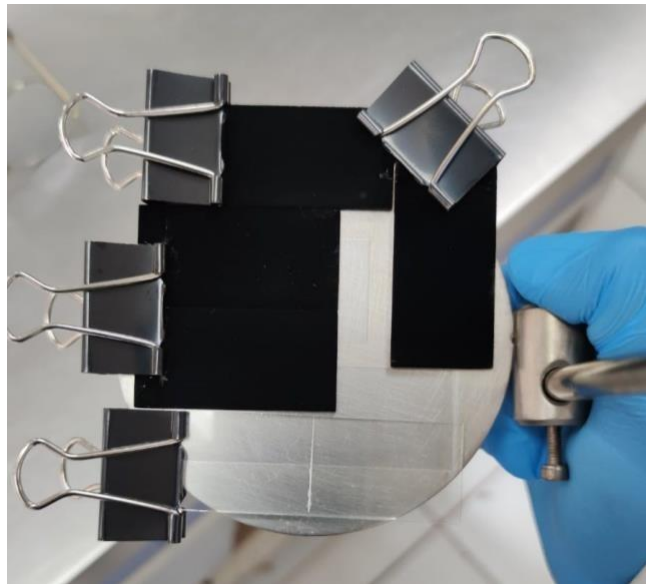


Figura 11. Acomodo de sustratos de muestras para formación de recubrimiento nanométrico mediante la técnica PVD.

## 6. Resultados y discusiones

### 6.1 Prueba de adhesión

La norma ASTM D3359-17 cubre los procedimientos para la realización de pruebas de adhesión para recubrimientos aplicados a sustratos metálicos mediante la remoción de una cinta sobre los cortes formados.

Se realizó prueba de adhesión (ASTM D3359-17) para determinar la superficie óptima obtenida posterior al desbaste mecánico para el crecimiento del recubrimiento de CuO; se obtuvieron los siguientes resultados (Tabla 4) variando el tamaño de partícula del papel abrasivo y manteniendo constante la temperatura a 60 °C, un tiempo de oxidación de 30 minutos y una densidad de corriente de 4 mA/cm<sup>2</sup>.

Tabla 4. Resultados obtenidos para prueba de adhesión

Tamaño de papel abrasivo	Clasificación
120	4B
220	4B
320	4B
400	4B
800	5B
1000	5B
2000	5B
2500	5B

Se obtuvieron resultados (Tabla 4) que clasifican al recubrimiento de óxido de cobre dentro de recubrimientos que presentan un porcentaje de recubrimiento removido menor al 5% para el caso de los clasificados como 4B y de un 0% de recubrimiento

removido para los clasificados como 5B, la Figura 12 muestra las fotografías obtenidas posterior a la realización de la prueba.

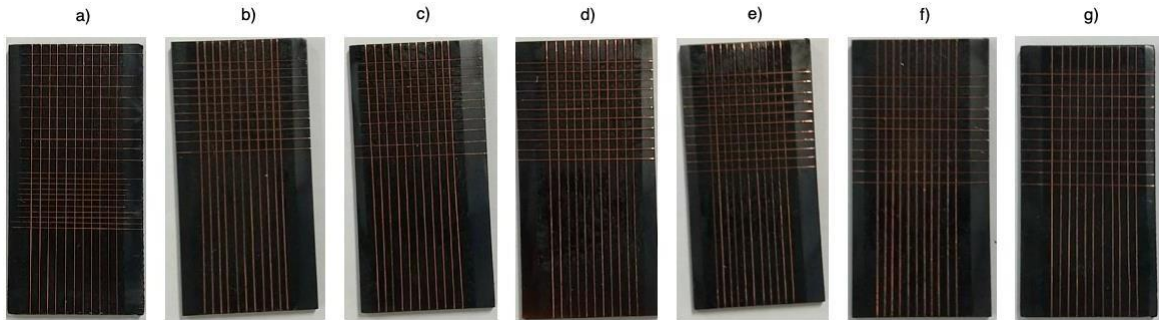


Figura 12. Fotografías obtenidas después de realizar prueba de adhesión: a) 120, b) 220, c) 320, d) 400, e) 800, f) 1000, g) 1500.

## 6.2 Difracción de rayos X.

El patrón de difracción de rayos X del recubrimiento formado de CuO se muestra en la Figura 13, en el cual se realizó por un tiempo de 30 minutos inmerso en un baño alcalino aplicando una densidad de corriente de  $4 \text{ mA/cm}^2$ . Los picos de difracción observados a valores de  $2\theta$  en  $35.49^\circ$  y  $38.73^\circ$  corresponden a los picos de difracción producidos por los planos  $(-1\ 1\ 1)$  y  $(1\ 1\ 1)$  del sistema CuO tenorita BC monoclinico (carta JCPDS No. 45-0937) los cuales son atribuidos a la oxidación correcta del sustrato metálico dando paso a la formación del recubrimiento deseado mientras que los picos formados a valores de  $2\theta$  en  $43.29^\circ$ ,  $50.43^\circ$  y  $74.13^\circ$  corresponden a los picos de difracción producidos por los planos  $(1\ 1\ 1)$ ,  $(2\ 0\ 0)$  y  $(2\ 2\ 0)$  formados por la estructura de cobre cúbica centrada en sus caras (carta JCPDS No. 04-0836) originados por el sustrato metálico empleado (Karthick y col., 2014).

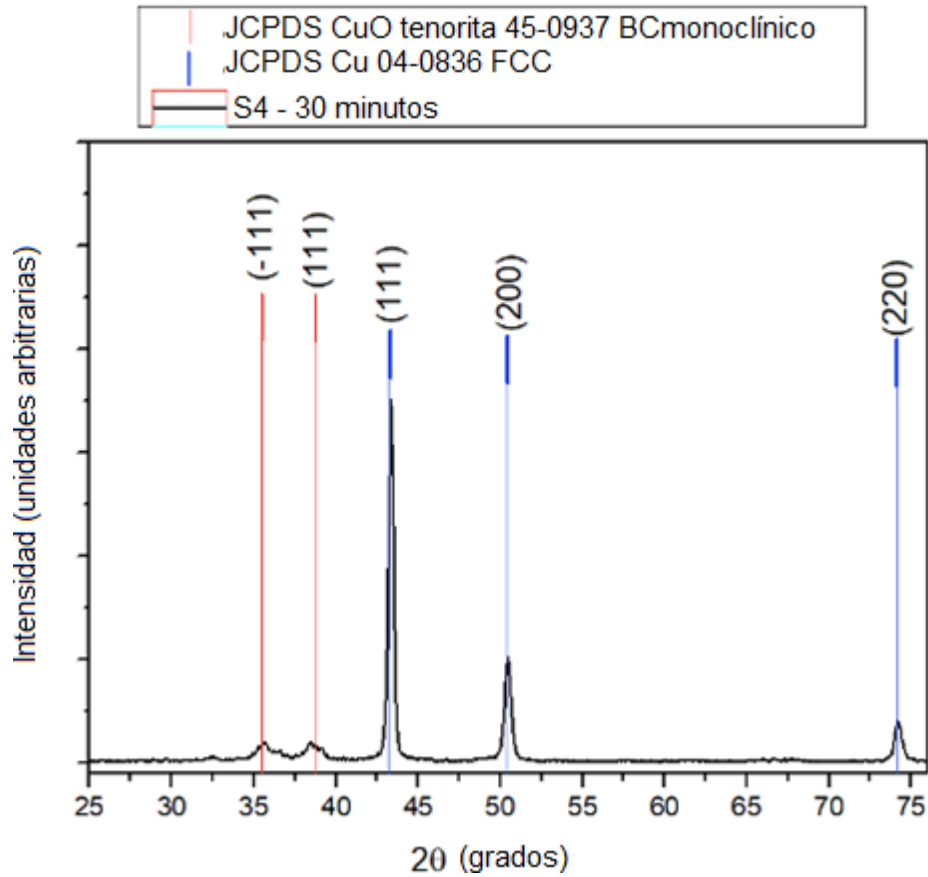


Figura 13. Difractograma de rayos X de CuO sobre sustratos de cobre.

La Figura 14 muestra el patrón de DRX que permite la caracterización e identificación de los picos de difracción propios del  $\text{Cu}_2\text{O}$  (carta JCPDS No. 77-0199) obteniendo valores de  $2\theta$  en  $29.64^\circ$  y  $36.52^\circ$  que corresponden a los picos de difracción de los planos (1 1 0) y (1 1 1) para el sistema cristalino  $\text{Cu}_2\text{O}$  (Jana y col., 2010).

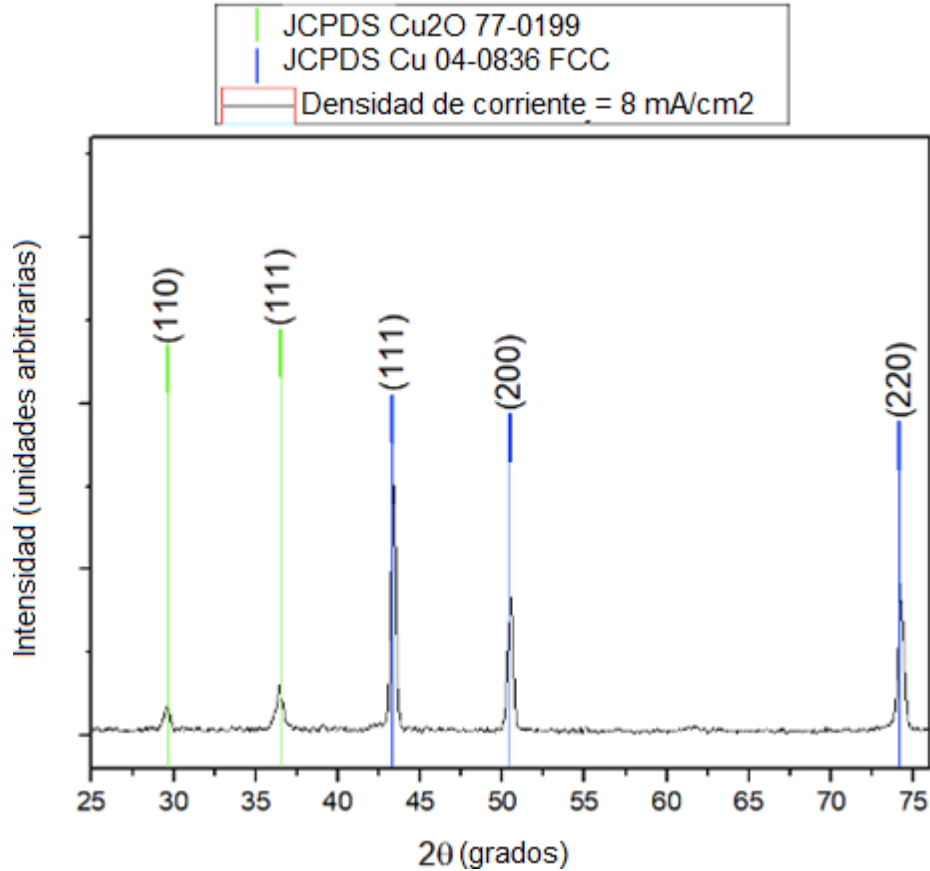


Figura 14. Difractograma de rayos X oxidación de sustratos de cobre a 8 mA/cm<sup>2</sup>.

El uso de densidades de corriente mayores o menores a 4 mA/cm<sup>2</sup> genera la formación del compuesto Cu<sub>2</sub>O como se puede observar en la Figura 15 dónde los picos de difracción caracterizados y propios de formación del CuO se observan sin cambio alguno con respecto a las diferentes muestras con variación de tiempo o de acabado superficial caso contrario con los picos de difracción formados en las muestras dónde se varió la densidad de corriente observando la presencia y formación de los picos de difracción propios de Cu<sub>2</sub>O lo cual es indeseable debido a que este compuesto no presenta las características deseadas como superficie absorbente solar.

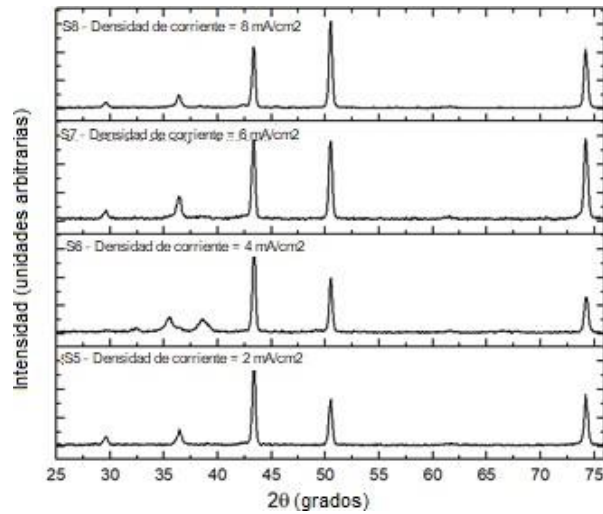


Figura 15. Difractograma de rayos X para oxidación de sustratos de cobre a diferentes densidades de corriente.

Realizando la variación de tiempo de oxidación del sustrato y acabado superficial mostradas en la Figura 16 permiten observar que existe una nula afectación en la formación del compuesto  $\text{Cu}_2\text{O}$  por lo que las condiciones establecidas para la correcta formación del recubrimiento  $\text{CuO}$  son establecidas mediante la preparación superficial con papel abrasivo de grano #800 para su posterior inmersión en baño alcalino aplicando una densidad de corriente de  $4 \text{ mA/cm}^2$ .

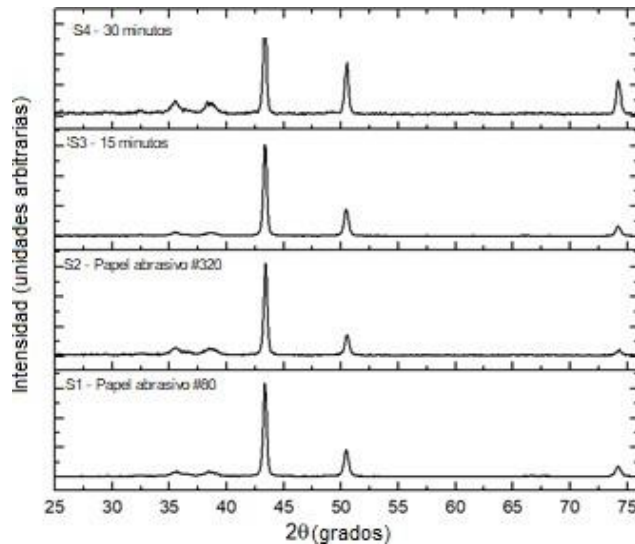


Figura 16. Difractograma de rayos X para diferentes papeles abrasivos (S1 - #80, S2 - #320) y tiempos (S3 - 15 min, S4 - 30 min).

### 6.3 Microscopia electrónica de barrido

La Figura 17 muestra las imágenes SEM obtenidas de diferentes recubrimientos de CuO los cuales fueron obtenidos mediante la metodología antes mencionada, la variación en densidades de corriente, tiempo y acabado superficial permiten realizar un análisis morfológico de la superficie.

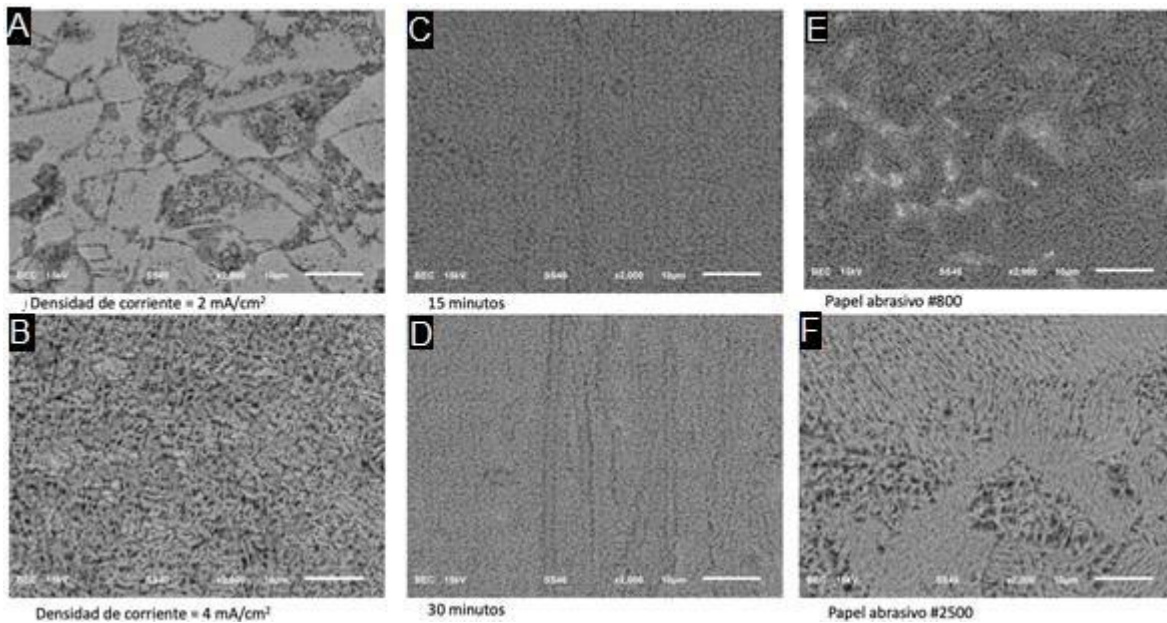


Figura 17. Imágenes SEM de nanoestructuras de CuO a diferentes densidades de corriente, tiempo y acabado superficial.

La Fig. 17 A y B muestran la afectación en la formación del recubrimiento de CuO, se puede observar claramente en la Fig. 17 B aplicando una densidad de corriente de  $4 \text{ mA/cm}^2$  que la morfología de tipo nanoescamas (Xingli y col., 2016) se encuentra distribuida uniformemente las cuales son características de la formación y obtención de CuO contrario con la Fig. 17 A la cual al aplicar una densidad de corriente menor no permite la oxidación correcta de la superficie por lo cual se forma el compuesto  $\text{Cu}_2\text{O}$  el cual es precipitado durante la reacción obteniendo así una imagen que permite observar el sustrato de cobre sin recubrimiento.



Debido al acabado superficial se observa en la Fig. 17 E y F que existe una distribución y crecimiento uniforme con respecto al uso de un papel abrasivo de grano fino con lo cual las estructuras de tipo nanoescamas no se ven afectadas por fenómenos de aglomeración.

La Figura 18 muestra un acercamiento al recubrimiento formado de CuO que presenta la morfología de tipo nanoescamas.

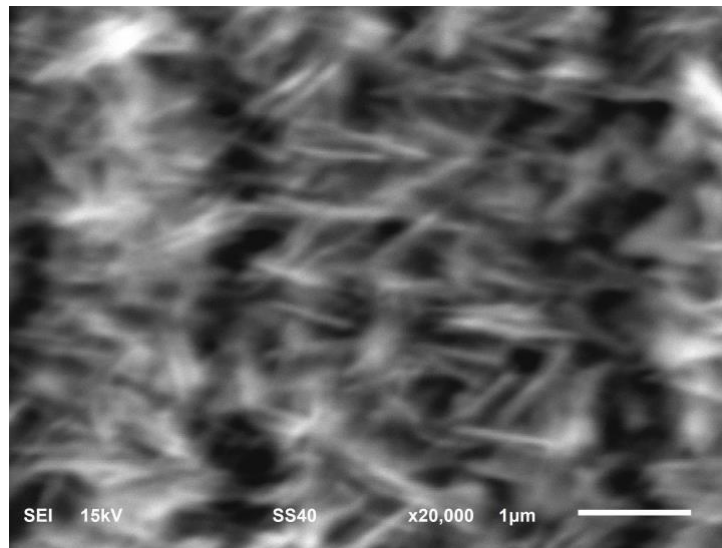


Figura 18. Imagen SEM 20,000 aumentos de recubrimiento de CuO.

Para realizar la confirmación de la composición elemental de los recubrimientos formados de CuO se realizó un análisis EDS obteniendo los picos con mayor intensidad en los elementos de Cu y O confirmando la presencia y oxidación de la superficie principalmente como se puede observar en la Figura 19.

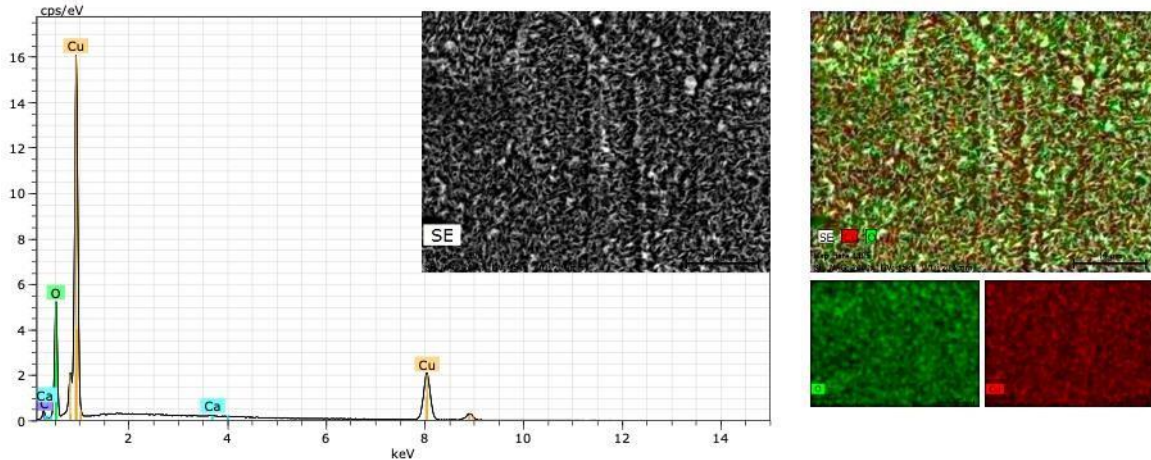


Figura 19. Espectro EDS y mapeo elemental obtenido de recubrimiento de CuO.

Los porcentajes obtenidos en la Tabla 5 al presentar una alta presencia de cobre y oxígeno nos permiten afirmar que las muestras se encuentran libres de impureza con baja presencia de residuos propios del baño empleado para la formación del recubrimiento, sin embargo, los residuos presentes no presentan afectación con las propiedades ópticas finales por lo cual la formación del recubrimiento fue de forma correcta (Vázquez y col., 2020).

Tabla 5. Distribución porcentual elemental y atómica de recubrimiento de CuO.

Porcentaje elemento [wt. %]						
Cu	O	C	Cl	Ca	K	Si
76.972	18.182	4.285	0.520	0.355	0.310	0.110

Porcentaje atómico [at. %]						
Cu	O	C	Cl	Ca	K	Si
45.172	41.278	13.178	0.510	0.320	0.280	0.140

#### 6.4 Propiedades ópticas

El uso de la técnica espectroscopia de reflectancia difusa fue empleada para determinar las propiedades ópticas del recubrimiento de CuO, así como del

recubrimiento de CuO/Al. Las propiedades de absorción solar de un material determinan su capacidad para absorber la luz solar y convertirla en energía térmica. El material ideal para colectores solares tiene alta absorbancia y baja emitancia, el color y la textura del material también desempeñan un papel en sus propiedades de absorción solar, ya que las superficies mate más oscuras generalmente tienen una mejor absorción que las superficies brillantes más claras (Cao y col., 2015).

La obtención de los parámetros de absorbancia y emitancia se dedujeron a partir de las gráficas obtenidas mediante el análisis de reflectancia espectral utilizando espectroscopios de intervalo UV-Vis-NIR (200-2500 nm).

La obtención de las propiedades de absorbancia mediante el análisis de reflectancia difusa permitió realizar una comparación con respecto al tiempo de oxidación anódica aplicado a un grupo de sustratos con sistema Cu/CuO así como Cu/CuO/Al.

La Figura 20 muestra una comparación con respecto a los espectros obtenidos mediante la técnica de espectroscopia de reflectancia difusa en la cual se muestran comportamiento similar entre las cuatro muestras analizadas permitiendo así un porcentaje de absorción solar en el intervalo de 200 a 1000 nm comprendido entre el 94% y el 98%, una disminución en las propiedades absorbentes solares en el intervalo de 1000 a 2500 nm proporciona valores del 80% al 90%. El comportamiento observado para las diferentes muestras es constante a pesar de la aplicación del recubrimiento de aluminio lo cual permite la adición de una capa nanométrica que no interfiere con las propiedades ópticas del material absorbente solar.

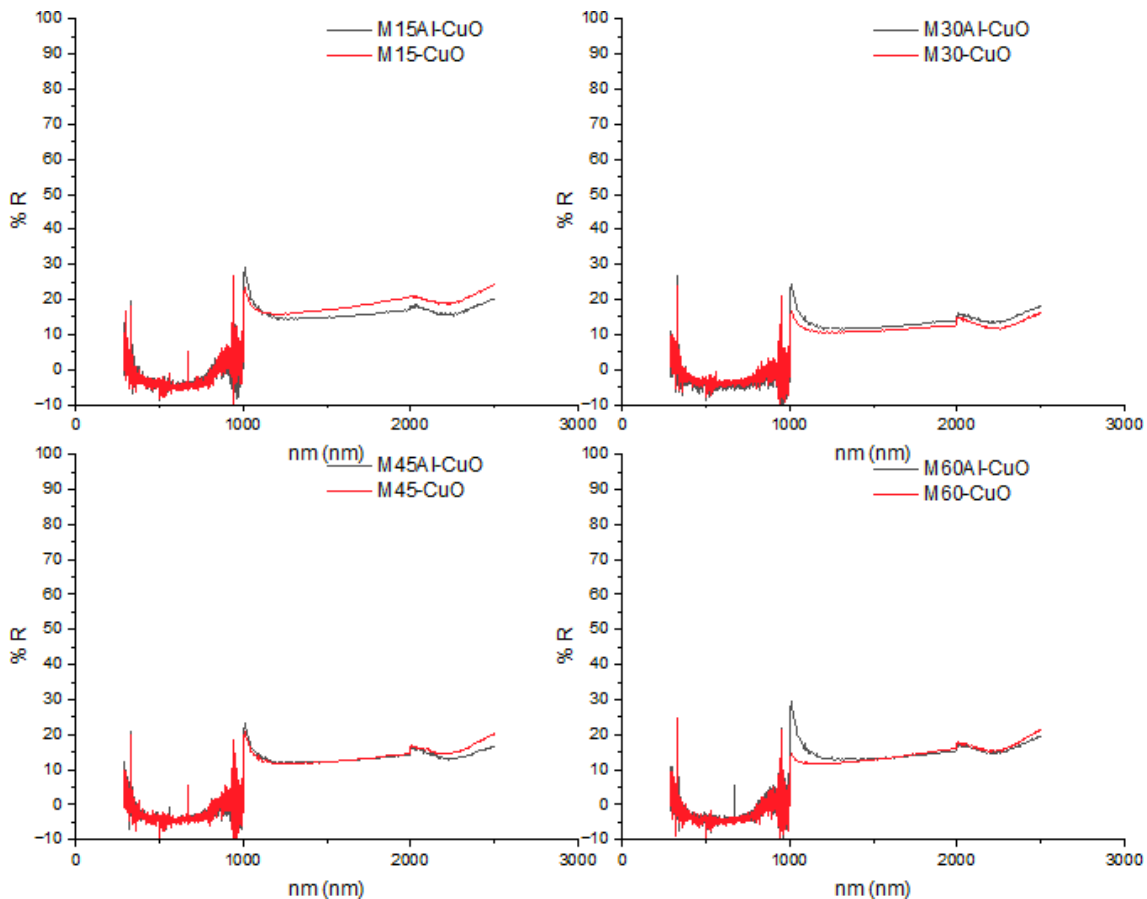


Figura 20. Espectros intervalo UV-Vis-NIR para muestras de 15, 30, 45 y 60 minutos de oxidación anódica con y sin aplicación de recubrimiento nanométrico de aluminio.

Debido a la determinación previa de las condiciones de formación del recubrimiento de CuO el análisis de muestras para la determinación de las propiedades ópticas se realizó mediante el uso de sustratos recubiertos a partir de la aplicación de una densidad de corriente de  $4 \text{ mA/cm}^2$  a sustratos con superficie uniforme generada a partir del uso de papel abrasivo de grano #800.

El recubrimiento de óxido de cobre formado sobre sustratos metálicos de cobre mediante la técnica de oxidación anódica permite el engrosamiento de las capas con respecto al tiempo de aplicación de corriente (Shoesmith y col., 2016), en la Figura 20 observamos los porcentajes de reflectancia obtenidos para 4 grupos de

muestras en las que el tiempo fue modificado (15, 30, 45 y 60 minutos), se observó que las 4 muestras de óxido de cobre presentan un comportamiento similar en porcentajes de absorción y emitancia en el intervalo de 200 a 2500 nm por lo cual se infiere que el espesor obtenido para cada uno de estos recubrimientos no presenta una afectación directa con las propiedades ópticas obtenidas.

La aplicación de un recubrimiento nanométrico de aluminio sobre los sustratos recubiertos con óxido de cobre fue realizado mediante la técnica PVD, de igual forma para lograr analizar la afectación de este recubrimiento con las propiedades ópticas se realizaron 4 muestras a diferentes tiempos de formación de óxido de cobre (15, 30, 45 y 60 minutos) que posteriormente fueron recubiertas mediante la sublimación de aluminio metálico empleando el equipo PVD como se menciona anteriormente en la metodología; el análisis de las propiedades ópticas obtenidas presenta un ligero incremento en las mismas del orden del 5% con respecto a las propiedades ópticas del material sin recubrimiento de aluminio.

#### 6.5 Determinación de velocidad de corrosión

Análisis de polarización lineal fueron realizados mediante el uso de un potencióstato modelo Bio-Logic VSP-300 para su posterior análisis y ajuste de curvas de polarización de Tafel para las muestras obtenidas, Cu, Cu/CuO, Cu/CuO/Al mostrado en la Figura 21.

La obtención de parámetros electroquímicos mostrados en la Tabla 6 muestra la pendiente catódica, pendiente anódica, potencial de corrosión, densidad de corriente de corrosión y velocidad de corrosión con lo cual se procede a hacer un análisis de los resultados obtenidos infiriendo que la aplicación de un recubrimiento nanométrico de aluminio (Cu/CuO/Al) permite la disminución de la velocidad de corrosión con respecto al material Cu/CuO en un 82% teniendo una tasa de corrosión de 0.07022 mmpy para el sistema Cu/CuO comparado con lo obtenido para el sistema Cu/CuO/Al de 0.01214 mmpy.

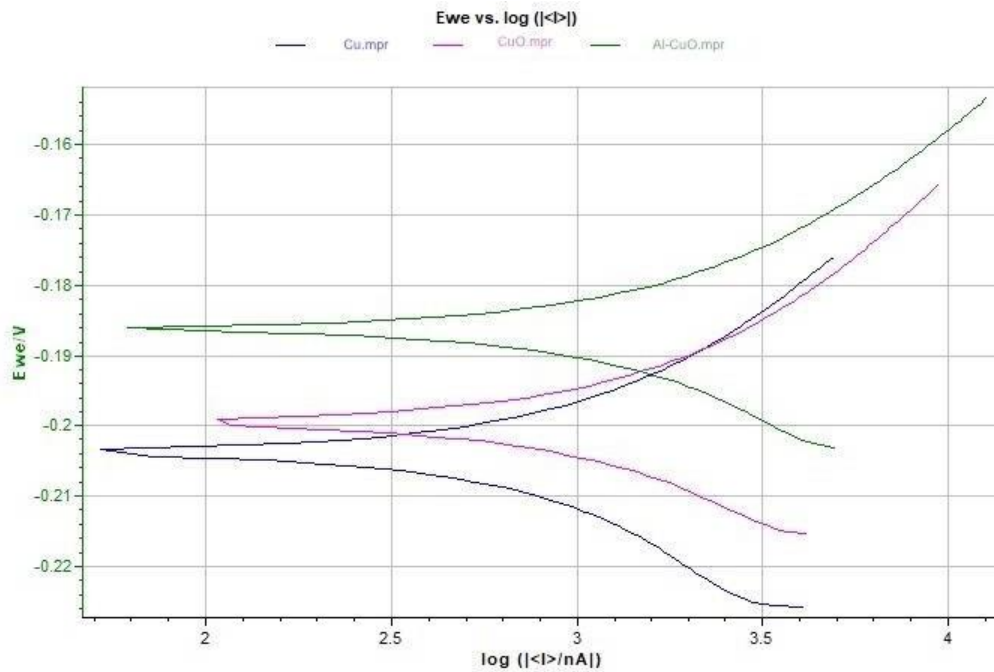


Figura 21. Curvas de Tafel para análisis de velocidad de corrosión.

Tabla 6. Parámetros electroquímicos obtenidos mediante polarización lineal y ajuste de Tafel.

Variable	Muestra		
	Cu	Cu/CuO	Cu/CuO/Al
$E_{corr}$ (mV)	-187.523	-50.220	696.458
$i_{corr}$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}$ )	0.709	3.685	1.114
$\beta_c$ (mV/dec)	19.588	8.433	56.200
$\beta_a$ (mV/dec)	19.188	11.300	67.700
CR (mmpy)	0.00821	0.07022	0.01214

## 7. Conclusiones

El análisis de diversas muestras variando las condiciones de acabado superficial, tiempo de oxidación anódica y densidad de corriente aplicada permitió determinar las condiciones de formación de recubrimiento de óxido de cobre para el sistema de electrodos compuesto por ánodo y cátodo de cobre inmerso en una solución alcalina 1M de NaOH.

La aplicación de un recubrimiento nanométrico de aluminio mediante la técnica PVD permitió otorgar protección anticorrosiva al recubrimiento de óxido de cobre logrando una disminución en la tasa de corrosión del 82%.

La identificación y caracterización del recubrimiento de óxido de cobre formado se realizó mediante la técnica de difracción de rayos X en la cual mediante la identificación de los picos difractados obtenidos se corroboró la formación del sistema CuO tenorita BC monoclinico (carta JCPDS No. 45-0937).

Mediante la técnica de microscopia electrónica de barrido se realizó la clasificación morfológica del tipo nanoescamas las cuales no mostraron afectación por fenómenos de aglomeración, a su vez un mapeo elemental mediante la técnica EDS permitió observar la alta presencia porcentual de los elementos Cu y O con lo que se corrobora la formación del recubrimiento sin presencia de impurezas.

Análisis de reflectancia difusa en el intervalo del espectro solar UV-Vis-NIR permitió la obtención de los valores de absorbancia solar los cuales en el intervalo de 200 nm a 1000 nm presentan valores de absorbancia entre el 94% y 98% teniendo una disminución en el intervalo de 1000 nm a 2500 nm con valores entre 80% y 90% para diferentes muestras con tiempos de oxidación anódica diferentes sin notar gran variación entre ellas por lo cual se concluye que no existe una relación directa en el espesor del recubrimiento formado con sus propiedades ópticas finales.

## 8. Referencias

Abdelkader, T. Kh., Fan, Q., Gaballah, E. S., Wang, S., & Zhang, Y. (2020). Energy and Exergy Analysis of a Flat-Plate Solar Air Heater Artificially Roughened and Coated with a Novel Solar Selective Coating. *Energies*, 13(4), 997.

Abdullah, Mohd. Z. B., Ahmad, M. A., Abdullah, A. N., Othman, M. H., Hussain, P., & Zainuddin, A. (2016). Metal Release of Multilayer Coatings by Physical Vapour Deposition (PVD). *Procedia Engineering*, 148, 254-260.

Barone, G., Buonomano, A., Forzano, C., & Palombo, A. (2019). Solar thermal collectors. En *Solar Hydrogen Production* (pp. 151-178). Elsevier.

Bueno, J. de J. P., Rojas, E. R., Hernandez, J. M., López, M. L. M., & Esquivel, R. A. C. (2021). Copper Black Coatings for the Absorption of Solar Concentration With an APPJ SiO<sub>2</sub> Super-Hydrophobic Protection: Selective Copper Black Coatings for Solar Power. *International Journal of Environmental Sustainability and Green Technologies*, 12(1), 76-87.

Cao, F., Kraemer, D., Sun, T., Lan, Y., Chen, G., Ren, Z. (2015). Enhanced Thermal Stability of W-Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Cermet-Based Spectrally Selective Solar Absorbers with Tungsten Infrared Reflectors. *Adv. Energy Mater.*, 5: 1401042.

Dan, A., Barshilia, H. C., Chattopadhyay, K., & Basu, B. (2017). Solar energy absorption mediated by surface plasma polaritons in spectrally selective dielectric-metal-dielectric coatings: A critical review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 79, 1050-1077.



Dan, A., Jyothi, J., Chattopadhyay, K., Barshilia, H. C., & Basu, B. (2016). Spectrally selective absorber coating of WAIN/WAION/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for solar thermal applications. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 157, 716-726.

Elavarasan, R. M., Shafiullah, G. M., Padmanaban, S., Kumar, N. M., Annam, A., Vetrichelvan, A. M., Mihet-Popa, L., & Holm-Nielsen, J. B. (2020). A Comprehensive Review on Renewable Energy Development, Challenges, and Policies of Leading Indian States With an International Perspective. *IEEE Access*, 8, 74432-74457.

Esposito, S., D'Angelo, A., Antonaia, A., Castaldo, A., Ferrara, M., Addonizio, M. L., & Guglielmo, A. (2016). Optimization procedure and fabrication of highly efficient and thermally stable solar coating for receiver operating at high temperature. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 157, 429-437.

Fox-Rabinovich, G., Paiva, J., Gershman, I., Aramesh, M., Cavelli, D., Yamamoto, K., Dosbaeva, G., & Veldhuis, S. (2016). Control of Self-Organized Criticality through Adaptive Behavior of Nano-Structured Thin Film Coatings. *Entropy*, 18(8), 290.

Gao, X.-H., Theiss, W., Shen, Y.-Q., Ma, P.-J., & Liu, G. (2017). Optical simulation, corrosion behavior and long term thermal stability of TiC-based spectrally selective solar absorbers. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 167, 150-156.

Ghasempour, Z., & Rozati, S. M. (2011). Characterization of Nanostructure Black Nickel Coatings for Solar Collectors. 3985-3990.

He, Q.-Q., Zhou, M.-J., & Hu, J.-M. (2020). Electrodeposited Zn-Al layered double hydroxide films for corrosion protection of aluminum alloys. *Electrochimica Acta*, 355, 136796.

Jana, S., Das, S., Das, N. S., & Chattopadhyay, K. K. (2010). CuO nanostructures on copper foil by a simple wet chemical route at room temperature. *Materials Research Bulletin*, 45(6), 693–698.

Kalogirou, S. A. (2004). Solar thermal collectors and applications. *Progress in Energy and Combustion Science*, 30(3), 231-295.

Karthick Kumar, S., Murugesan, S., 38; Suresh, S. (2014). Preparation and characterization of CuO nanostructures on copper substrate as selective solar absorbers. *Materials Chemistry and Physics*.

Kennedy, C. E. (2012). Review of Mid- to High-Temperature Solar Selective Absorber Materials (NREL/TP-520-31267, 15000706; p. NREL/TP-520-31267, 15000706).

Khelifa, A. B., Khamlich, S., Nuru, Z. Y., Kotsedi, L., Mebrahtu, A., Balgouthi, M., Guizani, A. A., Dimassi, W., & Maaza, M. (2018). Growth and characterization of spectrally selective Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> multilayered solar absorber by e-beam evaporation. *Journal of Alloys and Compounds*, 734, 204-209.

Khodasevych, I. E., Wang, L., Mitchell, A., & Rosengarten, G. (2015). Micro- and Nanostructured Surfaces for Selective Solar Absorption. *Advanced Optical Materials*, 3(7), 852-881.

Khoza, N., Nuru, Z. Y., Sackey, J., Kotsedi, L., Matinise, N., Ndlangamandla, C., & Maaza, M. (2019). Structural and optical properties of ZrO<sub>x</sub>/Zr/ZrO<sub>x</sub>/Al<sub>x</sub>O<sub>y</sub> multilayered coatings as selective solar absorbers. *Journal of Alloys and Compounds*, 773, 975-979.

Li, Y., Lin, C., Zhou, D., An, Y., Li, D., Chi, C., Huang, H., Yang, S., Tso, C. Y., Chao, C. Y. H., & Huang, B. (2019). Scalable all-ceramic nanofilms as highly efficient and thermally stable selective solar absorbers. *Nano Energy*, 64, 103947.

Liu, B., Wang, C., Bazri, S., Badruddin, I. A., Orooji, Y., Saeidi, S., Wongwises, S., & Mahian, O. (2021). Optical properties and thermal stability evaluation of solar absorbers enhanced by nanostructured selective coating films. *Powder Technology*, 377, 939-957.

Liu, Z., Yan, Y., Fu, R., & Alsaady, M. (2018). Enhancement of solar energy collection with magnetic nanofluids. *Thermal Science and Engineering Progress*, 8, 130-135.

Majd, M. T., Shahrabi, T., & Ramezanzadeh, B. (2019). The role of neodymium based thin film on the epoxy/steel interfacial adhesion and corrosion protection promotion. *Applied Surface Science*, 464, 516-533.

Mandal, J., Wang, D., Overvig, A. C., Shi, N. N., Paley, D., Zangiabadi, A., Cheng, Q., Barmak, K., Yu, N., & Yang, Y. (2017). Scalable, "Dip-and-Dry" Fabrication of a Wide-Angle Plasmonic Selective Absorber for High-Efficiency Solar-Thermal Energy Conversion. *Advanced Materials*, 29(41), 1702156.

Mirhashemihaghighi, S., Światowska, J., Maurice, V., Seyeux, A., Zanna, S., Salmi, E., Ritala, M., & Marcus, P. (2016). Corrosion protection of aluminium by ultra-thin atomic layer deposited alumina coatings. *Corrosion Science*, 106, 16-24.

Mitra, A., Mallik, M., Sengupta, S., Banthia, S., Das, K., & Das, S. (2017). Effect of Anodic Passivation at High Applied Potential Difference on the Crystal Shape and Morphology of Copper Electrodeposits: Thermodynamics and Kinetics of Electrocrystallization. *Crystal Growth & Design*, 17(4), 1539-1549.

Montero, C., Poillerat, G., Meas, Y., Tejada, J., & Bosch, P. (1989). Electrochemical, spectroscopic and optical studies of the copper oxide selective surface prepared by

anodic passivation: Application to heliothermal conversion. *Solar Energy Materials*, 19(6), 353-364.

Moon, S. (2018). *Anodic Oxidation Treatment Methods of Metals*, 51(1), 1-10.

Nunes, R. A. X., Costa, V. C., Sade, W., Araújo, F. R., & Silva, G. M. (2017). Selective Surfaces of Black Chromium for Use in Solar Absorbers. *Materials Research*, 21(1).

Prasad, M. S., Mallikarjun, B., Ramakrishna, M., Joarder, J., Sobha, B., & Sakthivel, S. (2018). Zirconia nanoparticles embedded spinel selective absorber coating for high performance in open atmospheric condition. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 174, 423-432.

Prasanth, D., Sibin, K. P., & Barshilia, H. C. (2019). Optical properties of sputter deposited nanocrystalline CuO thin films. *Thin Solid Films*, 673, 78-85.

Rahman, M. M., Jiang, Z.-T., Munroe, P., Chuah, L. S., Zhou, Z., Xie, Z., Yin, C. Y., Ibrahim, K., Amri, A., Kabir, H., Haque, M. M., Mondinos, N., Altarawneh, M., & Dlugogorski, B. Z. (2016). Chemical bonding states and solar selective characteristics of unbalanced magnetron sputtered  $Ti_x M_{1-x-y} N_y$  films. *RSC Advances*, 6(43), 36373-36383.

Salvi, S. S., Bhalla, V., Taylor, R. A., Khullar, V., Otanicar, T. P., Phelan, P. E., & Tyagi, H. (2018). Technological Advances to Maximize Solar Collector Energy Output: A Review. *Journal of Electronic Packaging*, 140(4), 040802.

Selvakumar, N., & Barshilia, H. C. (2012). Review of physical vapor deposited (PVD) spectrally selective coatings for mid- and high-temperature solar thermal applications. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 98, 1-23.

Shoosmith, D. W. (s. f.). Anodic oxidation of copper in alkaline solutions part iv. Nature of the passivating film. 13.

Silva, F., Martinho, R., Andrade, M., Baptista, A., & Alexandre, R. (2017). Improving the Wear Resistance of Moulds for the Injection of Glass Fibre–Reinforced Plastics Using PVD Coatings: A Comparative Study. *Coatings*, 7(2), 28.

Sivakumar, S., Velmurugan, C., Dhas, D. S. E. J., Solomon, A. B., & Dev Wins, K. L. (2020). Effect of nano cupric oxide coating on the forced convection performance of a mixed-mode flat plate solar dryer. *Renewable Energy*, 155, 1165-1172.

Skordaris, G., Bouzakis, K.-D., Kotsanis, T., Charalampous, P., Bouzakis, E., Lemmer, O., & Bolz, S. (2016). Film thickness effect on mechanical properties and milling performance of nano-structured multilayer PVD coated tools. *Surface and Coatings Technology*, 307, 452-460.

Stjerna, B., Olsson, E., & Granqvist, C. G. (1994). Optical and electrical properties of radio frequency sputtered tin oxide films doped with oxygen vacancies, F, Sb, or Mo. *Journal of Applied Physics*, 76(6), 3797-3817.

Thomas, N. H., Chen, Z., Fan, S., & Minnich, A. J. (2017). Semiconductor-based Multilayer Selective Solar Absorber for Unconcentrated Solar Thermal Energy Conversion. *Scientific Reports*, 7(1), 5362.

Thomas, T., Kumar, K. R., Kartha, C. S., & Vijayakumar, K. P. (2015). Simple one step spray process for CuInS<sub>2</sub> / In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> heterojunctions on flexible substrates for photovoltaic applications . *Thin Films for Solar and Energy Technology VII*, 9561, 95610J.

D.A. Vázquez-Vargas, P. Amézaga-Madrid, L.E. Jáuregui-Martínez, O. Esquivel-Pereyra, W. Antúnez-Flores, P. Pizá-Ruiz, M. Miki-Yoshida. Synthesis and

microstructural characterization of cupric oxide and cobalt oxide nanostructures for their application as selective solar coatings. *Thin Solid Films*. Volume 706. 2020. 138046.

Wang, W., Wang, G., Wang, X., Zhan, Y., Liu, Y., & Zheng, C. (s. f.). Synthesis and Characterization of Cu<sub>2</sub>O Nanowires by a Novel Reduction Route. 3.

Xingli Wang, Xiaofeng Wu, Long Yuan, Cuiping Zhou, Yanxiang Wang, Keke Huang, Shouhua Feng. Solar selective absorbers with foamed nanostructure prepared by hydrothermal method on stainless steel. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. Volume 146. 2016. Pages 99-106.

Xu, K., Du, M., Hao, L., Mi, J., Yu, Q., & Li, S. (2020). A review of high-temperature selective absorbing coatings for solar thermal applications. *Journal of Materiomics*, 6(1), 167-182.

Xu, W., Rajan, K., Chen, X. G., & Sarkar, D. K. (2019). Facile electrodeposition of superhydrophobic aluminum stearate thin films on copper substrates for active corrosion protection. *Surface and Coatings Technology*, 364, 406-415.

Yabuki, A., Nagayama, Y., & Fathona, I. W. (2019). Porous anodic oxide film with self-healing ability for corrosion protection of aluminum. *Electrochimica Acta*, 296, 662-668.

Yu, Y., Wang, Y., Li, J., Zhang, D., & Gao, L. (2016). In situ click-assembling monolayers on copper surface with enhanced corrosion resistance. *Corrosion Science*, 113, 133-144.

Zhang, K., Hao, L., Du, M., Mi, J., Wang, J.-N., & Meng, J. (2017). A review on thermal stability and high temperature induced ageing mechanisms of solar absorber coatings. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 67, 1282-1299.

Zhang, W., Cao, D., Qiao, Y., He, Z., Wang, Y., Li, X., & Gao, W. (2019). Microstructure and Properties of Duplex Ni-P-TiO<sub>2</sub>/Ni-P Nanocomposite Coatings. *Materials Research*, 22(suppl 2).

Zhang, X.-F., Chen, R.-J., Liu, Y.-H., & Hu, J.-M. (2016). Electrochemically generated sol–gel films as inhibitor containers of superhydrophobic surfaces for the active corrosion protection of metals. *Journal of Materials Chemistry A*, 4(2), 649-656.