Cairo University

ELECTRODEPOSITION AND CHARACTERIZATION OF NANO CRYSTALLINE COBALT COATINGS USED FOR SOLAR ENERGY ABSORBERS

By;

Ahmed Mohamed Abdel Wahab Raslan

A thesis submitted to the
Faculty of Engineering at Cairo University
In partial fulfillment of the
Requirements for the degree of

DOCTOR OF PHILOSOPHY

In

Metallurgical Engineering

FACULTY OF ENGINEERING – CAIRO UNIVERSITY
GIZA, EGYPT

2019

ELECTRODEPOSITION AND CHARACTERIZATION OF NANO CRYSTALLINE COBALT COATINGS USED FOR SOLAR ENERGY ABSORBERS

By;

Ahmed Mohamed Abdel Wahab Raslan

A thesis submitted to the
Faculty of Engineering at Cairo University
In partial fulfillment of the
Requirements for the degree of
DOCTOR OF PHILOSOPHY
In
Metallurgical Engineering

Under the Supervision of;

Prof. Dr. Randa M. Abdel-Karim
……
Professor of Metallurgy
Mining , Petroleum and Metallurgy
Faculty of Engineering, Cairo University.

Prof. Dr. Abdel Aziz F. Waheed
……
Professor of Metallurgy
Materials Department
Atomic Research Center, EAEA

Dr. Moetaz M. Nabil Mohamed
……..
Assistant Professor of Metallurgy
Mining , Petroleum and Metallurgy
Faculty of Engineering, Cairo University.

FACULTY OF ENGINEERING – CAIRO UNIVERSITY
GIZA, EGYPT
2019

ELECTRODEPOSITION AND CHARACTERIZATION OF NANO CRYSTALLINE COBALT COATINGS USED FOR SOLAR ENERGY ABSORBERS

By;

Eng. Ahmed Mohamed Abdel Wahab Raslan

A thesis submitted to the
Faculty of Engineering at Cairo University
In partial fulfillment of the
Requirements for the degree of
DOCTOR OF PHILOSOPHY
In
Metallurgical Engineering

Approved by the Examining Committee;

……..
Prof. Dr. Randa M. Abdel -Karim **Main Advisor**

……..
Prof. Dr. Abdel Aziz F. Waheed **Advisor**

……..
Prof. Dr. Hafiz Abdel-Azim Ahmed **Internal Examiner**

……..
Prof. Dr. Aly M. Nasreldin **External Examiner**
Materials Department – Atomic Research Center
Egyptian Atomic Energy Authority

FACULTY OF ENGINEERING – CAIRO UNIVERSITY
GIZA, EGYPT
2019

Engineer: Ahmed Mohamed Abdel Wahab Raslan

Date of Birth: 28/4/1973

Nationality: Egyptian

E-Mail: ahrasln@gmail.com

Registration Date: 1/3/2011

Awarding Date: .../…/2019

Degree: Doctor of Philosophy

Department: Mining, Petroleum and Metallurgical Engineering

Supervisors: Prof. Randa Mohamed Abdel-Karim Ahmed

Prof. Abdel Aziz Fahmy Mohamed Waheed

Dr. Moetaz Mohamed Nabile Mohamed

Examiners: Prof. Dr. Randa M. Abdel –Karim

Prof. Dr. Abdel Aziz F. Waheed

Prof. Dr. Hafiz Abdel-Azim Ahmed

Prof. Dr. Aly M. Nasreldin

Title of Thesis:

"Electrodeposition and Characterization of Nano Crystalline Cobalt Coatings used for Solar Energy Absorbers"

Keywords: nanotechnology, electrodeposition process, current density, cobalt oxides, solar energy absorption.

Summary:

Changing the current density, time and adding cobalt nitrate have a noteworthy effect on the characteristics of nano crystalline cobalt coating on the stainless steel 304 substrate. Appling of annealing heat treatment after electrodeposition leads to microstructure transformations and morphology changes which are affecting the optical properties of the formed black cobalt based surface layers, which used as solar energy absorber.

مهندس: أحمد محمد عبد الوهاب رسلان

تاريخ الميلاد: 1973\04\28

الجنسية: مصري

تاريخ التسجيل: 2011\03\01

تاريخ المنح: 2019....\....\

القسم: هندسة المناجم و البترول و الفلزات

الدرجة: دكتوراه الفلسفة

المشرفون:

ا.د. راندا محمد عبد الكريم

ا.د. عبد العزيز فهمي وحيد

د. معتز محمد نبيلمحمد

الممتحنون:

أ.د. راندا محمد عبد الكريم	(المشرف الرئيسي)
أ.د. عبد العزيز فهمي وحيد	(المشرف)
أ.د. حافظ عبد العظيم أحمد	(الممتحن الداخلي)
أ.د. علي محمد نصر الدين	(الممتحن الخارجي)

عنوان الرسالة:

"الترسيب الكهربي و التوصيف للبنية البلورية لطبقة طلاء من الكوبلت النانوي لاستخدامها في امتصاص الطاقة الشمسية"

الكلمات الدالة:

كثافة التيار، أكاسيد الكوبلت، امتصاص الطاقة الشمسية. تكنولوجيا النانو، عملية الترسيب الكهربي،

ملخص الرسالة:

باستخدام عملية الترسيب الكهربي لطبقة من الكوبلت على سطح اساس من الصلب الغير قابل للصدأ نوع 304 ، و عند تغيير قيم كلا من : كثافة التيار المستخدم و زمن الترسيب ، او اضافة نترات الكوبلت الى خلية الترسيب ، فان ذلك يؤدي الى احداث تغيرات جوهرية على خواص طبقات الكوبلت الناتجة. كما ان اجراء عملية المعالجة الحرارية بالتخمير بعد عملية الترسيب الكهربي يؤدي الى تغيرات ملحوظة في البنية المجهرية و خصائص الشكل للطبقات المترسبة بالاضافة الى عملية الاكسدة لطبقات الكوبلت و تحويلها الى اكسيد الكوبلت الاسود الذي بدوره له اهمية كبيرة باستخدامه في امتصاص الطاقة الشمسية.

الترسيب الكهربي و التوصيف للبنية البلورية لطبقة طلاء من الكوبلت النانوي لأستخدامها في أمتصاص الطاقة الشمسية

اعداد

أحمد محمد عبد الوهاب رسلان

رسالة مقدمة إلى كلية الهندسة – جامعة القاهرة
كجزء من متطلبات الحصول على درجة

دكتوراه الفلسفة
في
هندسة الفلزات

يعتمد من لجنة الممتحنين:

الاستاذ الدكتور: راندا محمد عبد الكريم	**المشرف الرئيسى**
الاستاذ الدكتور: عبد العزيز فهمي وحيد	**مشرف**
الاستاذ الدكتور: حافظ عبد العظيم أحمد	**الممتحن الداخلي**
الاستاذ الدكتور: علي محمد نصر الدين الفلزات – مركز البحوث النووية قسم هيئة الطاقة الذرية المصرية	**الممتحن الخارجي**

كليــة الهندســة - جامعــة القاهــرة
الجيـزة - جمهوريـة مصـر العربيــة

2019

الترسيب الكهربي و التوصيف للبنية البلورية لطبقة طلاء من الكوبلت النانوي لأستخدامها في أمتصاص الطاقة الشمسية

اعداد

أحمد محمد عبد الوهاب رسلان

القاهرة جامعة – الهندسة كلية إلى مقدمة رسالة
درجة على الحصول متطلبات من كجزء

دكتوراه الفلسفة
في
هندسة الفلزات

تحت اشراف

أ.د. راندا محمد عبد الكريم
استاذ دكتور هندسة الفلزات
كلية الهندسة جامعة القاهرة

أ.د. عبد العزيز فهمي وحيد
استاذ دكتور هندسة الفلزات
مركز البحوث النووية

د. معتز محمد نبيل
دكتور هندسة الفلزات
كلية الهندسة جامعة القاهرة

القاهـرة الهندســة - جامعــة كليــة
العربيــة مصـر الجيـزة - جمهوريـة

2019

الترسيب الكهربي و التوصيف للبنية البلورية لطبقة طلاء من الكوبلت النانوي لأستخدامها في أمتصاص الطاقة الشمسية

اعداد

أحمد محمد عبد الوهاب رسلان

القاهرة جامعة – الهندسة كلية إلى مقدمة رسالة
درجة على الحصول متطلبات من كجزء

دكتوراه الفلسفة
في
هندسة الفلزات

القاهـرة الهندســة - جامعــة كليــة
العربيــة مصـر الجيـزة - جمهوريـة

2019

Disclaimer

I hereby declare that this thesis is my own original work and that no part of it has been submitted for a degree qualification at any other university or institute.

I further declare that I have appropriately acknowledged all sources used and have cited them in the references section.

Name: Ahmed Mohamed Abdel Wahab Raslan

Date: …/…./2019

Signature:

Dedication

I dedicate this PhD to my father and mother, who give me the full support and continuous encouragement. Also, to my invaluable family especially my precious wife, which give me the greatest support and a lot of love to go forward in life.

Acknowledgment

The Author greatly appreciates and highly praises the support, continuous advice and encouragement provided by Prof. Randa Abdel Karim, (Metallurgical Engineering Department, Faculty of Engineering, Cairo University).

The Author presents a lot of thanks and gratitude to Prof. Abdel Aziz Fahmy (Materials Department, Atomic Research Center, INSHAS, Egyptian Atomic Energy Authority), for his support, guidance, continuous advice and encouragement.

The Author offers many thanks and gratitude to Dr. Moetaz Nabile (Metallurgical Engineering Department, Faculty of Engineering, Cairo University), for his support and guidance.

The Author greatly appreciates and highly gratitude to all Academic Staff and members of the Metallurgical Engineering Department, Faculty of Engineering, Cairo University, for their great cooperation and support.

The Author offers many thanks and gratitude to Mr. Adel Hanafy, the technical chief of the SEM laboratory, at the Central laboratories of Egyptian Mineral Resources General Authority (EMRA), El Dokky – Giza, for his support and cooperation.

And finally offering a great thanks and appreciation to every person helped to accomplish this work as well.

Table of Contents

DISCLAIMER……..... i

DEDICATION……..... ii

ACKNOWLEDGMENTS……..... iii

TABLE OF CONTENTS……..... iv

LIST OF TABLES ……..... viii

LIST OF FIGURES……..... ix

ABSTRACT……..... xiii

CHAPTER 1: INTRODUCTION

1.1 Introduction……..……..... 1

CHAPTER 2: LITERATURE SURVEY

2.1 Electrodeposition Principals…….……..... 5

2.2 The Purposes of Electrodeposition……..…….. 5

2.3 The Electrodeposition Process……..……..... 6

2.3.1 The Electrolysis Cell……..…….. 6

2.3.2 Functions of a Plating Bath Ingredients …….. 6

2.3.3 Types of the Plating Metals……..……..…….. 7

2.3.4 Theory of Electrodeposition..... 8

2.3.5 Electrodeposition Mechanisms…… 9

2.4 Electrochemistry Fundamentals ……..……..……... 9

2.4.1 Oxidation and Reduction……..… 9

2.4.2 Anode and Cathode Reactions…… 10

2.4.3 Faraday's Laws of Electrolysis……..….... 10

2.5 Factors Influencing the Electrodeposition Quality……..….. 11

2.5.1 Current efficiency…… 11

2.5.2 Current density…… 11
2.5.3 Current distribution……..…. 11
2.5.4 The voltage–current relationship: Ohm's law……..…. 11
2.5.5 Electrode potentials…….. 12
2.5.5.1 Equilibrium electrode potential……... 12
2.5.5.2 Overpotential and overvoltage…… 12
2.5.6 Surface Preparation…….. 13
2.5.7 Type of Electrolytic Metal Deposition process…….. 13
2.5.7.1 Direct Current Electrodeposition…… 13
2.5.7.2 Pulse Plating……. 14
2.5.7.3 Laser-Induced Metal Deposition…….. 14
2.5.8 Electrolyte Composition and Properties……..…. 14
2.5.8.1 Types and Components……..... 14
2.5.8.2 Properties of Electrolyte……..…. 14
2.5.8.3 Electrolytic Conductance…….… 15
2.5.8.4 Covering Power……... 15
2.5.8.5 Macrothrowing Power……. 15
2.5.8.6 Microthrowing Power……. 15
2.6 Types of Electroplating Processes…….… 15
2.6.1 Mass Plating…….… 15
2.6.2 Rack Plating…….… 15
2.6.3 Continuous Plating……... 16
2.6.4 In-Line Plating…….…. 16
2.7 Types of Metal Coatings……... 16
2.7.1 Sacrificial Coatings…….. 16
2.7.2 Decorative Protective Coatings……..... 16
2.7.3 Engineering Coatings……... 16
2.7.4 Minor Metal Coating……..... 16
2.7.5 Unusual Metal Coating…….… 16
2.7.6 Alloy Coatings…….…. 17

2.7.7 Multilayered Coatings……..…. 17
2.7.8 Composite Coatings…….…… 17
2.7.9 Conversion Coatings…….…... 17
2.7.10 Anodized Coatings……...… 17
2.7.11 Related Processes…….….. 18
2.7.11.1 Electroless Deposition (Autocatalytic Plating)……. 18
2.7.11.2 Immersion Plating…… 18
2.7.11.3 Electroforming……. 18
2.8 Nanostructure Coatings and Their Characteristics……..…. 19
2.9 Classification of Nanocrystalline Materials…….…. 20
2.10 Thermodynamics of Nanostructure Electrodeposition……. 23
2.11 Oxidation of Cobalt…….. 24
2.12 Synthesis and Characterization of Nanostructure cobalt oxide Coatings ... 25

CHAPTER 3: EXPERIMENTAL WORK

3.1 Material……. 38
3.2 Substrate Preparation……. 38
3.3 Electrodeposition Process……..... 39
3.3.1 Electrodeposition Cell Structure……...……... 39
3.3.2 Electrolyte Composition……... 40
3.3.3 Electrodeposition Parameters……... 41
3.4 Annealing Thermal Treatment ……..……...…. 42
3.5 Experimental Working Plan ……...…….. 43
3.6 Characterization Methods …….……...…… 45
3.6.1 Scanning Electron Microscopy (SEM)……..…….. 45
3.6.2 X-ray Diffraction (XRD)…….…… 45
3.6.3 Surface Roughness Measurements……...…… 46
3.7 Optical Properties Measurements……. 47

CHAPTER 4: RESULTS AND DISCUSSION

4.1 Kinetics of Cobalt Electrodeposition ……..……. 49

4.2 Surface Structure Characterization Procedures …… 56

4.2.1 Scanning Electron Microscopy (SEM) Investigation ……. 56

4.2.2 XRD Characterization……..... 77

4.3 Surface Roughness Analysis……. 89

4.4 Optical Properties Measurements…….. 90

CHAPTER 5: CONCLUSIONS

Conclusions……... 98

CHAPTER 6: REFERENCES

References……. 99

الملخص العربي ……. 119