

2020



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA

TESIS DOCTORAL

Programa de Doctorado en Ingeniería y
Producción Industrial

Instituto de Tecnología de Materiales
Departamento de Ingeniería Mecánica y de Materiales

NELLY MARÍA ROSAS LAVERDE

**DISEÑO SOSTENIBLE DE MATERIALES
CERÁMICOS MULTIFUNCIONALES
PARA EL SUMINISTRO ELÉCTRICO DE
BAJA POTENCIA**

TESIS DOCTORAL:
NELLY MARÍA ROSAS LAVERDE

DIRIGIDA POR:
JAVIER OROZCO MESSANA
JESÚS CEMBRERO CIL

Febrero 2020



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA

Instituto de Tecnología de Materiales
Departamento de Ingeniería Mecánica y de
Materiales

Programa de doctorado Ingeniería y Producción Industrial

*Diseño sostenible de materiales cerámicos
multifuncionales para el suministro eléctrico
de baja potencia*

Tesis Doctoral

Nelly María Rosas Laverde

Dirigida por: Javier Orozco Messana y Jesús Cembrero Cil

Valencia, febrero 2020

Javier Orozco Messana, Doctor Ingeniero Industrial, y **Jesús Cembrero Cil**, Doctor Ingeniero Agrónomo, miembros del Departamento de Ingeniería Mecánica y de Materiales de la Universitat Politècnica de València,

CERTIFICAN:

Que el trabajo que presenta Dña. **Nelly María Rosas Laverde** en esta Memoria, con el título “**Diseño sostenible de materiales cerámicos multifuncionales para el suministro eléctrico de baja potencia**”, en el marco del programa de doctorado de Ingeniería y Producción Industrial, ha sido realizado bajo nuestra dirección en el Instituto de Tecnología de Materiales y en el Departamento de Ingeniería Mecánica y de Materiales de la Universitat Politècnica de València, para optar al título de Doctora en Ingeniería y Producción Industrial.

Y para que así conste, firmamos el presente certificado en Valencia a 27 de enero de 2020.

OROZCO Firmado
digitalmente por
MESSAN OROZCO
A, JAVIER MESSANA, JAVIER
(FIRMA)
(FIRMA) Fecha: 2020.01.30
13:58:16 +01'00'



Fdo.: Javier Orozco Messana

Fdo.: Jesús Cembrero Cil

Dña. **Nelly María Rosas Laverde**, Ingeniera Química por la Escuela Politécnica Nacional, Quito-Ecuador, presenta esta Memoria de título **“Diseño sostenible de materiales cerámicos multifuncionales para el suministro eléctrico de baja potencia”**, en el marco del programa de doctorado de Ingeniería y Producción Industrial con el fin de optar al grado de Doctora en Ingeniería y Producción Industrial.

Y para que así conste, firma la presente en Valencia a 27 de enero de 2020.



Fdo. Nelly María Rosas Laverde

Memoria presentada por Nelly María Rosas Laverde en la Escuela de Doctorado de la Universitat Politècnica de València, programa de Doctorado de Ingeniería y Producción Industrial.

Este trabajo ha sido desarrollado en el Instituto de Tecnología de Materiales y en el Departamento de Ingeniería Mecánica y de Materiales de la Universitat Politècnica de València, mediante la beca de la Secretaría de Educación Superior, Ciencia, Tecnología e Innovación (SENESCYT) de Ecuador, Convocatoria Docentes Universitarios, 2015.

*A Neli, tu amor infinito me demostró que no existen límites para
los sueños y que todo se puede lograr.*

*A mis sobrinos y Paloma por hacer mejores cada uno de mis
días.*

AGRADECIMIENTOS

A lo largo de mi vida he vivido varios episodios que han dejado huella y me han definido como la persona que soy. Muchos de estos episodios los he vivido con intensidad y disfrutado al máximo y algunas veces su disfrute incluyó unas cuantas lágrimas. No obstante, me gustaría compartir ahora dos de ellos que cierran mi ciclo como estudiante. Empiezo por lo que creo que me permitió llegar hasta el doctorado, el jardín de infantes, en el que disfrute mucho, aprendí varias cosas y experimente muchas emociones. A esa corta edad me di cuenta que siempre cuento con el apoyo y abrigo de mi familia, como diría mi papito “con el que viene somos seis”. En el jardín de infantes, mi mamita me hizo caer en cuenta que puedo hacer la tarea una hora antes de empezar las clases pero eso sí y lo más importante es que la tarea debe quedar “perfecta”, porque si no, no está bien hecha y hay que repetirla. Mis hermanos estuvieron ahí, en diferentes ocasiones como el hecho de vestirme para ir al jardín, para consolarme en el recreo porque mágicamente desaparecía mi comida o porque tuve alguna caída al jugar, o que simplemente me dejaban estar a su lado para ver la televisión. Durante esta etapa, lo más importante es que siempre tuve a mi lado a una persona que nunca dijo un “No” a todas mis peticiones, mi papito. Todos estos pequeños pero maravillosos actos hicieron que hoy pueda cerrar mi etapa como estudiante y conseguir lo que siempre quise ser de niña una “doctora”, mi segundo episodio. Este segundo episodio, lo considero como el estar en una montaña rusa por cuatro años. He tenido tantos momentos arriba que me ha costado asumir en los que he estado abajo. Por ello, quisiera extender un par de palabras de agradecimiento a las personas que complementaron y aún complementan mi vida con pequeños momentos de las suyas.

Antes de nada, quiero agradecer a Dios y mi madre del cielo, mi Virgen del Quinche, mi apoyo espiritual y mi fuente de alivio en días en los que sentía que no podía más y por todos los demás en los que agradecía por todo lo recibido. Hoy mi entrega a estos seres me ha permitido cumplir uno de los sueños, aún me faltan algunos más, pero que sé que se cumplirán al tiempo de Dios.

A mi mami Neli, no tengo palabras para describir cada uno de los días en los que me acompañaste y me demostraste que tu amor, paciencia y entrega total, para apoyar cada una de mis locuras, son infinitos. Gracias por ser esa voz de aliento, la mirada que me guía y que hoy me permite llegar hasta aquí. Este trabajo es totalmente tuyo, me has hecho sentir “gigante” cada día, gracias por ser mi “maga” y estar siempre a mi lado.

A Oscar, mi compañero de vida, tu voz oportuna me ha acompañado y cuidado desde niña. Siempre hemos compartido grandes momentos y la distancia no fue la

excepción. A Shady, mi “Gato”, eres mi complemento, has sido mi apoyo y mi guía para mejorar. A Alejo, y mi papi Jorge, gracias por ser una parte fundamental en mi vida y brindarme su amor. A Paloma, gracias por existir y ser parte de mí día a día. A mis sobrinos, mis bebés, son mi alegría en momentos de tristeza, gracias mis amores por siempre sacarme una sonrisa y por permitirme disfrutar de su cariño siempre.

A ti, por ser parte de mi vida, estar a mi lado y complementar mi día a día. Por todas nuestras conversaciones, risas, momentos y por todo lo que nos espera cada día. Gracias amor de mi, Paúl.

A Javier, gracias por ser el director de toda esta operación llamada doctorado, para mí ha sido fundamental el contar contigo como director porque esto ha hecho que me pueda desarrollar como investigadora, gracias por acogerme y dejar desarrollar todas mis ideas y plasmarlas en el trabajo realizado.

Jesús y Alina, mis directores y amigos. Mi gratitud hacia ustedes es infinita y esta tesis no podría haber sido hecha si no hubiese contado con su guía y compañía. Gracias por aparecer en el momento justo y quedarse conmigo hasta el final. Me han demostrado lo maravilloso que es estar en el laboratorio haciendo investigación y ser parte de un “Grupo de Investigación”. Jesús, siempre tendré presente que “para investigar se necesitan tres cosas: paciencia de seminarista, vista de águila y paso de buey”. Has sido un gran amigo, a quien he acudido en todos mis “dramas diarios” y que ha sabido darme el más acertado consejo. Gracias por compartir conmigo tu experiencia y apoyar cada una de mis locuras experimentales, eres un compañero de laboratorio. Alina, mi trabajo tuvo sentido gracias a ti, eres una “Genia”, no tengo palabras de agradecimiento y sólo puedo decir mil gracias por acogerme y dejarme ser parte de tu experiencia, por apoyarme cuando lo necesité y mostrarme siempre lo fácil que resulta hacer investigación. Además, por el hecho de abrir mi corazón y ser amigas. A tu familia gracias por brindarme un espacio para compartir y sentirme acompañada.

A Fidel, gracias por salvarme de todos mis dramas experimentales, por ser una gran persona y demostrarme que siempre se puede ayudar. A Bernabé Marí, Javier Manjón y David Busquets gracias por toda la ayuda brindada y las caracterizaciones realizadas. Fueron parte fundamental en el desarrollo de este trabajo.

A Shafi, Giuseppe, Emilio, Sergio, gracias por ayudarme con la caracterización de mis muestras, que eran “algo raras, complejas y que no se pueden medir”, pero que ustedes lograron obtener resultados. Gracias al servicio de microscopia de la UPV y a todo su personal Alicia, Merche, Chimo, José Luis y Manolo, son unos cracks.

Mi Adry, gracias por ser una compañera de aventura, por estar pendiente de mí y de mi día/semana, por nuestras conversaciones y chats, los consejos y la buena vibra

siempre. Al Ing. Oswaldo Proaño, gracias por ser mi referente como ingeniero químico y brindarme su amistad, tiempo y cariño desde mi primer día de trabajo. A mis amigos de siempre Darwin, Cata, Naty, René, David C., Víctor, Cristian, Yan, July y a los “Compis EPN” y “Amigas UDC” gracias por acompañarme durante esta aventura y recibirme con la mejor energía en cada una de mis visitas.

A Consuelito y Juan, su casa ha sido mi hogar durante estos 4 años, gracias por acogerme y brindarme su apoyo incondicional. Mi gratitud hacia ustedes es infinita. A William y José el tiempo con ustedes ha pasado rápido pero ha sido de lo mejor. Siempre estaré agradecida por su presencia en todos mis “dramas” y sobre todo por el acolite cuando lo necesite. Zule, gracias por brindarme tu amistad y compañía, gracias por todo lo que vivimos en el 2018, espero que podamos compartir más al otro lado del mundo. Mirian el tiempo contigo ha pasado rápido, hemos compartido innumerables conversaciones y momentos que los llevaré en mi corazón y los extrañaré. A Raquel, gracias por ser mi amiga espiritual por los grandes momentos que hemos compartido juntas. Un curso de salsa nos unió, pero espero que la vida nos mantenga. Gracias por ser mi decisión en momentos de incertidumbre.

A los amigos que pude hacer aquí Daya, Misa y César ha sido bueno poder contar con ustedes durante mi aventura. A las personas del primer piso del DIMM, gracias por compartir conmigo buenos momentos durante mi estancia y sobre todo por uno de los mejores cumpleaños. A los chicos de “Risoterapia” y “La vecina” gracias por darme un espacio con tantas risas y grandes momentos. A Katharina, María, Amparo y José, personas que conocí en mi paso por ciudades y aeropuertos.

A la Escuela Politécnica Nacional por el apoyo y confianza entregados para desarrollar este programa de doctorado. Al personal del Laboratorio de Nuevos Materiales de la Facultad de Ingeniería Mecánica gracias por la acogida durante mis estancias y las caracterizaciones realizadas. A la Secretaria de Ciencia, Tecnología e Innovación (SENESCYT) de Ecuador por la beca de docentes universitarios que me fue otorgada. A la Universidad de Bucarest y al Centro de Nanotecnología por la ayuda brindada durante mi estancia.

Finalmente, a Valencia, la ciudad que me acogió durante este tiempo y me permitió vivir una de las mejores experiencias de mi vida. Es una ciudad a la que siempre querré volver.

*“Más allá de la noche que me cubre,
negra como el abismo insondable,
doy gracias al Dios que fuere
por mi alma inconquistable.*

*En las azarosas garras de las circunstancias
nunca he llorado ni pestañado.
Sometido a los golpes del destino
mi cabeza ensangrentada sigue erguida.*

*Más allá de este lugar de cólera y lágrimas
donde yacen los horrores de la sombra,
sin embargo, la amenaza de los años
me encuentra, y me encontrará sin miedo.*

*No importa cuán estrecho sea el camino,
cuán cargada de castigos la sentencia,
yo soy el amo de mi destino:
Soy el capitán de mi alma.”*

Nelson Mandela

TABLA DE CONTENIDOS

Resumen	I
Abstract	III
Resum	V
1. Introducción / Introduction	1
1.1. Motivación / Motivation	1
1.2. Objetivos / Objectives	6
1.3. Aportaciones de la investigación / Research contributions	8
2. Antecedentes científicos	11
2.1. Materiales cerámicos	12
2.1.1. Clasificación	13
2.1.2. Aplicaciones	14
2.2. Método de reducción química autocatalítica	15
2.2.1. Antecedentes	15
2.2.2. Pretratamiento de la superficie del sustrato	17
2.2.3. Activación catalítica del sustrato	18
2.2.4. Método de reducción química autocatalítica	18
2.2.5. Tratamiento térmico	20
2.3. Supercapacitor	21
2.3.1. Capacitancia eléctrica de doble capa	24
2.3.2. Pseudocapacitancia	27
2.3.3. Supercapacitores híbridos	30
2.4. Celda solar	31
2.4.1. Espectro solar	31
2.4.2. Parámetros característicos de una celda solar	32
2.4.3. Tipos de celdas solares	34
3. Materiales y métodos	45
3.1. Fase 1: Fabricación del sustrato cerámico	45
3.1.1. Sinterización del sustrato cerámico	46
3.1.2. Caracterización físico-química	47

3.2. Fase 2: Metalización con un recubrimiento de Ni–Mo–P	49
3.2.1. Activación catalítica del sustrato cerámico	50
3.2.2. Reducción química autocatalítica de Ni–Mo–P	51
3.2.3. Tratamiento térmico	52
3.2.4. Caracterización físico–química	52
3.3. Fase 3: Electrodo híbrido para su uso en un supercapacitor	54
3.3.1. Electrodo híbrido sobre un sustrato de fibra de carbono	55
3.3.1.1. Materiales requeridos	56
3.3.1.2. Activación del sustrato	57
3.3.1.3. Modificación del sustrato con óxido de grafeno reducido	57
3.3.1.4. Electropolimerización de los monómeros de pirrol	58
3.3.1.5. Caracterización físico–química	58
3.3.1.6. Caracterización electroquímica	59
3.3.2. Electrodo híbrido sobre un sustrato cerámico metalizado	60
3.3.2.1. Materiales requeridos	61
3.3.2.2. Modificación del sustrato con óxido de grafeno reducido	61
3.3.2.3. Electropolimerización de los monómeros de pirrol	62
3.3.2.4. Caracterización físico–química	62
3.3.2.5. Caracterización electroquímica	63
3.4. Fase 4: Celda solar del tipo unión p–n	63
3.4.1. Celda solar sobre un sustrato de vidrio conductor	63
3.4.1.1. Materiales requeridos	65
3.4.1.2. Síntesis de la capa de ZnO	66
3.4.1.3. Modificación de la interfase Cu ₂ O/ZnO	67
3.4.1.4. Síntesis de la capa de Cu ₂ O	67
3.4.1.5. Caracterización físico–química	67
3.4.1.6. Caracterización fotoeléctrica	68
3.4.2. Celda solar sobre un sustrato cerámico metalizado	68
3.4.2.1. Materiales requeridos	69
3.4.2.2. Fabricación del contacto frontal de la celda solar	70
3.4.2.3. Modificación del recubrimiento metálico de Ni–Mo–P	71
3.4.2.4. Efecto de la electrodeposición de ZnO	71
3.4.2.5. Caracterización físico–química	72
3.4.2.6. Caracterización fotoeléctrica	72
4. Resultados y discusión	73
4.1. Fabricación del sustrato cerámico	73
4.2. Metalización con un recubrimiento de Ni–Mo–P	75
4.2.1. Estructura cristalina	76
4.2.2. Rugosidad	79

4.2.3.	Análisis morfológico	81
4.2.4.	Espesor y composición química elemental	83
4.2.5.	Pruebas de adherencia	86
4.2.6.	Propiedades eléctricas	87
4.2.7.	Propiedades mecánicas	89
4.3.	Electrodo híbrido para su uso en un supercapacitor	91
4.3.1.	Electrodo híbrido sobre un sustrato de fibra de carbono	92
4.3.1.1	Síntesis del electrodo	93
4.3.1.2	Análisis estructural y morfológico	97
4.3.1.3	Comportamiento electroquímico	99
4.3.2.	Electrodo híbrido sobre un sustrato cerámico metalizado	103
4.3.2.1	Preparación del sustrato cerámico metalizado	104
4.3.2.2	Síntesis del electrodo	104
4.3.2.3	Análisis estructural y morfológico	106
4.3.2.4	Comportamiento electroquímico	109
4.4.	Celda solar del tipo unión p-n	114
4.4.1.	Celda solar sobre un sustrato de vidrio conductor	115
4.4.1.1	Celda solar obtenida por Doctor Blade y electrodeposición	115
4.4.1.2	Celda solar obtenida por electrodeposición	123
4.4.2.	Celda solar sobre un sustrato cerámico metalizado	134
4.4.2.1	Fabricación del contacto frontal de la celda solar	136
4.4.2.2	Modificación del recubrimiento metálico de Ni-Mo-P	140
4.4.2.3	Efecto de la electrodeposición de ZnO	145
	<i>Conclusiones / Conclusions</i>	151
	<i>Líneas futuras de investigación</i>	155
	<i>Publicaciones derivadas de esta investigación</i>	161
	Publicaciones en revistas	163
	Publicaciones en revisión	163
	Contribución en congresos	164
	Capítulos de libros	165
	<i>Bibliografía</i>	167

Resumen

La propuesta de uso de sustratos cerámicos, tipo baldosa, como parte de un sistema fotovoltaico integrado y de almacenamiento de energía para edificaciones resulta muy interesante desde la perspectiva de generar edificios autosustentables energéticamente, reducir el consumo de combustibles fósiles y la correspondiente huella de carbono. La fabricación de sustratos cerámicos con superficies funcionalizadas con celdas solares y supercapacitores es aún limitada. Los principales inconvenientes están relacionados con la falta de conductividad y alta rugosidad superficial que presentan este tipo de sustratos.

En esta investigación se propone la fabricación de celdas solares del tipo unión p-n y de electrodos híbridos para su uso en supercapacitores sobre la superficie metalizada de un sustrato cerámico utilizando métodos de inmersión y electrodeposición. Siendo el principal objetivo el diseño y fabricación sostenible de materiales cerámicos multifuncionales para la generación y almacenamiento de energía eléctrica de baja potencia.

Se ha evaluado el efecto de las condiciones de activación del catalizador de paladio en la síntesis del recubrimiento metálico de Ni-Mo-P, sobre un sustrato cerámico, por reducción química autocatalítica (*electroless*), así como, la aplicación de tratamientos térmicos posteriores. Además se ha estudiado, sobre dos tipos de sustratos, incluyendo el sustrato cerámico metalizado, el comportamiento electroquímico que presenta la combinación de polipirrol y óxido de grafeno en la fabricación de un electrodo híbrido, para su uso en un supercapacitor; y el comportamiento fotoeléctrico que presenta la unión de óxido de zinc y óxido cuproso, para la fabricación de una celda solar del tipo unión p-n.

El análisis estructural se realizó mediante difracción de rayos X (*XRD, X Rays Diffraction*). La determinación de la estructura química, fases e interacciones moleculares se realizó mediante espectroscopia infrarroja por transformadas de Fourier (*FTIR, Fourier transform infrared spectroscopy*) y Raman. Se ha utilizado microscopía electrónica de barrido (*SEM, Scanning Electron Microscope*) para el estudio morfológico, la determinación del espesor y análisis químico elemental. La rugosidad fue determinada por microscopía de fuerza atómica (*AFM, Atomic Force Microscope*).

Las propiedades mecánicas, módulo elástico y dureza, fueron determinadas mediante nanoindentación, mientras que las eléctricas fueron determinadas por el método de efecto Hall. La adherencia se determinó mediante la medición de la fuerza de adhesión. La caracterización electroquímica se realizó mediante voltametría cíclica (*CV, cyclic voltammetry*) y ciclabilidad, mientras que la evaluación de las propiedades fotoeléctricas, densidad de corriente de cortocircuito (J_{sc}) y voltaje de circuito abierto (V_{oc}), se realizó mediante simulación solar.

Los resultados obtenidos muestran que las condiciones de activación del catalizador de paladio y la aplicación de un tratamiento térmico producen cambios en las características morfológicas y en las propiedades mecánicas, eléctricas y de adherencia del recubrimiento de Ni–Mo–P. Altas condiciones de activación (400 °C por 24 h) y la aplicación de un tratamiento térmico en atmósfera de aire producen una influencia negativa en las propiedades eléctricas del recubrimiento, pero mejoran su adherencia. Un balance entre las propiedades eléctricas, mecánicas y de adherencia del recubrimiento de Ni–Mo–P se consigue a bajas condiciones de activación del catalizador (300 °C por 12 h). Además, se estableció que la aplicación de un tratamiento térmico (160 °C por 16 h) en condiciones de vacío mejoran las propiedades eléctricas y morfológicas del recubrimiento.

La combinación de capas de polipirrol y de óxido de grafeno en la fabricación del electrodo híbrido del supercapacitor, sobre los sustratos de fibra de carbono y el cerámico metalizado, muestra un comportamiento electroquímico. Se determina que existe una mejora en el crecimiento de la capa de polipirrol con la adición de una capa de óxido de grafeno reducido. En el electrodo fabricado sobre el sustrato de fibra de carbono se observa que al incrementar la carga de estos materiales existe un efecto positivo en las propiedades electroquímicas finales, siendo más significativa la del polímero conductor. Por otra parte, en el electrodo sobre el sustrato cerámico metalizado se determina un incremento de las propiedades electroquímicas del electrodo al reducir químicamente el óxido de grafeno. Los electrodos presentan una ciclabilidad a largo plazo.

La celda solar del tipo unión p–n de Cu₂O/ZnO fabricada sobre los sustratos de vidrio conductor presenta cambios en la estructura y morfología de la capa de ZnO dependiendo del tipo de electrolito utilizado en el proceso de electrodeposición, la adición de óxido de grafeno y la aplicación de tratamientos térmicos. Además, con la inclusión de una capa tampón de ZnO o de óxido de grafeno en la interfase Cu₂O/ZnO se consigue una mejora en el crecimiento de la capa de Cu₂O y se produce una influencia positiva en el comportamiento fotoeléctrico de la celda solar. Sin embargo, la adición de óxido de grafeno en la estructura de la celda solar no produce cambios muy significativos. En este mismo sentido, las propiedades fotoeléctricas de la celda solar fabricada sobre el sustrato cerámico conductor presentaron una dependencia con la estructura superficial del recubrimiento de Ni–Mo–P y con las condiciones de electrodeposición de la capa de ZnO. Las celdas solares presentan considerables propiedades fotoeléctricas comparables con la literatura.

Finalmente, se ha conseguido obtener un sustrato cerámico multifuncional con propiedades de generación y almacenamiento de energía eléctrica mediante la metalización del sustrato cerámico por el proceso de reducción química autocatalítica y la combinación de materiales como polipirrol, óxido de grafeno, óxido de zinc y óxido cuproso. Las propiedades fotoeléctricas y electroquímicas obtenidas son comparables con las que se reportan en la literatura, lo que resulta prometedor para trabajos futuros.

Abstract

The use of ceramic substrates such as tiles as part of an integrated photovoltaic and energy storage system for buildings is very interesting from the perspective of generating self-sustaining energy buildings, reducing the consumption of fossil fuels and the corresponding carbon footprint. The fabrication of functional ceramics towards photovoltaics and energy storage is still limited. The main drawbacks in this respect are associated with the lack of conductivity and high roughness of this kind of substrates.

This thesis proposes the fabrication of p-n heterojunction solar cells and hybrid electrodes for supercapacitors based on ceramic substrates by modifying the surface of the substrates by using metallization, dip-coating and electrodeposition methods. The main objective is the design and sustainable fabrication of multifunctional ceramic materials for the generation and storage of low power electrical energy.

The metallization of the ceramic substrate with a Ni–Mo–P coating by using electroless method in varying activation conditions of the palladium catalyst as well as the annealing treatment have been evaluated. The electrochemical behavior of a hybrid coating based on conductive polymer (polypyrrole) and carbon nanomaterial (graphene oxide) deposited at the surface of ceramic substrate as well as a conductive substrate was evaluated for the fabrication of hybrid electrode for supercapacitors while the photoelectric behavior exhibited by zinc oxide and cuprous oxide at the surface of ceramic substrate and varying conductive ones was evaluated for in the manufacture of a p-n heterojunction solar cell.

X-ray diffraction (XRD) has been used to structural identification. Chemical structure, phases and molecular interactions was performed using Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and Raman. Scanning electron microscopy (SEM) has been used for morphological study, thickness determination and elemental chemical analysis. The roughness was determined by atomic force microscopy (AFM).

The mechanical properties, elastic modulus and hardness, were determined by nanoindentation, while the electrical properties were determined by the Hall effect method. The adhesion of the coating to the substrate was determined by measuring the bond strength. Electrochemical characterization was performed by cyclic voltammetry (CV) and cyclic stability. The determination of the photoelectric properties was carried out by solar simulation.

The results obtained show that the activation conditions of the palladium catalyst and the application of an annealing treatment produce changes in morphological characteristics and mechanical, electrical and adhesion properties in the electroless Ni–Mo–P coating. High activation conditions (400 °C for 24 h) and the application of annealing treatment

in an air atmosphere have a negative influence on the electrical properties of the coating, however they improve its adhesion. A balance between the electrical, mechanical and adhesion properties of the Ni–Mo–P coating is achieved with low catalyst activation conditions (300 °C for 12 h). In addition, the application of annealing treatment (160 °C for 16 h) under vacuum conditions improves the electrical and morphological properties of the coating.

The combination of polypyrrole and graphene oxide in the fabrication of hybrid supercapacitor electrodes, both on the carbon fiber substrates and the metallic ceramic, shows a good electrochemical behavior. It is determined that there is an improvement in the growth of polypyrrole with the addition of reduced graphene oxide. It is observed that increasing the loading of active materials there is a positive effect on the final electrochemical properties, where the conductive polymer is more significant. On the other hand, reduction of graphene oxide results in enhancing the electrochemical properties of the metallized ceramic electrode. The electrodes have long-term cyclability.

The p-n heterojunction solar cells based on Cu₂O/ZnO and fabricated on conductive glass substrates shows important changes in the structure and morphology of the ZnO layer depending on the type of electrolyte used for the electrodeposition process, as well as with the addition of graphene oxide and the application of annealing treatments. In addition, with the inclusion of a buffer layer of ZnO or graphene oxide at the Cu₂O/ZnO interface, an improvement in the growth of the Cu₂O layer is achieved and a positive influence on the photoelectric behavior of the solar cell occurs. However, the addition of graphene oxide in the solar cell structure does not produce very significant changes and adjustment of reduction degree is required. In this same respect, the photoelectric properties of the solar cell manufactured on the conductive ceramic substrate showed a dependence with the surface structure of the Ni–Mo–P coating and with the electrodeposition conditions of the ZnO layer. Solar cells have photoelectric properties comparable to the literature.

Finally, it has been possible to obtain a multifunctional ceramic substrate with potential properties for generation and storage of electric energy through the electroless method to metallize a ceramic substrate and the combination of materials such as polypyrrole, graphene oxide, zinc oxide and cuprous oxide. Photoelectric and electrochemical properties obtained are comparable with those reported in the literature, which is promising for future work.

Resum

La proposta d'ús de substrats ceràmics, tipus rajola, com a part d'un sistema fotovoltaic integrat i d'emmagatzematge d'energia per a edificacions resulta molt interessant des de la perspectiva de generar edificis autosostenibles energèticament, reduir el consum de combustibles fòssils i la corresponent petjada de carboni. La fabricació de substrats ceràmics amb superfícies funcionalitzades amb cel·les solars i supercapacitors és encara limitada. Els principals inconvenients estan associats a la falta de conductivitat i alta rugositat que presenten aquest tipus de substrats.

En aquesta tesi es proposa la fabricació de cel·les solars del tipus unió p-n i d'electrodes híbrids per al seu ús en supercapacitors sobre la superfície metal·litzada del substrat ceràmic utilitzant mètodes de Doctor Blade, immersió i electrodeposició. Sent el principal objectiu el disseny i fabricació sostenible de materials ceràmics multifuncionals per a la generació i emmagatzematge d'energia elèctrica de baixa potència.

S'ha avaluat l'efecte de les condicions d'activació del catalitzador de pal·ladi en el procés de metal·lització per reducció química autocatalítica (*electroless*) del recobriment de Ni-Mo-P sobre el substrat ceràmic, així com l'aplicació o no de tractaments tèrmics posteriors. També s'estudia, sobre dos tipus de substrats, incloent el substrat ceràmic metal·litzat, el comportament electroquímic que presenta la combinació d'un polímer conductor (polipirrol) i un nanomaterial de carboni (òxid de grafé) per a fabricar un electrode híbrid per al seu ús en un supercapacitors, igual que el comportament fotoelèctric que mostra l'òxid de zinc i l'òxid cuprós en la fabricació d'una cel·la solar del tipus unió p-n.

L'anàlisi estructural es va realitzar mitjançant difracció de raigs X (*XRD, X Rays Diffraction*). de l'estructura química, fases i interaccions moleculars es va realitzar mitjançant espectroscòpia infraroja per transformades de Fourier (*FTIR, Fourier transform infrared spectroscopy*) i Raman. S'ha utilitzat microscòpia electrònica de rastreig (*SEM, Scanning Electron Microscope*) per a l'estudi morfològic, la determinació de la grossària i anàlisi química elemental. La rugositat va ser determinada per microscòpia de força atòmica (*AFM, Atomic Force Microscope*).

Les propietats mecàniques, mòdul elàstic i duresa, van ser determinades mitjançant nanoindentació, mentre que les elèctriques van ser determinades pel mètode de l'efecte Hall. L'adherència del recobriment al substrat es va determinar mitjançant el mesurament de la força d'adhesió. La caracterització electroquímica es va realitzar mitjançant voltametria cíclica (*CV, cyclic voltammetry*) i ciclabilitat. La determinació de les propietats fotoelèctriques es va realitzar mitjançant simulació solar.

Els resultats obtinguts mostren que les condicions d'activació del catalitzador de pal·ladi i l'aplicació d'un tractament tèrmic en el recobriment de Ni–Mo–P sobre el substrat ceràmic produeixen canvis en les característiques morfològiques i en les propietats mecàniques, elèctriques i d'adherència del recobriment. Condicions d'activació altes (400 °C per 24 h) i l'aplicació d'un tractament tèrmic en atmosfera d'aire produeixen una influència negativa en les propietats elèctriques del recobriment, però milloren la seua adherència. S'aconsegueix un balanç entre les propietats elèctriques, mecàniques i d'adherència del recobriment de Ni–Mo–P amb condicions baixes d'activació del catalitzador (300 °C per 12 h). A més, es va establir que l'aplicació d'un tractament tèrmic (160 °C per 16 h) en condicions de buit milloren les propietats elèctriques i morfològiques del recobriment.

La combinació de polipirrol i òxid de grafé en la fabricació de l'elèctrode híbrid del supercapacitor, sobre els substrats de fibra de carboni i el ceràmic metal·litzat, mostra un comportament electroquímic. Es determina que existeix una millora en el creixement del polipirrol amb l'addició d'òxid de grafé reduït. En l'elèctrode fabricat sobre el substrat de fibra de carboni s'observa que en incrementar la càrrega d'aquests materials existeix un efecte positiu en les propietats electroquímiques finals, sent més significativa la del polímer conductor. D'altra banda, en l'elèctrode sobre el substrat ceràmic metal·litzat es determina un increment de les propietats electroquímiques de l'elèctrode en reduir químicament l'òxid de grafé. Els elèctrodes presenten una ciclabilitat a llarg termini.

La cel·la solar del tipus unió p–n de Cu₂O/ZnO fabricada sobre el substrat de vidre conductor presenta canvis en l'estructura i morfologia de la capa de ZnO depenent de la mena d'electròlit utilitzat per al procés d'electrodeposició, amb l'addició d'òxid de grafé i l'aplicació de tractaments tèrmics. A més, amb la inclusió d'una capa tampó de ZnO o d'òxid de grafé en la interfase Cu₂O/ZnO s'aconsegueix una millora en el creixement de la capa de Cu₂O i es produeix una influència positiva en el comportament fotoelèctric de la cel·la solar. No obstant això, l'addició d'òxid de grafé en l'estructura de la cel·la solar no produeix canvis molt significatius. En aquest mateix sentit, les propietats fotoelèctriques de la cel·la solar fabricada sobre el substrat ceràmic conductor van presentar una dependència amb l'estructura superficial del recobriment de Ni–Mo–P i amb les condicions de electrodeposició de la capa de ZnO. Les cel·les solars presenten considerables propietats fotoelèctriques comparables amb la literatura.

Finalment, s'ha aconseguit obtenir un substrat ceràmic multifuncional amb propietats de generació i emmagatzematge d'energia elèctrica mitjançant el procés de reducció química autocatalítica per a metal·lització del substrat ceràmic i la combinació de materials com polipirrol, òxid de grafé, òxid de zinc i òxid cuprós. Les propietats fotoelèctriques i electroquímiques obtingudes són comparables amb les indicades en la literatura, el que resulta prometedori per a treballs futurs.

1. Introducción / Introduction

1.1. Motivación / Motivation

En la actualidad, en el ámbito de lucha contra el cambio climático y la sostenibilidad existen dos temas de interés a nivel mundial, la generación de energías renovables y su forma de almacenamiento. Para viabilizar su desarrollo se necesita mejorar el balance coste-beneficio de nuevas tecnologías que permitan, principalmente, disminuir el consumo de combustibles fósiles, la contaminación ambiental asociada y la correspondiente huella de carbono. Dentro de las tecnologías disponibles se puede considerar el desarrollo de dispositivos como celdas solares y supercapacitores.

Es interesante mencionar que estos dispositivos pueden, en muchos casos, fabricarse con tecnologías similares. A escala de laboratorio para fabricar celdas solares se utilizan sustratos de silicio (Z. Xu, Liu, Ren, Yang, & Ma, 2016), vidrio recubiertos con un óxido conductor transparente (Han et al., 2017) o polímeros metalizados (Chopra, Paulson, & Dutta, 2004); mientras que para los electrodos de un supercapacitor se pueden

Nowadays, in the field of combating climate change and sustainability there are two topics of interest worldwide, the generation of renewable energies and their storage. To make their development feasible, it is necessary to improve the cost-benefit balance of new technologies that mainly allow the decrease in fossil fuel consumption, its associated environmental pollution and the corresponding carbon footprint. Among such available technologies one can consider the development of devices such as solar cells and supercapacitors.

It is interesting to say that these devices can, in many cases, be fabricated with similar technologies. At the laboratory scale, silicon substrates (Z. Xu et al., 2016), glass coated with a transparent conducting oxide (Han et al., 2017) or metallized polymers (Chopra et al., 2004) are used to fabricate solar cells; while carbon cloths (J. Xu et al., 2013), fabric and conductive glass substrates (Berendjchi et al., 2016; X. Lu et al.,

utilizan telas de carbono (J. Xu et al., 2013), textiles y vidrios conductores (Berendjchi, Khajavi, Yousefi, & Yazdanshenas, 2016; X. Lu et al., 2011). Sin embargo, hasta el momento la fabricación de estos dispositivos es aún limitada sobre materiales cerámicos como baldosas o ladrillos cerámicos.

Materiales cerámicos, como las cerámicas avanzadas son utilizadas en electrónica y fotoelectrónica gracias a sus características piezoeléctricas y excelentes propiedades mecánicas, térmicas, de dureza; así como su resistencia química y ambiental (Imanaka, 2012). Sin embargo, otros materiales cerámicos debido a la falta de conductividad superficial no pueden ser utilizados como sustratos en la fabricación de celdas solares y supercapacitores. Para solucionar este inconveniente, la superficie cerámica puede ser recubierta con una capa metálica y así servir como sustrato base para este tipo de aplicación. Por ejemplo, para obtener un vidrio conductor, se deposita una capa de un óxido conductor transparente (como óxido de indio dopado con estaño (ITO) o de flúor dopado con estaño (FTO)) mediante técnicas como pulverización catódica reactiva, pirólisis de aerosol o deposición química en fase vapor (Chopra, S., & Pandya, 1983).

Una superficie metálica puede ser obtenida por varios métodos tales como deposición física en fase vapor, electrodeposición y por reducción química autocatalítica (Atli et al., 2017; R. H. Guo, Jiang, Zheng, & Lan, 2012), siendo este último un proceso de bajo coste y fácil aplicación. Además, el método de reducción química

(2011) can be used for electrodes in a supercapacitor. However, so far, the fabrication of these devices is still limited on ceramic substrates such as tiles or ceramic bricks.

Ceramic materials, such as advanced ceramics are used in electronic and photoelectronic thanks to piezoelectric characteristics and excellent mechanical, thermal and hardness properties; as well as chemical and environmental resistance (Imanaka, 2012). However, ceramic materials exhibit lack of surface conductivity and as such they cannot be used as substrates in the manufacture of solar cells and supercapacitors. In order to overcome this issue, ceramic surface can be coated with a metallic layer and thus serve as a base substrate for this kind application. For example, in order to obtain a conductive glass, a layer of a transparent conducting oxide (such as indium-doped tin oxide (ITO) or fluorine-doped tin oxide (FTO)) are deposited by techniques such as reactive sputtering, spray pyrolysis or chemical vapor deposition (Chopra et al., 1983).

A metallic surface can be obtained by varying methods such as physical vapor deposition, electrodeposition and electroless methods (Atli et al., 2017; R. H. Guo et al., 2012), the latter being a cost-efficient and simple process. In addition, the electroless method has no restrictions regarding the nature or shape of the substrate and allows the

autocatalítica no presenta restricción respecto a la naturaleza o forma del sustrato y permite obtener recubrimientos de aleaciones sobre superficies no conductoras, con espesores homogéneos y uniformes (Heidarzadeh, Mousavian, Khosroshahi, Afkham, & Pouraliakbar, 2017; Kobets & Vorobyova, 2016; Haoran Wu, Susanto, & Lian, 2017).

El método de reducción química autocatalítica se puede considerar como una tecnología amigable con el medio ambiente para obtener una capa metálica cuando no utiliza en el proceso de síntesis compuestos como Pb^{2+} , EDTA, Cd^{2+} , formaldehído y cianuros, que se usan a veces como agente reductor, agente complejante, agente de brillo o fuente del metal, respectivamente (B. Zhang, 2016b). Además, el proceso de reducción autocatalítica reduce los costes debidos a la corrosión y desgaste de los materiales porque permite mejorar la durabilidad y microdureza de las partes industriales (Alishahi, Monirvaghefi, Saatchi, & Hosseini, 2012). Por otra parte, este método mejora el tiempo de servicio, la conductividad eléctrica, la lubricidad de los sustratos (R. Jiang, Zhou, & Liu, 2017) y puede ser aplicado para obtener superficies con actividad catalítica (Lee, Wan, & Wang, 2003).

Los supercapacitores son considerados como una alternativa eficiente para el almacenamiento de energía eléctrica debido a su alta densidad de potencia y largos ciclos de vida (Wimalasiri, Fan, Zhao, & Zou, 2014; C. Zheng, Yao, Xu, Wang, & Huang, 2016). Estos dispositivos utilizan dos tipos de mecanismos para el almacenaje de energía: a) capacitancia eléctrica de doble

obtaining of alloy coatings on non-conductive surfaces, with uniform thickness (Heidarzadeh et al., 2017; Kobets & Vorobyova, 2016; Haoran Wu et al., 2017).

Electroless method can be considered as an environmentally friendly technology to obtain a metallic feature if no compounds such as Pb^{2+} , EDTA, Cd^{2+} , formaldehyde and cyanides are employed while these compounds are sometimes used as reducing, complex or gloss agent, or metal source, respectively (B. Zhang, 2016b). In addition, electroless deposition is a process that reduces the costs due to corrosion and wear of materials, because it allows the improvement in the durability and microhardness of industrial parts (Alishahi et al., 2012). On the other hand, this method improves time service, electrical conductivity, lubricity of the substrates (R. Jiang et al., 2017) and can be applied for surfaces with catalytic activity (Lee et al., 2003).

Supercapacitors are considered as an efficient alternative for electrical energy storage thanks to their high power density and long life cycles (Wimalasiri et al., 2014; C. Zheng et al., 2016). These devices use two types of mechanisms for energy storage: a) double layer electrical capacitance and b) pseudocapitance. First mechanism, the energy storage process is produced

capa y b) pseudocapacitancia. En el primer mecanismo, el proceso de almacenamiento de energía se produce por la acumulación y separación de las cargas en la interfase electrodo/electrolito, basado únicamente en interacciones electrostáticas. Por el contrario, el mecanismo de almacenamiento por pseudocapacitancia consiste en continuas reacciones de Faraday sobre la superficie de los electrodos activos. Adicionalmente, se puede decir que los supercapacitores son dispositivos que no requieren de un equipo sofisticado para su fabricación y tienen bajo coste de producción. Los supercapacitores son fabricados mediante diferentes procesos de deposición de capas, y están compuestos de materiales activos que combinan óxidos metálicos y polímeros conductores con nanomateriales de carbono, alcanzando considerables valores de capacitancia específica (Afzal et al., 2017; A. González, Goikolea, Barrena, & Mysyk, 2016; Zhao et al., 2018).

Las celdas solares son dispositivos que permiten transformar la radiación solar en energía eléctrica, mediante el efecto fotovoltaico (Iqbal & Rehman, 2018). Su uso extendido permitirá reducir los efectos causados por uso y quema de combustibles fósiles y ayudaría a mitigar la contaminación ambiental y la correspondiente huella de carbono. Las celdas solares pueden clasificarse en tres grupos de acuerdo al tipo de generación a la que pertenecen. En primer lugar, están las celdas solares de silicio cristalino (1ª generación); luego, las de películas delgadas (2ª generación), entre las que están las celdas de silicio amorfo y de heterounión; y finalmente, están las celdas

by the accumulation and separation of charges at the electrode/electrolyte interface, based specifically on electrostatic interactions. On the other hand, continuous Faraday reactions at the surface of the active electrodes are considered for the mechanism storage for pseudocapacitance. In addition, it can be said that supercapacitors are devices that do not require sophisticated equipment to be fabricated and have low cost production. Supercapacitors are obtained by different deposition processes, and they can be based on active materials combining metal oxides and conductive polymers with carbon nanomaterials, reaching considerable capacity values (Afzal et al., 2017; A. González et al., 2016; Zhao et al., 2018).

Solar cells are devices that transform solar radiation into electrical energy, by photovoltaic effect (Iqbal & Rehman, 2018). Its widespread use reduces the effects caused by the use and burning of fossil fuels and helps mitigate environmental pollution and the corresponding carbon footprint. Solar cells can be classified into three groups according to the type of generation to which they belong. First, there are crystalline silicon solar cells (1st generation); then, thin films (2nd generation), among which are amorphous silicon and heterojunction cells; and finally, there are dye sensitized, organic and perovskites solar

sensibilizadas con colorante, las orgánicas y las de perovskitas (3^a generación). Las celdas solares pueden ser fabricadas por diferentes técnicas como: pulverización catódica reactiva, electrodeposición, pirólisis de aerosol, entre otras; estas pueden presentar diferentes arquitecturas y rendimientos que pueden ir desde el 9 al 28 %. En la actualidad, las celdas de silicio policristalino son las que más se comercializan y captan alrededor del 90 % del mercado (Płaczek-Popko, 2017). Sin embargo, este tipo de celdas presentan altos costes de fabricación, lo cual incentiva el estudio y desarrollo de celdas solares con otras arquitecturas y bases conceptuales. Por ejemplo, las celdas solares del tipo unión p-n son una alternativa viable debido a que se fabrican con óxidos semiconductores, como el óxido de cuproso y óxido de zinc. Las ventajas de este tipo de celdas solares están asociadas a sus materiales constituyentes, los cuales son baratos, no tóxicos, químicamente estables y abundantes en la naturaleza, además presentan un rendimiento teórico del orden del 20 % (Nelly Maria Rosas-Laverde & Pruna, 2019).

Considerando lo expuesto, este trabajo propone el diseño y fabricación sostenible de materiales cerámicos multifuncionales para la generación y almacenamiento de energía eléctrica de baja potencia. Para esto, se utilizaron baldosas cerámicas como material base debido a su excelente resistencia química y ambiental, así como buenas propiedades mecánicas. Razones por las que el sustrato cerámico, en principio, podría ser utilizado en fachadas de edificaciones o cerramientos como parte de un sistema fotovoltaico integrado

cells (3rd generation). Solar cells can be fabricated by different techniques such as: sputtering, electrodeposition, spray pyrolysis, among others; they can have different design architectures and have yields ranging from 9 to 28%. Currently, polycrystalline silicon cells are the ones that are most commercialized and capture around 90% of the market (Płaczek-Popko, 2017). However, this type of cells has high manufacturing costs. This encourages the study and development of solar cells with other architectures and conceptual bases. For example, heterojunction solar cells are a viable alternative because they are made by semiconductor oxides, such as cuprous oxide and zinc oxide. They show the advantages associated with its materials, such as low cost, non-toxicity, chemical stability and abundance in nature, reaching a theoretical efficiency of 20 % (Nelly Maria Rosas-Laverde & Pruna, 2019).

Considering the above, this work proposes the design and fabrication of multifunctional ceramic materials that can generate and store electrical energy. In this respect, ceramic tiles were used as a base material based on their excellent chemical and environmental resistance, as well as good mechanical properties. Reasons why they could allow their application in building facades or enclosures as part of building integrated photovoltaic systems (Sampaio & González, 2017) and

(Sampaio & González, 2017) y de almacenamiento de energía. Esto último permitiría, construcciones autosuficientes energéticamente (Iencinella, 2009) con materiales cerámicos funcionalizados (Mazzanti et al., 2008).

energy store. The latter would allow self-sufficient energy constructions (Iencinella, 2009) due to the presence of ceramic materials with functionalized surfaces for the generation (Mazzanti et al., 2008) and storage of electrical energy.

1.2. Objetivos / Objectives

Esta investigación se concibe dentro del área de energías renovables y propone una alternativa de generación y almacenaje de energía eléctrica utilizando como sustrato materiales de amplia utilización cotidiana en nuestras ciudades. Este es el caso de los sustratos cerámicos sobre los que se investigará en técnicas de fabricación integradas con bajo coste que permitan su utilización masiva en amplias extensiones para una solución energética viable para las ciudades.

En consecuencia, el principal objetivo de esta investigación es diseñar y fabricar de manera sostenible materiales cerámicos multifuncionales para la generación y almacenamiento de energía eléctrica de baja potencia.

Para alcanzar este objetivo, se plantean y desarrollan los siguientes objetivos específicos:

- Fabricar un sustrato cerámico tipo baldosa que sirva como material base de referencia para el ensamblaje de dos dispositivos electrónicos: un electrodo híbrido para su uso en un supercapacitor y una celda solar del tipo unión p-n.

This research contributes to the area of renewable energy and proposes an alternative for the production and storage of electric energy based on substrate materials of wide daily use in our cities. This is the case of ceramic substrates which will be investigated in integrated manufacturing techniques with low cost that allow their massive use in large extensions for a generation and management (storage) for a viable energy solution for cities.

Consequently, the main objective of this research is the sustainable design of multifunctional ceramic materials for the production and electrical storage of low power.

To achieve this objective, the following specific objectives are proposed and developed:

- Fabrication of a ceramic substrate type tile to serves as a base material for the assembly of two electronic devices: hybrid electrode for a supercapacitor and a p-n junction solar cell.

- Evaluar las condiciones de activación de una capa del catalizador de paladio para la síntesis del recubrimiento metálico de Ni–Mo–P sobre el sustrato cerámico mediante el método de reducción química autocatalítica.
- Fabricar un electrodo híbrido sobre un sustrato cerámico metalizado mediante la hibridación de un polímero conductor (polipirrol) con un nanomaterial de carbono (óxido de grafeno).
- Realizar las caracterizaciones físico–química y electroquímicas de los electrodos híbridos, fabricados sobre los sustratos de fibra de carbono y cerámico metalizado, para su aplicación en un supercapacitor.
- Evaluar el uso y los parámetros de electrodeposición de dos semiconductores tipo n (óxido de zinc) y tipo p (óxido de cobre) en la fabricación de una celda solar del tipo unión p–n sobre sustratos de vidrio conductor y cerámico metalizado.
- Realizar las caracterizaciones físico–química y fotoeléctricas de las celdas solares del tipo unión p–n integradas sobre los sustratos empleados.
- Evaluate the activation conditions of a layer of palladium catalyst for the synthesis of a metallic Ni–Mo–P coating on the ceramic substrate by using the electroless method.
- Fabricate a hybrid electrode on the metallized ceramic substrate by hybridization of conductive polymers (polypyrrole) with carbon nanomaterial (graphene oxide).
- Carrying out a physical–chemical and electrochemical characterization of the hybrid electrodes supported on the carbon fiber and metallized ceramic substrates, to be used in a supercapacitor
- Evaluate the effect of the use and the electrodeposition parameters of two semiconductors n–type (zinc oxide) and p–type (copper oxide) on the photovoltaic characteristics of p–n heterojunction solar cells.
- Carry out a physic-chemical and photoelectrical characterization of the solar cells based on the p–n junction type integrated on the metallized ceramic substrates.

1.3. Aportaciones de la investigación / Research contributions

El desarrollo de esta investigación permite contribuir en las áreas de interés de generación y almacenamiento de energía eléctrica de la siguiente manera:

- Se establecerá el protocolo para la síntesis de un recubrimiento metálico de Ni–Mo–P sobre un sustrato cerámico mediante el método de reducción química autocatalítica.
 - Se obtendrá información de la influencia de las condiciones de activación de la capa del catalizador de paladio y del tratamiento térmico final en las propiedades del recubrimiento metálico de Ni–Mo–P sobre el sustrato cerámico. Basados en los resultados obtenidos, se propondrán las condiciones más adecuadas para realizar el proceso de activación del catalizador de paladio y la utilización o no de tratamientos térmicos finales.
 - Se establecerán procedimientos de síntesis y caracterización de los electrodos híbridos, para su uso en un supercapacitor, obtenidos mediante deposiciones capa por capa utilizando un polímero conductor y un nanomaterial de carbono.
 - Se establecerán procedimientos de fabricación y caracterización de una celda solar del tipo unión p–n, obtenida mediante la técnica de electrodeposición, a partir de la unión de los semiconductores Cu₂O y ZnO.
- The development of this research allows the contribution in the areas of interest related to the generation and storage electrical energy as follows:
- The protocol for the synthesis of a metallic-conductive Ni–Mo–P coating on a ceramic substrate will be established by the electroless method.
 - Evaluation of the influence of the palladium catalyst activation conditions and the annealing treatment on the properties of the Ni–Mo–P metallic coating at the surface of the ceramic substrate. Based on the obtained results, the optimum conditions will be delivered in regards to the activation process of the palladium catalyst and the use or not of final heat treatments.
 - Synthesis and characterization procedures will be established of the hybrid electrodes, for using in a supercapacitor, obtained by layer–by–layer depositions using a conductive polymer and carbon nanomaterial.
 - Synthesis and characterization procedures of a p–n heterojunction solar cell, obtained by the electrodeposition technique, will be established from the union of Cu₂O and ZnO semiconductors

- Se obtendrán conocimientos sobre los parámetros electroquímicos que influyen en la síntesis de las capas de los semiconductores tipo p y tipo n que forman la celda solar; así como, el efecto de la hibridación del polímero conductor con óxido de grafeno en el electrodo híbrido para su aplicación en un supercapacitor.
- Knowledge of the electrochemical parameters that influence the properties of the n-type and p-type semiconductor layers forming the solar cell will be obtained as well the effect in which the hybridization of the conductive polymer with graphene oxide can be beneficial in an electrode for supercapacitor application.

2. Antecedentes científicos

La producción de energías renovables, limpias y sustentables a partir de fuentes menos contaminantes y de bajo coste, así como la fabricación de nuevos dispositivos para el almacenaje de energía, con mayor densidad de potencia y ciclabilidad, se han convertido en áreas de interés a nivel mundial. Este interés surge debido a que se requiere hacer un uso racional y responsable de los recursos limitados que se disponen. Además, mitigar de alguna forma el cambio climático, la contaminación ambiental (Sampaio & González, 2017), entre otros; problemas asociados al consumo y/o quema de combustibles fósiles, así como del carbón y gas natural (Fang, Zhang, Zhang, & Chen, 2016).

En la actualidad, la energía eléctrica es la fuente energética de mayor consumo y uso en el mundo, pues alrededor de ella se ha centrado el desarrollo de la sociedad. Esta energía puede ser generada a partir de diferentes fuentes energéticas como la hídrica, térmica, eólica, solar, mareomotriz, etc. De entre estas, las energías solar y mareomotriz son las únicas, limpias y abundantes, capaces de cubrir la demanda de consumo energético mundial (Fang et al., 2016). En particular, la alternativa más popular, económica y con mayor potencial es la energía solar porque utiliza la radiación, emitida gratuitamente por el sol, para producir electricidad mediante el efecto fotovoltaico (Iqbal & Rehman, 2018). De hecho, la energía solar podría cubrir la demanda mundial en tan solo 1 h debido a que proporciona hasta 120000 TW de potencia en cualquier momento (Dimopoulos, 2018).

De acuerdo con la Agencia Internacional de la Energía, la energía fotovoltaica generada ha tenido un crecimiento exponencial, pasando de 990 GWh en el año 2000, a 328038 GWh en el año 2016 (“Statistics | World - Solar PV electricity generation (chart),” n.d.); mostrándose como una fuente de energía renovable y limpia con gran potencial. A pesar de esto, la generación de este tipo de energía se ve limitada por las celdas solares, dispositivos que ayudan a producir el efecto fotovoltaico, que presentan problemas asociados con el porcentaje de conversión de energía solar en energía eléctrica, tiempo de vida útil de ciertos componentes y costosos procesos de producción. Para solucionar estos inconvenientes, actualmente, se estudia e investiga el desarrollo de diferentes tipos de estructuras que permitan la fabricación de celdas solares más eficientes y a bajo coste.

Para el año 2050 se estima que la demanda energética se duplicará (Grace et al., 2017) por lo que se hace urgente contar con sistemas que permitan generar y almacenar energía eléctrica a bajos costes y de manera respetuosa con el medio ambiente. Bajo esta

necesidad de almacenar la energía eléctrica surgen como alternativa los supercapacitores; dispositivos con características mejoradas de estabilidad cíclica, densidad de potencia y tiempo de carga, en comparación con los capacitores convencionales o las baterías (Wimalasiri et al., 2014). Hasta el momento, este tipo de dispositivos presentan ciertas desventajas para su práctica utilización, las cuales están relacionadas con su elevado coste y dificultades en la escalabilidad en los procesos de producción de sus electrodos (T. Zhang et al., 2015). De manera general, su funcionamiento está basado en la combinación de dos mecanismos como la capacitancia eléctrica de doble capa y la pseudocapacitancia.

2.1. Materiales cerámicos

Son materiales sólidos inorgánicos no metálicos con una estructura cristalina o policristalina, que puede incluir fases amorfas intergranulares (Chatti, Laperrière, Reinhart, & Tolio, 2019; Michaelis, 2009). Su nombre proviene de *keramos*¹, que significa objetos hechos de arcilla (Imanaka, 2012). Antiguamente, el término cerámica se utilizaba para todos los materiales hechos a partir de arcilla a elevadas temperaturas. Sin embargo, ahora, un material cerámico es un material que está compuesto por elementos metálicos y no metálicos unidos mediante enlaces iónicos y en menor medida covalentes formando diferentes arreglos estructurales (Kishawy & Hosseini, 2019; Leali & Merolli, 2009).

Un esquema general del proceso de fabricación de los materiales cerámicos se muestra en la Figura 2. 1. En la mayoría de los casos las materias primas que se utilizan para fabricar un material cerámico se encuentran en forma de polvo. Inicialmente, para su elaboración se requiere la preparación de una masa cerámica no sinterizada o “*cerámica verde*” que tiene la composición del producto final deseado o “*cerámica*”. Para ello, se realiza una selección de las materias primas que serán dosificadas de acuerdo con la composición definida. Luego, un proceso de molienda para reducir el tamaño partícula de las materias primas y obtener polvos cerámicos homogéneos.

A continuación, los polvos y aditivos (como aglutinantes y estabilizantes) son mezclados para obtener un cuerpo de masa cerámica homogénea. En el proceso de conformado la masa cerámica toma la forma final del producto deseado mediante procesos de moldeo por inyección, extrusión, prensado o colada. Al finalizar, se obtiene la cerámica verde. El proceso de conformado es muy importante debido a que posibles fallos en la estructura o defectos internos (como porosidad) en la cerámica pueden deberse a la cantidad y tiempo de presión aplicados durante este proceso.

Una vez finalizado el proceso de conformado, la cerámica verde es sinterizada a altas temperaturas (1800 – 2000 °C). Este proceso es el responsable de la contracción del

¹ Que es originario de *keramikos* o del griego *keramikos*

cuerpo cerámico y de los cambios microestructurales que ocurren y que guardan relación con un incremento de la temperatura (esquemas (b) y (c) de la Figura 2. 1). En algunas ocasiones se requiere un proceso previo de secado (180 – 210 °C) con el fin de eliminar la humedad (< 0.5%) de la cerámica verde. De esta manera se evitan problemas asociados con la rápida pérdida de agua (como grietas y deformaciones en la superficie de la cerámica). Finalmente, se realiza el proceso de desmoldado de la pieza cerámica (Acchar & J. V. Dultra, 2015; Imanaka, 2012; Leali & Merolli, 2009; Michaelis, 2009).

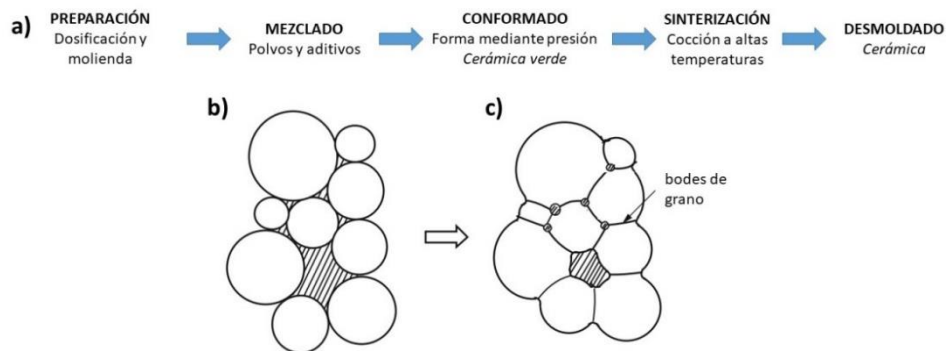


Figura 2. 1: (a) Etapas de la preparación de un material cerámico y proceso de sinterización (b) inicial e (c) intermedio

Las propiedades que presentan los materiales cerámicos están relacionadas con los enlaces químicos de su estructura. Así, estos materiales presentan gran estabilidad química y temperaturas de fusión más altas respecto a otros materiales (metálicos y poliméricos) debido a que están formados por enlaces iónicos. Además, son malos conductores de la electricidad y del calor debido a que no poseen electrones libres dentro de su estructura. De manera general, son materiales con baja densidad, alta resistencia al desgaste y elevada dureza y fragilidad, por lo que son materiales muy susceptibles a la fractura (Leali & Merolli, 2009). La escala de dureza de Mohs se basa en la dureza que presentan los materiales cerámicos, considerando al diamante como el material más duro (10 Mohs) y al talco como el más suave (1 Mohs).

2.1.1. Clasificación

Los materiales cerámicos se dividen, principalmente en dos grupos, en cerámicas tradicionales y cerámicas avanzadas (Chatti et al., 2019; Imanaka, 2012; Kishawy & Hosseini, 2019; Leali & Merolli, 2009; Michaelis, 2009; William D. Callister, 2012). Las primeras, cerámicas tradicionales, poseen bajas propiedades mecánicas e incluyen materiales como:

- **Arcillas:** son materiales naturales, compuestos de silicatos hidratados de aluminio, hierro y magnesio, de grano fino que adquieren cierto grado de plasticidad al ser humedecidos con agua y se vuelven duros al secarlos.

- **Vidrios:** son materiales compuestos principalmente por silicatos y óxidos como CaO y Na₂O. Los vidrios pueden ser amorfos o cristalinos dependiendo de las condiciones de fabricación y enfriamiento utilizadas.
- **Cementos inorgánicos:** dentro de este grupo están el cemento Portland, yeso y caliza. La característica principal de este tipo de materiales es que fraguan y endurecen después de ser mezclados con agua. Normalmente, se los utiliza como agentes ligantes para mantener unidos a dos o más componentes en una sola estructura.
- **Refractarios:** son cerámicas que presentan excelente resistencia a medios agresivos y a altas temperaturas sin descomponerse o fundirse. Además, son buenos aislantes térmicos. En este grupo se encuentran los ladrillos y materiales como la alúmina (Al₂O₃), sílice, óxidos de alta pureza y grafito.
- **Abrasivos:** estos materiales cerámicos son materiales con una extraordinaria dureza-resistencia al desgaste, alto grado de tenacidad y cierta resistencia a la temperatura. Se los utilizan para desgastar, pulir, desbastar o cortar materiales más blandos. Dentro de este grupo están el diamante, carburo de silicio, carburo de tungsteno, arena de sílice y óxido de aluminio (corindón).

Las segundas, cerámicas avanzadas, son obtenidas a partir de materias primas de alta pureza con un riguroso control de su composición y son diseñadas con propiedades a medida para usos y aplicaciones específicas. Para este tipo de cerámicas no se utilizan materias primas naturales. En este grupo se encuentran:

- **Cerámicas estructurales:** presentan excelentes propiedades térmicas y mecánicas e incluyen: óxido de aluminio, dióxido de circonio, nitruros y carburos de silicio, boro y titanio.
- **Cerámicas funcionales:** son materiales cerámicos con propiedades a medida tales como: magnetismo, conductividad electrónica y/o iónica, comportamiento dieléctrico, piezoeléctrico o ferroeléctrico.

2.1.2. Aplicaciones

Los materiales cerámicos gracias a sus excelentes propiedades pueden ser utilizados en diferentes aplicaciones tales como: intercambiadores de calor, piezas del motor, componentes eléctricos y electrónicos, implantes (Kishawy & Hosseini, 2019). A continuación, se da un detalle de aplicaciones específicas (Chatti et al., 2019; Leali & Merolli, 2009; Michaelis, 2009):

- **Aplicaciones con resistencia al desgaste:** los materiales cerámicos se utilizan en la fabricación de herramientas de corte debido a que presentan una excelente resistencia a la abrasión, baja fricción y son químicamente inertes a altas temperaturas. Los materiales cerámicos que se encuentran en este grupo son la alúmina (Al₂O₃), nitruro de silicio (Si₃N₄) y compuestos como: Al₂O₃ reforzada con whiskers de SiC o Al₂O₃-TiC.

- **Recubrimientos:** los recubrimientos cerámicos sobre piezas de trabajo sirven para reducir la reactividad química y la fricción entre materiales, como indicador de desgaste, para incrementar la microdureza y la resistencia a la abrasión. Normalmente, se utilizan recubrimientos de TiN, Al₂O₃ y TiB₂.
- **Materiales de construcción:** se utilizan cerámicas estructurales debido a su baja densidad y alta resistencia a la fractura y dureza.
- **Implantes cerámicos:** debido a sus propiedades de biocompatibilidad, alta dureza, resistencia a la compresión y al desgaste; así como por su estabilidad con el tiempo, se utilizan como materiales para implantes de columna vertebral, articulaciones de rodilla, tobillo, codos y dedos. Además, por sus propiedades de estabilidad con los fluidos corporales y apariencia estética se las utiliza como implantes y coronas dentales. Los materiales que más se utilizan son Al₂O₃ y ZrO₂.
- **Aplicaciones eléctricas:** se utilizan cerámicas funcionales como componentes electrónicos (aislantes, resistencias, inductancias, condensadores, protectores contra sobretensiones, filtros de frecuencia). Algunos equipos electrónicos como microondas, hornos, teléfonos móviles y computadores tienen dentro de su estructura partes hechas a partir de materiales cerámicos de ZnO y BaTiO₃.
- **Uso común:** vajilla, baldosas, azulejos y artículos sanitarios.

Un uso no contemplado de los materiales cerámicos, que últimamente ha ganado interés, es en la construcción de sistemas fotovoltaicos integrados (*BIPV, Building integrated photovoltaics*) (Sampaio & González, 2017). Estos sistemas consisten en integrar arquitectónicamente en el diseño de un edificio, ya sea como techos y/o fachadas, un sistema fotovoltaico. De esta manera se logran construir edificios autosustentables energéticamente. Por ejemplo, en ciertos edificios públicos se utilizan celdas solares de silicio amorfo como un BIPV (Shah et al., 2004). Además, de las de silicio amorfo se han fabricado celdas del tipo CuInGaSe₂ (Rosa, Bosio, Menossi, & Romeo, 2016) o Cu₂ZnSn(S,Se)₄ (Calvet et al., 2015) utilizando un sustrato cerámico tipo baldosa con miras a formar parte de un BIPV.

2.2. Método de reducción química autocatalítica

2.2.1. Antecedentes

Los inicios del método de reducción química autocatalítica (*electroless*) se remontan al año 1848 cuando Wurth descubrió que se podía depositar níquel reduciendo una sal de este elemento con un hipofosfito alcalino. Años más tarde, en 1916, Roux patentó un proceso para obtener depósitos metálicos (B. Zhang, 2016c). Pero no es sino hasta 1944 cuando Brenner y Riddell descubrieron por accidente el método de reducción química autocatalítica al obtener un recubrimiento metálico de buena calidad (Hu et al., 2013; B. Zhang, 2016c). Desde ese momento hasta la actualidad se han obtenido recubrimientos metálicos de metales puros o sus aleaciones sobre diferentes sustratos.

El método de reducción química autocatalítica es un tratamiento líquido superficial que permite la obtención de recubrimientos metálicos sobre superficies no conductoras sin la aplicación de corriente eléctrica (Heidarzadeh et al., 2017; R. Jiang et al., 2017). Se pueden metalizar diferentes tipos de sustratos, independientemente de su forma, tamaño y conductividad (C. Xu, Liu, Chen, Zhou, & Liu, 2014), materiales metálicos, poliméricos, cerámicos, fibras, polvos (Bello, Maleque, & Ahmad, 2015) e incluso sustratos orgánicos (Zhiwei Shi & Walker, 2011; T. Zhai et al., 2015). Las temperaturas de activación que se utilizan en este proceso son relativamente bajas, que no afectan la estructura del sustrato.

Desde hace un par de años, este proceso presenta tres enfoques a nivel nanométrico en los que se utilizan: (a) nanopartículas de Au, Ag, SiO₂, TiO₂ para realizar un proceso de coprecipitación junto con la sal metálica; (b) nanotubos de carbono o nanopolvos para realizar los procesos de metalización y (c) creando nano películas, estructuras e incluso dispositivos (B. Zhang, 2016c).

La formación del recubrimiento metálico se produce mediante una reacción autocatalítica redox, la cual reduce los iones metálicos (Paglieri, Foo, Way, Collins, & Harper-nixon, 1999; Zhiwei Shi & Walker, 2011; Sun et al., 2015; T. C. Wang, Chen, Rubner, & Cohen, 2001; R. Zhou et al., 2015) dentro de la solución química y los deposita sobre la superficie del sustrato previamente activada (Alishahi et al., 2012). Los principales metales que se utilizan para metalizar una superficie cerámica son: cobre, níquel y cobalto (Heidarzadeh et al., 2017); aunque también se utilizan plata, oro (Way, McCormick, Roa, & Paglieri, 2003), algunas aleaciones ternarias (Alishahi et al., 2012; R. Zhou et al., 2015) e incluso cuaternarias (B. Zhang, 2016a).

Para formar un recubrimiento metálico sobre la superficie del sustrato no conductor es necesario contar con los siguientes elementos (B. Zhang, 2016a, 2016d):

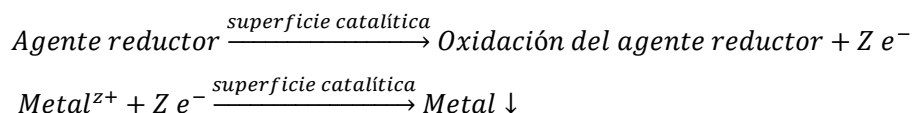
- **Sal metálica:** es el principal componente, fuente de los iones metálicos para el proceso de reducción química autocatalítica. Normalmente, se agrega en forma de sulfatos, acetatos y/o cloruros. El número de sales que se agregan a la solución química depende del tipo de aleación que se quiera obtener sea ésta del metal puro o binaria (1 sal metálica), ternaria (2 sales metálicas) o cuaternaria (3 sales metálicas).
- **Agente reductor:** o donador de electrones, es el reduce los iones metálicos a metales mediante una reacción redox. Además, provee de los elementos no metálicos a la aleación. Por ejemplo, para obtener un recubrimiento de Ni-P se emplea hipofosfito de sodio, para uno de Ni-B se usa borohidruro de sodio e hidracina para obtener Ni puro (Engineering, 2016).
- **Agente complejante o agente quelante:** tiene una acción amortiguadora, forma complejos con los iones metálicos evitando que se formen precipitados cuando existe exceso de iones libres. Además, brinda estabilidad a la solución química, mejora la velocidad de formación del recubrimiento metálico y actúa como agente regulador de pH.

- **Estabilizador o inhibidor catalítico:** estabiliza y retrasa la descomposición espontánea de la solución química. Además, protege los sitios catalíticamente activos. Algunos estabilizadores son: plomo, estaño, molibdeno, cadmio, amoníaco.
- **Acelerador:** puede activar al agente reductor y mejorar la velocidad de formación del recubrimiento metálico.
- **Otros:** los reguladores de pH permiten mantener el pH de la solución química y mejoran la calidad del recubrimiento depositado. El agente humectante reduce el ángulo de contacto entre la superficie del sustrato y la solución, reduciendo así la porosidad del recubrimiento metálico. El agente abrillantador permite obtener recubrimientos más homogéneos y brillantes.

Normalmente, en este tipo de procesos las condiciones de operación (temperatura, tiempo, pH y composición química de la solución) son factores que influyen en la morfología, composición y estructura final del recubrimiento; así como, en sus propiedades eléctricas y magnéticas (Heidarzadeh et al., 2017; B. Zhang, 2016d; R. Zhou et al., 2015). Por ejemplo, el tamaño y límite de grano del recubrimiento, así como su espesor, dependen del tiempo de inmersión del sustrato en la solución química (Y. Tai, Chen, Xu, & Liu, 2016), mientras que el pH mantiene una relación directa con la velocidad de reacción, es decir, que si se aumenta el pH, la velocidad de reacción se incrementa (R. Zhou et al., 2015) debido a que los iones OH^- aceleran la reacción (Y. Tai et al., 2016).

Otros factores que influyen en las propiedades finales del recubrimiento son el proceso previo de activación de la superficie no conductora y la morfología del sustrato. El proceso de activación controla la velocidad y el mecanismo del depósito del recubrimiento metálico (Lee et al., 2003), mientras que la morfología del sustrato influye directamente en la rugosidad, hidrofobicidad/hidrofilidad y en la conducción térmica del recubrimiento (Lin & Kuo, 2012).

Los pasos para metalizar la superficie de un material por reducción química autocatalítica son: a) pretratamiento de la superficie (en algunos casos), b) activación catalítica del sustrato, c) reducción química autocatalítica y d) aplicación o no de tratamientos térmicos en función del tipo de aplicación. Este método puede ser representado de acuerdo con las siguientes reacciones (B. Zhang, 2016a):



2.2.2. Pretratamiento de la superficie del sustrato

Uno de los principales problemas que presenta el método de reducción química autocatalítica es la adherencia que existe entre el recubrimiento metálico y la superficie del sustrato no conductor. Normalmente, depende del anclaje metal-sustrato (Honma &

Komatsuzawa, 1988), de las propiedades del sustrato (por ejemplo rugosidad) y de las condiciones del proceso (B. H. Liu, Liao, & Chen, 2013; Roa & Way, 2003; X. Zheng, Tan, Zhang, Wang, & Meng, 2017). Cabe recalcar que existe una correlación positiva entre la rugosidad del sustrato y la adhesión del recubrimiento metálico, es decir, se logra un mayor anclaje cuando la superficie del sustrato posee cierta rugosidad. Sin embargo, se debe considerar que existe un límite de rugosidad que permite la adherencia deseada (B. H. Liu et al., 2013) sin disminuir la fuerza cohesiva que da lugar a la formación del recubrimiento conductor. Con el fin de mejorar la adherencia metal–sustrato se pueden realizar tratamientos superficiales químicos y/o mecánicos (Kobets & Vorobyova, 2016).

2.2.3. Activación catalítica del sustrato

Para iniciar con el método de reducción química autocatalítica es necesario realizar un proceso de catalización sobre el sustrato no conductor. Este proceso implica la activación e impregnación de una capa de catalizador (como Pd, Ag o Au) sobre la superficie del sustrato (Honma & Komatsuzawa, 1988; Kuruganti, Chen, & Kalu, 1999; Paglieri et al., 1999; Sun et al., 2015). Normalmente, para obtener esta capa se requiere de procesos de sensibilización–activación, catálisis alcalina y reducción del catalizador de paladio (Honma & Komatsuzawa, 1988).

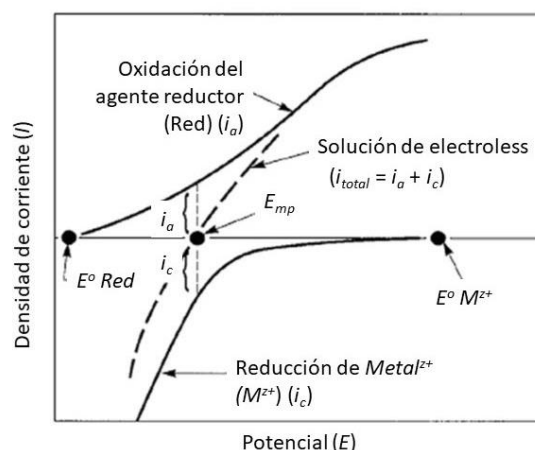
De acuerdo con Kobets y Vorobyova la activación de la superficie del sustrato no conductor puede realizarse mediante procesos de inmersión del sustrato en soluciones de SnCl_2 seguido de una sensibilización con una solución ácida de PdCl_2 (Kobets & Vorobyova, 2016). Sin embargo, con estos procesos se puede producir la contaminación de la capa del catalizador de paladio con partículas residuales de estaño perjudicando la estabilidad de la capa a elevadas temperaturas. Para evitar este tipo de contaminación se podría depositar una capa orgánica de paladio y aplicar un tratamiento térmico. Con este proceso se consigue la catalización selectiva y activación–reducción térmica del paladio y la eliminación de la fracción orgánica (Kuruganti et al., 1999; Paglieri et al., 1999; Roa & Way, 2003; Way et al., 2003). Las ventajas de este proceso son la reducción del número de etapas para la catalización de la superficie, reducción de los desperdicios del catalizador y catalización de superficies con formas complejas (Kuruganti et al., 1999; Paglieri et al., 1999).

2.2.4. Método de reducción química autocatalítica

El método de reducción química autocatalítica, electroquímicamente hablando, combina dos reacciones parciales, catódica y anódica, que se producen de forma simultánea dentro de la solución química. La reacción catódica equivale a la reducción del ion metálico y da lugar al depósito del metal, mientras que la reacción anódica equivale a la reacción de oxidación del agente reductor (Mallory & Hajdu, 1990).

Para que este proceso funcione se deben considerar dos factores: 1) una diferencia entre los potenciales de reducción del agente reductor y la sal metálica, siendo el potencial de

ésta última mayor; y 2) la velocidad de reacción con la que ocurren las dos reacciones parciales. Estas reacciones pueden ser descritas de acuerdo con las curvas de intensidad vs. potencial que se muestran en la Figura 2. 2 (B. Zhang, 2016e).



Fuente: (B. Zhang, 2016e)

Figura 2. 2: Curvas de intensidad vs. potencial (Diagrama de Wagner–Traud) para las reacciones parciales, de oxidación (i_a) y de reducción (i_c) (curva continua), y la total del método de reducción química autocatalítica (i_{total}) (curva discontinua)

Como se observa en la Figura 2. 2 la curva $i_a \equiv f(E)$ representa la oxidación del agente reductor, mientras que la curva $i_c \equiv f(E)$ representa la reducción del ion metálico; y la curva $i_{total} \equiv f(E)$ representa la suma total del método de reducción química autocatalítica. Los puntos $E^0 Red$ y $E^0 M^{2+}$ son los valores de potencial de equilibrio para cada reacción parcial de oxidación y reducción, respectivamente. El potencial E_{mp} se obtiene cuando $i_c = i_a$ y; por tanto; $i_{total} = 0$. Cabe indicar que a más del esquema presentado, existen otros métodos que pueden describir este método como son los diagramas de Evans (B. Zhang, 2016e).

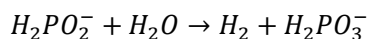
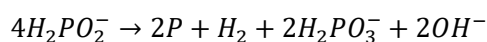
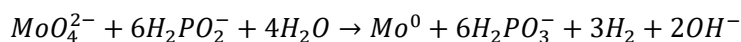
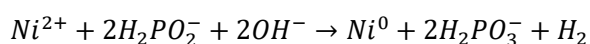
En la actualidad, el níquel es uno de los metales más utilizados en los procesos de reducción química autocatalítica debido a que es un elemento metálico ferromagnético, con buena conductividad eléctrica (R. Zhou et al., 2015), no noble y económico (Krishnamurthy & Shivakumar, 2017), que permite obtener una superficie metálica sobre diferentes sustratos no conductores. Normalmente, se pueden utilizar sulfato de níquel, carbonato de níquel y acetato de níquel como sal metálica (Hu et al., 2013).

El recubrimiento de níquel depositado por reducción química autocatalítica permite mejorar las propiedades eléctricas y magnéticas de los sustratos, así como la resistencia a la corrosión y al desgaste (R. H. Guo et al., 2012; B. H. Liu et al., 2013; Yönetken, 2015). Los recubrimientos que se obtienen mediante este método son continuos,

uniformes (Yin & Chen, 2013; Yönetken, 2015), con estabilidad química que puede servir de subcapa para otros recubrimientos metálicos (Kobets & Vorobyova, 2016; R. Zhou et al., 2015). Además, presentan alta lubricidad, soldabilidad y microdureza. Dependiendo de la morfología y tipo de sustrato se requieren de tiempos desde 1 min (Lin & Kuo, 2012) hasta tiempos mayores a 20 min (Y. Tai et al., 2016).

Se pueden agregar otro tipo de sales metálicas a la solución química con el fin de mejorar ciertas características del recubrimiento. Por ejemplo, el fósforo incrementa la resistividad del recubrimiento metálico y permite su uso a elevadas temperaturas (B. H. Liu et al., 2013), mientras que el molibdeno actúa como un agente estabilizante y elemento solubilizante de la fase cristalina de níquel que permite mejorar la estabilidad térmica (H. Liu, Wang, Liu, Harrison, & Thompson, 2016; Mukhopadhyay & Barman, 2018; B. Zhang, 2016d), la dureza (Mallory & Hajdu, 1990) y las propiedades de resistencia a la corrosión (Hong Liu & Qian, 2018; Reyes-Tolosa, Ajami, et al., 2010) del recubrimiento metálico.

Específicamente, para el método de reducción química autocatalítica de Ni–Mo–P, utilizando hipofosfito de sodio como agente reductor y fuente de fósforo, el mecanismo de reacción ocurre de acuerdo con las siguientes reacciones. En este proceso la reacción de reducción del metal implica la generación de hidrógeno gas (J. Jiang et al., 2019; Y. Tai et al., 2016):



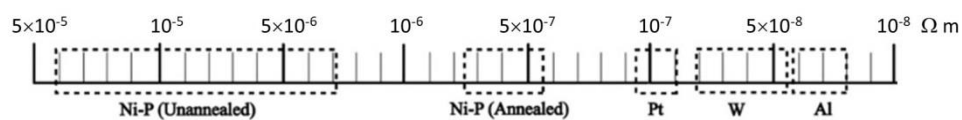
Los recubrimientos de Ni–P y Ni–Mo–P mejoran de manera sustancial la resistividad inicial del sustrato. Por ejemplo, un sustrato de polietilentereftalato (PET) con un recubrimiento de Ni–P presenta una resistividad de volumen de $1.9 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ (Haoran Wu et al., 2017), mientras que un material compuesto de PEEK/nanotubos de carbono multi-pared (CNTs multi-pared) una de $100 \Omega \text{ cm}$ (T. Zhai et al., 2015). Los recubrimientos de Ni–Mo–P pueden tener valores de resistividad de volumen igual a $5.72 \times 10^{-5} \Omega \text{ cm}$ sobre obleas de B-Si(100) (Chou, Sung, Bai, & Ger, 2008) y una resistividad de superficie de $208 \text{ m}\Omega \text{ cm}^{-2}$ sobre chapas de abedul (C. Shi, Wang, & Wang, 2015).

2.2.5. Tratamiento térmico

El tratamiento térmico que se realiza después del proceso de metalización del sustrato permite modificar la microestructura del material depositado (B. H. Liu et al., 2013) y lograr una difusión intermetálica entre el metal depositado y el catalizador. La aleación metal–catalizador formada es más homogénea y mejora la dureza, la adherencia, la resistencia a cambios de temperatura y la resistencia a la abrasión y al desgaste (Roa &

Way, 2003). Sin embargo, la resistencia a la corrosión, la ductilidad y las propiedades magnéticas y eléctricas, se pueden ver afectadas (B. Zhang, 2016c).

Para obtener recubrimientos metálicos cristalinos estables se pueden realizar tratamientos térmicos a temperaturas superiores a los 300 °C (B. H. Liu et al., 2013). Dependiendo del tipo de metal estas temperaturas pueden ir desde 350 °C, para un sistema Ni–P; hasta 1300 °C, para el sistema Pd–Ag; durante periodos de 2 a 12 h; utilizando o no una atmósfera inerte (helio, hidrógeno, argón). Al realizar el proceso en una atmósfera inerte existe una mayor difusión de los elementos (Alishahi et al., 2012; Lin & Kuo, 2012; Roa & Way, 2003; Way et al., 2003) y se obtiene una variación en la estructura cristalina del recubrimiento metálico (Y. L. Tai & Teng, 2004). Además, la resistividad de volumen del recubrimiento puede ser modificada por la aplicación de un tratamiento térmico, tal como se aprecia en la Figura 2. 3. La variación en las propiedades eléctricas de los recubrimientos está relacionada con los cambios en la formulación de la solución química y con los procesos de difusión que se obtienen al realizar un tratamiento térmico (B. H. Liu et al., 2013).



Fuente: (B. H. Liu et al., 2013)

Figura 2. 3: Rango típico de resistividad de volumen para varios tipos de materiales

2.3. Supercapacitor

Los supercapacitores o capacitores electroquímicos (Z. Lu et al., 2012; Wimalasiri et al., 2014; C. Zheng et al., 2016) son considerados como la próxima generación de dispositivos de almacenamiento de energía eléctrica (T. Zhang et al., 2015) que pueden ser utilizados en dispositivos electrónicos portátiles, cámaras digitales, teléfonos móviles, vehículos electrónicos híbridos, respaldos de memoria, recalando el hecho de que pueden almacenar la energía eléctrica generada por una celda solar (Guoping Wang, Zhang, & Zhang, 2012; J. Wang et al., 2017; Zhen Zhang et al., 2015). Además, debido a su elevada potencia, mayor almacenamiento de energía, corto tiempo de carga/descarga y bajo costo de mantenimiento, los supercapacitores pueden llenar la brecha tecnológica que existe entre una batería y un condensador tradicional (Afzal et al., 2017; J. Chen et al., 2015; Y. Chen et al., 2019; Wimalasiri et al., 2014; Zhen Zhang et al., 2015; Zhao et al., 2018), tal como se aprecia en la Tabla 2. 1.

Tabla 2. 1: Características de los dispositivos utilizados para almacenar energía

Características	Batería	Supercapacitor	Capacitador
Energía específica (W h kg^{-1})	10 – 100	1 – 10	< 0.1
Potencia específica (W kg^{-1})	< 1 000	500 – 10 000	> 10 000
Tiempo de descarga	0.3 – 3 h	s a min	10^{-6} a 10^{-3} s
Tiempo de carga	1 – 5 h	s a min	10^{-6} a 10^{-3} s
Ciclabilidad	Sobre 1 000	> 500 000	Casi infinito

Fuente: (A. González et al., 2016)

De acuerdo con lo expuesto en la Tabla 2. 1, los supercapacitores presentan un corto tiempo de carga/descarga de energía y alto rendimiento de ciclabilidad debido a que todas las interacciones de los mecanismos de carga/descarga involucran el movimiento de los iones desde y hacia la superficie de los electrodos (Pandolfo & Hollenkamp, 2006). Además, son dispositivos que puede trabajar a temperaturas del orden de $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ (A. González et al., 2016). A pesar de las ventajas indicadas, su principal inconveniente está asociado con la descomposición que puede sufrir el electrodo a elevados voltajes de operación (A. González et al., 2016). Para compensar este inconveniente y mejorar el rendimiento de un supercapacitor se tienen que reducir las resistencias producidas por el transporte de iones entre el electrolito y en el electrodo; y las reacciones electroquímicas que se puedan producir en el electrodo (Y. Shi, Peng, Ding, Zhao, & Yu, 2015).

En la Figura 2. 4 se muestra un esquema de un supercapacitor simétrico, el cual consta de dos placas colectoras de corriente, que soportan el electrodo; que se encuentran separadas por un material aislante (separador) y embebidas en un medio electrolítico.

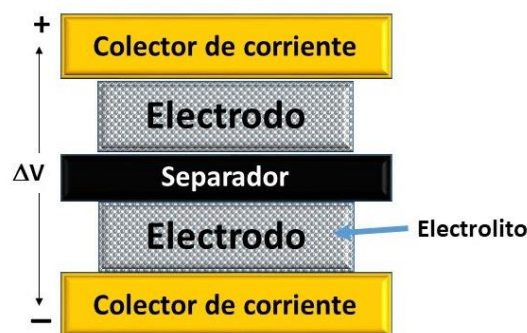


Figura 2. 4: Esquema de un supercapacitor simétrico

De acuerdo con la estructura mostrada en la Figura 2. 4, el electrodo es considerado como el elemento más importante del supercapacitor, ya que sobre su superficie se realizan los mecanismos de carga y descarga de energía eléctrica. Generalmente, está fabricado con materiales nanoestructurados (nanomateriales de carbono, polímeros conductores

y/o óxidos metálicos) que le brindan mayor área superficial y conductividad (A. González et al., 2016; Guoping Wang et al., 2012).

Por otra parte, el material aislante, también conocido como separador, es un material permeable a los iones del electrolito que permite la transferencia de carga iónica. Normalmente, para electrolitos orgánicos se utilizan como separador un papel o un polímero, mientras que para electrolitos acuosos se puede utilizar un vidrio o un material cerámico. Las características principales que debe tener el separador son (A. González et al., 2016):

- Bajo espesor
- Alta conductividad iónica
- Alta resistencia eléctrica

El electrolito es el medio que impide el contacto entre los dos electrodos y permite el flujo de las cargas positivas y negativas entre los colectores de corriente, pudiendo ser acuoso u orgánico. Además, permite regular las características electroquímicas (capacitancia específica y ciclabilidad) de los supercapacitores (Afzal et al., 2017). Las principales características que debe cumplir un electrolito son (A. González et al., 2016; Guoping Wang et al., 2012):

- Ventana amplia de voltaje
- Alta estabilidad electroquímica
- Alta concentración iónica
- Bajo radio iónico de solvatación
- Baja viscosidad
- Baja volatilidad
- Bajo coste
- Alta pureza

Los mecanismos por los cuales un supercapacitor puede almacenar energía son: capacitancia eléctrica de doble capa y pseudocapacitancia. La primera, utiliza materiales a base de carbono, está relacionada con la atracción electrostática entre los iones y la superficie cargada del electrodo. La segunda, utiliza óxidos de metales de transición y polímeros conductores, está relacionada con reacciones de Faraday (oxidación/reducción) rápidas y reversibles de las especies electro-activas sobre la superficie del electrodo (Y. Zhai et al., 2011). De acuerdo con estos mecanismos los supercapacitores pueden clasificarse en: capacitores eléctricos de doble capa, pseudocapacitores y capacitores híbridos (Afzal et al., 2017; A. González et al., 2016; Zhao et al., 2018) tal como se muestra en la Tabla 2.2.

Tabla 2. 2: Clasificación de los supercapacitores de acuerdo con el mecanismo de almacenaje de energía

Tipo de supercapacitador	Materiales para el electrodo	Características
Eléctrico de doble capa	Carbón activado	Alta área superficial
	Grafeno	Requiere materiales porosos
	Nanotubos de carbono	Bajo coste
Pseudocapacitor	Óxidos metálicos	Alta capacitancia específica
	Hidróxidos dobles laminares	Mecanismo de reacción en la superficie del electrodo
	Polímeros conductores	Baja ciclabilidad
Híbrido	Combinación de 2 o más tipos de electrodos	Mejoras en el voltaje de operación y en la potencia

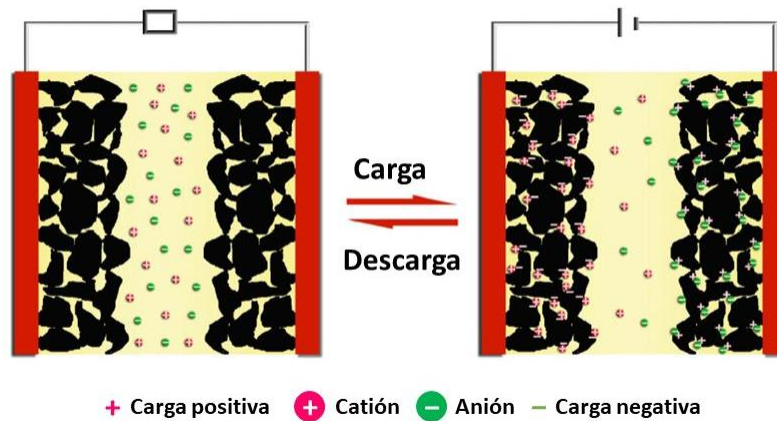
Fuente: (A. González et al., 2016)

2.3.1. Capacitancia eléctrica de doble capa

La capacitancia eléctrica de doble capa fue patentada en 1957 por General Electric (Pandolfo & Hollenkamp, 2006) e implica una interacción electrostática superficial, de acumulación y separación física de cargas, que se produce en la interfase electrodo/electrolito (Wimalasiri et al., 2014; Zhao et al., 2018).

El mecanismo de carga en un capacitor eléctrico de doble capa (*EDLC, Electric double layer capacitor*), mostrado en la Figura 2. 5, se basa en el mecanismo de un capacitor convencional, obliga al movimiento de los electrones desde el electrodo positivo hacia el electrodo negativo a través de un circuito externo. Con el fin de compensar el desequilibrio generado por el proceso de carga, los aniones que se encuentran dentro del electrolito se mueven hacia el electrodo positivo y los cationes hacia el electrodo negativo, formando así una doble capa eléctrica. El tiempo de formación de esta doble capa es de aproximadamente $\sim 10^{-8}$ s, tiempo que le permite, perfectamente, responder a los cambios de potencial que puedan ocurrir dentro del dispositivo. Durante este proceso no se produce ningún tipo de absorción o de reacción electroquímica entre los iones del electrolito y el electrodo.

Por el contrario, el mecanismo de descarga funciona de manera contraria; así los electrones se mueven desde el electrodo negativo hacia el electrodo positivo por el circuito externo, mientras que en el electrolito tanto los aniones como los cationes se mezclan hasta la descarga total de la celda. Todo este proceso hace que el EDLC posea reversibilidad y una gran estabilidad de hasta 10^6 ciclos (A. González et al., 2016; J. Wang et al., 2017; Y. Zhai et al., 2011).



Fuente: (J. Wang et al., 2017)

Figura 2. 5: Mecanismo de carga/descarga de un EDLC

La capacitancia de un EDLC está dada por (Y. Zhai et al., 2011):

$$C = \frac{\epsilon_r \epsilon_0 A}{d}$$

Ecuación 2.1

donde C es la capacitancia del EDLC; ϵ_r y ϵ_0 son las constantes dieléctricas del electrolito y del vacío, respectivamente; A es el área del electrodo en contacto con el electrolito y d es el espesor efectivo de la doble capa. Por tanto, para mejorar su capacitancia se requiere optimizar el tamaño y estructura de poro, así como, las propiedades de superficie y conductividad de los materiales del electrodo.

En este tipo de mecanismo no existe una relación directa entre la capacitancia específica y el área superficial específica del supercapacitor. Esto se debe a que el movimiento de los iones se ve condicionado al tamaño de poro que presentan los electrodos utilizados. Por tanto, se recomienda no tener electrodos con estructuras de microporos (< 2 nm), pero sí con estructuras de mesoporos (2 – 50 nm) y algunas veces con macroporos (> 50 nm) (A. González et al., 2016).

Una alta densidad de energía y rápida velocidad de carga/descarga se pueden considerar como propiedades importantes de un EDLC (Faraji & Ani, 2015). Este tipo de capacitancia se presenta en nanomateriales de carbono como carbón activado, nanotubos de carbono (CNTs), grafeno y su óxido, tela y fibra de carbono debido a que presentan una alta área superficial, estructura porosa, buenas propiedades de absorción y alta conductividad eléctrica (Faraji & Ani, 2015; A. González et al., 2016). Los formas en las que este tipo de materiales pueden actuar en un supercapacitor son como (Pandolfo & Hollenkamp, 2006):

- Aditivos electro-conductivos

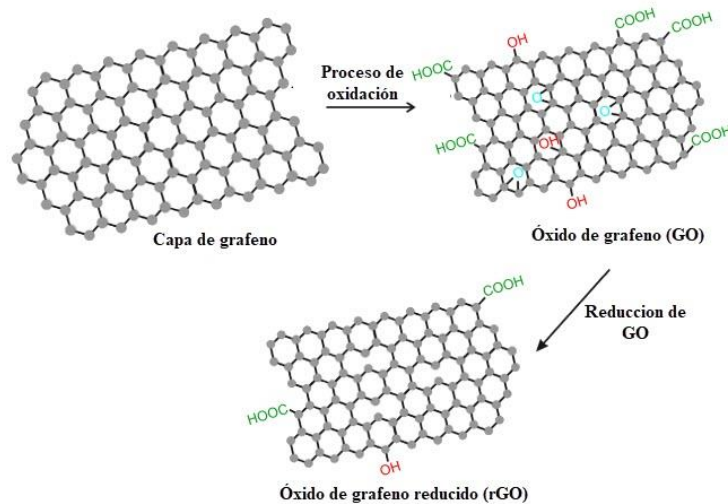
- Soporte para los materiales activos
- Catalizadores de transferencia electrónica
- Anfitriones de intercalación
- Substratos para conducción de corriente
- Agentes para el control de: transferencia de calor, porosidad, área superficial y capacitancia

Específicamente, el grafeno fue descubierto en 2004 (Balli, Şavk, & Şen, 2019) y es un material semiconductor con una estructura hexagonal, en forma de panal de abejas, de átomos de carbono unidos mediante enlaces covalentes. Presenta un espesor de 0.34 nm, un área superficial de hasta 2600 m² g⁻¹, un ancho de banda prohibida igual a cero y excepcionales propiedades eléctricas y mecánicas (módulo de Young de ~1.0 TPa y fuerza de tensión de 130 GPa).

El grafeno presenta una buena flexibilidad, alta conductividad eléctrica, alta movilidad de carga (>200 000 cm² V⁻¹ S⁻¹ a una densidad electrónica de 2×10¹¹ cm⁻²), buena estabilidad térmica y química, y abundantes grupos funcionales en su superficie (Y. Cao, Li, & Li, 2016; Choi, 2017; A. González et al., 2016; Mahmoudi, Wang, & Hahn, 2018; Martín, 2017; Wimalasiri et al., 2014; H. Zhu, Wei, Wang, & Wu, 2009). Además, presenta una capacitancia específica en electrolitos acuosos igual a 264 F g⁻¹ (Wimalasiri et al., 2014). Algunas de sus propiedades dependen del grado de oxidación o reducción, así como, del número de capas de grafeno que se encuentren apiladas (Y. Zhai et al., 2011).

Se pueden encontrar diferentes formas de grafeno tales como: grafeno, óxido de grafeno, óxido de grafeno reducido y puntos cuánticos de grafeno (De & Karak, 2017). El óxido de grafeno (GO) se puede sintetizar por el método tradicional de Hummers (Hummers, W. S.; Offeman & E., 1957), el cual consiste en una reducción química de hojuelas de grafito (Wimalasiri et al., 2014). Posteriormente, el GO se puede reducir por métodos químicos, electroquímicos o reducción térmica para obtener óxido de grafeno reducido (rGO) (Balis, Stratakis, & Kymakis, 2016), tal como se muestra en el esquema de la Figura 2. 6. El rGO presenta propiedades similares a las del grafeno (Mahmoudi et al., 2018), mientras que el GO es considerado como un material eléctricamente aislante debido a la presencia de grupos funcionales carboxilos, hidroxilos, carbonilos y epóxidos (Alver et al., 2012; Carminati et al., 2017; Y. Zhu et al., 2010).

Los EDLC utilizan materiales de carbono debido a que estos presentan una alta área superficial (control de tamaño de poro), alta adsorción/desorción de los iones, alta conductividad eléctrica, alta estabilidad química, alta pureza, baja toxicidad, reproducibilidad y bajo coste (J. Wang et al., 2017; Y. Zhai et al., 2011). Sin embargo, su aplicación se ve limitada por su baja capacitancia específica (Snook, Kao, & Best, 2011).



Fuente: (Carminati et al., 2017)

Figura 2. 6: Proceso de síntesis de óxido de grafeno y óxido de grafeno reducido a partir de grafeno

Por ejemplo, el carbón activado es el material que más se utiliza para fabricar EDLC debido a su alta área superficial, bajo coste, fácil obtención y una capacitancia específica de 100 a 120 F g⁻¹, mientras que los EDLC obtenidos a partir de polvo purificado de CNTs presentan valores de 20 a 80 F g⁻¹, pudiendo llegar hasta 130 F g⁻¹ con tratamientos de oxidación, los cuales modifican su textura superficial y le dan propiedades de pseudocapacitancia. Sin embargo, su principal limitante es su elevado coste de producción. Otros materiales que pueden ser empleados son el grafeno y el rGO que presentan capacitancias específicas de 75 F g⁻¹ y 205 F g⁻¹, respectivamente (A. González et al., 2016; Y. Zhai et al., 2011).

2.3.2. Pseudocapacitancia

La pseudocapacitancia implica reacciones de Faraday (reacciones redox) rápidas y reversibles, entre el electrolito y las especies electro-activas, sobre la superficie (o cerca) de los electrodos (L. L. Zhang & Zhao, 2009; Zhao et al., 2018); por lo tanto, la capacidad de almacenaje de carga dependerá de la masa del material activo del electrodo (J. Wang et al., 2017). El prefijo *pseudo* se utiliza porque se trata de un tipo de capacitancia pero de origen electroquímico (Pandolfo & Hollenkamp, 2006).

La pseudocapacitancia relaciona la aceptación de la carga (dQ) que existe en un cambio de potencial (dV) (L. L. Zhang & Zhao, 2009), donde su derivada está dada por la expresión (Y. Zhai et al., 2011):

$$C = \frac{dQ}{dV}$$

Ecuación 2.2

donde Q es la carga y V es el potencial. Para este tipo de capacitancia se pueden utilizar polímeros conductores o materiales como MnO_2 , NiO , Co(OH)_2 , RuO_2 , IrO_2 , SnO_2 y V_2O_5 . Por ejemplo, el RuO_2 presenta altos valores de capacitancia específica, alrededor de 600 F g^{-1} , y su hidróxido puede llegar a exhibir capacitancias mayores a 1300 F g^{-1} . Sin embargo, su mayor limitante es su alto coste. Por otra parte, los óxidos de Mn son de bajo coste con una amplia ventana de potencial que pueden llegar a valores de capacitancia específica de 400 F g^{-1} , pero presentan cierta inestabilidad en ácidos fuertes o bases (Faraji & Ani, 2015; A. González et al., 2016).

De acuerdo con esto, la capacitancia de un pseudocapacitor es de 10 a 100 veces mayor a la de un EDLC, pero presenta un menor rendimiento debido a su baja densidad y estabilidad (A. González et al., 2016; Y. Zhai et al., 2011), así como, baja conductividad y limitada ciclabilidad (L. L. Zhang & Zhao, 2009). Además, al implicar reacciones redox, los pseudocapacitores pueden presentar problemas asociados a barreras cinéticas para el transporte de carga y dificultad para el transporte de los iones (J. Wang et al., 2017).

Los polímeros conductores² son cadenas poliméricas π -conjugadas que normalmente presentan una mezcla entre las propiedades de un polímero convencional³ y las de un metal⁴ (Balint, Cassidy, & Cartmell, 2014) y pueden ser sintetizados mediante procesos de oxidación química o electroquímica del monómero (Snook et al., 2011). El primer polímero conductor que se sintetizó fue dopando poliacetileno en 1977 (Epstein, 1998). Este tipo de polímeros presentan un ancho de banda de 1–3 eV y baja conductividad (10^{-10} – $10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$) en estado neutro que se puede incrementar hasta valores moderadamente elevados (500 – 10^4 S cm^{-1}) mediante procesos de dopado⁵ positivo (p-dopado) o negativo (n-dopado) (Y. Shi et al., 2015; Snook et al., 2011).

A mediados de los años 90, los polímeros conductores fueron usados por primera vez en dispositivos para almacenaje de energía (Snook et al., 2011). Los polímeros conductores más utilizados son la polianilina (PANI), polipirrol (PPy), politiofeno y sus derivados como el poli-3,4-etilendioxitiofeno (PEDOT) debido a que presentan alta conductividad y densidad de carga, bajo coste, bajo peso, son de fácil obtención y pueden ser dopados de forma positiva o negativa. Además, pueden llegar a una capacitancia específica del orden de 400 F g^{-1} con una ventana de potencial de 3.0 V. Sin embargo, su principal inconveniente está asociado a su baja estabilidad a elevados ciclos (Balli et al., 2019; Pandolfo & Hollenkamp, 2006; Snook et al., 2011; Y. Zhai et al., 2011).

² (polímero orgánico intrínseco (Epstein, 1998))

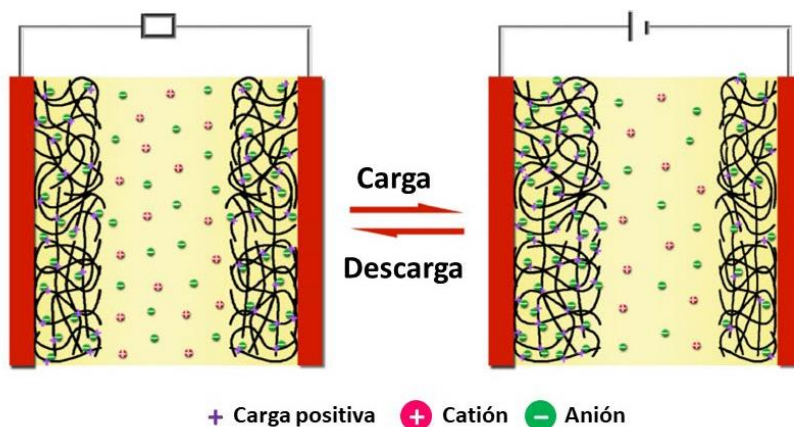
³ (proceso de fabricación fácil y flexible)

⁴ (habilidad para conducir cargas junto con buenas propiedades eléctricas y ópticas)

⁵ Procesos redox químicos o electroquímicos

El Polipirrol (PPy) es el polímero conductor que más se utiliza como material catódico (Snook et al., 2011) para fabricar electrodos de pseudocapacitores. Este polímero puede ser sintetizado por vía electroquímica, que permite obtener capas más homogéneas con un control en la morfología y espesor del compuesto PPy; y química, en la que no se obtienen capas homogéneas y se pueden formar aglomerados. La morfología típica que presenta el PPy al ser polimerizado, mediante procesos electroquímicos, es de una “coliflor”, que se forma a partir de la aglomeración de partículas submicrónicas que pueden llegar a producir capas algo densas de PPy. A pesar de tener alta conductividad eléctrica una capa densa de PPy puede llegar a bloquear la difusión de los iones entre la superficie y la parte interna de la capa. Por tanto, la reducción de la capacitancia específica del PPy está relacionada con el espesor de la capa (Balli et al., 2019; J. Wang et al., 2017).

Las principales ventajas que presenta este polímero son: fácil proceso de polimerización, alta conductividad eléctrica ($10\text{--}50\text{ S cm}^{-1}$ (Snook et al., 2011)), bajo precio y toxicidad, buena estabilidad química y ambiental y buenas propiedades redox. Además, muestra un buen rendimiento de almacenaje de energía (capacitancia teórica de 620 F g^{-1} (Afzal et al., 2017)), debido a su amplia ventana de potencial. A pesar de sus ventajas, el PPy muestra limitada estabilidad de ciclado, limitado uso a grandes procesos de carga/descarga y alta resistencia interfacial (Feng, Song, Huang, Xu, & Liu, 2016; Z. H. Huang, Song, Xu, & Liu, 2015; J. Wang et al., 2017; N. Wang, Han, Xiao, et al., 2018; Yesi et al., 2016; H. Zhou & Zhai, 2016). El mecanismo de carga/descarga de un pseudocapacitor compuesto de PPy se muestra en la Figura 2. 7. De manera general, en un proceso de carga/descarga el PPy puede actuar como electrodo positivo o negativo; por tanto, los cationes y aniones que intervienen en el proceso producen cambios en el volumen y nivel de dopado del polímero (J. Wang et al., 2017).



Fuente: (J. Wang et al., 2017)

Figura 2. 7: Mecanismo de carga/descarga de un pseudocapacitor compuesto de PPy

2.3.3. Supercapacitores híbridos

Los supercapacitores híbridos o asimétricos surgen como una alternativa viable para el almacenamiento de energía pues combinan las características potenciales de los EDLC (atracción electrostática) y pseudocapacitores (reacciones de Faraday) para incrementar las propiedades electroquímicas y mejorar la capacitancia específica (Y. Zhai et al., 2011). De esta manera, se superan los problemas asociados a la baja capacitancia específica de los EDLC y la baja ciclabilidad y conductividad de los pseudocapacitores (Afzal et al., 2017). Además, al combinar estos dos materiales se obtiene una alta difusión del electrolito y un rápido transporte de cargas dentro del dispositivo. Normalmente, para obtener supercapacitores híbridos se pueden combinar compuestos de la siguiente manera (Y. Zhai et al., 2011):

- Material de carbono / polímero conductor
- Material de carbono / óxido metálico

En los casos señalados, el polímero conductor y el óxido metálico actúan como material activo aumentando de manera significativa el rendimiento del supercapacitor, mientras que el material de carbono actúa como material de soporte, aumentando el área superficial y la conductividad eléctrica de los electrodos, incrementando así la eficacia de los materiales activos. Por ejemplo, el supercapacitor híbrido de GO/PANI presenta el doble de capacitancia específica del PANI puro, mientras que el supercapacitor híbrido de MnO₂/CNTs multi-pared presenta una capacitancia ocho veces mayor respecto a la de los CNTs multi-pared (Y. Zhai et al., 2011). Además, dependiendo del tipo de polímero conductor, que se utilice para fabricar los electrodos de los supercapacitores híbridos, se tienen diferentes valores de capacitancias específicas a una misma densidad de corriente. Por ejemplo a 0.3 A g⁻¹ los electrodos de rGO/PANI, rGO/PPy y rGO/PEDOT presentan capacitancias de 361, 249 y 108 F g⁻¹, respectivamente. En la Tabla 2. 3 se muestran los valores de capacitancia específica de algunos electrodos híbridos formados por PPy (Balli et al., 2019; J. Wang et al., 2017).

Tabla 2. 3: Valores de capacitancia específica de supercapacitores híbridos compuestos de PPy y diferentes materiales de carbono

Compuesto	Métodos de polimerización	Capacitancia específica (F g ⁻¹)
PPy-grafeno	Electrodeposición	224 (240 A g ⁻¹) a 960 (100 mV s ⁻¹)
	Químico	165 (1 A g ⁻¹) a 1510 (10 mV s ⁻¹)
PPy-GO	Químico	267 a 417 (100 mV s ⁻¹)*
PPy-rGO	Químico	240 (5 A g ⁻¹) a 728 (5 A g ⁻¹)
PPy/rGO-CTAB	Reducción química	324.8 (1 A g ⁻¹)
PPy-sulfonato-grafeno	Químico	261.0 (1 A g ⁻¹)
PPy		400–500 F cm ⁻³ (Snook et al., 2011)

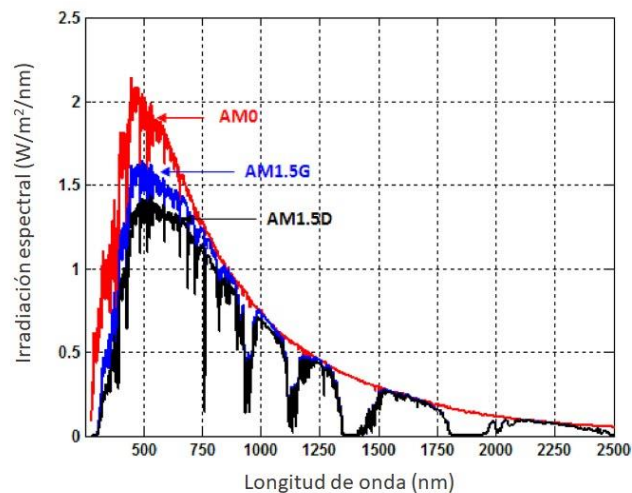
(Velocidad de carga/descarga); (voltimetría cíclica)*

2.4. Celda solar

A nivel mundial cada vez son mayores los desafíos que se tienen para reducir la contaminación ambiental (calentamiento global, lluvia ácida, gases de efecto invernadero) (Balis et al., 2016; Leszek Adam Dobrzański et al., 2016; Martín, 2017; Sampaio & González, 2017) e incrementar la generación de energía eléctrica a partir de fuentes no contaminantes, renovables y económicas. Actualmente, la demanda de energía a nivel mundial crece de manera exponencial y se prevé que será del doble para el año 2050 y del triple para el 2100 (Grace et al., 2017). Con este antecedente, la energía solar se muestra como una de las más importantes y populares alternativas para la producción de energía. La energía solar es considerada como la fuente de energía más limpia, de bajo coste y con menos limitantes que existe. Este tipo de energía se puede convertir en energía eléctrica mediante el efecto fotovoltaico utilizando dispositivos como las celdas solares (L. A. Dobrzański et al., 2017; Jeon, Matsuo, & Maruyama, 2018; Mahmoudi et al., 2018).

2.4.1. Espectro solar

En una celda solar fotovoltaica se requiere que los fotones provenientes de la radiación solar incidan sobre su estructura para que se active su funcionamiento. La incidencia de los fotones está condicionada a factores como la latitud, la hora del día, las condiciones atmosféricas y las diferentes longitudes de onda. En la Figura 2. 8 se muestra una gráfica del espectro solar a diferentes condiciones meteorológicas.



Fuente: (Aly, 2014)

Figura 2. 8: Espectro solar a diferentes condiciones meteorológicas. Fuera de la atmósfera (AM0), estándar global (AM1.5G) y estándar directa-normal (AM1.5D)

La eficiencia de una celda solar depende de las condiciones y de la distribución espectral de la radiación solar (Gradella Villalva, Rafael Gazoli, & Ruppert Filho, 2009). De acuerdo con la Asociación Americana para la Caracterización de Materiales (*ASTM, American Society for Testing and Materials*) se han definido dos tipos de distribuciones espectrales terrestres estándar, que permiten caracterizar una celda solar que se encuentra ubicada a 37° respecto a la superficie de la tierra, y son (Gradella Villalva et al., 2009; Riordan & Hulstrom, 1990):

- **AM1.5 directa-normal (AM1.5D):** corresponde a la radiación directa que incide de manera perpendicular (normal) a la superficie de la celda solar, la cual está directamente orientada al sol.
- **AM1.5 global o total (AM1.5G):** corresponde a la suma de todas las radiaciones directas y difusas (radiación relacionada con el vapor atmosférico y su reflexión en la superficie terrestre) que inciden sobre la superficie de la celda solar.

donde AM es la masa de aire, corresponde a la cantidad de aire que existe entre la superficie de la tierra y el sol, que afecta directamente a la intensidad de la radiación que índice y a la distribución espectral (Gradella Villalva et al., 2009). Normalmente, las condiciones en las que se cuantifica y caracteriza a una celda solar, en investigación y desarrollo, están dadas de acuerdo con el espectro solar estándar AM1.5G (norma ASTM G173) y considera una potencia de 1000 W m^{-2} (Fonash, 2010). Las ilustraciones para definir las diferentes condiciones de masa de aire y la diferencia existente entre AM1.5D y AM1.5G se muestran en la Figura 2. 9.

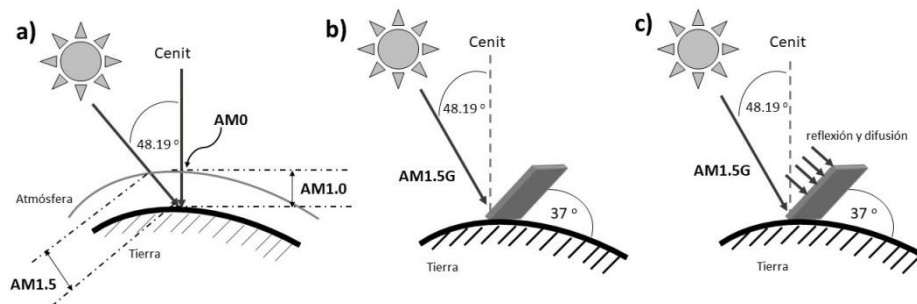


Figura 2. 9: Ilustraciones de (a) las condiciones de masa de aire; y de los espectros solares estándar AM1.5 (b) directo-normal y (c) global

2.4.2. Parámetros característicos de una celda solar

Los parámetros que permiten caracterizar una celda solar se obtienen a través de la curva intensidad de corriente-voltaje ($I-V$) mostrada en la Figura 2. 10 y son: la intensidad de cortocircuito (I_{sc}), el voltaje a circuito abierto (V_{oc}), el factor de llenado o de forma (FF)

y la eficiencia (η) (Han et al., 2017; Ibáñez Plana, Rosell Polo, & Rosell Urrutia, 2004; Markvart & Castan, 2013).

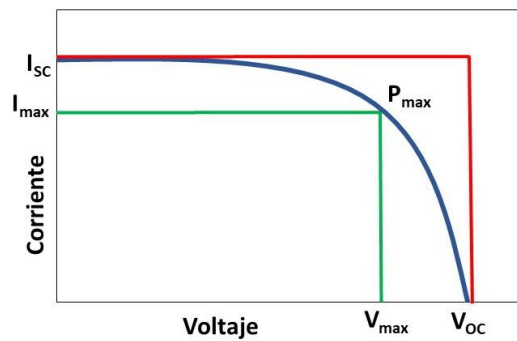


Figura 2. 10: Curva característica de corriente vs. voltaje de una celda solar

- a) **Intensidad de cortocircuito (I_{sc} , *Short circuit current density*):** es la máxima intensidad de corriente eléctrica que circula por la celda cuando, en ausencia de cargas externas y tras haber sido cortocircuitada en sus terminales, el voltaje entre sus terminales es cero. La máxima corriente que puede obtenerse está entre 10 y 40 mA cm⁻². Normalmente, depende de:
 - Área de la celda solar
 - Número de fotones (recolección de luz)
 - Espectro de luz incidente en el rango adecuado
 - Propiedades ópticas de la celda
 - Probabilidades de generación (separación y recolección) de carga
- b) **Voltaje de circuito abierto (V_{oc} , *Open circuit voltage*):** en teoría está definido como la diferencia que existe entre los niveles de energía de Fermi de los semiconductores tipo n y tipo p bajo condiciones de iluminación. En este voltaje se igualan los procesos de recombinación y de generación de cargas, es decir, que es el voltaje máximo que se puede obtener en la celda cuando la intensidad que circula es igual a cero. Depende de la corriente de saturación de la celda solar (I_0).
- c) **Potencia máxima (P_{max}):** condición bajo la cual la celda solar genera su poder máximo. En esta condición se obtienen una intensidad (I_{max}) y voltaje (V_{max}) de máxima potencia.

- d) **Factor de llenado o de forma (FF, Fill factor):** es la razón entre la potencia máxima obtenida (rectángulo verde de la Figura 2. 10) de la celda solar y el producto entre I_{sc} y V_{oc} (rectángulo azul). Normalmente, el FF tiene valores inferiores a 1 y es un valor que permite cuantificar cuan cerca están del ideal los valores dados por la celda.

$$FF = \frac{I_{max} \times V_{max}}{I_{sc} \times V_{oc}} = \frac{P_{max}}{I_{sc} \times V_{oc}} \quad \text{Ecuación 2.3}$$

- e) **Eficiencia (η):** también conocida como porcentaje de conversión de energía y es la razón entre la potencia máxima producida por la celda y el producto de la radiación solar incidente (E) y el área superficial de la celda solar (A_c). Normalmente, depende del espectro solar incidente, la intensidad de la luz solar incidente, la temperatura de la celda solar y de los mecanismos de recombinación.

$$\eta = \frac{\text{energía generada}}{\text{energía incidente}} \times 100 \quad \text{Ecuación 2.4}$$

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{in}} = \frac{I_{sc} \times V_{oc} \times FF}{E \times A_c} \quad \text{Ecuación 2.5}$$

2.4.3. Tipos de celdas solares

En la gran mayoría de los estudios, investigaciones y desarrollo tecnológico sobre celdas solares lo que se busca es diseñar y desarrollar celdas solares con nuevas tecnologías y arquitecturas a bajo coste, con un mayor tiempo de vida útil y considerable eficiencia. Además, los materiales que se quieran utilizar para fabricar celdas solares deben ser baratos, abundantes en la naturaleza, ambientalmente compatibles con la naturaleza y energéticamente comercializables (Ibáñez Plana et al., 2004; Yuhás & Yang, 2009).

Hoy en día, existen varios tipos de celdas solares que pueden ser clasificadas en tres generaciones de acuerdo con el material base que utilizan. En la Tabla 2. 4 se muestran algunos detalles de cada tipo de generación de celdas solares, el rendimiento, ventajas y desventajas de cada una de ellas.

Por ejemplo, las celdas solares que utilizan como material base silicio presentan ciertas ventajas frente a otro tipo de materiales. Por ejemplo, el silicio, materia prima base, es un material abundante en la naturaleza que puede llegar a tener una eficiencia mayor al 25 % con un tiempo de vida aproximado de 20 años (Ibáñez Plana et al., 2004). Sin embargo, los inconvenientes de este tipo de celdas solares están asociados al proceso de refinamiento del silicio y su elevado coste (Ke et al., 2016; Yuhás & Yang, 2009).

Tabla 2. 4: Clasificación de celdas solares considerando el tipo de generación. Ventajas y desventajas de cada una de ellas

Generación	Tipo de celda solar – Eficiencia (η)	Ventajas y desventajas	Referencia
Primera	Silicio cristalino, 25.6 %	La mayor eficiencia	(Ashurov et al., 2017; Grace et al., 2017; Paulo, Palomares, & Martínez-Ferrero, 2016; Tyagi, Rahim, Rahim, & Selvaraj, 2013)
	Nonocristalino, 28 %	90 % de la producción que se comercializa	
	Multicristalino, 15%	Altos costes de manufactura, instalación y de materiales	
Segunda	Películas delgadas	Bajo coste de los componentes y de los procesos de producción	(Angèle Reinders, Pierre Verlinden, Wilfried van Sark, 2016; Ashurov et al., 2017; Choi, 2017; Grace et al., 2017; Zhengqi Shi & Jayatissa, 2017; Tyagi et al., 2013)
	Silicio amorfo, 16.55 %	Menor rendimiento	
	Calcogenuro, 22.6 %	Cd es un elemento tóxico	
	Heterounión		
Tercera	Orgánicas, 11.7 %	Peso ligero, flexibilidad, alta transparencia.	(Balis et al., 2016; Leszek Adam Dobrzański et al., 2016; Grace et al., 2017; Katz, 2006; Martín, 2017; Paulo et al., 2016)
	Sensibilizadas con colorante, 14 %	Bajo coste de fabricación	
	Puntos cuánticos, 9 %	Ecológicas, baja toxicidad	
	Perovskitas, 22 %	Trabajan bajo condiciones de radiación reducida y en temperaturas de 25 °–65 °C	
		Bajo rendimiento	

Específicamente, dentro del grupo de las celdas solares de segunda generación, o también llamadas de película delgada, se encuentran las celdas solares del tipo heterounión. Este tipo de celdas solares surgen como una alternativa a las celdas solares de silicio debido a que presentan alta rentabilidad, procesos de fabricación fáciles y sencillos, confiabilidad en las propiedades del material y bajo coste de fabricación (Eom, Kim, Lee, & Seo, 2015; Ke et al., 2016; Sampaio & González, 2017).

Una celda solar del tipo heterounión presenta una unión entre dos semiconductores, uno tipo p y otro tipo n. Para su funcionamiento se requiere que se cumplan ciertos aspectos fundamentales como (Fonash, 2010; Ibáñez Plana et al., 2004):

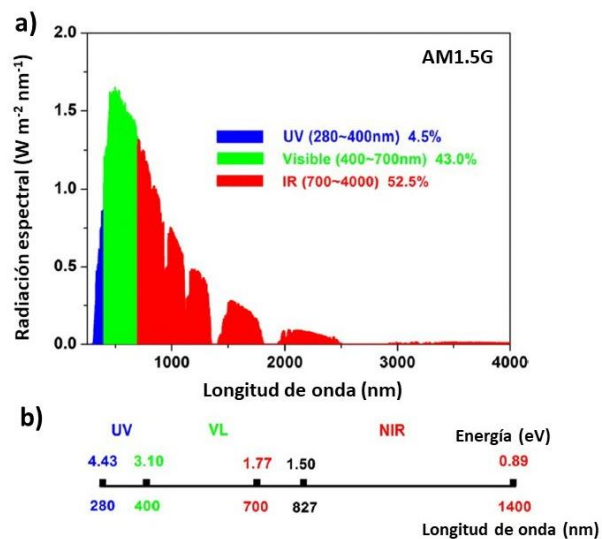
- La energía de los fotones incidentes debe ser igual o algo superior a la energía de la banda prohibida del semiconductor, para promover su cambio desde el estado fundamental al excitado.
- La generación de cargas positivas y negativas, pares electrón–hueco.
- El mecanismo de transporte discriminatorio que permita la separación de los portadores de cargas, electrones, y huecos, en la dirección del cátodo y del ánodo, respectivamente.

- Cierre del circuito, combinación de las cargas que regresan al material a su estado fundamental.

La eficiencia de este tipo de celdas solares está relacionada con la arquitectura de la celda, los métodos de síntesis, la compatibilidad entre sus elementos y la generación de fotoelectrones. En los materiales semiconductores la generación de fotoelectrones está asociada con el ancho de su banda prohibida y la energía del fotón incidente (Ashurov et al., 2017; Han et al., 2017). Por tanto, lo que se busca al momento de sintetizar nuevas arquitecturas es la mayor absorción de la radiación considerando un espectro más amplio.

De acuerdo con lo que se observa en la Figura 2. 11, la concentración de la radiación total del espectro solar se centra en las zonas de los espectros visible (43.0 %) e infrarrojo (52.5 %). Por ejemplo, un semiconductor que presente un nivel de energía mayor a 3.1 eV solo absorberá en el rango ultravioleta, mientras que un semiconductor con un nivel de energía de 1.77 eV será capaz de captar toda la radiación de los rangos ultravioleta y visible, pero no la radiación infrarroja (Han et al., 2017).

En el grupo de celdas solares del tipo heterounión se pueden incluir celdas p-Cu₂O/Cu, n-CdO/p-Cu₂O, n-Ga₂O₃/p-Cu₂O, n-In₂O₃/p-Cu₂O, n-TiO₂/p-Cu₂O, n-ZnO:Al/Cu₂O y n-ZnO/p-Cu₂O (Lahmar, Setifi, Azizi, Schmerber, & Dinia, 2017; Panigrahi et al., 2017; L. Yu, Xiong, & Yu, 2015), siendo esta última la que presenta un mejor rendimiento fotovoltaico (Lahmar et al., 2017). Esta mejora en el rendimiento se debe a que se pueden fabricar capas de ZnO y Cu₂O con alta cristalinidad que mejoran la calidad de la interfase Cu₂O/ZnO (Kang, Lee, & Choi, 2016).



Fuente: (Han et al., 2017)

Figura 2. 11: (a) Distribución energética del espectro solar y (b) correspondencia con el nivel de energía y la longitud de onda

La celda solar del tipo unión p-n de $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$ se muestra como una alternativa para la fabricación de celdas solares debido a su buena absorción de luz en los rangos ultravioleta (UV) y visible (VIS) (C. Wang et al., 2017). Sus materiales base, ZnO y Cu_2O , son baratos, no tóxicos, químicamente estables y abundantes en la naturaleza (Nelly Maria Rosas-Laverde & Pruna, 2019). Además, son semiconductores con buena estabilidad térmica, buenas propiedades fotoeléctricas, de bajo coste y que pueden llegar a tener una eficiencia de conversión del orden del 20 % (Ke et al., 2016).

La unión p-n de $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$ puede ser fabricada por diferentes métodos, tales como oxidación térmica, deposición química en fase de vapor, evaporación de plasma, pulverización catódica reactiva, pirólisis de aerosol y electrodeposición (X. Jiang, Lin, Zhang, He, & Sun, 2015; Messaoudi et al., 2015). La configuración de este tipo de celda solar incluye: dos semiconductores (ZnO y Cu_2O) y un óxido conductor transparente (TCO, *transparent conductive oxide*), que puede ser óxido de estaño e indio (ITO, *indium-doped tin oxide*) u óxido de estaño dopado con flúor (FTO, *fluorine-doped tin oxide*), soportados sobre un sustrato de vidrio y un contacto trasero (CB, *contact back*), tal como se muestra en la Figura 2. 12.

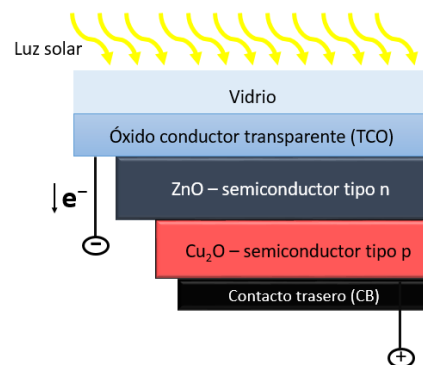


Figura 2. 12: Configuración de una celda solar del tipo unión p-n de $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$

Normalmente, la secuencia de ensamblaje de este tipo de celda (Figura 2. 12) consiste en: primero, sobre el TCO depositar una capa de ZnO , semiconductor del tipo n, ubicado en la parte frontal de la celda y que actúa como “ventana” (Chopra et al., 2004; Elfadill, Hashim, Chahrour, Qaeed, & Bououdina, 2015; Tran, Cho, Sinha, Gang, & Heo, 2018); seguida de una capa de Cu_2O , semiconductor tipo p, que absorbe la radiación solar y genera el par electrón-hueco (Abdelfatah et al., 2016; J. Cui, 2012; Makhoulf et al., 2017). Finalmente, para cerrar el circuito, se coloca un contacto conductor trasero sobre la capa de Cu_2O (Markvart & Castan, 2013). En este tipo de arquitectura el vidrio recubierto con una capa de TCO actúa como contacto frontal y sobre el cual se hace incidir la radiación solar.

Como se mencionó previamente, el efecto fotovoltaico consiste en transformar la energía solar en energía eléctrica utilizando como dispositivo una celda solar. En la mayoría de los casos se utilizan materiales semiconductores para su fabricación (Soga, 2006). Para entender mejor como se produce este efecto en los materiales semiconductores se definen como *banda de conducción* a la banda de mayor energía que se encuentra parcialmente llena de electrones libres y tiene carga negativa. La *banda de valencia* o banda de menor energía que presenta huecos o áreas donde faltan electrones y tiene carga positiva. La brecha energética que existe entre estas dos bandas se conoce como *banda prohibida* (*band gap*) y tiene un rango de 0.5–3 eV para los materiales semiconductores. Además, en un semiconductor intrínseco las cargas positivas y negativas están en equilibrio en ausencia de luz.

El efecto fotovoltaico en una unión p–n (Figura 2. 13a), que se encuentra en equilibrio térmico con un voltaje de polarización aplicado igual a cero, se produce cuando al incidir la energía solar se generan pares electrón–hueco (portadores de carga opuesta) que pueden recombinarse en ausencia de un campo eléctrico (liberan energía en forma de calor), o separarse en presencia de este. En este último caso, debido al gradiente de concentración de los portadores de carga (electrones y huecos) la difusión de los huecos se produce desde el lado p al lado n, dejando electrones en el borde del lado p, mientras que la difusión de los electrones va desde el lado n al lado p, dejando huecos en el borde del lado n. Al finalizar, en la interfase se forma una región en la que se alcanza el equilibrio y un campo eléctrico con dirección del lado n hacia el lado p (Han et al., 2017; Soga, 2006; Yahya, n.d.).

El funcionamiento de una celda solar del tipo unión p–n de Cu₂O/ZnO para convertir la energía solar en energía eléctrica mediante el efecto fotovoltaico se fundamenta básicamente en tres pasos 1) la absorción de la radiación emitida por el sol para la generación de un par electrón–hueco, 2) la separación de estas cargas dentro de la estructura de la celda por acción del campo eléctrico en la unión p–n, y 3) el transporte y recogida de los electrones hacia el semiconductor tipo n (ZnO) y de los huecos hacia semiconductor tipo p (Cu₂O), generando energía eléctrica mediante el flujo de electrones de la zona n a la zona p, tal como se muestra en el diagrama de energía de la Figura 2. 13b.

De manera general, al irradiarse con luz solar este tipo de celda, la luz visible pasa a través de las capas del TCO/ZnO (ventana) y es absorbida por el Cu₂O. A continuación, se generan electrones y huecos dentro del Cu₂O, es decir, los electrones son excitados por la radiación desde la banda de valencia hacia la banda de conducción, dejando un hueco en la banda de valencia. Los pares electrón–hueco formados se encuentran en movimiento dentro del Cu₂O hasta que llegan a la unión p–n, donde los electrones se mueven hacia el ZnO a través de la interfase por acción del campo eléctrico formado, mientras que los huecos se mantienen del lado del Cu₂O y se mueven hacia el contacto trasero, produciéndose así el flujo de electrones desde la banda de conducción del Cu₂O hacia la banda de conducción del ZnO. Para que el efecto fotovoltaico se produzca la

energía de la luz incidente debe ser mayor a la energía de la banda prohibida de los semiconductores (Han et al., 2017; Ibáñez Plana et al., 2004; Markvart & Castan, 2013; Panigrahi et al., 2017; Zeyao Zhang, Wei, Qin, & Li, 2015).

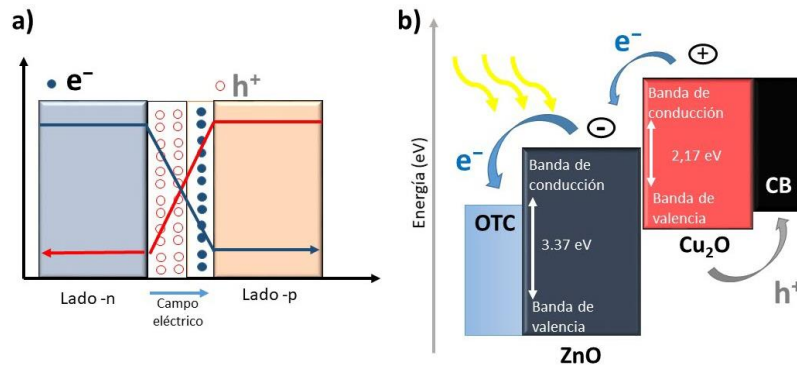


Figura 2. 13: (a) Unión p–n en equilibrio térmico y (b) diagrama de niveles de energía de una celda solar Cu₂O/ZnO

Hasta el momento, este tipo de celdas solares ha obtenido eficiencias del orden del 3.83 % en una celda solar AZO/ZO/Cu₂O, donde la capa de Cu₂O fue fabricada por procesos de oxidación y tratamientos térmicos de hojas de cobre y las capas de AZO y de ZnO por depósito de láser pulsado (Elfadill et al., 2015; Minami, Nishi, Miyata, & Nomoto, 2011). Una celda solar ZnO/Cu₂O obtenida por electrodeposición presenta una eficiencia de 1.43 % (Fujimoto, Oku, & Akiyama, 2013), la cual es debida a la baja calidad de la interfase y a los defectos en las capas de Cu₂O (Lahmar et al., 2017). En la Tabla 2. 5 se muestran algunos valores de las propiedades fotoeléctricas para el sistema Cu₂O/ZnO.

Tabla 2. 5: Propiedades fotoeléctricas de algunas celdas solares del tipo unión p–n de Cu₂O/ZnO

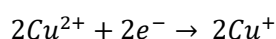
Celda solar	V _{oc} (V)	J _{sc} (mA cm ⁻²)	η (%)	FF	Referencia
GZO/ZnO/Cu ₂ O	0.32	5.4	0.89	0.51	(Khou, Kikkawa, Satou, Shinagawa, & Izaki, 2018)
ITO/ZnO/ZnO/Cu ₂ O	0.058	0.025	---	0.25	(Makhlouf et al., 2017)
ITO/ZnO/Cu ₂ O	0.378	5.31	0.70	0.34	(Kang et al., 2016)
Au/Si/Cu ₂ O/ZnO	0.08	2.55	0.06	---	(Zamzuri, Sasano, Mohamad, & Izaki, 2015)
FTO/ZnO/Cu ₂ O	0.535	4.47	1.43	0.60	(Fujimoto, Oku, & Akiyama, 2013)
ITO/ZnO/Cu ₂ O/Cu ₂ O	0.32	6.32	0.90	0.45	(Marin et al., 2013)
ITO/ZnO/Cu ₂ O	0.28	4.4	0.47	0.39	(Musselman et al., 2010)
FTO/ZnO/Cu ₂ O	0.316	2.69	0.41	0.48	(S. S. Jeong, Mittiga, Salza, Masci, & Passerini, 2008)

▪ Óxido cuproso

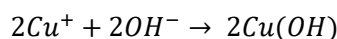
El óxido cuproso (Cu_2O) es un material de color rojo ladrillo, no tóxico, abundante de bajo coste. Respecto a sus propiedades optoelectrónicas es un semiconductor intrínsecamente tipo p (tiene más huecos – portadores de carga positiva en su estructura) con un banda prohibida igual a ~ 2.17 eV a 300 K, que presenta un coeficiente de absorción de $\sim 105 \text{ cm}^{-1}$ y una movilidad de cargas de $100 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (Cembrero-Coca et al., 2017; D. C. Perng, Hong, Chen, & Chen, 2017; Switzer, Kothari, & Bohannan, 2002; Tran et al., 2018; P. Wang, Wu, Tang, Amal, & Ng, 2015; L. Yu et al., 2015).

El Cu_2O puede obtenerse por métodos como electrodeposición, oxidación química, pulverización catódica reactiva, por láser pulsado y deposición química en fase de vapor (Ke et al., 2016). El método de electrodeposición mediante el control de ciertos parámetros (pH, temperatura, potencial o intensidad) permite ajustar y controlar la orientación, la forma cristalográfica y la morfología de las nanoestructuras depositadas de Cu_2O (Cembrero-Coca et al., 2017; R. Liu, Bohannan, Switzer, Oba, & Ernst, 2003; Siegfried & Choi, 2005). El mecanismo de electrodeposición de Cu_2O , en un ambiente básico, utilizando ácido láctico y como precursor sulfato cúprico a 60°C se produce de acuerdo con las siguientes reacciones (Venkatesan & Kannan, 2017):

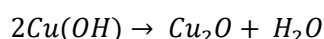
Reducción de los iones cúpricos a iones cuprosos



Transformación de los iones cuprosos a hidróxido cuproso

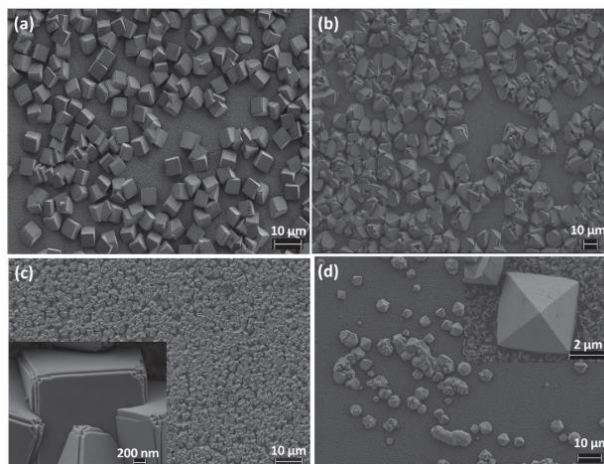


Proceso de deshidratación del hidróxido cuproso y obtención de Cu_2O



Las formas cristalográficas de Cu_2O que se pueden obtener por electrodeposición son octaedros, cubos y dodecaedros (Cembrero-Coca et al., 2017). En la Figura 2. 14 se muestran algunas morfologías típicas de Cu_2O .

El Cu_2O puede ser utilizado en biosensores, sensores de gas o en la degradación de contaminantes orgánicos (Cembrero-Coca et al., 2017). Además, puede utilizarse en aplicaciones fotovoltaicas como material absorbente de la radiación debido a que presenta un coeficiente de absorción más alto que el del silicio monocristalino, en la región del visible (Ke et al., 2016; Lahmar et al., 2017); con una eficiencia de conversión teórica del $\sim 23\%$ (D. C. Perng et al., 2017).



Fuente: (Cembrero-Coca et al., 2017)

Figura 2. 14: Imágenes de microscopía electrónica de barrido de Cu₂O (a) – (c) cubos y (b) – (d) octaedros

▪ Óxido de zinc

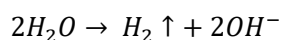
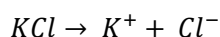
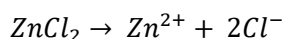
Desde hace aproximadamente 30 años el óxido de zinc (ZnO) ha ganado especial interés debido a que puede utilizarse en diversos productos tales como pinturas, cosméticos, productos farmacéuticos, fabricación de plásticos y caucho; y en electrónica (Pauporté, 2017). Se puede considerar que es un material barato, abundante en la naturaleza, no tóxico que presenta una alta estabilidad térmica (Lv et al., 2015).

El ZnO presenta una estructura hexagonal tipo wurzita (Gunnaes et al., 2016) cuyos parámetros de red a y c son iguales a 3.250 y 5.207 Å, respectivamente (Pauporté, 2017). Respecto de sus propiedades optoelectrónicas es un semiconductor intrínseco tipo n (tiene más electrones – portadores de carga negativa en su estructura), con una banda prohibida ≈ 3.37 eV que corresponde a una energía de enlace de 60 meV a temperatura ambiente (Arslan, Hür, Ilican, Caglar, & Caglar, 2014; Bai, Liu, Liu, & Zhang, 2017; Dongyun Guo & Ju, 2016; X. Jiang et al., 2015; Kathalingam, Vikraman, Kim, & Park, 2017; Ke et al., 2016; Q. Li et al., 2013; Messaoudi et al., 2015; Pauporté, 2017; N.M. Rosas-Laverde et al., 2018; Tran et al., 2018; Lidan Wang et al., 2014; Hongyan Wu, Zhao, Li, & Dong, 2017; M. Yang, Zhu, Li, Cao, & Guo, 2013; Yoo et al., 2017) y con una movilidad igual a $155 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (Durmus, Kurt, & Durmus, 2019). Dadas sus excelentes propiedades ópticas, eléctricas, alta área superficial, alta transmitancia en la región del infrarrojo y una alta concentración de electrones el ZnO puede ser utilizado en aplicaciones fotovoltaicas, optoelectrónicas y piezoelectrónicas (Arslan et al., 2014; Lahmar et al., 2017; Pauporté, 2017; Pauporté & Lincot, 2000).

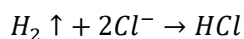
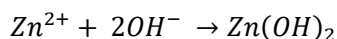
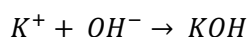
Dependiendo del tipo de técnica de síntesis que se utilice se pueden obtener diferentes morfologías del ZnO como nanohojas, nanocables, nanopartículas, nanoanillos y nanotubos (Oliveira, Proenca, Araújo, & Ventura, 2016). Las técnicas más comunes de síntesis de ZnO son pulverización catódica reactiva, deposición química en fase vapor, por láser pulsado, electrodeposición, pirólisis de aerosol, recubrimiento por giro (*spin coating*) – sol gel, oxidación térmica, entre otras (Abd Samad, Lai, & Abd Hamid, 2015; Cembrero, Perales, Mollar, & Marí, 2003; J. Cui, 2012; Izaki et al., 2007; Londhe & Chaure, 2017; Sima, Grigoriu, Toma, & Antohe, 2015; Lidan Wang et al., 2014).

De todas las técnicas, la electrodeposición se muestra como una técnica fácil y de bajo coste que permite obtener ZnO. Esta técnica fue desarrollada por primera vez en 1996, por Izaki y colaboradores; y por Peulon y colaboradores; donde utilizaron una solución acuosa de sales de nitrato de zinc y oxígeno (Ichinose, Mizuno, Schuette White, & Yoshida, 2014; Künze & Schlettwein, 2014). El siguiente mecanismo de reacción, utilizando $ZnCl_2$ como precursor, muestra la formación de ZnO mediante electrodeposición (Abd Samad et al., 2015):

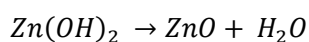
Reducción de las especies



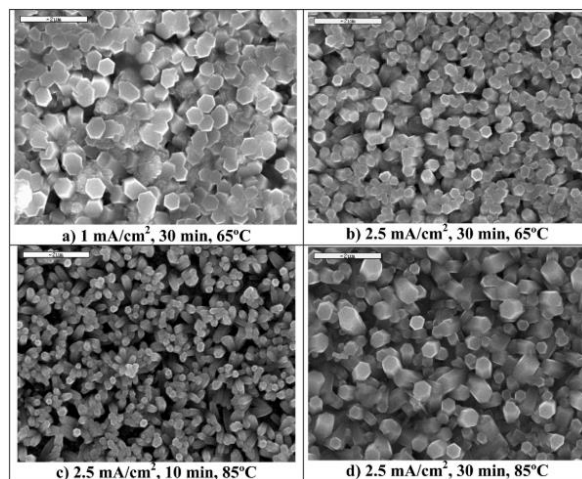
Formación de hidróxido de zinc e hidrógeno gas



Deshidratación de $Zn(OH)_2$ y formación de ZnO



En aplicaciones fotovoltaicas, el ZnO puede actuar como “ventana” y transportador de electrones (X. Jiang et al., 2015; Lahmar et al., 2017; Pauporté, 2017) debido a sus propiedades eléctricas y a la alta movilidad de electrones que posee. Además, las estructuras 1D del ZnO son las que presentan un mejor comportamiento para formar heterouniones debido a su gran área superficial y alta movilidad de electrones que les permite una mejor separación y transmisión de cargas (Ke et al., 2016). En la Figura 2. 15 se muestran morfologías típicas del ZnO obtenidas por electrodeposición a diferentes condiciones de trabajo.



Fuente: (Cembrero, Elmanouni, Hartiti, Mollar, & Marí, 2004)

Figura 2. 15: Imágenes de microscopía electrónica de barrido de ZnO hexagonal, electrodepositado a diferentes condiciones de pH, voltaje y temperatura

▪ Óxido de grafeno

Los materiales a base de carbono tienen especial interés debido a que pueden utilizarse en diversas aplicaciones. Específicamente, el uso de materiales como nanodots, fullerenos, grafeno y nanotubos de carbono en aplicaciones fotovoltaicas se da gracias a su alta área superficial, conductividad eléctrica, movilidad de electrones y resistencia mecánica, lo que les permiten mejorar algunos inconvenientes que presentan algunas celdas solares (Balis et al., 2016; De Nicola et al., 2017; Gao, Zhu, Huang, Liu, & Kang, 2017; Kumar et al., 2018; Sampaio & González, 2017). Además, presentan propiedades similares a las del silicio con gran estabilidad (Yahya, n.d.).

El grafeno y sus derivados, gracias a sus excelentes propiedades eléctricas, así como, gran área superficial pueden ser utilizados en celdas solares como electrodo transparente, material de transporte de huecos/electrones o como capa de protección interfacial (Mahmoudi et al., 2018). En celdas solares sensibilizadas con colorantes el rGO es un material que mejora las propiedades eléctricas, así como, la textura del ánodo de TiO₂, permitiendo así la separación y transporte de cargas de forma efectiva, doblando el rendimiento del TiO₂ puro (Siddick, Lai, Juan, & Hamid, 2017).

En celdas solares orgánicas, el GO y sus derivados son considerados como materiales ambipolares, debido a que dependiendo de la concentración de los grupos funciones de oxígeno que posea, que pueden trabajar como capa de transporte de electrones o de huecos. Por ejemplo, se ha llegado a obtener eficiencias de conversión de 3.5 % al utilizar GO como capa de transporte de huecos (Carminati et al., 2017).

En celdas solares de perovskitas el GO puede mejorar la eficiencia de conversión de energía en un 30 % debido a que forma parte de la capa de extracción de agujeros donde puede suprimir la corriente de fuga y reducir la recombinación de los pares electrón–hueco (D. Li et al., 2016). Además, si es utilizado en la capa de transporte de huecos puede mejorar el rendimiento en un 50 % (Carminati et al., 2017).

Específicamente, en celdas solares del tipo unión p–n de $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$ se puede utilizar GO como capa intermedia entre las capas de ZnO y Cu_2O para que actúe como mediador de electrones pues reduce de manera considerable el proceso de recombinación de las cargas fotogeneradas (Bai et al., 2017) aumentando su rendimiento (N.M. Rosas-Laverde et al., 2018). Además que puede ser utilizado en remplazo de los tradicionales óxidos conductores transparentes tales como ITO o FTO (S. Wu et al., 2010).

3. Materiales y métodos

Con el fin de alcanzar el objetivo principal de esta investigación que es diseñar y fabricar de manera sostenible materiales cerámicos multifuncionales para la generación y almacenamiento de energía eléctrica de baja potencia, se plantea desarrollar cuatro fases. Estas fases, permiten dar cumplimiento a cada uno de los objetivos específicos planteados en este trabajo, son:

- **Fase 1:** Fabricación de un sustrato cerámico
- **Fase 2:** Metalización con un recubrimiento de Ni–Mo–P
- **Fase 3:** Electrodo híbrido para su uso en un supercapacitor
- **Fase 4:** Celda solar del tipo unión p–n

De acuerdo con las fases expuestas, se da a conocer el desarrollo experimental de esta investigación, comenzando por la fabricación del sustrato cerámico.

3.1. Fase 1: Fabricación del sustrato cerámico

Los materiales cerámicos gracias a su resistencia química y ambiental; así como a sus excelentes propiedades mecánicas, térmicas y de dureza son utilizados en herramientas de corte, materiales de construcción, implantes dentales, etc., pero además su uso se ha extendido a áreas como la electrónica (Honma & Komatsuzawa, 1988), fotovoltaica (Reyes-Tolosa, Ajami, et al., 2010) y electroquímica (Currao, 2007). Específicamente, baldosas cerámicas han sido utilizadas como sustratos en la fabricación de celdas solares de CuInGaSe_2 (Rosa et al., 2016), $\text{Cu}_2\text{ZnSn(S,Se)}_4$ (Calvet et al., 2015), orgánicas (Muller et al., 2014) y de silicio policristalino y amorfo (Carnel et al., 2006; Iencinella, 2009; Iencinella, Centurioni, & Grazia Busana, 2009; Mazzanti et al., 2008). Con este antecedente, se considera que un material cerámico puede ser utilizado como sustrato para el ensamblaje de dispositivos fotovoltaicos.

En esta investigación se propuso utilizar un material cerámico, tipo baldosa, como sustrato para fabricar dos dispositivos electrónicos: un electrodo híbrido para su uso en un supercapacitor y una celda solar del tipo unión p–n. Los sustratos se fabricaron a partir de polvos cerámicos suministrados por una empresa de cerámica de la Comunidad

Valenciana y su fabricación se llevó a cabo de acuerdo a las especificaciones de procesamiento industrial.

3.1.1. Sinterización del sustrato cerámico

Para la sinterización del sustrato cerámico se utilizaron 7 g de polvo cerámico, cuya composición química se muestra en la Tabla 3. 1; una matriz metálica, de 50 mm x 15 mm; y una prensa universal modelo MEGA KMG-30A®. La cantidad de polvo cerámico se determinó considerando un espesor de la probeta de 3 mm y una densidad del polvo de 2 g cm⁻³. Para el proceso de compactación en seco, se aplicó una presión de 73500 N durante 3 min. En la Figura 3. 1 se muestra la prensa universal utilizada.

Tabla 3. 1: Composición química del polvo cerámico (% peso)

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Ti ₂ O	Pérdidas por incineración a 1000°C
59.85	15.99	0.48	4.87	3.59	1.45	1.30	0.61	11.86



Figura 3. 1: Equipo utilizado para el proceso de compactación (prensa universal)

Una vez obtenidas las probetas se procedió con el proceso de sinterización para obtener los sustratos cerámicos, este proceso fue realizado en un horno con atmósfera de aire a 1200 °C durante 1 h. Al finalizar este tiempo, los sustratos fueron enfriados dentro del horno hasta temperatura ambiente. En la Figura 3. 2 se muestra el horno utilizado para el proceso de sinterización.



Figura 3. 2: Horno utilizado para el proceso de sinterización de los sustratos cerámicos

3.1.2. Caracterización físico-química

Una vez sinterizados los sustratos cerámicos se procedió con su caracterización físico-química:

- El análisis estructural del sustrato cerámico se realizó mediante difracción de rayos X (*XRD, X Rays Diffraction*) utilizando un difractómetro marca Rigaku modelo Ultima IV, que se muestra en la Figura 3. 3, el cual consta de una fuente de radiación monocromática $K\alpha$ del Cu ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$) de 30 kV y un detector Dtex de 1500 puntos. Las condiciones de análisis fueron un paso de 0.02° y una velocidad de barrido de $20^\circ \text{ min}^{-1}$. El difractograma se obtuvo desde un ángulo 2θ de 20° a 70° . Los picos fueron comparados con los picos de difracción que se disponen en la base de datos PDF-2 producida por la ICDD (*International Centre for Diffraction Data*).



Figura 3. 3: Difractómetro de rayos X

- La morfología de la superficie del sustrato cerámico se determinó utilizando un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (*FE-SEM, Field Emission Scanning Electron Microscope*) equipado con un detector de electrones secundarios, un cañón de iones focalizados (*FIB, Focused Ion Beam*) y con un espectrómetro de rayos X de energía dispersiva (*EDS, Energy-dispersive X-ray spectroscopy*) marca ZEISS modelo AURIGA Compact® a 2 kV. Previamente, el sustrato cerámico fue metalizado mediante pulverización de carbono. El equipo utilizado se muestra en la Figura 3. 4.



Figura 3. 4: Microscopio electrónico de barrido de emisión de campo

- La rugosidad del sustrato cerámico se determinó utilizando un microscopio de fuerza atómica (AFM, *Atomic Force Microscope*) marca Bruker modelo Multimode 8®, el cual se muestra en la Figura 3. 5. Las condiciones del análisis fueron en modo contacto con un cantilever de silicio (radio de punta de 7 mm), una constante de 42 N m^{-1} y una frecuencia de resonancia de 300 kHz. Los valores de rugosidad fueron determinados mediante el software NanoScope Analysis®, versión 1.4 considerando un área de $2.0 \mu\text{m} \times 2.0 \mu\text{m}$.

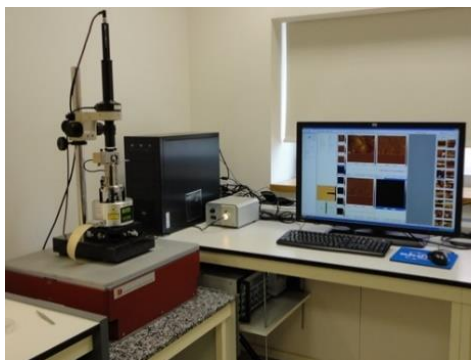


Figura 3. 5: Microscopio de fuerza atómica

3.2. Fase 2: Metalización con un recubrimiento de Ni–Mo–P

Los materiales cerámicos son química y térmicamente estables que no conducen la electricidad ni el calor. Sin embargo, pueden ser utilizados como sustrato para fabricar dispositivos fotovoltaicos y optoelectrónicos siempre y cuando su superficie sea conductora (Reyes-Tolosa, Ajami, et al., 2010; X. Zheng et al., 2017). Para conseguir una superficie conductora sobre un sustrato cerámico se pueden realizar procesos como pulverización catódica reactiva, deposición física en fase de vapor, deposición química en fase de vapor o reducción química autocatalítica (Atli et al., 2017; R. H. Guo et al., 2012). Este último método permite obtener una superficie metálica de una forma sencilla, rápida y de buena calidad que se adapta fácilmente a la forma del sustrato. Por ello, el objetivo de esta fase es la síntesis de un recubrimiento metálico de Ni–Mo–P sobre el sustrato cerámico por reducción química autocatalítica.

Por lo tanto, en esta fase se detallan los pasos para la metalización del sustrato cerámico (de dimensiones 50 mm x 15 mm x 3 mm) con un recubrimiento de Ni–Mo–P:

- Activación catalítica
- Reducción química autocatalítica de Ni–Mo–P
- Tratamiento térmico P
- Caracterización físico–química

Los reactivos que se utilizaron en el proceso de metalización del sustrato cerámico por reducción química autocatalítica fueron de grado reactivo de la marca Panreac, a menos que se indique lo contrario, y fueron utilizados sin ningún tipo de tratamiento previo. Además, todos los experimentos se realizarán por triplicado.

3.2.1. Activación catalítica del sustrato cerámico

Algunos autores recomiendan realizar un proceso de activación de la superficie del sustrato cerámico (Honma & Komatsuzawa, 1988; Kuruganti et al., 1999; Paglieri et al., 1999; Sun et al., 2015) antes de iniciar el proceso de reducción química autocatalítica para obtener un recubrimiento metálico de Ni–Mo–P sin la aplicación de corriente eléctrica (Heidarzadeh et al., 2017; R. Jiang et al., 2017). El proceso de activación catalítica de la superficie puede ser químico, utilizando sales de estaño; o térmico, con temperaturas y tiempos definidos. El proceso químico puede provocar la contaminación de la capa del catalizador de paladio con las sales residuales de estaño y generar inestabilidad del recubrimiento a elevadas temperaturas (Roa & Way, 2003; Way et al., 2003).

Por tanto, una vez sinterizados los sustratos cerámicos se procedió con el proceso de activación–catalización de su superficie utilizando un catalizador de paladio. En esta investigación se realizó un proceso de activación térmica del catalizador de paladio considerando como variables el tiempo y la temperatura de activación en atmósfera de aire. Para ello, se prepararon dos soluciones, la primera solución contenía 1 g de Butvar (Butter Polyvinyl Butyral (PVB) Resin B-98) y 50 ml de 1-propanol. La mezcla fue agitada vigorosamente durante 2 h. La segunda solución era una mezcla de 0.19 g de acetato de paladio y 0.5 ml de hidróxido de amonio. Esta última solución fue añadida a la primera, que contenía el Butvar, para formar la solución catalizadora de paladio (Kuruganti et al., 1999; Reyes-Tolosa, Kalu, et al., 2010). Antes de su uso, la solución catalizadora se agitó por 24 h.

Para catalizar la superficie del sustrato cerámico se aplicó la solución de paladio con un aerógrafo (Artesanía Latina modelo 27087) y una bomba de vacío (Cevik de 5 HP y una presión de trabajo de 3.2 Bar). A continuación, se secó a 60 °C por 5 min. Este proceso se repitió por tres ocasiones. Los sustratos catalizados fueron activados mediante un tratamiento térmico en un horno con atmósfera de aire. Al terminar este proceso el sustrato activado fue retirado del horno para continuar con el proceso de metalización por reducción química autocatalítica.

Con el fin de establecer la influencia del tratamiento térmico en la activación de la capa del catalizador de paladio se consideró un diseño experimental ²² cuyas variables fueron temperatura y tiempo. En Tabla 3. 2 se muestran los niveles y los valores de los parámetros considerados en el proceso de activación del catalizador de paladio. Además, en la Figura 3. 6 se muestra el equipo utilizado en el proceso de aspersion del catalizador.

Tabla 3. 2 Condiciones de activación de la capa del catalizador de paladio

Niveles	Bajo	Alto
Temperatura (°C)	300	400
Tiempo (h)	12	24

**Figura 3. 6:** Equipo utilizado en el proceso de aspersión del catalizador de paladio

Al terminar este proceso se continuó con la metalización por reducción química autocatalítica para obtener el sustrato cerámico metalizado.

3.2.2. Reducción química autocatalítica de Ni–Mo–P

Una vez finalizado el proceso de activación, el sustrato cerámico activado fue metalizado por reducción química autocatalítica en una solución química de Ni–Mo–P a 80 °C por 30 min con una agitación constante de 300 rpm. El pH de la solución se mantuvo en 10 durante todo el proceso. En la Tabla 3. 3 se muestra la composición de la solución utilizada (Reyes-Tolosa, Ajami, et al., 2010; Reyes-Tolosa, Kalu, et al., 2010). Al finalizar, el sustrato metalizado fue enjuagado con agua destilada, para finalizar el proceso de reacción, y secado con aire.

Tabla 3. 3: Composición química de la solución de Ni–Mo–P

Función en la solución química	Reactivos químicos	Concentración (g/L)
Sal metálica	Sulfato de níquel (NiSO ₄)	7.0
	Molibdato de sodio (Na ₂ MoO ₄)	3.9
Agente reductor	Hipofosfito de sodio (NaH ₂ PO ₂)	10.0
Agente estabilizante	Ácido glucónico (C ₆ H ₁₂ O ₇)	15.0
	Tartrato de sodio (Na ₂ C ₄ H ₄ O ₆)	10.0
Agente complejante y regulador de pH	Hidróxido de amonio (NH ₄ OH)	14.4

3.2.3. Tratamiento térmico

Finalmente, a una serie de sustratos metalizados con el recubrimiento de Ni–Mo–P se les sometió a un tratamiento térmico a 400 °C por 3 h (J. Cao, Yi, & Zngang, 2016) en un horno con atmósfera de aire. Este proceso se realizó con el fin de estudiar las modificaciones producidas en la microestructura y propiedades mecánicas y eléctricas del recubrimiento (Apachitei, Tichelaar, Duszczynk, & Katgerman, 2002; B. H. Liu et al., 2013).

3.2.4. Caracterización físico–química

La caracterización física–química del recubrimiento metálico de Ni–Mo–P sobre el sustrato cerámico consistió en:

- El análisis estructural del sustrato cerámico metalizado se realizó mediante difracción de rayos X utilizando el difractómetro mostrado en la Figura 3. 3. Las condiciones de análisis fueron un paso de 0.02 ° y una velocidad de barrido de 20 ° min⁻¹. El difractograma se obtuvo desde un ángulo 2θ de 20 ° a 70 °. Los picos fueron comparados con los picos de difracción que se disponen en la base de datos PDF-2 producida por la ICDD (*International Centre for Diffraction Data*).
- Los valores del tamaño del cristal del recubrimiento metálico de Ni–Mo–P se obtuvieron considerando la reflexión predominante del Ni (111) (Mukhopadhyay, Barman, & Sahoo, 2018) y la ecuación de Scherer (Lahmar et al., 2017) dada por:

$$D = \frac{0.9 \lambda}{\beta \cos \theta} \quad \text{Ecuación 4.1}$$

donde D es el tamaño promedio de los cristales (nm), λ es la longitud de onda de los rayos X e igual a 1.54 (Å), β es el ancho a la mitad de la altura del pico predominante (*FWHM, full width at half maximum*) (en rad) y θ es el ángulo de difracción (en grados).

- La morfología de la superficie del recubrimiento metálico de Ni–Mo–P se determinó utilizando el microscopio electrónico de barrido de emisión de campo mostrado en la Figura 3. 4. Además, con el fin de determinar el espesor del recubrimiento metálico de Ni–Mo–P se realizaron micrografías con un cañón de iones focalizados (*FIB, Focused Ion Beam*) y un análisis elemental por energía dispersiva de rayos X (*EDS, Energy-dispersive X-ray spectroscopy*) para establecer la composición química del recubrimiento metálico.
- La rugosidad del recubrimiento metálico de Ni–Mo–P se analizó utilizando el microscopio de fuerza atómica mostrado en la Figura 3. 5. Las condiciones del análisis fueron en modo contacto con un cantilever de silicio (radio de punta de 7 nm), una constante de 42 N m⁻¹ y una frecuencia de resonancia de 300 kHz.

Los valores de rugosidad fueron determinados mediante el software NanoScope Analysis®, versión 1.4 considerando un área de $2.0 \mu\text{m} \times 2.0 \mu\text{m}$.

- La fuerza de adhesión entre la superficie del sustrato cerámico y el recubrimiento metálico de Ni–Mo–P fue evaluada usando el equipo de adherencia automático modelo PosiTest AT-100, DeFelsko® que se muestra en la Figura 3. 7. La prueba de adherencia consistió en adherir al recubrimiento metálico de Ni–Mo–P un disco metálico utilizando una resina termoestable (Araldite series 2000). La resina fue curada a temperatura ambiente durante 48 h, con el fin de conseguir una fuerte adhesión entre el recubrimiento y el disco metálico. Una vez curada la resina, la prueba de adherencia consistió en tirar el disco metálico en la dirección normal del recubrimiento hasta que falle la adherencia y el recubrimiento se despegue del sustrato cerámico (Carpio, Rayón, Salvador, Lusvarghi, & Sánchez, 2016).



Figura 3. 7: Equipo de adherencia automático

- La resistividad eléctrica de volumen del recubrimiento metálico de Ni–Mo–P sobre el sustrato cerámico se midió utilizando el equipo de efecto Hall marca Ecopia modelo HMS-3000® que se muestra en la Figura 3. 8.



Figura 3. 8: Equipo de efecto Hall

- La dureza y el módulo elástico del recubrimiento metálico de Ni–Mo–P sobre el sustrato cerámico fueron determinados mediante la técnica de nanoindentación utilizando el nanoindentador modelo G200 de la marca Agilent Technologies® que se muestra en la Figura 3. 9. Se consideró una profundidad constante de 2000 nm para su determinación. Las propiedades mecánicas se midieron bajo el programa de modo de medición continua de la rigidez (*CSM, continuous stiffness measurement*), donde la amplitud de oscilación armónica y la frecuencia de oscilación fueron 2 nm y 45 Hz. Para el cálculo del módulo elástico se utilizó un coeficiente de Poisson igual a 0.18. Las ecuaciones de cálculo de dureza y módulo fueron las de W. Oliver y Pharr.



Figura 3. 9: Equipo de nanoindentación

Una vez sintetizado y caracterizado el recubrimiento metálico de Ni–Mo–P sobre el sustrato cerámico se definieron las condiciones de obtención de la capa metálica de Ni–Mo–P en las que existe un balance adecuado entre las propiedades mecánicas, eléctricas y de adherencia que permiten su uso como un sustrato para la fabricación de un electrodo híbrido de un supercapacitor y una celda solar del tipo unión p–n.

3.3. Fase 3: Electrodo híbrido para su uso en un supercapacitor

Una vez metalizados los sustratos cerámicos con el recubrimiento de Ni–Mo–P, se desarrollaron ciertas actividades para dar cumplimiento con el objetivo de esta fase. El

objetivo de la Fase 3 es fabricar un electrodo híbrido sobre un sustrato cerámico metalizado para su uso en un supercapacitor.

Los supercapacitores se muestran como la siguiente generación de dispositivos para el almacenamiento de energía y presentan una estructura básica de dos electrodos conductores separados por un material aislante embebido en un electrolito, tal como se muestra en la Figura 2. 4. En esta investigación se evaluó el efecto de la combinación de óxido de grafeno y polipirrol en la fabricación del electrodo híbrido sobre un sustrato de fibra de carbono. Una vez definidas las condiciones de preparación del electrodo se procedió con la fabricación del electrodo híbrido sobre el sustrato cerámico metalizado.

3.3.1. Electrodo híbrido sobre un sustrato de fibra de carbono

Como se indicó anteriormente, un supercapacitor híbrido está formado por dos tipos de materiales que se ensamblan sobre un sustrato conductor. Los materiales que se utilizaron en esta investigación para fabricar un electrodo híbrido fueron: un nanomaterial de carbono, como el óxido de grafeno reducido (rGO) con propiedades de EDLC; y un polímero conductor, como el polipirrol (PPy) con propiedades pseudocapacitivas. Como sustrato conductor se utilizó un sustrato de fibra de carbono (CF), el cual ya ha sido utilizado en la fabricación de electrodos de supercapacitores gracias a sus buenas características mecánicas y eléctricas (Z. Chen, Liao, & Ni, 2017; Feng et al., 2016; Wen et al., 2017).

La fabricación del electrodo híbrido de un supercapacitor sobre un sustrato de fibra de carbono permitirá determinar el efecto de combinar rGO y PPy en las propiedades capacitivas del electrodo. El esquema del electrodo híbrido que se fabricó sobre el sustrato de fibra de carbono (CF) se muestra en la Figura 3. 10.



Figura 3. 10: Esquema del electrodo híbrido fabricado con polipirrol (PPy) y óxido de grafeno reducido (rGO) sobre el sustrato de fibra de carbono (CF)

A continuación, se dan a conocer algunas características de estos materiales:

▪ Óxido de grafeno

El óxido de grafeno (*GO*, *graphene oxide*) es un material de carbono con una alta área superficial que se dispersa fácilmente en agua gracias a los grupos de oxígeno que posee en su superficie. Además, sirve como agente de nucleación para el crecimiento controlado de polipirrol (N. Wang, Han, Xiao, et al., 2018). Normalmente, el GO puede ser obtenido por el método de Hummers y reducido por vía química o electroquímica.

▪ **Polipirrol**

El polipirrol (*PPy, polypyrrole*) es un polímero conductor flexible y ligero, de fácil polimerización que presenta alta conductividad eléctrica y capacitancia específica (N. Wang, Han, Xiao, et al., 2018). Además, es un polímero de bajo coste con buena estabilidad química y ambiental (Wolfart, Dubal, Vidotti, Holze, & Gómez-Romero, 2016; Yesi et al., 2016; H. Zhou & Zhai, 2016). Sin embargo, presenta una baja ciclabilidad y requiere que su espesor sea lo bastante fino para evitar disminuir la capacitancia específica del electrodo (N. Wang, Han, Xiao, et al., 2018). El PPy puede ser obtenido mediante electropolimerización.

▪ **Fibra de carbono**

La fibra de carbono (*CF, carbon fiber*) es un tejido de fibras de carbono en forma de tela que se utiliza como sustrato para fabricar supercapacitores flexibles. Presenta una arquitectura ligera, resistencia y flexibilidad mecánica, así como, una alta conductividad y buena estabilidad (Z. Chen et al., 2017; Gongming Wang et al., 2014; J. Xu et al., 2013; Yesi et al., 2016; Zhao et al., 2018). Sin embargo, presenta una capacitancia específica muy baja ($1-2 \text{ F g}^{-1}$) dentro del grupo de los materiales a base de carbono (Gongming Wang et al., 2014).

La fabricación del electrodo híbrido sobre un sustrato de fibra de carbono se realizó siguiendo las siguientes etapas:

1. Materiales requeridos
2. Activación del sustrato
3. Modificación del sustrato con óxido de grafeno
4. Reducción del óxido de grafeno
5. Electropolimerización de los monómeros de pirrol
6. Caracterización físico-química
7. Caracterización electroquímica

3.3.1.1 Materiales requeridos

Los materiales y reactivos que se utilizaron en la fabricación del electrodo híbrido sobre el sustrato de CF fueron de grado reactivo y se utilizaron sin ningún tipo de tratamiento previo. A continuación, se detallan la procedencia de algunos reactivos utilizados:

- Fibra de carbono TGP-H-060 de la empresa Fuel Cell Earth.
- Óxido de grafeno (GO) (2 mg ml^{-1}) de la marca Sigma Aldrich.
- Para la obtención de polipirrol (PPy) se utilizaron como reactivos p-toluensulfonato de sodio (NapTS), monómeros de pirrol (Py) y dodecilsulfato de sodio (SDS) de la marca Sigma Aldrich.

3.3.1.2 Activación del sustrato

Los sustratos de fibra de carbono (3 cm x 1 cm) fueron lavados y activados para ser utilizados como sustratos en la preparación del electrodo híbrido de un supercapacitador. Los sustratos fueron lavados con acetona y etanol durante 10 min en un baño de ultrasonidos en cada solución. Una vez terminado el proceso de lavado los sustratos fueron secados con aire.

El proceso de activación de los sustratos de fibra de carbono consistió en colocar los sustratos en una solución 4 M de NaOH durante 30 min, en un baño de ultrasonidos; y luego secarlos a 80 °C durante 12 h. Al finalizar este tiempo y con el fin de neutralizar el exceso de NaOH, los sustratos fueron lavados en una solución 2 M de HCl durante 30 min, en un baño de ultrasonidos. A continuación, los sustratos fueron enjuagados varias veces con agua destilada para eliminar los residuos del proceso de activación. Finalmente, los sustratos se secaron a 110 °C durante 2 h para obtener los sustratos de fibra de carbono activados (CF). Todos los experimentos fueron realizados por triplicado.

3.3.1.3 Modificación del sustrato con óxido de grafeno reducido

Inicialmente, se modificó la superficie del sustrato de CF con una capa de GO por el método de inmersión. Para ello, se preparó una dispersión de GO (0.5 mg ml⁻¹) a partir de una dispersión comercial de 2 mg ml⁻¹ de GO. Esta nueva dispersión permaneció durante 30 min en un baño de ultrasonidos, antes de iniciar con el proceso de modificación. Después, el sustrato de CF se colocó en la dispersión de GO por un determinado tiempo, en un baño de ultrasonidos. A continuación, el sustrato modificado con una capa de GO fue enjuagado con agua destilada y secado con aire. Al finalizar los ciclos los sustratos fueron secados a 60 °C durante 2 h.

Para establecer el efecto del contenido de GO en las propiedades capacitivas del electrodo híbrido se consideraron tiempos de inmersión de 1 a 30 min y los ciclos de modificación se repitieron de 3 a 5 veces. Al finalizar, se obtuvieron los sustratos de CF modificados con GO_x, donde *x* representa el contenido de GO dado por la variación del tiempo en el baño de ultrasonidos y el número de ciclos que se repite este proceso.

Una vez depositada la capa de GO sobre la superficie del sustrato de CF se procedió con el proceso de reducción electroquímica de GO por voltametría cíclica (CV, *cyclic voltammetry*) utilizando como electrodos de trabajo los sustratos de CF cubiertos con GO_x y como solución electrolítica se utilizaron 25 ml de una solución 0.1 M de KCl. La CV se realizó en un rango comprendido entre -1.4 y 0.01 V a 50 mV s⁻¹ durante 10 ciclos. Finalmente, los sustratos de CF modificados con rGO fueron enjuagados con agua destilada y secados. Los sustratos que se obtuvieron después del proceso de reducción fueron codificados como rGO_x.

3.3.1.4 Electropolimerización de los monómeros de pirrol

La electropolimerización de los monómeros de pirrol se realizó por el método de CV utilizando como electrodos de trabajo los sustratos de CF modificados con rGO_x y como solución electrolítica una solución compuesta de 0.1 M de Py, 20 mM de SDS y 0.05 M de NapTS a temperatura ambiente. El proceso de CV se realizó entre -0.01 y 1.00 V a 50 mV s^{-1} . Finalmente, los sustratos se enjuagaron con agua destilada y se secaron a $60 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 12 h. Además, con el fin de determinar la cantidad de PPy requerida para obtener una mejora en el comportamiento capacitivo del electrodo híbrido se realizó el proceso de electropolimerización en un rango de 1 a 30 ciclos. Los sustratos de CF fabricados fueron nombrados como PPy_y/rGO_x , donde y corresponde al número de ciclos de PPy y x representa el contenido de rGO en el electrodo.

3.3.1.5 Caracterización físico-química

Una vez fabricados los electrodos híbridos PPy_y/rGO_x sobre los sustratos de CF se realizó su caracterización físico-química:

- La determinación de los grupos funcionales presentes en la estructura de los electrodos híbridos se realizó en un espectrofotómetro infrarrojo por transformada de Fourier (*FTIR, Fourier transform infrared spectroscopy*) modelo Spectrum 100 de la casa comercial Perkin Elmer en un rango entre 500 y 4000 cm^{-1} . El equipo utilizado se muestra en la Figura 3.11.



Figura 3. 11: Espectrofotómetro infrarrojo por transformada de Fourier

- La morfología superficial de los electrodos híbridos se determinó utilizando el microscopio electrónico de barrido de emisión de campo mostrado en la Figura 3. 4.
- La determinación de la estructura química, fases, cristalinidad e interacciones moleculares en la arquitectura de los electrodos se realizó mediante espectroscopia Raman utilizando un espectroscopio LabRam HR UV de la marca Horiba, equipado con un láser He-Ne (632.8 nm) con una resolución de 1.6 cm^{-1} . El equipo utilizado se muestra en la Figura 3. 12.



Figura 3. 12: Espectroscopio Raman

3.3.1.6 Caracterización electroquímica

La caracterización electroquímica de las propiedades capacitivas de los electrodos híbridos PPy_y/rGO_x fabricados sobre los sustratos de CF incluyó voltametría cíclica (CV, *cyclic voltammetry*) y un estudio de ciclabilidad. Para ello, se utilizaron como electrodos de trabajo los electrodos de CF y los híbridos PPy_y/rGO_x fabricados; y como solución electrolítica una solución 0.5 M de Na₂SO₄.

- La CV se midió en un rango entre -0.1 y 0.7 V a velocidades de barrido de 2, 10, 25, 50 y 100 mV s⁻¹.
- La ciclabilidad se evaluó por CV en un rango entre -0.1 y 0.7 V a una velocidad de barrido de 50 mV s⁻¹ durante 500 ciclos.
- La capacitancia areal C_A (F cm⁻²) se calculó a partir de (Chien et al., 2018):

$$C_A = \frac{1}{A\nu(V_c - V_a)} \int_{V_a}^{V_c} I(V) dV \quad \text{Ecuación 4.2}$$

donde I es la corriente (que es una función del potencial de barrido V), ν es la velocidad de barrido, $V_c - V_a$ es la ventana de potencial y A es el área del electrodo.

Todas las electrodeposiciones y caracterizaciones electroquímicas se llevaron a cabo en una celda electroquímica de tres electrodos, en la cual se utilizó como contraelectrodo un alambre de platino y como electrodo de referencia un electrodo de Ag/AgCl en una solución saturada de KCl. El equipo que se utilizó fue un potenciostato marca Metrohm Autolab modelo PGSTAT 101 equipado con el software NOVA 1.6, que se muestra en la Figura 3. 13.

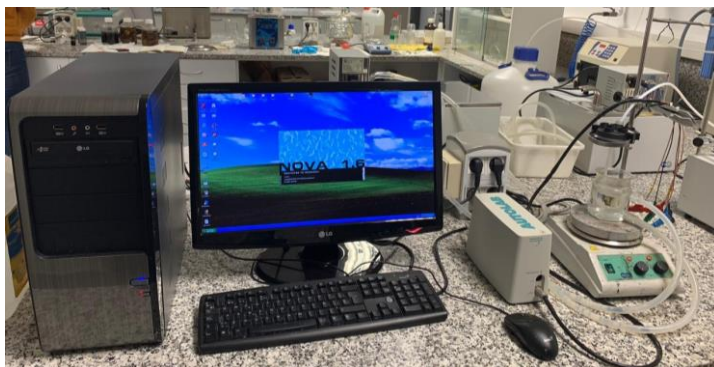


Figura 3. 13: Potenciostato

Una vez fabricados y caracterizados los electrodos híbridos PPy/rGO_x sobre los sustratos de CF se estableció la sinergia que existe entre GO y PPy en propiedades capacitivas del electrodo híbrido. A continuación, se procedió con la fabricación del electrodo híbrido sobre el sustrato cerámico metalizado.

3.3.2. Electrodo híbrido sobre un sustrato cerámico metalizado

El objetivo principal de esta fase es la fabricación de un electrodo híbrido sobre el sustrato cerámico metalizado para su uso en un supercapacitor. De la experiencia obtenida en la fabricación del electrodo híbrido sobre el sustrato de fibra de carbono (CF) se establece que este tipo de arquitectura puede ser transferida al sustrato cerámico metalizado. De esta manera se dará al sustrato cerámico una funcionalidad para el almacenamiento de energía eléctrica. Por tanto, para su fabricación se consideraron las condiciones de preparación del electrodo híbrido sobre el sustrato de CF, así como, el uso del sustrato cerámico metalizado obtenido en la Fase 2 de esta investigación. El esquema del electrodo híbrido fabricado sobre el sustrato cerámico metalizado se muestra en la Figura 3. 14.

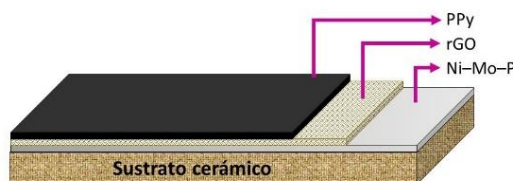


Figura 3. 14: Esquema del electrodo fabricado con polipirrol (PPy) y óxido de grafeno reducido (rGO) sobre el sustrato cerámico metalizado (CS)

La fabricación del electrodo híbrido sobre el sustrato cerámico metalizado se realizó siguiendo las siguientes etapas:

1. Materiales requeridos
2. Modificación del sustrato cerámico metalizado con óxido de grafeno
3. Reducción de la capa de óxido de grafeno
4. Electropolimerización de los monómeros de pirrol
5. Caracterización físico-química
6. Caracterización electroquímica

3.3.2.1 Materiales requeridos

Los reactivos que se utilizaron para la preparación del material híbrido sobre el sustrato cerámico metalizado fueron de grado reactivo y se utilizaron sin ningún tipo de tratamiento previo. A continuación, se detallan la procedencia de algunos reactivos utilizados:

- Óxido de grafeno (GO) (2 mg ml^{-1}) de la marca Sigma Aldrich.
- Para la polimerización del polipirrol (PPy) se utilizaron como reactivos p-toluensulfonato de sodio (NapTS), monómeros de pirrol (Py) y dodecilsulfato de sodio (SDS) de la marca Sigma Aldrich.
- Sustrato cerámico sinterizado ($5 \text{ cm} \times 1.5 \text{ cm}$); fue metalizado de acuerdo con el procedimiento descrito en el apartado 3.2. Brevemente, la metalización de los sustratos cerámicos consistió en depositar una capa de catalizador de paladio sobre el sustrato cerámico utilizando un aerógrafo y realizar el proceso de activación a $300 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 12 h. A continuación, el sustrato cerámico activado se sumergió en la solución química de Ni-Mo-P a $80 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 30 min. Finalmente, los sustratos se lavaron con agua destilada y se secaron con aire. Al finalizar se obtuvo el sustrato cerámico metalizado (CS). Todos los experimentos se realizaron por triplicado.

3.3.2.2 Modificación del sustrato con óxido de grafeno reducido

Antes de iniciar con el proceso de modificación del sustrato CS con GO por el método de inmersión, la dispersión de óxido de grafeno (GO) (0.5 mg ml^{-1}) fue sonicada durante 30 min. A continuación, se sumergió el sustrato CS en la dispersión de GO durante 5 min, en un baño de ultrasonidos, luego se lavó con agua destilada y secó a $60 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 10 min. Este proceso se repitió por tres ocasiones, luego de las cuales el sustrato fue secado a $60 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 h. El sustrato obtenido fue codificado como sustrato *GO*. Finalmente, se estudia el efecto del tipo de reducción de GO en las propiedades capacitivas del electrodo híbrido fabricado sobre el sustrato CS.

a. Reducción electroquímica

La reducción electroquímica del GO se llevó a cabo mediante el método de voltametría cíclica (*CV, cyclic voltammetry*) utilizando como electrodos de trabajo los sustratos GO y como solución electrolítica una solución 0.1 M de KCl. La CV se realizó en un rango entre -1.4 y 0.01 V a 50 mV s^{-1} durante 10 ciclos. Luego, el sustrato obtenido se enjuagó con agua destilada y secó con aire. El sustrato obtenido fue codificado como sustrato rGO_E .

b. Reducción química

La reducción química de GO se realizó por el método de inmersión utilizando una solución de ácido L-ascórbico en una proporción de 10:1 p/p de ácido ascórbico:GO. Para ello, el sustrato GO fue colocado dentro de la solución durante 10 h a 60°C (Alina Pruna et al., 2015). Luego, el sustrato de CS modificado con rGO se enjuagó con agua destilada y secó con aire. El sustrato obtenido fue codificado como sustrato rGO_C .

3.3.2.3 Electropolimerización de los monómeros de pirrol

Una vez obtenidos los sustratos CS modificados con GO, rGO_E y rGO_C se procedió a la electrodeposición de la capa PPy por método de CV. Para ello, se utilizaron como electrodos de trabajo los sustratos CS y los CS modificados con GO, rGO_E y rGO_C ; y como medio electrolítico se utilizó una solución de 0.1 M de Py, 20 mM de SDS y 0.05 M de NapTS a temperatura ambiente. El proceso de electropolimerización por CV se realizó entre -0.01 y 1.00 V a 50 mV s^{-1} durante 30 ciclos. Finalmente, los sustratos fueron enjuagados con agua destilada y secados a 60°C durante 12 h. Después de este proceso los sustratos de CS modificados con GO, rGO y PPy fueron nombrados electrodos híbridos PPy , PPy/GO , PPy/rGO_E y PPy/rGO_C .

3.3.2.4 Caracterización físico-química

Una vez preparados los electrodos híbridos PPy, PPy/GO, PPy/ rGO_E y PPy/ rGO_C sobre los sustratos CS se realizó su caracterización mediante técnicas instrumentales, tal como:

- La determinación de los grupos funcionales presentes en la estructura de los electrodos híbridos se realizó en un espectrofotómetro infrarrojo por transformada de Fourier mostrado en la Figura 3. 11.
- La morfología superficial de los electrodos híbridos se determinó utilizando el microscopio electrónico de barrido de emisión de campo mostrado en la Figura 3. 4.
- La determinación de la estructura química, fases, cristalinidad e interacciones moleculares en la arquitectura de los electrodos se realizó mediante espectroscopia Raman utilizando un espectroscopio LabRam HR UV mostrado en la Figura 3. 12.

3.3.2.5 Caracterización electroquímica

La caracterización electroquímica de las propiedades capacitivas de los electrodos híbridos PPy, PPy/GO, PPy/rGO_E y PPy/rGO_C incluyó voltametría cíclica (CV, *cyclic voltammetry*) y un estudio de ciclabilidad. Para ello, se utilizaron como electrodos de trabajo los electrodos PPy, PPy/GO, PPy/rGO_E y PPy/rGO_C; y como solución electrolítica una solución 0.5 M de Na₂SO₄.

- La CV se midió en un rango entre -0.1 y 0.7 V a velocidades de barrido de 2, 10, 25, 50 y 100 mV s⁻¹.
- La ciclabilidad se evaluó por CV en un rango entre -0.1 y 0.7 V a una velocidad de barrido de 50 mV s⁻¹ durante 500 ciclos.
- La capacitancia areal C_A (F cm⁻²) se calculó a partir de la Ecuación 4.2.

Todas las electrodeposiciones y caracterizaciones electroquímicas se llevaron a cabo en una celda electroquímica de tres electrodos, en la cual se utilizó como contraelectrodo un alambre de platino y como electrodo de referencia un electrodo de Ag/AgCl en una solución saturada de KCl. El equipo que se utilizó fue un potenciostato marca Metrohm Autolab modelo PGSTAT 101 equipado con el software NOVA 1.6, que se muestra en la Figura 3. 13.

3.4. Fase 4: Celda solar del tipo unión p–n

Una celda solar es un dispositivo que permite convertir la energía solar en energía eléctrica a través del efecto fotovoltaico. El objetivo de esta fase es fabricar una celda solar tipo unión p–n sobre el sustrato cerámico metalizado. Por tanto, en este apartado se detalla el proceso de fabricación de una celda solar tipo p–n unión mediante la unión de dos óxidos semiconductores, óxido de zinc (ZnO) y óxido cuproso (Cu₂O). Inicialmente, se realizaron ensayos sobre un sustrato de vidrio conductor y se establecieron las condiciones de fabricación de la celda solar. Una vez definidas estas condiciones, se realizaron los ajustes necesarios para la preparación de la celda solar sobre los sustratos cerámicos metalizados.

3.4.1. Celda solar sobre un sustrato de vidrio conductor

De manera general, la arquitectura que presenta una celda solar del tipo unión p–n de Cu₂O/ZnO fabricada sobre un sustrato conductor transparente es un sustrato de vidrio recubierto con una capa de un óxido conductor transparente, el cual puede ser óxido de estaño e indio (ITO, *indium-doped tin oxide*) u óxido de estaño dopado con flúor (FTO, *fluorine-doped tin oxide*) y que actúa como contacto frontal de la celda (Han et al., 2017). A continuación, se deposita una capa de ZnO, la cual sirve como ventana para captar la radiación solar; y sobre ésta una capa de Cu₂O, que sirve para absorber la energía. Para cerrar el circuito se coloca una capa de cemento de carbono conductor, la cual actúa

como contacto trasero. De acuerdo con esta arquitectura la radiación solar incide directamente sobre el sustrato conductor transparente y la capa de ZnO.

En esta investigación se planteó la fabricación de dos tipos de arquitecturas de celda solar del tipo unión p-n sobre un sustrato de vidrio conductor. Las arquitecturas propuestas se muestran en la Figura 3. 15 y fueron fabricadas de acuerdo con los métodos A y B. El método (A) consistió en combinar las técnicas de Doctor Blade y electrodeposición para fabricar las capas de ZnO y Cu₂O, respectivamente; mientras que el método (B) consistió en utilizar el método de electrodeposición para fabricar las capas. Además, se adicionó óxido de grafeno (GO) en la capa de ZnO (Método A) y en la interfase Cu₂O/ZnO (Método B); para evaluar su influencia en las propiedades fotoeléctricas de la celda solar.

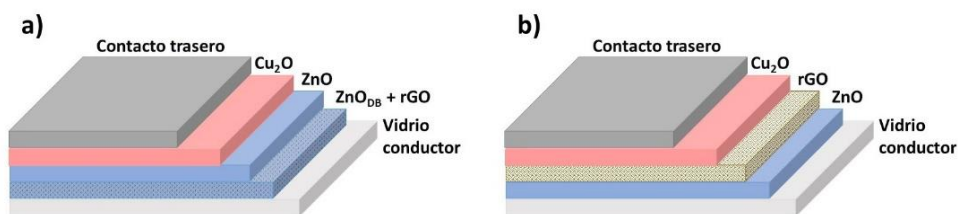


Figura 3. 15: Esquema de una celda solar del tipo unión p-n de ZnO/Cu₂O. Capa de ZnO obtenida por los métodos de (a) Doctor Blade y (b) electrodeposición. Efecto de la adición de óxido de grafeno reducido (rGO) y modificación de la interfase ZnO/Cu₂O

A continuación, se dan a conocer algunas características de los materiales utilizados:

- **Óxido de zinc**

El óxido de zinc (ZnO) es un semiconductor tipo n con un ancho de banda de 3.37 eV que presenta propiedades especiales como alta estabilidad electroquímica, buena transferencia de electrones y transparencia en la región del espectro visible (T. Yang et al., 2015). El ZnO puede ser sintetizado por el método de electrodeposición o depositado en forma de partículas por el método del Doctor Blade.

- **Óxido cuproso**

El óxido cuproso (Cu₂O) es un semiconductor tipo p con un ancho de banda de 2.17 eV que puede ser utilizado como material absorbente de la luz debido a que presenta un coeficiente de absorción en la región del visible más alto que el del silicio (Ke et al., 2016; Lahmar et al., 2017). El Cu₂O puede ser sintetizado por el método de electrodeposición.

- **Óxido de grafeno**

El óxido de grafeno (GO, *graphene oxide*) puede obtenerse mediante el método tradicional de Hummers (Hummers, W. S.; Offeman & E., 1957) y puede ser reducido

química, electroquímica o térmicamente para obtener óxido de grafeno reducido (rGO) (Balis et al., 2016). Gracias a sus grupos funcionales, el GO puede actuar como agente estructural para el crecimiento del ZnO (T. Yang et al., 2015) y como aceptor de electrones para reducir la recombinación de pares electrón–hueco (Teh et al., 2016).

La fabricación de una celda solar del tipo unión p–n sobre un sustrato de vidrio conductor se realizó siguiendo las siguientes etapas:

1. Materiales requeridos
2. Síntesis de una capa de ZnO
 - Doctor Blade
 - Electrodeposición
3. Modificación de la interfase Cu₂O/ZnO
4. Síntesis de una capa de Cu₂O
5. Caracterización físico – química de las celdas solares
6. Caracterización fotoeléctrica de las celdas solares

3.4.1.1 Materiales requeridos

Los reactivos que se utilizaron para la fabricación de la celda solar fueron de grado reactivo de la marca Panreac y se utilizaron tal como se recibieron. Como sustrato se utilizó un sustrato de vidrio recubierto con óxido de estaño dopado con flúor (FTO, *fluorine-doped tin oxide*) (15 Ω /sq) cuyas dimensiones fueron 3.5 cm x 1 cm.

- Para la obtención de ZnO por el método de Doctor Blade se utilizaron óxido de zinc (ZnO) y etilenglicol (C₂H₆O₂).
- Para la electrodeposición de ZnO se utilizaron cloruro de zinc (ZnCl₂), cloruro de potasio (KCl) y dimetilsulfóxido (DMSO) (marca Alfa Aesar).
- Para la electrodeposición de Cu₂O se utilizaron sulfato de cobre (II) pentahidratado (CuSO₄·5H₂O, 85%), ácido láctico (C₃H₆O₃, 85%) e hidróxido de sodio (NaOH).
- Óxido de grafeno (GO) (2 mg ml⁻¹) de la marca Sigma Aldrich.

Previo al proceso de fabricación de la celda solar, los sustratos de vidrio recubiertos con FTO fueron lavados en diferentes soluciones empezando por una solución con detergente, seguido de agua destilada, isopropanol y etanol en un baño de ultrasonidos durante 15 min cada una. Finalmente, los sustratos de vidrio conductor fueron secados con nitrógeno. Todos los experimentos fueron realizados por triplicado.

3.4.1.2 Síntesis de la capa de ZnO

De acuerdo con lo que se observa en la Figura 3. 15 las capas de ZnO fueron depositadas sobre el sustrato de vidrio conductor mediante los métodos del Doctor Blade (Método A) y electrodeposición (Método B).

▪ **Doctor Blade**

El proceso de obtención de la capa de ZnO mediante la técnica del Doctor Blade consistió en preparar una pasta de ZnO que contenía 1 g de ZnO (diámetro de partícula de 0.67 μm , aproximadamente) en una solución de 250 μl de etilenglicol y 200 μl de agua destilada. La pasta de ZnO fue extendida sobre sustratos de vidrio conductor utilizando una cuchilla y espaciadores para lograr capas de ZnO con un espesor de 5 μm . A continuación, la capa de ZnO fue secada con aire y finalmente se la sometió a un tratamiento térmico a 350 °C durante 1 h (W.-C. Chang et al., 2016; Saito & Fujihara, 2009). Al finalizar el proceso se obtuvieron las capas ZnO_{DB} .

Con el fin de establecer el efecto de la adición de GO en las propiedades fotoeléctricas de la celda solar se preparó una capa de ZnO_{DB} utilizando una dispersión de GO (0.1 mg ml^{-1}), la cual fue preparada a partir de una dispersión comercial de GO (2 mg ml^{-1}). Previo a su uso, la nueva dispersión de GO fue sonicada por 30 min. A continuación, se siguió el procedimiento descrito para la preparación de la capa de ZnO_{DB} , pero en lugar de agua destilada se agregaron 200 μl de dispersión de GO (0.1 mg ml^{-1}) para preparar la pasta de ZnO. La pasta ZnO/GO se mantuvo durante 20 min en un baño de ultrasonidos antes de su uso. Al finalizar el tratamiento térmico se obtuvo la capa de ZnO_{DB-rGO} .

Una vez finalizado el proceso del depósito de ZnO se obtuvieron los sustratos de vidrio conductor modificados con las capas de ZnO_{DB} y ZnO_{DB-rGO} , los cuales fueron utilizados como electrodos de trabajo en el proceso de electrodeposición de la capa de Cu_2O .

▪ **Electrodeposición**

Las capas de ZnO fueron sintetizadas por el método de electrodeposición utilizando una celda convencional de tres electrodos.

La electrodeposición de capas de ZnO se realizó a un potencial constante de -0.8 V durante 30 min a una temperatura de 75 °C, usando un baño de agua; y a un pH de 6 (Cembrero et al., 2003). Como electrodos de trabajo se utilizaron los sustratos de vidrio conductor y como solución electrolítica una solución compuesta de 5 mM de ZnCl_2 y 0.1 M de KCl, la cual fue burbujeada con oxígeno hasta la saturación. Una vez finalizado el proceso de electrodeposición de ZnO se obtuvieron los sustratos de vidrio conductor modificados con una capa de ZnO, los cuales fueron utilizados como electrodos de trabajo en el proceso de electrodeposición de la capa de Cu_2O .

Con el fin de establecer los cambios producidos en las propiedades fotoeléctricas de la celda solar se sintetizaron capas de ZnO en las condiciones descritas anteriormente, pero

considerando (i) como medios electrolíticos para la preparación de la solución de ZnO agua destilada y dimetilsulfóxido y (ii) la aplicación o no de un tratamiento térmico a 350 °C por 1 h a la capa de ZnO antes de la electrodeposición de Cu₂O.

3.4.1.3 Modificación de la interfase Cu₂O/ZnO

Con el fin de establecer el efecto de la modificación de la interfase Cu₂O/ZnO en las propiedades fotoeléctricas de la celda solar, se realizaron dos aproximaciones a una serie de los sustratos modificados con ZnO de acuerdo a los métodos A y B. La aproximación para el método A consistió en electrodepositar una capa de ZnO, de acuerdo al procedimiento planteado en el apartado 3.4.1.2, durante 20 min sobre las capas depositadas de ZnO_{DB} y ZnO_{DB-rGO}.

La aproximación para el método B consistió en recubrir con una capa de GO, mediante el método de inmersión, las capas de ZnO obtenidas por electrodeposición. Para ello, se utilizó la dispersión de GO (0.1 mg ml⁻¹), la cual fue sonicada durante 30 min antes de su uso. El recubrimiento de GO se realizó sumergiendo el sustrato de vidrio modificado con ZnO en la dispersión de GO durante 3 min. A continuación, el sustrato de vidrio modificado con ZnO/GO fue enjuagando con agua destilada y secado con aire.

Una vez finalizados los procesos de modificación de la interfase se procedió con el proceso de electrodeposición de la capa de Cu₂O.

3.4.1.4 Síntesis de la capa de Cu₂O

Las capas de Cu₂O fueron sintetizadas por el método de electrodeposición a un potencial constante de -0.6 V y a una temperatura de 35 °C (Cembrero-Coca et al., 2017), utilizando un baño de agua. Como electrodos de trabajo se utilizaron los sustratos de vidrio conductor modificados con las capas de ZnO y como solución electrolítica se usó una solución compuesta de 0.4 M de CuSO₄, 3 M de C₃H₆O₃ y 4 M de NaOH. El tiempo de electrodeposición de Cu₂O para las heterouniones de Cu₂O/ZnO_{DB}, Cu₂O/ZnO_{DB-rGO} y la unión p-n en presencia de la capa de tampón de ZnO (ZnO_{ED}) fue de 3 h, mientras que para demás heterouniones el tiempo fue de 2 h. Al finalizar, los sustratos se enjuagaron con agua destilada y secaron con aire.

Todas las electrodeposiciones de ZnO y Cu₂O se llevaron a cabo en una celda electroquímica de tres electrodos, en la cual se utilizó como contraelectrodo un alambre de platino y como electrodo de referencia un electrodo de Ag/AgCl en una solución saturada de KCl. El equipo que se utilizó fue el potencióstato mostrado en la Figura 3.13.

3.4.1.5 Caracterización físico-química

La caracterización de las propiedades estructurales y morfológicas de las celdas solares del tipo unión p-n sobre el sustrato de vidrio conductor se realizó mediante las siguientes técnicas instrumentales:

- El análisis estructural de las capas de la celda solar se realizó mediante difracción de rayos X utilizando el difractómetro mostrado en la Figura 3. 3. Las condiciones de análisis fueron un paso de 0.02° y una velocidad de barrido de $20^\circ \text{ min}^{-1}$. Se obtuvo un difractograma barriendo desde un ángulo 2θ de 20° a 60° . Los picos de difracción de las capas de ZnO y Cu₂O se indexaron con referencia a los archivos de difracción JCPDS.
- La morfología de la superficie de la celda solar se determinó utilizando el microscopio electrónico de barrido de emisión de campo mostrado en la Figura 3. 4.
- La determinación de la estructura química, fases, cristalinidad e interacciones moleculares en la arquitectura de los electrodos se realizó mediante espectroscopia Raman utilizando el espectroscopio LabRam HR UV mostrado en la Figura 3. 12.

3.4.1.6 Caracterización fotoeléctrica

Las propiedades fotoeléctricas de intensidad de cortocircuito (I_{sc}) y voltaje a circuito abierto (V_{oc}) se realizaron utilizando un potencióstato (Autolab) equipado con iluminación AM 1.5G de un simulador solar calibrado con una intensidad de irradiación de 100 mW cm^{-2} a 25°C . Antes de realizar la caracterización, la parte superior de celda solar fue cubierta con una capa de cemento de carbono conductor (Leit-C). El equipo utilizado para esta caracterización se muestra en la Figura 3. 16.



Figura 3. 16: Equipo de caracterización fotoeléctrica

Una vez fabricadas y caracterizadas las celdas solares sobre los sustratos de vidrio conductor se definieron las condiciones de fabricación de la celda solar en las que se obtienen los valores más altos de las propiedades eléctricas para fabricar la celda solar sobre el sustrato cerámico metalizado.

3.4.2. Celda solar sobre un sustrato cerámico metalizado

Como se indicó anteriormente, el objetivo principal de esta fase es la fabricación de una celda solar del tipo unión p-n sobre el sustrato cerámico metalizado. De la experiencia

obtenida en la fabricación de la celda solar sobre el sustrato de vidrio conductor se estableció que este tipo de arquitectura puede ser transferida al sustrato cerámico metalizado, pero con ciertas consideraciones. De esta manera se dará al sustrato cerámico una funcionalidad de generación de energía eléctrica. Para ello, se consideraron las condiciones de fabricación de la celda solar sobre el sustrato de vidrio conductor, así como, el uso del sustrato cerámico metalizado obtenido en la Fase 2 de esta investigación. El esquema de la celda solar del tipo unión p-n que se fabricará sobre el sustrato cerámico metalizado se muestra en la Figura 3. 17.

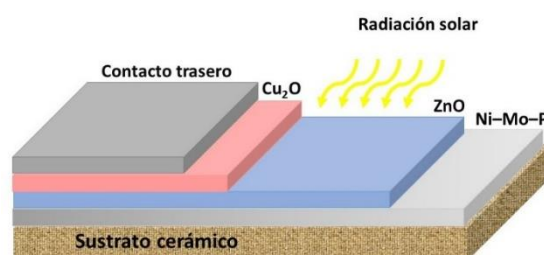


Figura 3. 17: Esquema de una celda solar del tipo unión p-n de Cu₂O/ZnO fabricada sobre el sustrato cerámico metalizado

Para fabricar una celda solar sobre un sustrato cerámico metalizado se consideró que el sustrato cerámico metalizado actúa como contacto frontal de la celda y que la capa de ZnO sirve como ventana, para captar la radiación solar, forma la unión p-n. De acuerdo con estas consideraciones la radiación solar incidirá directamente sobre la capa de ZnO, tal como se observa en la Figura 3. 17.

La fabricación del electrodo híbrido sobre el sustrato cerámico metalizado se realizó siguiendo las siguientes etapas:

1. Materiales requeridos
2. Fabricación del contacto frontal de la celda solar
3. Modificación del recubrimiento metálico de Ni-Mo-P
4. Efecto de la electrodeposición de ZnO
5. Caracterización físico-química de las celdas solares
6. Caracterización fotoeléctrica de las celdas solares

3.4.2.1 Materiales requeridos

Los reactivos que se utilizaron para la fabricación de la celda solar fueron de grado reactivo de la marca Panreac y se utilizaron tal como se recibieron.

- Para la electrodeposición de ZnO se utilizaron cloruro de zinc (ZnCl₂) y cloruro de potasio (KCl).

- Para la electrodeposición de Cu_2O se utilizaron sulfato de cobre (II) pentahidratado ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 85 %), ácido láctico ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$, 85 %) e hidróxido de sodio (NaOH).

A continuación, se detallan de manera general los procesos de metalización del sustrato cerámico, así como, los procesos de síntesis de las capas de ZnO y Cu_2O que se utilizaron para fabricar la celda solar del tipo p-n unión. Sin embargo, se realizaron ciertas modificaciones en función de la preparación del recubrimiento o síntesis de la capa de ZnO.

Como sustrato se utilizó el sustrato cerámico metalizado (5 cm x 1.5 cm) fabricado de acuerdo con el apartado 3.2. Brevemente, la solución del catalizador de paladio se aplicó sobre el sustrato cerámico utilizando un aerógrafo y el proceso de activación de esta capa se realizó a 300 °C durante 12 h. Luego, el sustrato con el catalizador activado fue colocado en la solución química de Ni-Mo-P a 80 °C durante 30 min. Finalmente, los sustratos se enjuagaron con agua destilada y secaron con aire para obtener el sustrato cerámico metalizado (CS). Todos los experimentos fueron realizados por triplicado.

Las capas de ZnO fueron sintetizadas por el método de electrodeposición potencioestático a -0.8 V durante 30 min a una temperatura de 75 °C, que se mantuvo durante todo el proceso con un baño de agua. El pH de la solución fue de 6. Para ello, se utilizó una celda convencional de tres electrodos. Como electrodos de trabajo se utilizaron los sustratos CS y como solución electrolítica una solución de 5 mM de ZnCl_2 y 0.1 M de KCl, que fue saturada con oxígeno. Al finalizar el proceso se obtuvieron los sustratos cerámicos metalizados modificados con una capa de ZnO.

Una vez electrodepositada la capa de ZnO sobre el sustrato cerámico metalizado, se continuó con la electrodeposición de la capa de Cu_2O , la cual se realizó a un potencial constante de -0.6 V y a una temperatura de 35 °C (Cembrero-Coca et al., 2017), utilizando un baño de agua, durante 5 h. Como electrodos de trabajo se utilizaron los sustratos CS modificados con una capa de ZnO y como solución electrolítica se preparó una solución que contenía 0.4 M de CuSO_4 , 3 M de $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ y 4 M de NaOH. Después, los sustratos fueron enjuagados con agua destilada y secados con aire. Finalmente, sobre la capa de Cu_2O se colocará una capa de cemento de carbono conductor como contacto trasero.

Todas las electrodeposiciones de ZnO y Cu_2O se llevaron a cabo en una celda electroquímica de tres electrodos, en la cual se utilizó como contraelectrodo un alambre de platino y como electrodo de referencia un electrodo de Ag/AgCl en una solución saturada de KCl. El equipo que se utilizó fue el potencióstato mostrado en la Figura 3.13.

3.4.2.2 Fabricación del contacto frontal de la celda solar

Antes de iniciar con el proceso de fabricación de la celda solar, se definió si el recubrimiento metálico de Ni-Mo-P, obtenido por reducción química autocatalítica,

sobre los sustratos cerámicos podría actuar como contacto frontal de la celda solar del tipo unión p-n. Para ello, se fabricaron celdas solares de acuerdo con el procedimiento descrito en el apartado 3.4.2.1 sobre dos tipos de sustratos cerámicos: uno con un recubrimiento metálico de Ni-Mo-P, obtenido por reducción química autocatalítica; y otro con una capa de ITO, obtenido por pulverización catódica reactiva DC en el Instituto de Nanofotónica de la Universidad Politécnica de Valencia.

Las celdas solares fabricadas fueron caracterizadas y se determinó si el recubrimiento metálico de Ni-Mo-P puede actuar como contacto frontal de la celda. Las celdas solares que se obtuvieron fueron nombradas como $Cu_2O/ZnO/CS$ y $Cu_2O/ZnO/CS_{ITO}$.

3.4.2.3 Modificación del recubrimiento metálico de Ni-Mo-P

Una vez definido el uso del sustrato cerámico metalizado como contacto frontal de la celda solar, se analizó el efecto producido por la modificación en las condiciones de preparación del recubrimiento de Ni-Mo-P en las propiedades fotoeléctricas de la celda solar. Para ello, se fabricaron sustratos cerámicos metalizados mediante el procedimiento descrito en el apartado 3.4.2.1 pero con tiempos de depósito de 30 min a 5 h; así como, la aplicación de tratamiento térmicos finales en una atmósfera de vacío, con temperaturas de 160 ° y 400 °C; y tiempos de 1 a 16 h.

Al finalizar el proceso de fabricación del recubrimiento metálico sobre el sustrato cerámico se continuó con el proceso de electrodeposición de una capa de ZnO, seguido de la electrodeposición de Cu_2O , en las condiciones descritas en el apartado 3.4.2.1, para obtener las celdas solares.

Las celdas solares fabricadas fueron caracterizadas y se determinó de acuerdo con los valores más altos de la caracterización fotoeléctrica el tipo de modificación requerido para la fabricación del recubrimiento metálico de Ni-Mo-P sobre el sustrato cerámico. Los sustratos cerámicos metalizados y las celdas solares fueron nombrados como $CS_{x,y}$ y $Cu_2O/ZnO/CS_{x,y}$, respectivamente, donde x corresponde al tiempo de preparación del recubrimiento metálico de Ni-Mo-P y y a las condiciones de temperatura del tratamiento térmico aplicado.

3.4.2.4 Efecto de la electrodeposición de ZnO

Una vez seleccionadas las condiciones de preparación del recubrimiento metálico de Ni-Mo-P sobre el sustrato cerámico, se analizó la influencia de la variación de las condiciones de electrodeposición de la capa de ZnO en la fabricación de la celda solar. Para esto, el proceso de electrodeposición de la capa de ZnO se realizó a diferentes potenciales (-0.5, 0.6 y -0.8 V) y tiempos (30 y 60 min). Para este proceso como electrodo de trabajo se utilizó el sustrato cerámico con el recubrimiento metálico de Ni-Mo-P determinado en el apartado 3.4.2.3. A continuación, para obtener las celdas solares se realizó la electrodeposición de la capa Cu_2O en las condiciones descritas en el apartado 3.4.2.1. Finalmente, las celdas solares fueron caracterizadas para determinar sus propiedades fotoeléctricas.

3.4.2.5 Caracterización físico-química

La caracterización de las propiedades estructurales y morfológicas de las celdas solares del tipo unión p-n sobre el sustrato de vidrio conductor se realizó mediante las siguientes técnicas instrumentales.

- La resistividad eléctrica del recubrimiento metálico de Ni-Mo-P sobre el sustrato cerámico se midió utilizando el equipo de efecto Hall mostrado en la Figura 3. 8.
- El análisis estructural de las capas de la celda solar se realizó mediante difracción de rayos X (*XRD, X Rays Diffraction*) utilizando el difractómetro mostrado en la Figura 3. 3. Las condiciones del análisis fueron un paso de 0.02° a una velocidad de barrido de $20^\circ \text{ min}^{-1}$. Se obtuvo un difractograma barriendo desde un ángulo 2θ de 20° a 60° . Los picos de difracción del recubrimiento de Ni-Mo-P y de las capas de ZnO y Cu₂O se indexaron con referencia a los archivos de difracción JCPDS.
- La morfología de la superficie de la celda solar se determinó utilizando un microscopio electrónico de barrido de emisión de mostrado en la Figura 3. 4.

3.4.2.6 Caracterización fotoeléctrica

Las propiedades fotoeléctricas de intensidad de cortocircuito (I_{sc}) y voltaje a circuito abierto (V_{oc}) se realizaron utilizando un simulador solar modelo Sun 2000 ABET Technologies que se muestra en la Figura 3. 18. El simulador está equipado con iluminación AM 1.5G y calibrado con una intensidad de irradiación de 800 W cm^{-2} a 25°C . Antes de realizar la caracterización, la parte superior de celda solar fue cubierta con una capa de cemento de carbono conductor (Leit-C). La radiación de la luz se hizo incidir directamente sobre la capa de ZnO de acuerdo a diseños similares de Pławecki y colaboradores; Septina y colaboradores; y Yang y colaboradores (Pławecki, Rówiński, & Mieszczak, 2016; Septina et al., 2011; M. Yang et al., 2013).



Figura 3. 18: Equipo de caracterización fotoeléctrica

4. Resultados y discusión

En esta investigación se ha propuesto diseñar y fabricar de manera sostenible materiales cerámicos multifuncionales para la generación y almacenamiento de energía eléctrica de baja potencia. Para ello, se ha planteado el desarrollo de cuatro fases que van desde la síntesis y metalización de un sustrato cerámico, obtenido por compactación en seco y reducción química catalítica, respectivamente; hasta la fabricación de un electrodo híbrido para su uso en un supercapacitor y una celda solar del tipo unión p-n.

Algunas fases de esta investigación han sido publicadas como artículos científicos en revistas indexadas y otras se encuentran en fase de revisión. Bajo cada subtítulo se indica la referencia completa de cada publicación.

4.1. Fabricación del sustrato cerámico

La fabricación de los sustratos cerámicos se realizó mediante un proceso de compactación en seco utilizando una presión uniaxial de 73500 N y una temperatura de sinterización de 1200 °C durante 1 h. En la Figura 4. 1 se muestran los difractogramas de rayos X del polvo cerámico comercial y del sustrato cerámico sinterizado. Además, se presentan fotografías digitales de cada tipo de material. De acuerdo con los difractogramas obtenidos se observa que tanto el polvo como el sustrato cerámico sinterizado presentan los mismos picos de difracción, es decir, las fases del polvo cerámico no se ven afectadas después del proceso de sinterizado. Al comparar las fotografías digitales, se puede apreciar que existe un cambio de coloración del polvo cerámico una vez finalizado el proceso de fabricación de los sustratos cerámicos.

La identificación de las fases de los óxidos presentes en el polvo cerámico y del sustrato cerámico sinterizado se realizó mediante una comparación de los difractogramas obtenidos con la base de datos PDF-2 producida por la ICDD (*International Centre for Diffraction Data*). El sustrato cerámico sinterizado presenta las fases de SiO₂ (PDF Card No.: 00-033-1161), Al₂O₃ (PDF Card No.: 00-021-0010), CaO (PDF Card No.: 00-028-0775), Mg(O₂)₂ (PDF Card No.: 00-027-0759); Na₂O (PDF Card No.: 00-023-0528), K₂O (PDF Card No.: 00-039-0697) y K₂O₂ (Card No.: 00-032-0827). De esta manera, se comprueba la composición del polvo cerámico dada en la Tabla 3. 1.

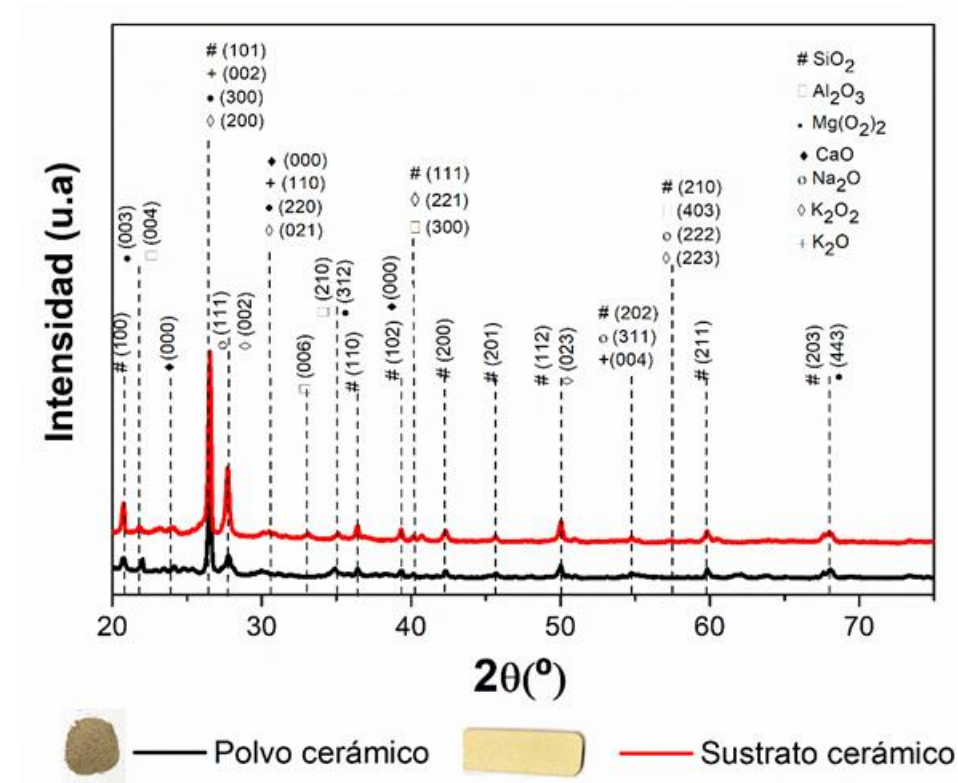


Figura 4. 1: Difractogramas de rayos X del polvo y sustrato cerámico sinterizado

De acuerdo con Mallory y Hajdu para una correcta adhesión del recubrimiento metálico al sustrato no conductor se requiere que este posea cierta rugosidad para mejorar el anclaje mecánico recubrimiento/superficie del sustrato (Mallory & Hajdu, 1990). Según las micrografías de FE-SEM y AFM mostradas en la Figura 4. 2 se observa que el sustrato cerámico presenta una microestructura superficial irregular y porosa con grietas típicas de este tipo de sustratos. La rugosidad R_a (media aritmética) del sustrato cerámico se determinó mediante microscopia de fuerza atómica, en modo contacto de una superficie de $2.0 \mu\text{m} \times 2.0 \mu\text{m}$, y es igual a $268.0 \pm 69.5 \text{ nm}$.

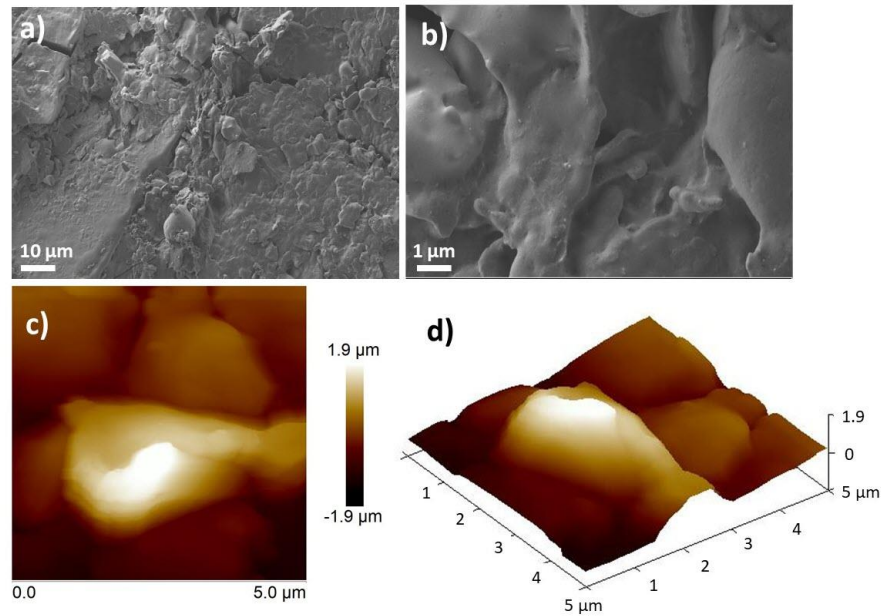


Figura 4. 2: Micrografías FE–SEM (a) 1000 aumentos y (b) 10000 aumentos; y de AFM (c) 2D y (d) 3D en modo contacto del sustrato cerámico sinterizado

Una vez sinterizados y caracterizados los sustratos cerámicos, se continuó con el proceso de metalización de su superficie con un recubrimiento de Ni–Mo–P mediante el método de reducción química autocatalítica.

4.2. Metalización con un recubrimiento de Ni–Mo–P

Los resultados que se desarrollan en este apartado han sido escritos en forma de artículo científico bajo el nombre de “**Optimizing electroless plating of Ni–Mo–P coatings towards functional ceramics**” publicado en la revista *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)* con número de licencia 4758701391269.

Rosas-Laverde, N. Ma., Pruna, A., Cembrero, J., Pascual, M., & Orozco-Messana, J. (2020). Optimizing Electroless Plating of Ni–Mo–P Coatings Toward Functional Ceramics. *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*, 1–9. <https://doi.org/10.1007/s40195-019-00989-x>.

Los sustratos cerámicos fueron metalizados con un recubrimiento de Ni–Mo–P por reducción química autocatalítica de acuerdo con el procedimiento descrito en el apartado 3.2. En la Figura 4. 3 se muestra un esquema del proceso de metalización del sustrato cerámico.

Como primer paso, para el proceso de metalización del sustrato cerámico, se requiere la activación y catalización de la superficie cerámica con partículas de paladio. Este proceso se realizó mediante la aplicación de una capa del catalizador de paladio por aspersion considerando las condiciones térmicas de la Tabla 3. 2.

De acuerdo con Paglieri y colaboradores, una medida cualitativa de la activación de las partículas de paladio sobre los sustratos no conductores es el cambio de coloración, de la superficie del sustrato, de marrón a parduzco (Paglieri et al., 1999). Este mismo efecto fue observado sobre los sustratos cerámicos después de la aplicación del tratamiento térmico para la activación del catalizador. La superficie de los sustratos presentó un cambio de coloración de marrón (propia del sustrato) a gris oscura (catalizador activado).

Una vez finalizado el proceso de activación del catalizador, el sustrato cerámico activado fue introducido en la solución química de Ni–Mo–P. De esta manera se da inicio al proceso de reacción entre el catalizador de paladio activado y los iones metálicos de níquel. Al ser un proceso autocatalítico, el metal depositado funciona como sustrato catalizador y permite que se produzca el depósito de más iones metálicos. Al finalizar el proceso de metalización de la superficie se obtuvo una superficie gris metalizada brillante.

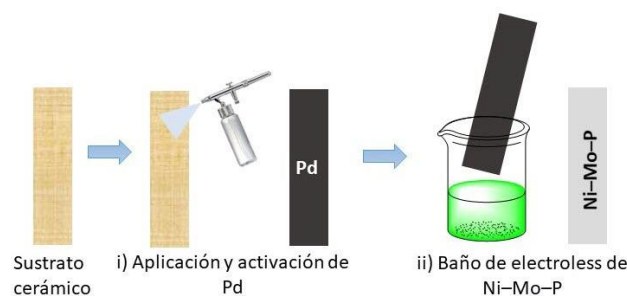


Figura 4. 3: Esquema de metalización del sustrato cerámico con un recubrimiento de Ni–Mo–P obtenido por reducción química autocatalítica

Una vez sintetizado el recubrimiento se procedió a la aplicación del tratamiento térmico a ciertas muestras y finalmente todos los sustratos cerámicos metalizados fueron caracterizados.

4.2.1. Estructura cristalina

Mediante un análisis de difracción de rayos X fue posible determinar la fase de níquel presente en los recubrimientos de Ni–Mo–P, obtenidos por reducción química autocatalítica, antes y después de la aplicación del tratamiento térmico (400 °C por 3 h). Los difractogramas obtenidos se muestran en la Figura 4. 4.

Al analizar los difractogramas se puede determinar que todas las muestras sintetizadas del recubrimiento metálico de Ni–Mo–P presentan una estructura cristalina y son

independientes de las condiciones de activación de la capa del catalizador y de la aplicación o no del tratamiento térmico final. Además, se puede apreciar que los picos típicos del recubrimiento metálico de Ni–Mo–P, que incluyen Ni (111), correspondiente a la fase cúbica centrada en la cara de Ni (Balaraju, Raman, & Manikandanath, 2014); y Ni (200); aparecen alrededor de 44° y 51.3° (Z. Guo, Keong, & Sha, 2003), respectivamente.

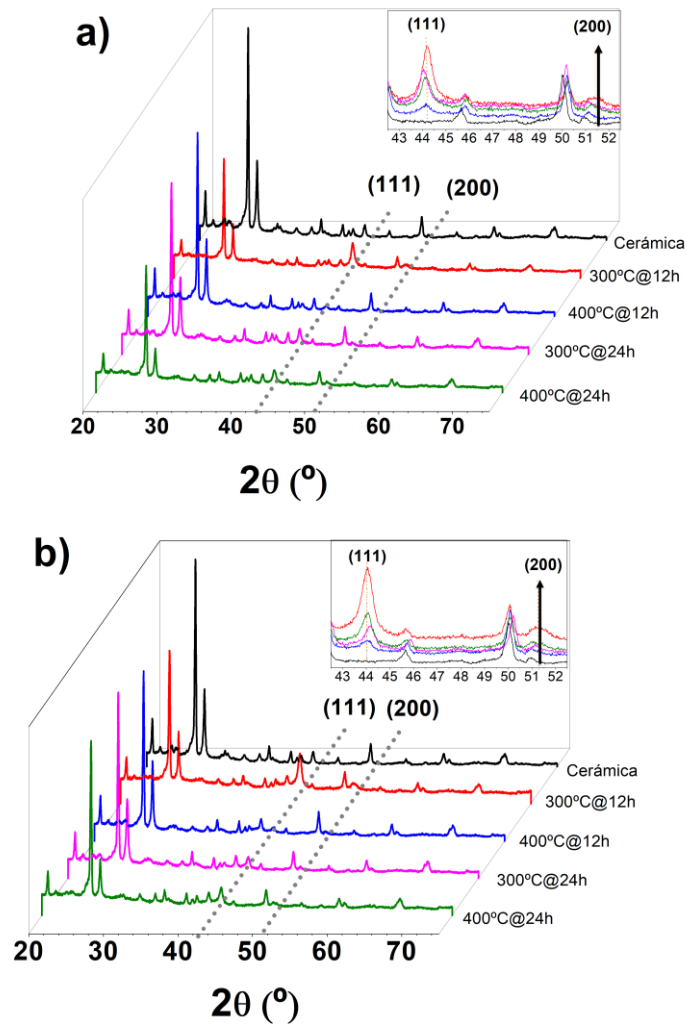
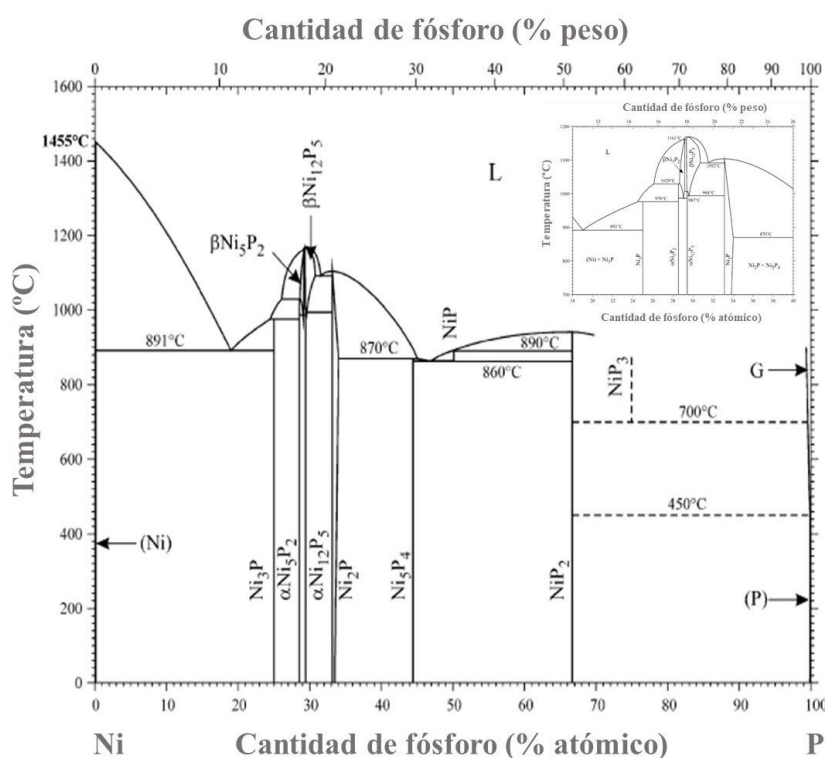


Figura 4. 4: Difractogramas de rayos X de los recubrimientos de Ni–Mo–P a) antes y b) después del tratamiento térmico en atmósfera de aire

En el difractograma no se aprecian picos correspondientes a los precipitados de Ni_3P o a los elementos de fósforo y molibdeno. La no presencia de estos picos dentro de la estructura del recubrimiento puede deberse al bajo contenido de molibdeno y fósforo en la composición de la solución química de Ni–Mo–P y al hecho de que estos elementos son solubles en el níquel. De acuerdo con el diagrama de fases mostrado en la Figura 4. 5, la presencia de precipitados de Ni_3P es dominante cuando el contenido de fósforo es mayor al 11 % en peso (H. Liu, Yao, Liu, Thompson, & Liu, 2014), es decir, en soluciones con alto contenido de fósforo (> 8 %) (Keong & Sha, 2002). Sin embargo, en este caso se puede considerar que este recubrimiento es una aleación con bajo contenido de fósforo (1–5 % en peso) (Z. Guo et al., 2003; Keong & Sha, 2002; H. Liu, Guo, Viejo, & Liu, 2012).



Fuente: (Okamoto, 2000)

Figura 4. 5: Diagrama de fases de Ni–P

Al analizar la influencia de las condiciones de activación de la capa del catalizador de paladio en el difractograma, a pesar de que los picos correspondientes al sustrato cerámico están presentes, no se observan diferencias significativas para las muestras obtenidas a una temperatura de activación del catalizador de 300 °C y diferentes tiempos

de activación. Sin embargo, al aumentar la temperatura de activación del catalizador a 400 °C, se observa que la intensidad del pico de crecimiento preferencial del recubrimiento metálico de Ni–Mo–P, Ni (111), disminuye mientras que la intensidad del pico de Ni (200) permanece sin modificaciones apreciables. Esta variación de intensidad sugiere un cambio en la estructura cristalina del recubrimiento, que puede ser atribuido a una falta de acoplamiento de la red cristalina entre la capa de activación del catalizador de paladio y el recubrimiento metálico de Ni–Mo–P, así como, a la variación de los sitios de nucleación en la capa del catalizador durante el crecimiento del recubrimiento (Kuruganti et al., 1999).

Por otra parte, se observa una mejora en la estructura cristalina de los recubrimientos de Ni–Mo–P al aplicar el tratamiento térmico final (400 °C por 3 h). Este tratamiento aumenta ligeramente la intensidad del pico de Ni (111) (Figura 4. 4b) y reduce el ancho a la mitad de la altura del pico predominante (FWHM), indicativo de un tamaño de cristal más grande.

Los valores del tamaño del cristalito del recubrimiento metálico de Ni–Mo–P se obtuvieron considerando la reflexión predominante de Ni (111) (Mukhopadhyay et al., 2018) y la ecuación 4.1. De acuerdo con los resultados obtenidos se observa una variación en el tamaño del cristal del recubrimiento de Ni–Mo–P desde 14.53 nm hasta 20.93 nm, correspondientes a una variación del tiempo de activación de 12 a 24 h a una temperatura de 300 °C, lo cual es un indicativo de una buena estabilidad de la estructura cristalina. Por otra parte, cuando el catalizador es activado a 400 °C, se observa un aumento en el tamaño del cristalito hasta 27.75 nm al finalizar el tratamiento térmico.

4.2.2. Rugosidad

Con el fin de establecer la influencia que tiene la aplicación de un tratamiento térmico (400 °C por 3 h) sobre la superficie del recubrimiento de Ni–Mo–P se realizaron mediciones de rugosidad de los recubrimientos antes y después de su aplicación. Para ello, se realizaron caracterizaciones por microscopia de fuerza atómica en modo contacto de una superficie de 2.0 μm x 2.0 μm y se determinaron las rugosidades: R_a (media aritmética), R_q (media cuadrática) y R_{max} (distancia vertical máxima entre el punto más bajo y el más alto). Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 4. 6 y en la Tabla 4. 1. En esta investigación, la R_a inicial del sustrato cerámico fue igual a 268.0 ± 69.5 nm de acuerdo con lo mostrado en el apartado 4.1.

Claramente, en las micrografías mostradas en la Figura 4. 6 se observa una distribución uniforme y densa del recubrimiento metálico de Ni–Mo–P sobre toda la superficie del sustrato cerámico antes y después de la aplicación del tratamiento térmico. Además, se observa que antes de la aplicación del tratamiento térmico las partículas del recubrimiento en su mayoría presentan una forma esférica, pero algo afilada en los bordes al incrementar la temperatura de activación. Un fenómeno similar fue observado por Kuruganti y colaboradores a temperaturas de 150 y 200 °C sobre sustratos de polietilentreftalato (Kuruganti et al., 1999).

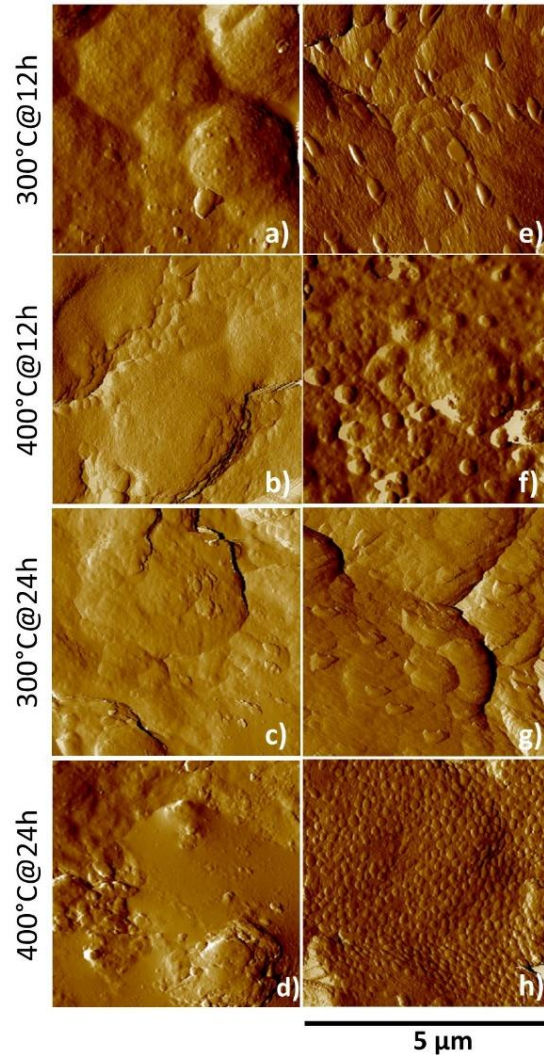


Figura 4. 6: Micrografías de amplitud de AFM 2D en modo contacto de los recubrimientos de Ni–Mo–P antes (a, b, c, d) y después (e, f, g, h) del tratamiento térmico en función de las condiciones de activación del catalizador de paladio

Después de la aplicación del tratamiento térmico, el análisis de AFM revela que el recubrimiento metálico de Ni–Mo–P muestra un cambio significativo en su superficie. Se observan granos con tamaños más pequeños sobre la superficie (Roa & Way, 2003) que, de cierta manera, contribuyen a la disminución de la rugosidad del recubrimiento

debido a que reducen los picos y valles que presentan los recubrimientos antes de la aplicación del tratamiento térmico.

Los valores de las rugosidades del recubrimiento de Ni–Mo–P que se muestran en la Tabla 4. 1 indican que la R_a de los recubrimientos aumenta con el tiempo para el caso de los recubrimientos obtenidos a una temperatura de activación de 300 °C y disminuye con una activación del catalizador a 400 °C. La aplicación del tratamiento térmico da como resultado valores de R_a más bajos para todas las muestras, con un efecto más notorio sobre los recubrimientos obtenidos a una temperatura de activación de 400 °C. Posiblemente, esto pueda deberse a un efecto de maduración de Ostwald a una temperatura más alta (A. G. González et al., 2018), produciendo una suavización de la superficie.

Además y de acuerdo con el análisis de difracción de rayos X (Figura 4. 4) no existen precipitados de Ni_3P que puedan modificar la rugosidad y dureza del recubrimiento metálico (C. S. Chang, Hou, Ger, Chung, & Lin, 2016). Normalmente, estos compuestos cristalizan después de la aplicación de un tratamiento térmico (> 330 °C) (Alishahi et al., 2012; Makkar, Agarwala, & Agarwala, 2013). Finalmente, se observa una clara reducción de la rugosidad del sustrato cerámico (268.0 ± 69.5 nm) con el depósito del recubrimiento metálico de Ni–Mo–P₍₃₀₀₋₁₂₎ (59.0 ± 5.9 nm). Este recubrimiento presenta la rugosidad más baja antes y después de la aplicación del tratamiento térmico, siendo el más liso en comparación con los demás recubrimientos.

Tabla 4. 1: Medidas de la rugosidad del recubrimiento metálico de Ni–Mo–P antes y después del tratamiento térmico

Temperatura (°C)	Tiempo (h)	Tratamiento térmico	Rugosidad		
			R_q (nm)	R_a (nm)	R_{max} (nm)
300	12	sin	76.2 ± 11.5	59.0 ± 5.9	486.0 ± 224.4
400	12	sin	186.3 ± 16.5	152.7 ± 14.7	963.0 ± 14.4
300	24	sin	164.0 ± 34.7	123.5 ± 22.6	965.7 ± 281.8
400	24	sin	174.7 ± 20.1	144.0 ± 22.3	783.3 ± 21.7
300	12	con	66.5 ± 13.9	50.6 ± 9.2	420.7 ± 109.6
400	12	con	95.5 ± 8.6	73.9 ± 11.6	635.0 ± 44.2
300	24	con	76.7 ± 12.3	63.9 ± 8.3	451.0 ± 188.7
400	24	con	122.7 ± 7.6	100.3 ± 8.3	769.7 ± 115.1

4.2.3. Análisis morfológico

La Figura 4. 7 muestra la morfológica del catalizador de paladio depositado sobre los sustratos cerámicos en función de las condiciones de activación. Claramente, se observa

que la formación de granos (semillas) más grandes de paladio se obtiene a temperaturas de activación más altas (400 °C), las cuales corresponden a una cinética de crecimiento más rápida. Al analizar el tiempo de activación de la capa de paladio se observa que a tiempos más largos existe la formación de capas de paladio más homogéneas y una mayor densidad de granos.

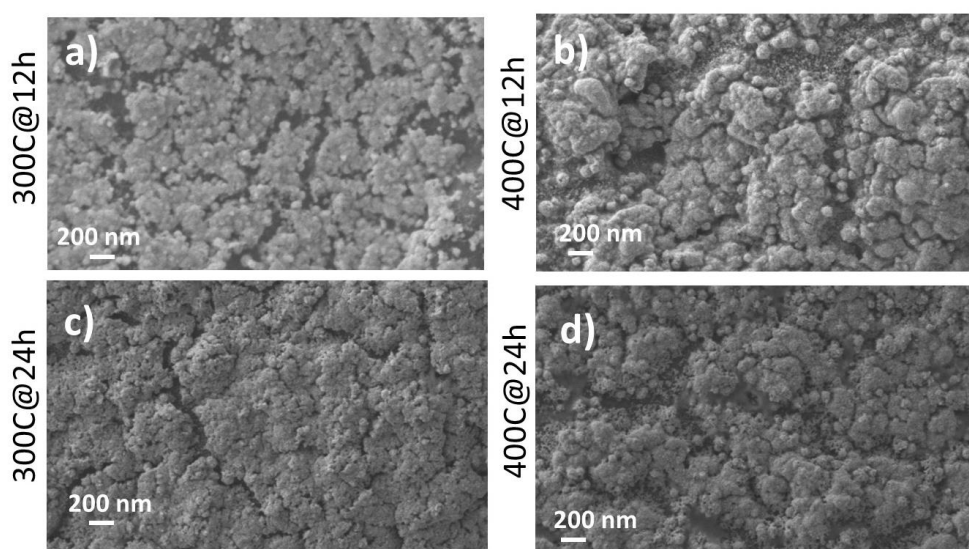


Figura 4. 7: Micrografías FE–SEM de la capa de paladio en función de las condiciones de activación

Las imágenes FE–SEM de la Figura 4. 8 muestran las morfologías de los recubrimientos de Ni–Mo–P depositados sobre sustratos cerámicos en diferentes condiciones de activación del catalizador de paladio con y sin tratamiento térmico (400 °C durante 3 h).

Los recubrimientos de Ni–Mo–P presentan una morfología nodular (Mukhopadhyay & Barman, 2018), con algunos pliegues, que cubre de manera continua toda la superficie del sustrato cerámico. Además, no se observan poros sobre la superficie del sustrato. Al aplicar el tratamiento térmico, gracias al efecto de maduración de Ostwald, desaparecen los pliegues del recubrimiento (H. Liu et al., 2012; Mukhopadhyay & Barman, 2018) y aparecen granos cristalinos más finos (Lin & Kuo, 2012). Sin embargo, la morfología del recubrimiento cambia dependiendo de las condiciones de activación del catalizador de paladio.

De acuerdo a las morfologías mostradas, los recubrimientos obtenidos a una temperatura de activación de 300 °C presentan una superficie lisa independientemente del tiempo de activación. Por el contrario, una temperatura de 400 °C induce la formación de pliegues en la superficie debido al posible aumento de la cinética de crecimiento (Bembalge & Panigrahi, 2019). Después de la aplicación del tratamiento térmico las superficies se vuelven más lisas y se obtienen rugosidades más bajas. El recubrimiento de Ni–Mo–

$P_{(300-12)}$ presenta una microestructura más lisa que se puede atribuir a una tasa de crecimiento homogéneo de los núcleos formados a 300 °C.

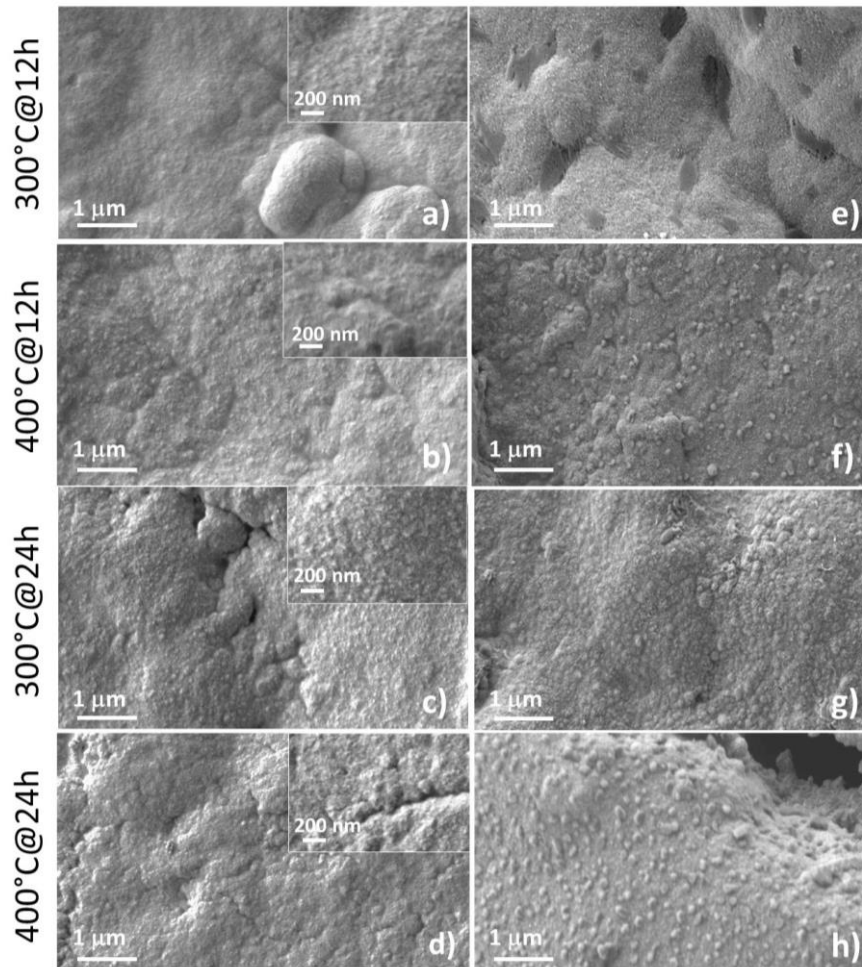


Figura 4. 8: Micrografías FE-SEM de los recubrimientos de Ni-Mo-P antes (a, b, c, d) (mayor magnificación en el recuadro) y después (e, f, g, h) del tratamiento térmico en función de las condiciones de activación del catalizador de paladio

4.2.4. *Espesor y composición química elemental*

El espesor de los recubrimientos de Ni-Mo-P se determinó mediante FE-SEM después de realizar un corte transversal, utilizando el cañón de iones focalizados FIB, a las muestras con el recubrimiento metálico antes de la aplicación del tratamiento térmico.

En la Figura 4. 9 se muestran unas micrografías representativas de los recubrimientos metálicos obtenidos por FE–SEM después de realizar el corte transversal.

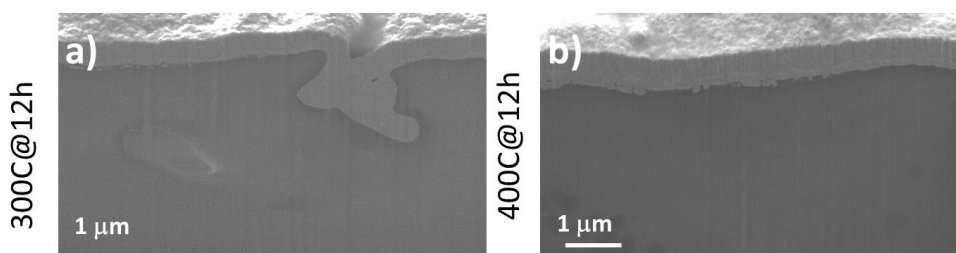


Figura 4. 9: Micrografías FE–SEM con corte transversal de los recubrimientos de Ni–Mo–P sin tratamiento térmico obtenidos a 300 y 400 °C durante 12 h

En la Figura 4. 9 se observa que los recubrimientos metálicos de Ni–Mo–P cubren de forma homogénea, continua y siguiendo la morfología de la superficie del sustrato cerámico. De esta manera, se puede afirmar que el método de reducción química autocatalítica como método de metalización permite el recubrimiento completo de superficies no conductoras de diferente naturaleza y forma (Kobets & Vorobyova, 2016; Haoran Wu et al., 2017).

Al analizar el espesor de los recubrimientos metálicos de Ni–Mo–P se observa que presentan valores similares independientemente de las condiciones de activación del catalizador de paladio ya que varían de 480 a 522 nm. Por tanto, las condiciones de activación de paladio no influyen de manera directa en el espesor del recubrimiento metálico de Ni–Mo–P sobre el sustrato cerámico y permiten obtener espesores relativamente homogéneos (Heidarzadeh et al., 2017).

El análisis de la composición química elemental (% en peso) de los recubrimientos metálicos de Ni–Mo–P se realizó mediante un análisis de energía dispersiva de rayos X (EDS) en la sección transversal de los recubrimientos (Figura 4. 9). En la Figura 4. 10 se muestran los espectros EDS de los recubrimientos de Ni–Mo–P en función de la temperatura y el tiempo de activación del catalizador y el espectro lineal de EDS en la sección transversal del recubrimiento.

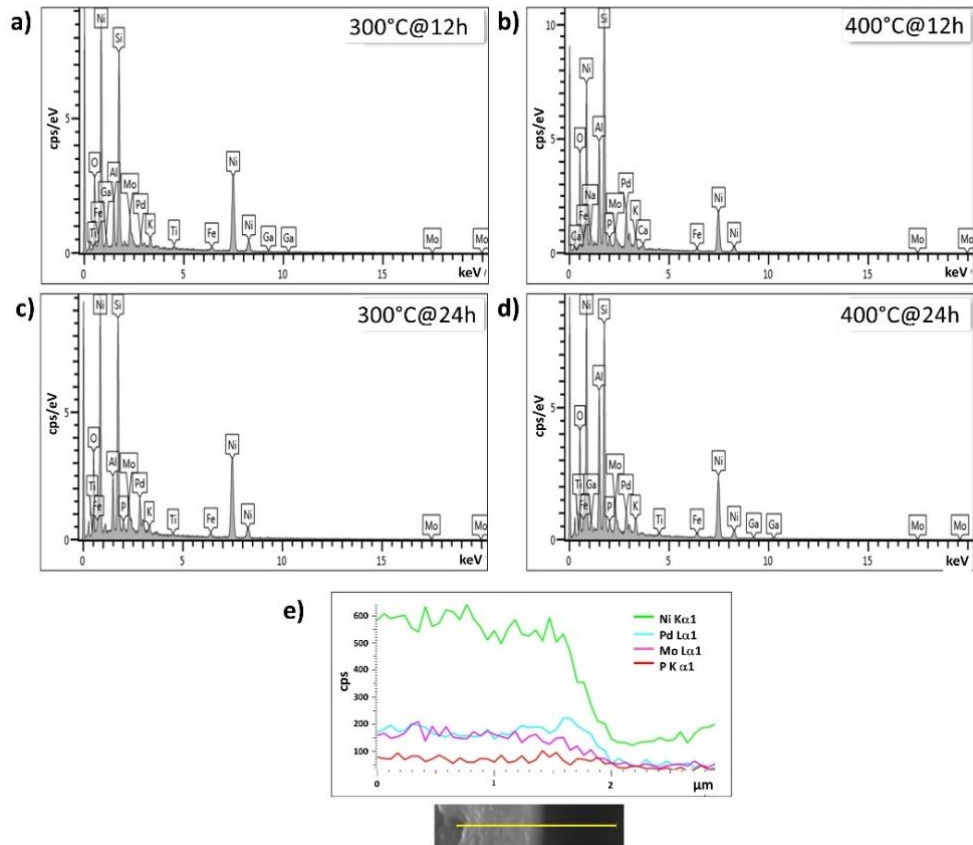


Figura 4. 10: Espectros EDS de los recubrimientos de Ni–Mo–P sin tratamiento térmico obtenidos a diferentes condiciones de activación del catalizador de paladio (a, b, c y d) y e) espectro de línea de análisis EDS en la sección transversal del recubrimiento

Al analizar los espectros EDS de los recubrimientos de Ni–Mo–P se observa que son similares y presentan en su composición los elementos de níquel (Ni), fósforo (P) y molibdeno (Mo), lo cual concuerda con el análisis de difracción de rayos X mostrado en la Figura 4. 4. La Figura 4. 10e muestra una variación representativa del contenido de Ni, Mo y P a lo largo de la sección transversal del recubrimiento de Ni–Mo–P sobre el sustrato cerámico. De acuerdo con esto los recubrimientos están compuestos en gran medida por Ni (85%) en comparación con el contenido de Mo y P un rango aproximado de 1.6 μm . Después, el contenido de Ni, Mo y P disminuye, significativamente, a medida que la exploración se acerca al sustrato cerámico.

De acuerdo con los resultados se comprueba que el contenido de Ni en el recubrimiento metálico es de aproximadamente ~85 %, composición similar a la obtenida por Liu y

colaboradores (H. Liu et al., 2016), mientras que el contenido de Mo es de ~13 % y el resto P. Esta composición no se ve afectada por las condiciones de activación de la capa de paladio.

Se pueden establecer tres tipos de recubrimientos de Ni–Mo–P de acuerdo con el contenido de fósforo: bajo (1 – 5 %), medio (5 – 8 %) y alto (> 8 %) contenido en P (Keong & Sha, 2002). En este estudio se estableció que el contenido de P es de alrededor de ~2 %, lo cual corresponde a un recubrimiento bajo en P. Además, según Guo y colaboradores existe una relación directa entre el contenido de P y la cristalinidad del recubrimiento metálico de Ni–P debido a la baja solubilidad sólida del P en el Ni (Z. Guo et al., 2003). Generalmente, un recubrimiento cristalino se obtiene con un bajo contenido de P, mientras que un amorfo se obtiene con un alto contenido de P. Por tanto, conforme con los resultados de difracción de rayos X y de EDS se obtuvieron recubrimientos cristalinos de Ni–Mo–P por reducción química autocatalítica sobre sustratos cerámicos.

4.2.5. Pruebas de adherencia

La adhesión del recubrimiento metálico de Ni–Mo–P, a diferentes condiciones de activación del catalizador de paladio, a la superficie del sustrato cerámico se evaluó utilizando el equipo de adherencia automático PosiTest AT–A. En la Figura 4. 11 se muestran los resultados de fuerza de adhesión e imágenes digitales representativas de un sustrato cerámico con el recubrimiento metálico de Ni–Mo–P con tratamiento térmico después de la prueba de adherencia.

Durante esta caracterización se observó que la aplicación del tratamiento térmico influye directamente en la adhesión del recubrimiento de Ni–Mo–P al sustrato cerámico. Los recubrimientos que no fueron tratados térmicamente se exfoliaron completamente del sustrato cerámico, mientras que los recubrimientos que recibieron el tratamiento térmico no pudieron ser removidos de la superficie del sustrato, tal como se puede apreciar en el recuadro de la Figura 4. 11. La aplicación de un tratamiento térmico mejora la adhesión del recubrimiento metálico al sustrato cerámico debido a que los granos del recubrimiento se vuelven más compactos (A. G. González et al., 2018) y la porosidad de la capa disminuye (P. Zhang, Fu, Jiang, Cao, & Tang, 2015) mejorando sustancialmente el anclaje mecánico recubrimiento/sustrato.

Al analizar la resistencia de adhesión de los recubrimientos metálicos, sin tratamiento térmico, en función de las condiciones de activación del catalizador de paladio se establece que la resistencia se mejora con la temperatura de activación al pasar de 300 a 400 °C. Además, al incrementar la temperatura se aumenta la densidad de granos de paladio (Figura 4. 7d) que mejoran la adherencia del recubrimiento gracias al efecto de anclaje entre las interfases.

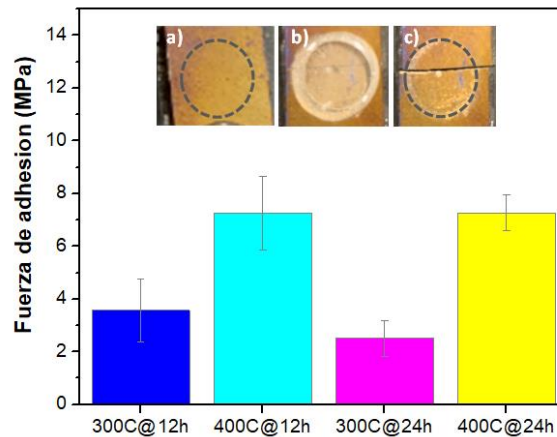


Figura 4. 11: Fuerza de adhesión de los recubrimientos de Ni–Mo–P sin tratamiento térmico a diferentes condiciones de activación del catalizador de paladio. En el recuadro se muestran las imágenes digitales de la adherencia del recubrimiento metálico al sustrato cerámico: a) con tratamiento térmico, b) a la prueba de adherencia y c) después de retirar la resina termoestable (línea segmentada)

Se debe señalar que todos los recubrimientos metálicos depositados sobre los sustratos cerámicos mostraron una mejor resistencia de adhesión respecto a la literatura. A pesar de no tratarse de los mismos sustratos, la resistencia de adherencia determinada por Shi y colaboradores de un recubrimiento de Ni–Mo–P sobre un sustrato de chapas de abedul está en un rango entre 1.7 y 2.3 MPa (C. Shi et al., 2015). Se debe señalar que se obtuvo una fuerza de adhesión mayor en los recubrimientos de Ni–Mo–P con una temperatura de activación de 400 °C independientemente de la duración del proceso de activación del catalizador.

4.2.6. Propiedades eléctricas

Las medidas del espesor y de la resistividad de volumen de los recubrimientos de Ni–Mo–P en función de las condiciones de activación del catalizador de paladio antes del tratamiento térmico se ilustran en la Figura 4. 12. En general, se establece que la resistividad de los recubrimientos obtenidos por reducción química autocatalítica depende de la composición de la solución química, del tiempo del depósito y de la estructura y espesor del recubrimiento (C. Shi et al., 2015; Sun et al., 2015). Si bien la resistividad del recubrimiento depende de su espesor (Abdullah Goktas, Aslan, Yasar, & Mutlu, 2012), en esta investigación, se demuestra que las condiciones de activación del catalizador producen una ligera variación en el espesor (Figura 4. 12a) y cambios significativos en la resistividad eléctrica del recubrimiento (Figura 4. 12b).

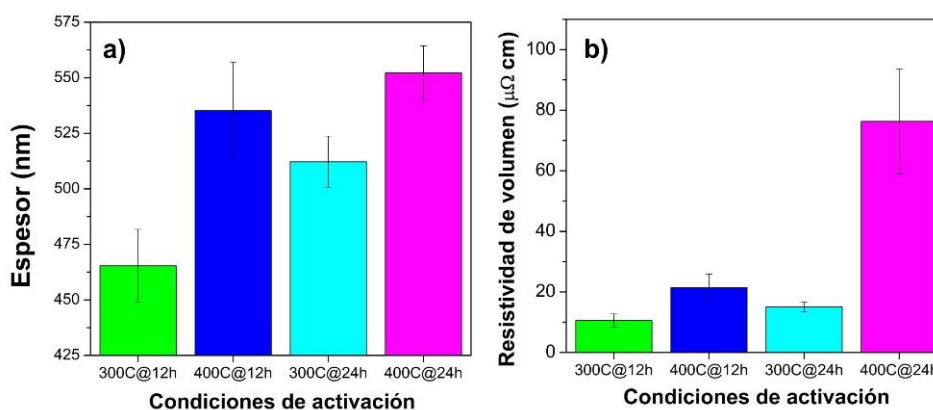


Figura 4. 12: Medidas del (a) espesor y (b) resistividad de volumen de los recubrimientos de Ni–Mo–P sin tratamiento térmico a diferentes condiciones de activación del catalizador de paladio

Se observa que a bajas condiciones de activación del catalizador (300 °C durante 12 h) se obtuvieron las mejores propiedades eléctricas, es decir, $10.6 \pm 2.2 \mu\Omega$ cm. Al analizar las variaciones que se producen en la resistividad al aumentar la temperatura de activación del catalizador durante 12 h, se observa que la resistividad del recubrimiento aumenta un 102 % aproximadamente; y que al aumentar el tiempo de activación de 12 a 24 h, la resistividad aumenta un 42 %. Llegando hasta $76.3 \pm 17.4 \mu\Omega$ cm a 400 °C durante 24 h.

El incremento de la resistividad eléctrica al variar la temperatura podría estar relacionado con el aumento de la rugosidad o pliegues de los recubrimientos a temperaturas o tiempos de activación altos; así como, con los espesores y estructura cristalina dados por las condiciones de activación de la capa de paladio (Figura 4. 8).

Como se demostró anteriormente, a menor temperatura y tiempo de activación, las partículas (semillas) del catalizador de paladio son más pequeñas y de mayor densidad (Kuruganti et al., 1999). En estas condiciones se obtiene un recubrimiento de Ni–Mo–P con granos más pequeños y una distribución más uniforme. Por tanto, cuanto mayor sea el número de sitios de activación, menor será el tamaño del cristal de Ni–Mo–P, lo que se traducirá en una capa metálica más conductora. Por el contrario, a una temperatura de activación más alta las semillas del catalizador son más grandes y producen un crecimiento de granos de Ni–Mo–P más grandes, los cuales provocan la aparición de pliegues en la superficie que aumentan la resistividad eléctrica del recubrimiento.

Al analizar la aplicación de un tratamiento térmico final, se observa que los recubrimientos metálicos presentan un considerable incremento en la resistividad. Este comportamiento podría deberse a la pérdida de densidad de los portadores por reacción con oxígeno durante el proceso térmico o a los efectos de límite de grano (A. Goktas, Aslan, & Tumbul, 2015). Es importante señalar que el aumento de la resistividad

eléctrica de los recubrimientos de Ni–Mo–P no es deseable para aplicaciones en fotovoltaica y almacenamiento de energía. En la Tabla 4. 2 se presenta una comparación entre los valores de resistividad de los recubrimientos de Ni–P y Ni–Mo–P depositados por reducción química autocatalítica sobre diferentes sustratos.

Tabla 4. 2: Valores de resistividad de los recubrimientos de Ni–P y Ni–Mo–P sobre diferentes tipos de sustratos

Substrato	Recubrimiento	Resistividad de volumen (Ω cm)	Referencia
PEEK/CNT multi–pared	Ni–P	100	(T. Zhai et al., 2015)
PET	Ni–P	0.09	(Sun et al., 2015)
Silicona	Ni–P	10^{-3} y 10^{-5}	(B. H. Liu et al., 2013)
Tela de vidrio	Ni–P	6.25×10^{-3}	(Y. Tai et al., 2016)
Fibra de vidrio	Ni–P	$(7.36 \pm 0.37) \times 10^{-3}$	(R. Zhou et al., 2015)
PET	Ni–P	1.9×10^{-4}	(Haoran Wu et al., 2017)
Obleas de B–Si(100)	Ni–Mo–P	5.72×10^{-5}	(Chou et al., 2008)
Chapas de abedul *	Ni–Mo–P	208	(C. Shi et al., 2015)
Sustrato cerámico	Ni–Mo–P	$\sim 10.6 \times 10^{-6}$	Este trabajo

*Surface resistivity ($m\Omega$ cm²)

En esta investigación, se reporta la resistividad de volumen del recubrimiento metálico de Ni–Mo–P sobre un sustrato cerámico obtenida a bajas condiciones de activación del catalizador de paladio (300 °C por 12 h). Como se observa, la resistividad en estas condiciones presenta una notable mejora respecto a los valores reportados en la literatura, destacando así la importancia de las condiciones de activación del catalizador de paladio para la fabricación de recubrimientos metálicos sobre sustratos no conductores.

4.2.7. Propiedades mecánicas

Dentro de los requisitos de funcionalidad que deberían tener los sustratos cerámicos metalizados para ser utilizados en aplicaciones fotovoltaicas (Reyes-Tolosa, Ajami, et al., 2010), dispositivos electrónicos (X. Zheng et al., 2017) y/o sensores (Y. L. Tai & Teng, 2004) se incluyen un equilibrio entre las propiedades mecánicas, eléctricas y de adherencia de los recubrimientos metálicos de Ni–Mo–P. En esta investigación se estudiaron como propiedades mecánicas el módulo de elasticidad y dureza mediante nanoindentación a diferentes condiciones de activación del catalizador de paladio y cuyos resultados se muestran en la Figura 4. 13. Los valores de estas propiedades fueron

calculados por el método de Oliver-Pharr (Q. Yu et al., 2018) donde se utilizó un coeficiente de Poisson igual a 0.18 para el módulo de elasticidad.

La dureza se define como la resistencia que presenta un material a ser deformado de forma permanente por indentación. En la literatura se establece que el recubrimiento metálico de Ni-P es un recubrimiento fuerte pero frágil que solo presenta deformación elástica antes de fracturarse. Esto se debe a su estructura microcristalina y a veces amorfa que le impiden deformarse plásticamente (Mallory & Hajdu, 1990).

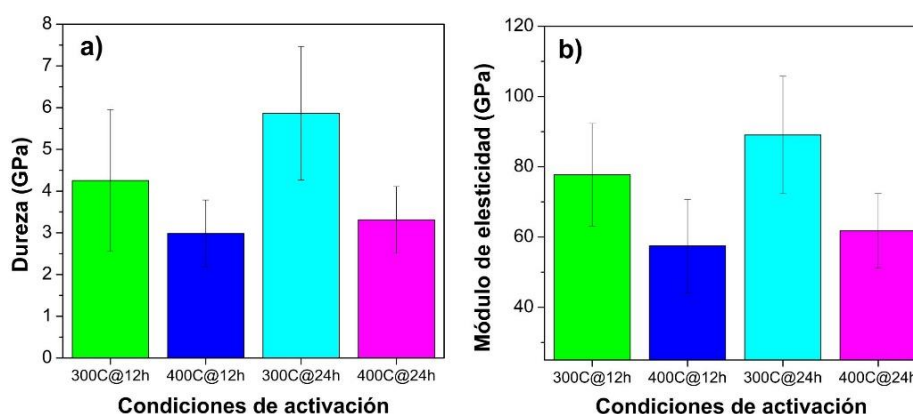


Figura 4. 13: Evolución de (a) dureza y (b) módulo elástico del recubrimiento metálico de Ni-Mo-P sin tratamiento térmico en función de las condiciones de activación del catalizador de paladio

La variación en las propiedades mecánicas de los recubrimientos de Ni-Mo-P como consecuencia de las condiciones de activación del catalizador puede deberse a las tensiones residuales que se producen durante el proceso de metalización. Estas tensiones pueden cambiar las distancias interatómicas, afectando a las propiedades mecánicas de los recubrimientos (Hong Liu & Qian, 2018). Por lo tanto, como se observa en la Figura 4. 13 es evidente que las propiedades mecánicas de los recubrimientos dependen de las condiciones de activación del catalizador de paladio, así la dureza y el módulo de elasticidad disminuyen con el aumento de la temperatura de activación del catalizador de 300 a 400 °C pero aumentan con el tiempo de activación del catalizador.

El recubrimiento metálico de Ni-Mo-P obtenido a 300 °C durante 12 h presenta una dureza y un módulo elástico de 6 GPa y 90 GPa, respectivamente. Si bien estos resultados son similares a los obtenidos para un recubrimiento de Ni-P (alto contenido de fósforo) depositado sobre un sustrato de acero al carbono (dureza de 6.2 GPa) (Mejias et al., 2018), aún son más bajos que los reportados por Song y colaboradores para un revestimiento de Ni-P depositado sobre un sustrato de aluminio (7.01 GPa y 153.5 GPa, respectivamente) (G. S. Song, Sun, Wang, Luo, & Pan, 2017). Esto podría deberse a la ausencia de precipitados de Ni₃P que incrementan considerablemente la dureza del recubrimiento metálico de Ni-Mo-P (Sribalaji, Asiq Rahman, Laha, & Keshri, 2016).

De acuerdo con la caracterización realizada a los recubrimientos metálicos de Ni–Mo–P sobre los sustratos cerámicos obtenidos a diferentes condiciones de activación de la capa del catalizador de paladio se determina que: (i) es posible fabricar un sustrato cerámico metalizado mediante el método de reducción química autocatalítica. (ii) Las condiciones de activación de la capa de paladio son influyentes en las características estructurales y en las propiedades eléctricas y mecánicas de los recubrimientos. (iii) Se obtiene un efecto negativo al aumentar la temperatura de activación del catalizador y la aplicación de un tratamiento térmico en atmósfera de aire. (iv) El recubrimiento metálico obtenido a 300 °C durante 12 h sin la aplicación de un tratamiento final presenta una baja resistividad ($10.6 \pm 2.2 \mu\Omega \text{ cm}$), buenas propiedades mecánicas y de adherencia que le permitirían ser utilizado en aplicaciones fotovoltaicas y de almacenamiento de energía eléctrica.

4.3. Electrodo híbrido para su uso en un supercapacitor

Los resultados que se desarrollan en este apartado han sido escritos en forma de artículos científicos bajo el nombre de **“Improving electrochemical properties of carbon paper electrodes by polypyrrole-based composite”** y **“Graphene oxide-polypyrrole coating for functional ceramics”** que actualmente se encuentra en revisión en la revista Applied Surface Science.

Razones como alta densidad de potencia, alta ciclabilidad, rápidos procesos de carga/descarga, durabilidad y bajo costo, convierten a los supercapacitores en dispositivos que almacenan energía eléctrica de manera más eficiente y segura (L. L. Zhang & Zhao, 2009). Estos dispositivos mejoran su comportamiento electroquímico al combinar materiales pseudocapacitivos, como polipirrol; con materiales EDLC, como óxido de grafeno reducido.

Normalmente, los electrodos de un supercapacitor pueden ser fabricados sobre diferentes sustratos tales como aluminio ($2.65 \mu\Omega \text{ cm}$), cobre ($1.72 \mu\Omega \text{ cm}$) (Keskinen, 2018), obleas de silicio ($1 - 5 \text{ m}\Omega \text{ cm}$) (Romanitan et al., 2018), fibras de carbono ($80 \text{ m}\Omega \text{ cm}$) (Fuel Cell Store, 2017), entre otros. En esta investigación se propuso funcionalizar un sustrato cerámico tipo baldosa para su uso como un electrodo híbrido de un supercapacitor debido a su baja resistividad ($10.6 \pm 2.2 \mu\Omega \text{ cm}$) y buenas propiedades mecánicas.

Por definición un sustrato cerámico es un material aislante que no conduce la electricidad ni el calor y para ser utilizado en aplicaciones de almacenamiento de energía (electrodo de un supercapacitor) requiere que su superficie sea conductora. Por lo tanto, se ha realizado un proceso de metalización de su superficie con un recubrimiento de Ni–Mo–P por reducción química autocatalítica. De esta manera, el sustrato cerámico metalizado puede ser funcionalizado con un electrodo híbrido.

Antes de iniciar con la fabricación del electrodo híbrido sobre el sustrato cerámico se realizaron experiencias del proceso de fabricación del electrodo híbrido, formado por óxido de grafeno reducido y polipirrol, sobre un sustrato de fibra de carbono. De esta

manera, se establecieron las condiciones de procesamiento, así como, la interacción de sus materiales constituyentes. Una vez definidas estas condiciones, se procedió con la fabricación del material híbrido sobre el sustrato cerámico metalizado.

4.3.1. Electrodo híbrido sobre un sustrato de fibra de carbono

Los electrodos híbridos fabricados sobre los sustratos de fibras de carbono (CF), para su aplicación en supercapacitores, están formados por polipirrol (PPy), como material pseudocapacitivo; y óxido de grafeno reducido (rGO), como material EDLC. En la Figura 4. 14 se muestra un esquema general de la configuración del electrodo híbrido de rGO y PPy fabricado sobre el sustrato de CF cuya resistividad es igual a $80 \text{ m}\Omega \text{ cm}$.



Figura 4. 14: Esquema del electrodo híbrido fabricado sobre el sustrato de fibra de carbono (CF) utilizando óxido de grafeno reducido (rGO) y polipirrol (PPy)

En esta parte de la investigación se realizaron estudios preliminares para determinar las condiciones de obtención de las capas de rGO y PPy para fabricar el electrodo híbrido sobre el sustrato de CF. Inicialmente, se realizaron experiencias para definir las condiciones de depósito de la capa de óxido de grafeno (GO) sobre el sustrato de CF. Para ello, se realizaron variaciones del tiempo de inmersión del sustrato en la dispersión de GO (1 a 30 min); y del número de ciclos de modificación (3 a 5 ciclos). En estos estudios, se observó que el parámetro que más influye en la obtención de la capa de GO sobre la superficie del sustrato es el tiempo de inmersión. Por tanto, se llegó a determinar que una mayor cantidad de GO se deposita, sobre la superficie del sustrato, al realizar procesos de inmersión con tiempo más largos y menos ciclos, que al realizar más ciclos con tiempos cortos. De la misma manera, se consideró realizar procesos de voltametría cíclica (CV, *cyclic voltammetry*) para la electropolimerización de los monómeros de pirrol considerando de 1 a 30 ciclos. Reflejando un mejor comportamiento capacitivo al incrementar la carga de PPy.

Con el fin de establecer la influencia de las capas de rGO y de PPy en el comportamiento electroquímico del electrodo híbrido fabricado sobre el sustrato de CF, en este apartado se muestran los resultados obtenidos con las modificaciones del sustrato con GO (tratamientos A y B) y la electropolimerización de los monómeros de pirrol (10 y 30 ciclos). Los electrodos fabricados sobre los sustratos de CF modificados con PPy y rGO fueron nombrados como $\text{PPy}_{10}/\text{rGO}_{(A)}$, $\text{PPy}_{30}/\text{rGO}_{(A)}$ y $\text{PPy}_{30}/\text{rGO}_{(B)}$.

El proceso de fabricación del electrodo híbrido, sobre un sustrato de CF modificado con PPy y rGO para su uso un supercapacitor, incluye las siguientes etapas: (i) depósito de la capa de GO sobre el sustrato de CF mediante un proceso de inmersión; (ii) reducción de la capa de GO mediante voltametría cíclica (CV); y (iii) polimerización de los monómeros de pirrol por CV para obtener una capa de PPy, tal como se muestra en la Figura 4. 15. Cabe aclarar, previo a su uso los sustratos de CF fueron lavados y activados para reducir su comportamiento hidrofóbico a nivel superficial (Z. Chen et al., 2017).

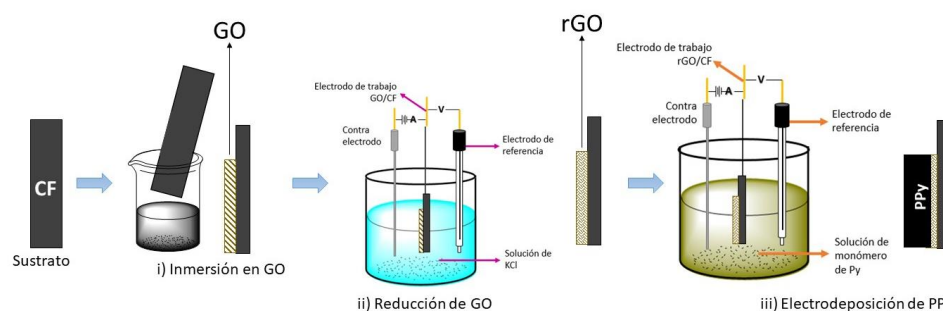
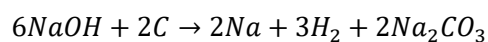


Figura 4. 15: Esquema del proceso de fabricación de un electrodo híbrido de un supercapacitor sobre un sustrato de fibra de carbono (CF)

Los sustratos de CF requieren de procesos de activación ácidos (con H_2SO_4 o HNO_3) o básicos (con KOH o $NaOH$) para aumentar su porosidad y capacidad específica (Gongming Wang et al., 2014; T. Zhang et al., 2015). Por tal motivo, en esta investigación se realizó un proceso de activación con $NaOH$. El mecanismo de reacción del proceso de activación es (T. Zhang et al., 2015):



donde los compuestos de sodio producidos son los responsables de modificar la superficie del sustrato de CF y generar la formación de poros. Una vez realizado el proceso de activación del sustrato de CF se procedió con la modificación, utilizando GO y PPy, para su uso como electrodo de un supercapacitor.

4.3.1.1 Síntesis del electrodo

De acuerdo con el esquema mostrado en la Figura 4. 15, el primer paso consiste en la modificación del sustrato con una capa de rGO. Para ello, los sustratos de CF fueron modificados con los tratamientos (A) y (B). En el tratamiento (A) la capa de GO fue preparada considerando un tiempo de inmersión de 1 min del sustrato en la dispersión de GO, seguido de un enjuague con agua destilada. Estos ciclos de modificación se repitieron cinco veces. En el tratamiento (B) se realizó el mismo procedimiento, inmersión y enjuague, pero se consideró un tiempo de inmersión de 30 min y los ciclos se repitieron por tres ocasiones. Los sustratos de CF modificados con GO fueron nombrados como $GO_{(A)}$ y $GO_{(B)}$, respectivamente.

A continuación, se realizó el proceso de reducción de la capa de GO por voltametría cíclica (CV). Las condiciones del proceso electroquímico fueron: velocidad de barrido de 50 mV s^{-1} ; rango de barrido de -1.4 a 0.01 V y como solución electrolítica se utilizó una solución 0.1 M de KCl. En la Figura 4. 16 se muestra los primeros barridos de potencial catódico para la reducción electroquímica de GO en función de su contenido ($\text{GO}_{(A)}$ y $\text{GO}_{(B)}$).

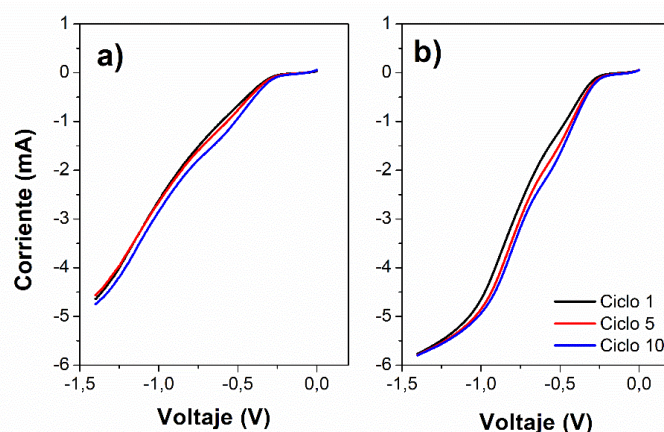


Figura 4. 16: Reducción de GO por voltametría cíclica de los sustratos de CF modificados con (a) $\text{GO}_{(A)}$ y (b) $\text{GO}_{(B)}$

En esta investigación se propuso utilizar GO en la configuración del electrodo híbrido debido a que produce un incremento del área superficial del electrodo, protege las fibras de carbono y forma una red que permita un adecuado crecimiento de la capa de PPy (Z. Chen et al., 2017). Además, al realizar un proceso de reducción del GO se mejoran las interacciones físicas y químicas de la interfase CF/PPy, disminuyendo así el ancho de banda entre las bandas de conducción y de valencia del electrodo híbrido fabricado (Zhong et al., 2012). De acuerdo con todo esto, es posible que los procesos de transferencia de carga dentro de la estructura del electrodo híbrido, la conductividad y el valor de su capacitancia aumenten de manera considerable (Zhen Zhang et al., 2015).

En la Figura 4. 16 las muestras de CF modificadas con una capa de GO exhiben dos picos de reducción característicos, alrededor de -0.6 y -1.15 V . De acuerdo con Zhang y colaboradores estos picos de reducción están asociados con la reducción de los grupos funcionales de oxígeno que forman parte de la estructura del GO (X. Zhang, Zhang, Chen, Sun, & Ma, 2012). Estos picos se hacen más evidentes al aumentar la carga de GO ($\text{GO}_{(B)}$) ya que se incrementa el número de grupos funcionales de oxígeno que se pueden reducir.

Una vez obtenida la capa de rGO sobre los sustratos de CF, se procedió con la electropolimerización de los monómeros de pirrol para obtener los electrodos híbridos

del supercapacitor. El proceso de polimerización del polímero conductor se realizó mediante CV, considerando 10 y 30 ciclos, sobre los sustratos de CF modificados con rGO_(A) y rGO_(B). Las condiciones del proceso electroquímico fueron: velocidad de barrido de 50 mV s⁻¹; rango de barrido de -0.01 a 1.00 V y como solución electrolítica se utilizó una solución que contenía monómeros de pirrol. Los sustratos de CF modificados con rGO y PPy que se obtuvieron fueron nombrados como PPy₁₀/rGO_(A), PPy₃₀/rGO_(A) y PPy₃₀/rGO_(B). En la Figura 4. 17 se muestran las curvas de CV del proceso de polimerización de los monómeros de pirrol y la densidad de carga en función del número de ciclos y naturaleza del sustrato.

Los mecanismos de nucleación y crecimiento de las capas de PPy, sobre los sustratos de CF modificados con diferentes cargas de rGO, se pueden explicar mediante las curvas de CV de las Figuras 4. 17a y b. Como se puede ver, en el sustrato rGO_(A) existe un pico alrededor de 0.6 V que, de acuerdo con Wolfart y colaboradores, corresponde al proceso de formación de las capas de PPy, mediante procesos de oxidación de los monómeros de pirrol en radicales pirrol, sobre la superficie del sustrato (Wolfart et al., 2016). Sin embargo, se observa que el inicio del proceso de polimerización disminuye al aumentar la carga de rGO, pues ésta ocurre a aproximadamente 0.5 V sobre la superficie del sustrato rGO_(B), y la corriente de electrodeposición aumenta de manera considerable. Este efecto, tal como lo establece Wang y colaboradores, se atribuye al número de grupos residuales del rGO que sirven como sitios de nucleación para la electropolimerización de los monómeros de pirrol (N. Wang, Han, Xiao, et al., 2018).

En la Figura 4. 17c se muestra la densidad de carga del proceso de polimerización de la capa de PPy sobre los diferentes sustratos. Como se observa, al aumentar el número de ciclos de electrodeposición del PPy se incrementa la carga de electrodeposición, mientras que al aumentar la carga del rGO varía el gradiente obtenido. Estas variaciones indican una fuerte interacción entre las capas de rGO y el PPy y el efecto sinérgico de las interacciones físicas y químicas en la interfase CF/PPy (Zhong et al., 2012). El aumento de la carga de rGO da como resultado un mejor crecimiento de PPy, sin embargo, este aumento no es tan evidente debido a la eliminación de los grupos de oxígeno del GO por la presencia de una capa más gruesa de PPy.

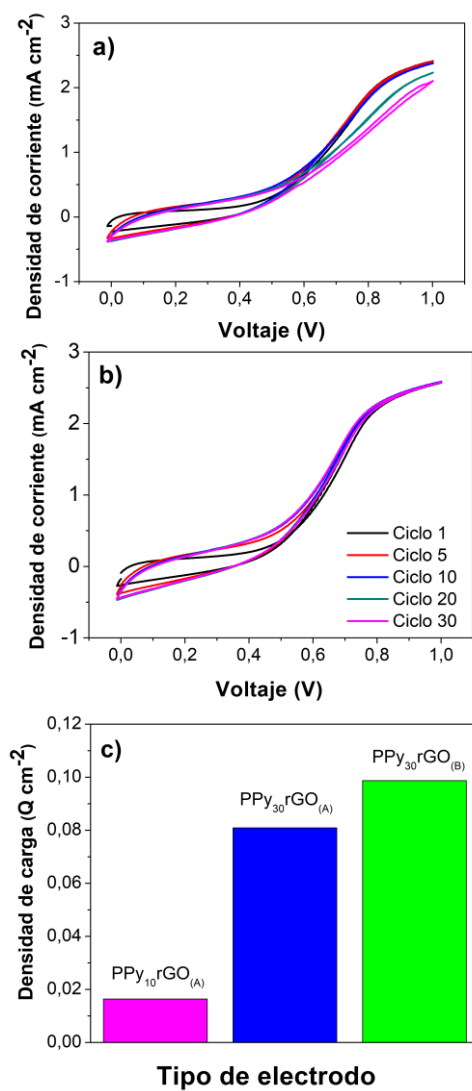


Figura 4. 17: Electropolimerización de los monómeros de pirrol por voltametría cíclica sobre los sustratos de CF modificados con (a) rGO_(A) y (b) rGO_(B); y (c) densidad de carga del proceso de polimerización de pirrol en función del tipo de sustrato modificado

Una vez finalizados los procesos de modificación del sustrato de CF con las capas de rGO y PPy se obtuvieron los electrodos híbridos PPy₁₀/rGO_(A), PPy₃₀/rGO_(A) y PPy₃₀/rGO_(B). Estos electrodos fueron caracterizados a nivel estructural, morfológico y electroquímico con el fin de establecer las mejores condiciones de fabricación sobre el sustrato de CF.

4.3.1.2 Análisis estructural y morfológico

La evolución de la estructura en el proceso de fabricación de los electrodos híbridos de PPy/rGO se analizó mediante una caracterización por FTIR, tal como se muestra en la Figura 4. 18. A pesar de la baja intensidad de los picos, la presencia de la capa de rGO sobre la superficie del sustrato de CF está marcada por las bandas ubicadas a 1720 cm^{-1} , atribuidas a los grupos carbonilo/carboxilo C=O (Nethravathi, Nisha, Ravishankar, Shivakumara, & Rajamathi, 2009); a 1629 cm^{-1} , correspondientes a la vibración del grupo aromático C=C (Shuangyin Wang, Pei, Zhao, & Dryfe, 2013; Yun, Kim, Choi, & Lee, 2013); y a 1438 cm^{-1} , del grupo epoxi C-O. Además de las bandas a 1211 y 1152 cm^{-1} , asignadas al grupo alcoxi C-O (Park et al., 2008); y a 1058 cm^{-1} , atribuida al grupo carboxilo C-O (Etacheri, Yourey, & Bartlett, 2014; Di Guo, Zhang, Chen, & Liu, 2017; Y. Li, Yang, Du, Wang, & Chen, 2016). Por otra parte, la electropolimerización de los monómeros de pirrol sobre la superficie del sustrato de CF modificado con rGO se identificó mediante las bandas ubicadas a 1090 cm^{-1} , que se atribuye a la vibración de deformación en el plano N-H; y a 1602 cm^{-1} , correspondiente a las vibraciones de C=C del PPy. También se observan las bandas correspondientes al proceso de polimerización del pirrol ubicadas a 898 y 796 cm^{-1} (N. Wang, Han, Xiao, et al., 2018). La fabricación del electrodo híbrido se confirma por la presencia de las bandas del rGO, aunque débiles, en la superficie de los electrodos o porque se encuentran superpuestas con las del PPy (H. Zhou & Zhai, 2016).

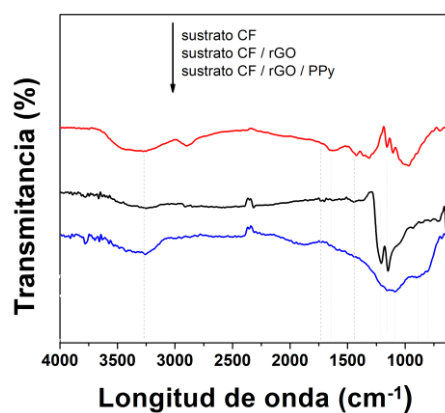


Figura 4. 18: Espectros FTIR del sustrato de CF antes y después de la modificación con rGO y PPy/rGO

Los espectros Raman de los sustratos CF antes y después de la modificación con rGO y PPy se muestran en la Figura 4. 19. El sustrato de CF muestra los picos típicos correspondientes a las fibras de carbono. La banda D ubicada en 1327 cm^{-1} está asociada con las vibraciones desordenadas de carbono, mientras que la banda G se encuentra en la banda intensa a 1580 cm^{-1} y está asociada con la vibración E_{2g} de la estructura gráfica. Se puede establecer que el sustrato CF es semi-grafítico por la presencia de un pico de

segundo orden a 2464 cm^{-1} y a la banda intensa 2D en 2676 cm^{-1} (Arjona et al., 2017; Martha, Dudney, Kiggans, & Nanda, 2012). Al modificar el sustrato con una capa de rGO, las bandas típicas D y G aparecen en 1324 y 1601 cm^{-1} y corresponden a los defectos y desorden en la estructura, así como, a la hibridación de los átomos de carbono sp^2 (Kuila et al., 2012). Se puede establecer que la capa de rGO cubre de manera efectiva al sustrato de CF, ya que los picos subyacentes del sustrato están disminuidos, como el caso de la banda a 2676 cm^{-1} . Además, aparece un pequeño desplazamiento de la posición del pico G, es decir, a 1590 cm^{-1} en los espectros correspondientes al sustrato modificado con PPy/rGO, lo cual indica una marcada interacción y transferencia de carga entre el PPy y el rGO (Ai et al., 2012).

La presencia de PPy se determina por las nuevas bandas a 1370 cm^{-1} , atribuida al estiramiento del anillo; y a 1492 cm^{-1} (Naidek, Zarbin, & Orth, 2018; Sahoo, Jung, So, & Cho, 2007). El menor valor que presenta la relación I_D/I_G para el electrodo rGO/PPy, con respecto a la del rGO, es indicativo de que existe una red de carbono menos defectuosa dada por la interacción entre el PPy y el rGO.

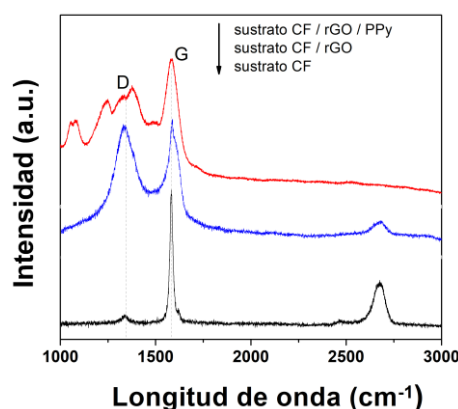


Figura 4. 19: Espectros Raman del sustrato CF modificado con rGO y PPy/rGO

En la Figura 4. 20 se muestran las morfologías del sustrato de CF sin modificar y modificado con $\text{PPy}_{30}/\text{rGO}_{(B)}$. Como se puede observar en la Figura 4. 20a, el sustrato de CF presenta una estructura en forma de tejido, con una superficie lisa y ordenada de manera aleatoria (Z. Chen et al., 2017). Las Figuras 4. 20b y c muestran la microestructura globular típica del PPy obtenido mediante electropolimerización por CV (Wolfart et al., 2016). Además, se aprecia que la capa de PPy muestra una estructura uniforme, compacta y densa, sin la presencia de poros (Zhong et al., 2012); que cubre toda la superficie del sustrato siguiendo su estructura original. Este efecto puede deberse a que el rGO limita el crecimiento incontrolable del PPy e impide su aglomeración. Específicamente, el rGO proporciona sitios de nucleación en toda la superficie del sustrato, los cuales permiten una dispersión efectiva del polímero (Zhen Zhang et al., 2015). Además, su adición mejora de manera efectiva la interfase PPy/CF y el

crecimiento de PPy. Permitiendo así, mejorar el rendimiento del electrodo híbrido (Yesi et al., 2016). La capa de PPy electropolimerizada (Figura 4. 20c) presenta un espesor de aproximadamente 500 nm.

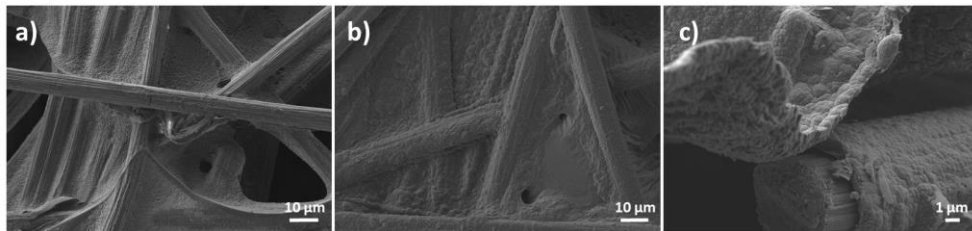


Figura 4. 20: Micrografías FE-SEM del sustrato de CF (a) antes y (b-c) después de la modificación con PPy y rGO

4.3.1.3 Comportamiento electroquímico

Con el fin de establecer el rendimiento electroquímico del sustrato de CF y de los electrodos híbridos $\text{PPy}_{10}/\text{rGO}_{(A)}$, $\text{PPy}_{30}/\text{rGO}_{(A)}$ y $\text{PPy}_{30}/\text{rGO}_{(B)}$ se realizaron caracterizaciones electroquímicas mediante voltametría cíclica (CV) y pruebas de estabilidad cíclica. Estas caracterizaciones fueron realizadas en un rango de barrido de -0.1 y 0.7 V a diferentes velocidades utilizando una solución 0.5 M de Na_2SO_4 . La CV permite determinar la capacitancia que presentan los electrodos de un supercapacitor. Cabe recalcar que los resultados obtenidos de esta caracterización dependen de la ventana de potencial utilizada y de la naturaleza de la solución electrolítica seleccionada (Pandit, Devika, & Sankapal, 2017). La Figura 4. 21 muestra los voltamogramas del sustrato de CF antes y después del proceso de modificación con $\text{PPy}_{30}/\text{rGO}_{(B)}$ a velocidades de barrido variables entre 2 y 100 mV s^{-1} .

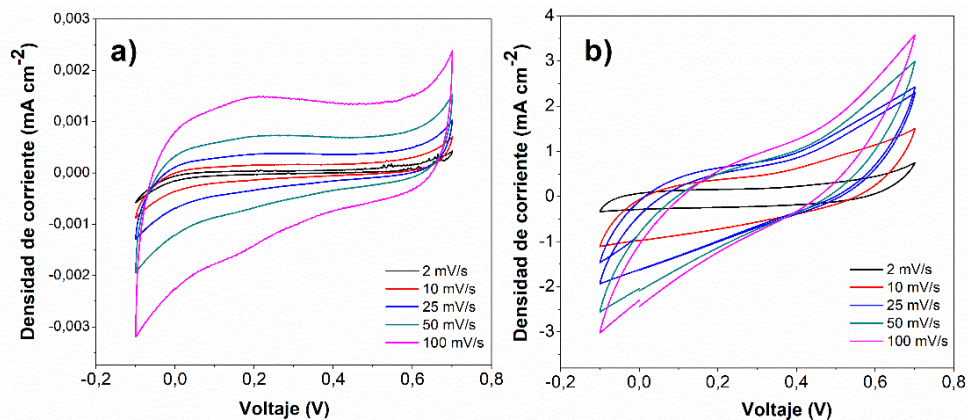


Figura 4. 21: Curvas CV del sustrato de CF (a) sin modificar y (b) modificado con $\text{PPy}_{30}/\text{rGO}_{(B)}$ en función de la velocidad de barrido

De acuerdo con lo que se observa el sustrato de CF (Figura 4. 21a) muestra una curva cuasi-rectangular, la cual indica un comportamiento capacitivo (típico de los nanomateriales de carbono) (C. Huang et al., 2018; Kalyani, Mondal, Saha, & Subramaniam, 2018; H. Zhou & Zhai, 2016). Por el contrario, el sustrato modificado con PPy/rGO exhibe un comportamiento pseudocapacitivo, con cierta distorsión a velocidades de barrido mayores a 25 mV s^{-1} (Figura 4. 21b) (Z. Chen et al., 2017; Feng et al., 2016; C. Huang et al., 2018).

Al comparar las curvas de CV se observa un incremento en el rendimiento electroquímico después del proceso de modificación del sustrato con PPy₃₀/rGO_(B), lo cual se atribuye a la interacción y la red formada entre los componentes rGO y PPy (Kalyani et al., 2018; M. Tian et al., 2016; Zhao et al., 2018). Además, se observa que existe un proceso controlado por difusión debido al aumento de la corriente en función de la velocidad de barrido.

Con el fin de obtener mayor información sobre el efecto de la modificación del sustrato de CF con PPy/rGO en el rendimiento electroquímico, se muestra en la Figura 4. 22 una comparación de los voltamogramas de los electrodos de CF antes y después de la modificación con PPy/rGO a 25 mV s^{-1} . Como se observa, existe un aumento evidente de la densidad de corriente conforme se incrementa la carga de los componentes del electrodo, mejorando así su rendimiento electroquímico. De acuerdo con Zhao y colaboradores el área bajo la curva guarda relación con la capacitancia que presentan los electrodos (Zhao et al., 2018). En este caso, el electrodo híbrido PPy₃₀/rGO_(B) puede llegar a mostrar un valor de capacitancia areal (C_A) igual a 24.17 mF cm^{-2} que se atribuye a la mejora de la conductividad superficial por la presencia de rGO y su interacción con la red de PPy.

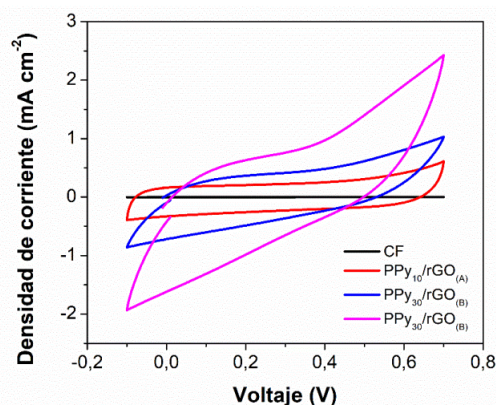


Figura 4. 22: Curvas comparativas de CV a 25 mV s^{-1} del sustrato de CF antes y después de su modificación con PPy/rGO

La Figura 4. 23 muestra los valores de la C_A de los electrodos híbridos $\text{PPy}_{10}/\text{rGO}_{(A)}$, $\text{PPy}_{30}/\text{rGO}_{(A)}$ y $\text{PPy}_{30}/\text{rGO}_{(B)}$ a diferentes velocidades de barrido. La C_A fue calculada con la Ecuación 4.2. Como se puede apreciar, existe una disminución de la C_A conforme se incrementa la velocidad de barrido, esto se debe a que a bajas velocidades de barrido los procesos de carga (difusión de iones y transferencia de carga) ocurren en la parte interna y superficial activa del electrodo, dando lugar a valores de C_A altos. Por el contrario, a altas velocidades de barrido el proceso de carga solo ocurre en la superficie del electrodo, por lo que no existe interacción con la parte interna donde tienen lugar los procesos capacitivos más importantes (Faraji & Ani, 2016; Pandit et al., 2017).

Al realizar una comparación a una velocidad de barrido de 2 mV s^{-1} , se obtiene un incremento de la C_A de 0.018 mF cm^{-2} , para el sustrato de CF; a $91.344 \text{ mF cm}^{-2}$, para el electrodo híbrido $\text{PPy}_{30}/\text{rGO}_{(B)}$; lo que significa que tanto el PPy como rGO mejoran el comportamiento electroquímico del sustrato de CF. Esta mejora en el rendimiento electroquímico del electrodo formado por PPy y rGO sobre un sustrato de CF podría deberse a la estructura de red formada entre el rGO y el sustrato de CF, tal como lo demuestran Zhong y colaboradores utilizando PANI en lugar de PPy (Zhong et al., 2012).

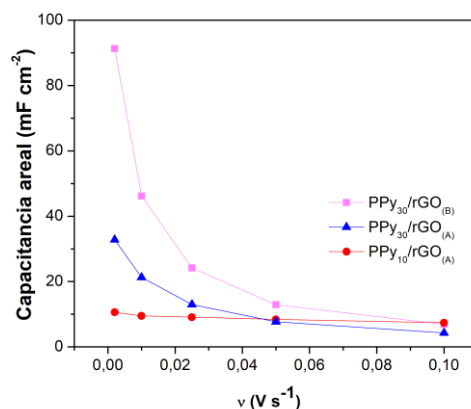


Figura 4. 23: Capacitancia areal en función de la velocidad de barrido de los electrodos híbridos fabricados

De acuerdo con la caracterización realizada, se determinó que los electrodos híbridos de PPy/rGO fabricados sobre sustratos de CF presentan un comportamiento capacitivo. Por tanto, con el fin de una aplicación práctica en supercapacitores y determinar el rendimiento de los electrodos híbridos se realizó un estudio de estabilidad cíclica (N. Wang, Han, Xiao, et al., 2018; H. Zhou & Zhai, 2016). En la Figura 4. 24 se muestra una comparación de los electrodos híbridos $\text{PPy}_{30}/\text{rGO}_{(A)}$ y $\text{PPy}_{30}/\text{rGO}_{(B)}$ y la evolución de la C_A en función del número de ciclos.

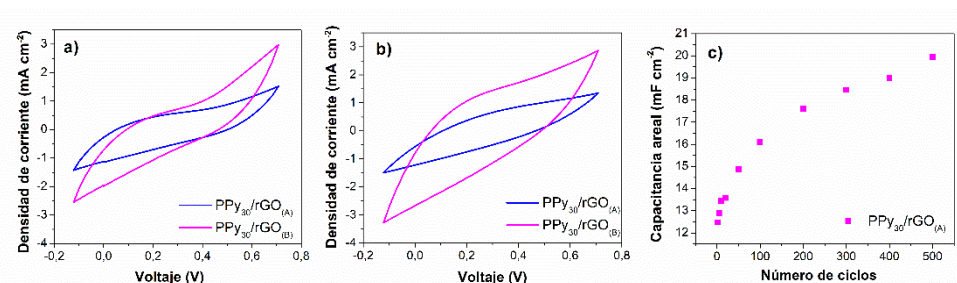


Figura 4. 24: Curvas CV de los electrodos híbridos PPy₃₀/rGO_(A) y PPy₃₀/rGO_(B) a 50 mV s⁻¹ de (a) 1 ciclo, (b) 500 ciclos y la (c) capacitancia areal del electrodo PPy₃₀/rGO_(B) en función del número de ciclos

Como se puede observar en las Figuras 4. 24a y b los electrodos híbridos PPy₃₀/rGO_(A) y PPy₃₀/rGO_(B) muestran picos de óxido-reducción en sus voltamogramas alrededor de 0.1 y 0.6 V, que corresponden al PPy. Estos picos sufren un cierto desplazamiento, conforme se incrementa el número de ciclos, lo cual se debe a la penetración de los iones del electrolito en la estructura porosa del material híbrido. En la etapa inicial, se podría considerar que la superficie del electrodo híbrido no está completamente humedecida con el electrolito, razón por la cual se retrasa el proceso de penetración de los iones del electrolito en el sustrato. Sin embargo, los iones del electrolito pueden intercalarse durante el proceso de ciclado y formar centros activos que dan lugar a reacciones rédox adicionales (Hwang & Teng, 2002).

La Figura 4. 24c muestra un aumento significativo de la C_A del electrodo híbrido PPy₃₀/rGO_(B) en función del número de ciclos. Se observa que la C_A aumenta de forma regular de 12.47 mF cm⁻² hasta 19.94 mF cm⁻² a los 500 ciclos, logrando una estabilización alrededor de los 200 ciclos. Por tanto, se podría decir que este tipo de electrodo presenta una ciclabilidad a largo plazo (X. Lu et al., 2011). Este aumento de C_A con el número de ciclos está relacionado con el proceso de autoactivación que puede sufrir el electrodo, es decir, que existe un aumento de los sitios activos debido a los procesos de intercalación/des-intercalación de las especies activas (Diminishing, 2008; Yuanyuan Huang et al., 2016; X. Lu et al., 2011; H. Zhou & Zhai, 2016). Este mismo fenómeno también ha sido observado en otro tipo de sustratos modificados con CNT/MnMoO₄ (Kalyani et al., 2018), CNT-GO/PPy (H. Zhou & Zhai, 2016) y NiCo₂S₄@NiO NWAs (Yuanyuan Huang et al., 2016), que alcanzaron la estabilidad después de 300, 2000 y 5000 ciclos, respectivamente. Además, este incremento en la C_A podría estar asociado a la presencia de rGO en la estructura del electrodo, el cual mejora el tiempo de servicio (C. Huang et al., 2018).

De acuerdo con la caracterización realizada sobre los electrodos híbridos fabricados utilizando sustratos de CF modificados con rGO y PPy se determinó que los sustratos presentan propiedades capacitivas y que existe una influencia directa de la carga de rGO y PPy utilizada en el rendimiento electroquímico de los electrodos. El electrodo que

presenta un comportamiento capacitivo más elevado es el electrodo híbrido $\text{PPy}_{30}/\text{rGO}_{(B)}$, el cual presenta una capacitancia areal de 91.34 mF cm^{-2} a 2 mV s^{-1} .

4.3.2. Electrodo híbrido sobre un sustrato cerámico metalizado

Una vez definidas las condiciones de procesamiento del electrodo híbrido sobre el sustrato de CF se procedió a su fabricación sobre el sustrato cerámico metalizado (CS). El electrodo híbrido sobre el sustrato CS está compuesto por polipirrol (PPy), como material pseudocapacitivo; y óxido de grafeno reducido (rGO), como material EDLC. En la Figura 4. 25 se muestra el esquema de la configuración del electrodo fabricado sobre el sustrato de CS.

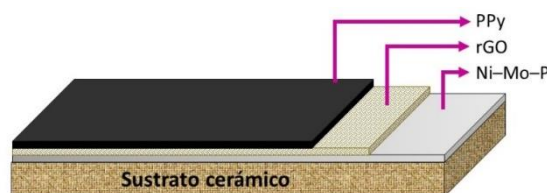


Figura 4. 25: Esquema del electrodo híbrido fabricado sobre el sustrato cerámico metalizado (CS) utilizando óxido de grafeno reducido (rGO) y polipirrol (PPy)

Las condiciones de fabricación de los electrodos híbridos sobre los sustratos CS fueron las del electrodo híbrido $\text{PPy}_{30}/\text{rGO}_{(B)}$ sobre el sustrato de CF, en estas condiciones se obtuvieron los valores más altos de capacitancia areal. Por lo tanto, con esta aproximación y con el fin de mejorar el comportamiento electroquímico de los electrodos híbridos sobre el sustrato CS se realizaron estudios preliminares considerando aspectos como i) uso de óxido de grafeno (GO) y de óxido de grafeno reducido (rGO) como materiales EDLC; y ii) procesos de reducción de GO.

De acuerdo con los resultados de estos estudios se observó que i) el uso de GO contribuye a un ligero aumento del rendimiento electroquímico del electrodo; sin embargo, se requieren ii) procesos de reducción del GO para mejorar de manera significativa el rendimiento electroquímico del electrodo híbrido. Se realizaron tres procesos de reducción de GO, de los cuales, el proceso de reducción térmica en una atmósfera de aire ocasionó la pérdida de la conductividad del recubrimiento metálico de Ni-Mo-P que no impidió continuar con el proceso de fabricación del electrodo híbrido. Se debe aclarar, que en todos los estudios experimentales se utilizó la misma cantidad de GO, de esta forma, los posibles cambios producidos en el rendimiento electroquímico del electrodo híbrido serían debidos únicamente al proceso de reducción utilizado.

En este apartado se presentan los resultados de los electrodos híbridos fabricados sobre los sustratos CS modificados con PPy y rGO que mostraron un considerable mejoramiento en su comportamiento electroquímico. Los electrodos híbridos fabricados sobre los sustratos CS fueron nombrados como electrodos híbridos PPy, PPy/GO,

PPy/rGO_E, PPy/rGO_C. El proceso de fabricación de los electrodos híbridos se muestra en la Figura 4. 26 e incluye las etapas de: (i) depósito de la capa de GO sobre el sustrato CS; (ii) reducción de la capa de GO mediante diferentes procesos; y (iii) electropolimerización de los monómeros de pirrol por voltametría cíclica (CV, *cyclic voltammetry*).



Figura 4. 26: Esquema del proceso de fabricación de los electrodos híbridos del supercapacitor utilizando un sustrato cerámico metalizado (CS)

4.3.2.1 Preparación del sustrato cerámico metalizado

Antes de iniciar con el proceso de preparación del electrodo híbrido, el sustrato cerámico fue metalizado por reducción química autocatalítica, considerando una temperatura y tiempo de activación de la capa de paladio de 300 °C y 12 h, respectivamente. A continuación, el sustrato cerámico activado fue sumergido en la solución química de Ni–Mo–P a 80 °C durante 30 min. Finalmente, el sustrato fue lavado con agua destilada y secado con aire. El sustrato cerámico metalizado con un recubrimiento de Ni–Mo–P fue nombrado como CS. En estas condiciones el sustrato presentó una resistividad de volumen de $10.6 \pm 2.2 \mu\Omega \text{ cm}$.

4.3.2.2 Síntesis del electrodo

De acuerdo con el esquema mostrado en la Figura 4. 26 se procedió con la modificación del sustrato con una capa de GO y su posterior proceso de reducción mediante procesos electroquímicos, por voltametría cíclica (CV); y químicos, utilizando una solución de ácido ascórbico; para obtener una capa de rGO. Para ello, los sustratos CS fueron modificados con GO de acuerdo al procedimiento descrito en el apartado 3.3.2.2. A continuación, se procedió a realizar los procesos de reducción.

El proceso de reducción electroquímico (E) de la capa GO se realizó por voltametría cíclica (CV) considerando una velocidad de barrido de 50 mV s^{-1} , en un rango de -1.4 a 0.01 V y como solución electrolítica se utilizó una solución 0.1 M de KCl. Por otra parte, el proceso de reducción química (C) de la capa de GO se realizó utilizando una solución de ácido L-ascórbico en una proporción de 10:1 p/p de ácido ascórbico:GO durante 10 h a 60 °C. Al finalizar los procesos de reducción los sustratos fueron lavados con agua

destilada y secados con aire. Los sustratos CS modificados con GO y rGO fueron nombrados como sustratos GO, rGO_E y rGO_C, respectivamente.

Una vez modificados los sustratos CS con GO, rGO_E y rGO_C, se realizó el proceso de polimerización de los monómeros de pirrol mediante CV durante 30 ciclos. Se consideró una velocidad de barrido de 50 mV s⁻¹, un rango de -0.01 a 1.00 mV s⁻¹ y como solución electrolítica se utilizó una solución que contenía monómeros de pirrol. Los sustratos CS modificados con rGO y PPy que se obtuvieron fueron nombrados como electrodos híbridos PPy, PPy/GO, PPy/rGO_E y PPy/rGO_C. En la Figura 4. 27 se muestran las curvas de CV del proceso de polimerización de los monómeros de pirrol sobre los sustratos CS modificados con GO, rGO_E y rGO_C.

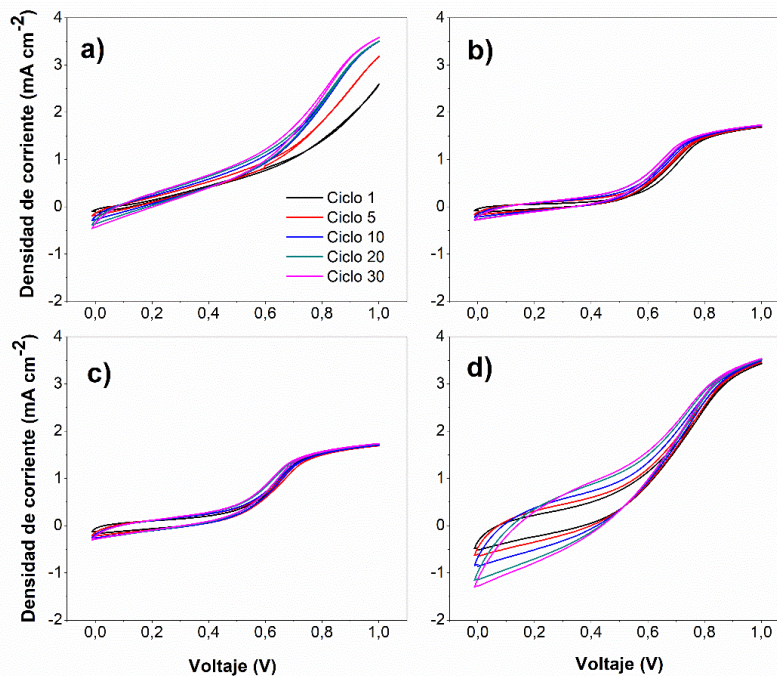


Figura 4. 27: Electropolimerización de los monómeros de pirrol por voltametría cíclica sobre los sustratos CS (a) sin modificar y modificados con (b) GO, (c) rGO_E y (d) rGO_C

Las curvas de CV de la Figura 4. 27 permiten explicar los mecanismos de nucleación y crecimiento de las capas de PPy sobre sustratos de CS sin modificar y modificados con GO y rGO. Las curvas presentan un pico a 0.6 V aproximadamente, que corresponde al pico de oxidación de los monómeros de pirrol para la formación de la capa de PPy (Wolfart et al., 2016). Sin embargo, se observa que el inicio de la polimerización cambia en función del tipo de reducción de GO utilizado, pues ésta ocurre a 0.55 y 0.5 V sobre

la superficie del sustrato modificado con rGO_E y rGO_C, respectivamente. Además, la corriente de electrodeposición aumenta de manera considerable.

En la Figura 4. 28 se muestra la densidad de carga del proceso de polimerización de la capa de PPy sobre los diferentes sustratos. Como se observa, al variar el proceso de reducción, de electroquímico a químico, se incrementa la carga del depósito y el gradiente obtenido indica una fuerte interacción entre las capas de rGO_C y PPy. Este efecto puede deberse a que el GO reducido químicamente presenta un mayor grado de reducción, lo cual incrementa su conductividad y por ende la electropolimerización de los monómeros de pirrol. Por el contrario, se puede apreciar que el valor más bajo de densidad de carga se obtuvo sobre un sustrato CS modificado con una capa de GO, esta baja electropolimerización podría deberse a la baja conductividad que presenta la capa de GO (A. Pruna, Shao, Kamruzzaman, Zapien, & Ruotolo, 2016a) frente al rGO.

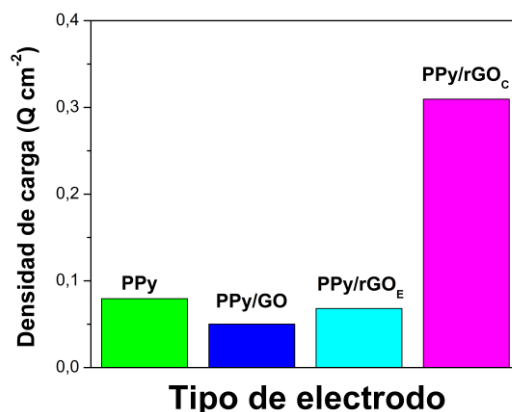


Figura 4. 28: Densidad de carga del proceso de polimerización de los monómeros de pirrol sobre los electrodos CS sin modificar y modificados con GO, rGO_E y rGO_C

Una vez finalizados los procesos de modificación de los sustratos CS con las capas de rGO y PPy se obtuvieron los electrodos híbridos PPy, PPy/GO, PPy/rGO_E y PPy/rGO_C, los cuales fueron caracterizados a nivel estructural, morfológico y electroquímico.

4.3.2.3 Análisis estructural y morfológico

La identificación de los grupos funcionales de la formación del electrodo híbrido de GO y PPy sobre los sustratos cerámicos metalizados se realizó mediante espectroscopia FTIR, tal como se muestra en la Figura 4. 29.

El electrodo híbrido compuesto por GO muestra un pico amplio en el rango de 2900 a 3600 cm⁻¹ que se debe al modo de estiramiento de carboxilo O–H (H.-L. Guo, Wang, Qian, Wang, & Xia, 2009; ZHANG & ZHANG, 2011). Los picos atribuidos al estiramiento asimétrico y simétrico del grupo CH₂ del GO están ubicados a 2930 y 2859 cm⁻¹, mientras que el correspondiente al grupo C=C está a 1630 cm⁻¹ (Shuangyin Wang

et al., 2013; Yun et al., 2013) y un pico alrededor de 1704 cm^{-1} que se atribuye al estiramiento $\text{C}=\text{O}$ del grupo carboxilo (Nethravathi et al., 2009; Shahriary & Athawale, 2014). Los picos que aparecen a 1440 , 1295 y 1033 cm^{-1} corresponden a las bandas del grupo epoxi $\text{C}-\text{O}$ (Park et al., 2008), a la del estiramiento de $\text{C}-\text{OH}$ del grupo de alcohólico (ZHANG & ZHANG, 2011) y a las vibraciones de estiramiento de CO de los grupos carboxilo (Etacheri et al., 2014; Y. Li et al., 2016), respectivamente. Por otra parte, el electrodo híbrido fabricado con rGO_C presenta características similares a las del electrodo con GO , con la diferencia que no presenta la banda ancha de 2900 a 3600 cm^{-1} . Además, presenta un mayor grado de reducción debido a la baja intensidad de las bandas a 2930 , 2859 y 1033 cm^{-1} .

La presencia de PPy en los electrodos híbridos está asociada con los picos ubicados a 782 y 905 cm^{-1} . Además, las vibraciones de estiramiento características del enlace $\text{C}-\text{N}$ aparecen a 1295 cm^{-1} , mientras que la banda a 1104 cm^{-1} es atribuida a la vibración de deformación en el plano $\text{N}-\text{H}$ y la de 1535 cm^{-1} se atribuye al estiramiento $\text{C}-\text{N}$ en el anillo de pirrol (Di Guo et al., 2017; A. Pruna et al., 2016a; N. Wang, Han, Xiao, et al., 2018). Por lo tanto, se confirma la formación del compuesto PPy/rGO y se establece que algunas diferencias pueden ser debidas al tipo de reducción del GO utilizado.

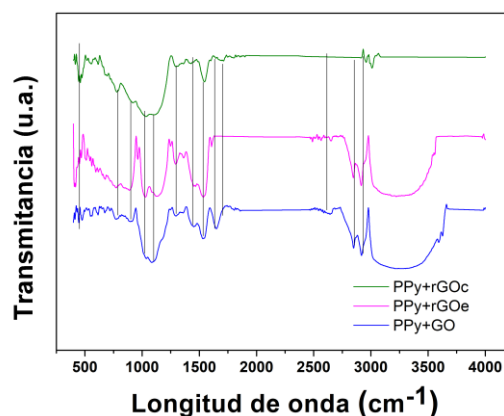


Figura 4. 29: Espectros FTIR del sustrato CS modificado con rGO y PPy/rGO

Los espectros Raman de las capas de PPy y rGO depositadas sobre la superficie del sustrato cerámico metalizado se representan en la Figura 4. 30. La capa de GO exhibe las bandas típicas D y G a 1319 y 1519 cm^{-1} , las cuales están asociadas a las imperfecciones estructurales y desorden en la estructura gráfica; y a la hibridación de los átomos de carbono sp^2 , respectivamente (A. Pruna, Pullini, & Busquets, 2013). Después del proceso de reducción la relación de intensidad $I_{\text{D}}/I_{\text{G}}$ del GO fue afectada, es decir, la $I_{\text{D}}/I_{\text{G}}$ aumentó de 1.09 , para la capa de GO ; hasta 1.33 , para la capa de rGO_C . Además, se observa que la posición de la banda D cambió de 1318 cm^{-1} , para la capa de

GO; a 1324 cm^{-1} , para la capa de rGO_C ; esto sugiere que existe un mayor grado de reducción del GO por vía química respecto a la electroquímica.

Por otra parte, el crecimiento de PPy en la superficie de los sustratos está dado por la presencia de las bandas ubicadas a 1370 cm^{-1} , que se atribuye al estiramiento del anillo; y a 1400 cm^{-1} (Naidek et al., 2018; Sahoo et al., 2007), junto con el cambio de posición de la banda G del GO a 1580 cm^{-1} , correspondiente al electrodo híbrido de PPy/ rGO_C , que indica un acoplamiento entre PPy y rGO (Ai et al., 2012).

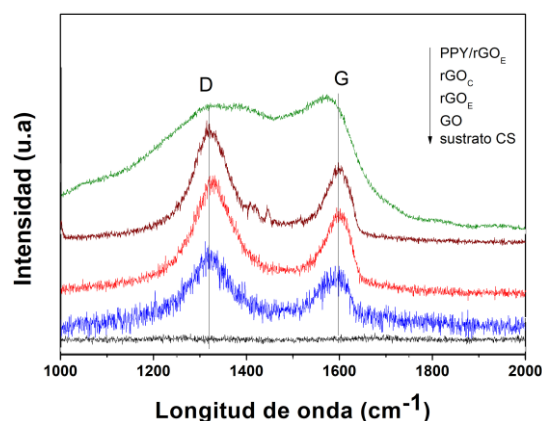


Figura 4. 30: Espectros Raman de GO en el sustrato CS modificado con rGO y PPy/rGO

La Figura 4. 31 muestra las morfologías de los sustratos CS sin modificar y modificados con una capa de GO luego de los procesos de reducción química (rGO_C) y electroquímica (rGO_E). Como se puede observar (Figuras 4. 31 b y c) existe una capa delgada y oscura sobre la superficie del sustrato CS, la cual cambia ligeramente la morfología de la superficie por la presencia de las capas de rGO. No se aprecian cambios significativos al comparar las superficies recubiertas con las capas de rGO_E y rGO_C .

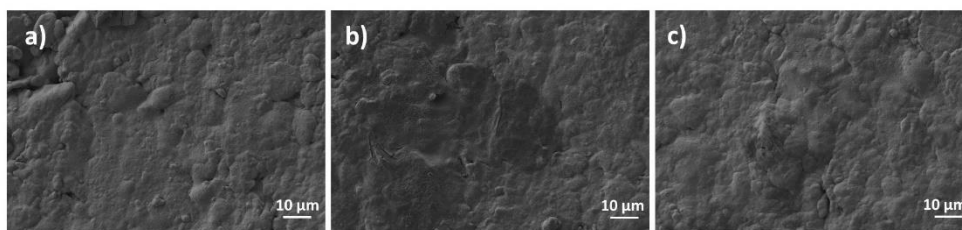


Figura 4. 31: Micrografías FE–SEM del sustrato CS (a) sin modificar y modificado con (b) rGO_C y (c) rGO_E

Las micrografías de las capas de PPy electropolimerizadas sobre los sustratos CS modificados con las capas de rGO_C y rGO_E a diferentes magnificaciones se muestran en

la Figura 4. 32. Se observa que los sustratos modificados muestran la morfología globular típica de este tipo de polímero (Wolfart et al., 2016). Además, las micrografías de baja magnificación (Figuras 4 .32a y c) revelan que los sustratos modificados con la capa de rGO_C exhiben una microestructura más ordenada de PPy, cuyo crecimiento podría decirse que fue capa por capa; mientras que los modificados con una capa de rGO_E presentan un crecimiento 3D, también ordenado. Al observar las micrografías con más aumentos (Figuras 4 .32b y d) se observa que el PPy presenta una forma esférica más definida al electropolimerizarse sobre la superficie del sustrato CS modificado con una capa de rGO_C que sobre el sustrato con una capa de rGO_E. Se debe recalcar que la superficie de los sustratos CS modificados con una capa de rGO está uniformemente recubierta con la capa de PPy y no se observa la estructura original de los sustratos.

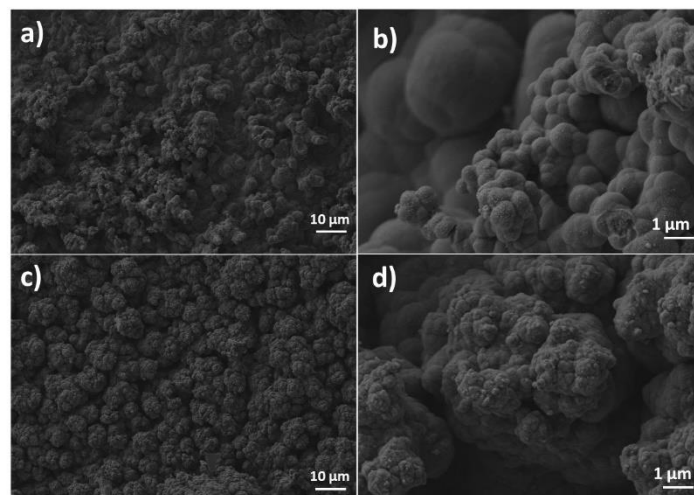


Figura 4. 32: Micrografías FE–SEM del sustrato CS modificado con (a y b) PPy/rGO_C y (c y d) PPy/rGO_E

4.3.2.4 Comportamiento electroquímico

Con el fin de establecer el rendimiento electroquímico del GO y rGO con el PPy como elementos de un electrodo híbrido se realizaron caracterizaciones electroquímicas mediante voltametría cíclica (CV) y pruebas de estabilidad cíclica del sustrato CS y de los electrodos híbridos PPy/GO, PPy/rGO_C y PPy/rGO_E. Estas caracterizaciones fueron realizadas mediante CV considerando un rango de barrido de -0.1 y 0.7 V a diferentes velocidades de barrido y utilizando una solución 0.5 M de Na₂SO₄.

El sustrato cerámico debido a su naturaleza aislante y no conductora al ser metalizado por reducción química autocatalítica con un recubrimiento metálico de Ni–Mo–P presentó una resistividad de volumen de $\sim 10.6 \mu\Omega \text{ cm}$ que contribuye de cierta forma al comportamiento electroquímico de los electrodos híbridos fabricados (L. Zhang et al.,

2016). Además, de acuerdo con Pandit y colaboradores la morfología superficial del electrodo del supercapacitor juega un papel muy importante en su comportamiento capacitivo debido a que todos los procesos de EDLC y pseudocapacitancia ocurren cerca o en la superficie del electrodo (Pandit et al., 2017). Por tanto, a pesar de tener los mismos materiales constituyentes del electrodo híbrido, y en algún caso el mismo proceso de fabricación; el rendimiento capacitivo de los electrodos fabricados sobre los sustratos cerámicos metalizados será distinto al de los electrodos fabricados sobre los sustratos de fibras de carbono.

En la Figura 4. 33 se muestran los voltamogramas del sustrato CS antes y después del proceso de modificación con PPy/rGO_C a velocidades de barrido entre 2 y 100 mV s⁻¹. De acuerdo con lo que se observa el sustrato CS sin modificar exhibe un comportamiento pseudocapacitivo, con la presencia de un pico redox. Sin embargo, existe un considerable rendimiento capacitivo del electrodo PPy/rGO_C respecto al del sustrato CS, demostrando el efecto sinérgico de sus elementos constituyentes (rGO y PPy) (Zhao et al., 2018).

Las curvas de CV del electrodo PPy/rGO_C (Figura 4. 33b) muestran una forma rectangular casi simétrica que se incrementa conforme aumenta la velocidad de barrido de 2 a 100 mV s⁻¹ y que reflejan el comportamiento capacitivo de las capas de PPy y rGO_C. Este mismo comportamiento fue observado por Chen y colaboradores en un electrodo de Ni/MnO₂/rGO fabricado sobre un tejido de fibra flexible, el cual fue previamente metalizado por reducción química autocatalítica de Ni (Y. Chen et al., 2019). Se determina que esta forma de las curvas corresponde a un comportamiento EDLC, dominante en el proceso capacitivo (C. Huang et al., 2018), con características de reversibilidad a diferentes velocidades de barrido (L. Zhang et al., 2016) ya que los procesos de carga (difusión de iones y transferencia de carga) ocurren rápidamente.

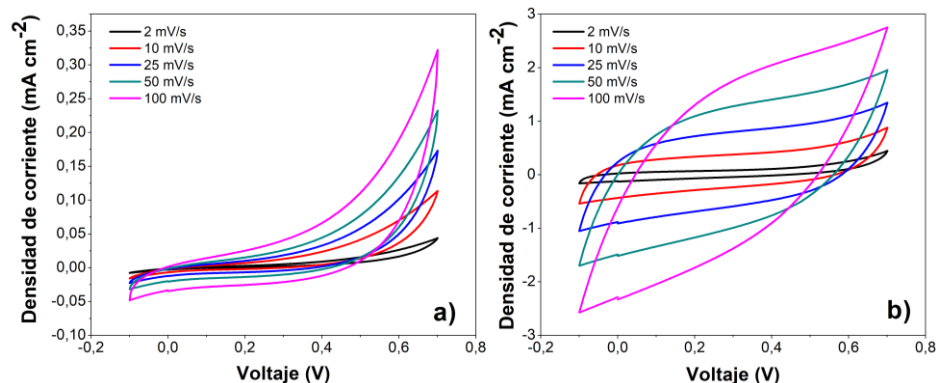


Figura 4. 33: Curvas CV medidas de 2 a 100 mV s⁻¹ del (a) sustratos CS y del (b) electrodo híbrido PPy/rGO_C

Con el fin de obtener mayor información del efecto de la modificación del sustrato CS con PPy/rGO, en el rendimiento electroquímico, se muestra una comparación de los

voltamogramas de los electrodos CS antes y después de la modificación con PPy/rGO a 50 mV s^{-1} en la Figura 4. 34. Como se observa, las curvas de CV de los electrodos PPy/GO, PPy/rGO_C y PPy/rGO_E presentan una forma cuasi-rectangular que corresponde a un comportamiento de EDLC (Zhao et al., 2018) dado por las capas de GO y rGO presentes en su estructura.

Las curvas de CV muestran un incremento de la densidad de corriente en función de la naturaleza del GO. Es evidente que una reducción química de la capa de GO incrementa el rendimiento capacitivo de los electrodos debido a su mayor grado de reducción. Además, se observa que el comportamiento pseudocapacitivo propio de la capa de PPy se pierde al introducir las capas de GO y rGO en la estructura del electrodo. Finalmente, según Faraji y colaboradores, el incremento de la capacitancia se debe a un proceso de sincronización de los materiales constituyentes en el electrodo híbrido (Faraji & Ani, 2016).

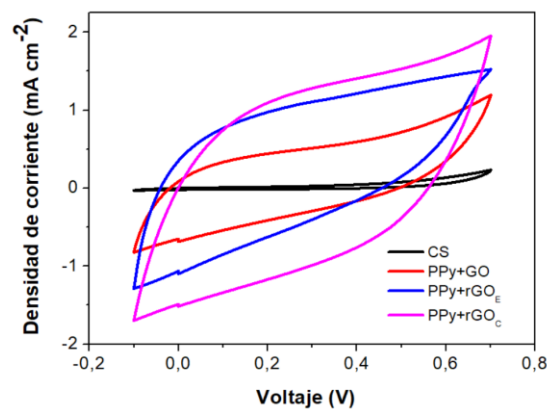


Figura 4. 34: Curvas comparativas de CV a 50 mV s^{-1} del sustrato CS y de los electrodos híbridos modificados con PPy y rGO

La Figura 4. 35 presenta la capacitancia areal (C_A) del electrodo CS y de los electrodos híbridos PPy, PPy/GO, PPy/rGO_C y PPy/rGO_E en función de la velocidad de barrido. La C_A fue calculada de acuerdo con la Ecuación 4.2. Al igual que en los electrodos de los sustratos de CF, la C_A disminuye conforme aumenta la velocidad de barrido de 2 a 100 mV s^{-1} (Faraji & Ani, 2016; Pandit et al., 2017). Esto se debe a que los principales procesos de almacenaje de energía, reacciones redox, ocurren en la parte interna activa del electrodo por lo que los valores de C_A son más elevados, mientras que a altas velocidades el proceso el mecanismo de carga del electrodo se produce de manera más rápida, limitando el tiempo para acceder a la parte interna activa y produciéndose sólo a nivel superficial, reduciendo C_A de manera considerable.

A una velocidad de barrido de 2 mV s^{-1} , la C_A aumenta de 1.04 mF cm^{-2} , para el sustrato de CS; a 25.39 mF cm^{-2} , al electropolimerizar los monómeros de pirrol; hasta 32.76 mF

cm^{-2} , en el electrodo PPy/rGO_C. El valor de esta capacitancia es comparable con la del electrodo híbrido flexible de Au-PEDOT|H₃PO₄/PVA|PEDOT-Au (32.6 mF cm^{-2}) fabricado sobre un sustrato de polipropileno poroso (N. Wang, Han, Song, et al., 2018).

De acuerdo con estos resultados, se establece que el tipo de reducción utilizado es significativo para el mejoramiento del comportamiento electroquímico del sustrato CS. La capa de rGO_C permite incrementar en un $\sim 29\%$ el rendimiento capacitivo del electrodo. Esta mejora en el rendimiento electroquímico del electrodo PPy/rGO_C se puede atribuir a que la capa de rGO_C modifica la morfología superficial del sustrato aumentando su conductividad (L. Zhang et al., 2016) y mejorando la electropolimerización del PPy (Figuras 4.32a y b). Por el contrario, se observa que el uso de una capa de GO en la estructura del electrodo híbrido representa una reducción del $\sim 34\%$ de la C_A . Este comportamiento podría deberse a la morfología que presenta la capa de GO que impide una buena difusión de los iones dentro del material activo (A. Pruna et al., 2016a).

El incremento de la C_A por la presencia de rGO, ya ha sido observado en otros estudios tal como en el realizado por Huang y colaboradores, quienes demostraron que la adición de una capa de rGO en un electrodo, fabricado sobre láminas de poliimida (PI) metalizadas con Ni, mediante un método de reducción química autocatalítica; incrementa la C_A de ~ 5.44 a 52.54 mF cm^{-2} a una velocidad de barrido de 0.02 V s^{-1} (C. Huang et al., 2018).

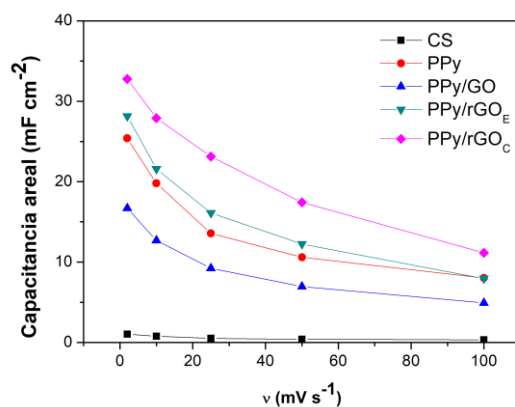


Figura 4.35: Capacitancia areal en función de las velocidad de barrido de los electrodos híbridos fabricados

Como se explicó anteriormente, para una aplicación práctica de este tipo de electrodos es necesario realizar un estudio de estabilidad cíclica. Por lo tanto, se realizaron medidas de estabilidad cíclica hasta 500 ciclos del electrodo híbrido PPy/rGO_C en las mismas condiciones del análisis de CV. En la Figura 4.36 se muestra una comparación del

electrodo híbrido PPy/rGO_C a 1 ciclo y 500 ciclos; y la evolución de la C_A en función del número de ciclos.

Como se puede observar en la Figura 4. 36a el electrodo híbrido PPy/rGO_C muestra un pico de redox en sus voltamogramas alrededor de 0.6 V. Además, se observa que el rendimiento capacitivo se incrementa de 12.56 mF cm⁻² (ciclo 1) a 16.45 mF cm⁻² (500 ciclos). De acuerdo con lo que se muestra en la Figura 4. 36b existe una ligera disminución de la C_A durante los primeros 100 ciclos, de 17.42 a 16.27 mF cm⁻². Sin embargo, se puede apreciar que la C_A llega a estabilizarse a partir de los 200 ciclos. Esta buena estabilidad al ciclado puede deberse a la buena conductividad del sustrato y a la morfología interconectada de sus elementos constituyentes (PPy y rGO_E) (Purkait, Singh, Kamboj, Das, & Dey, 2018).

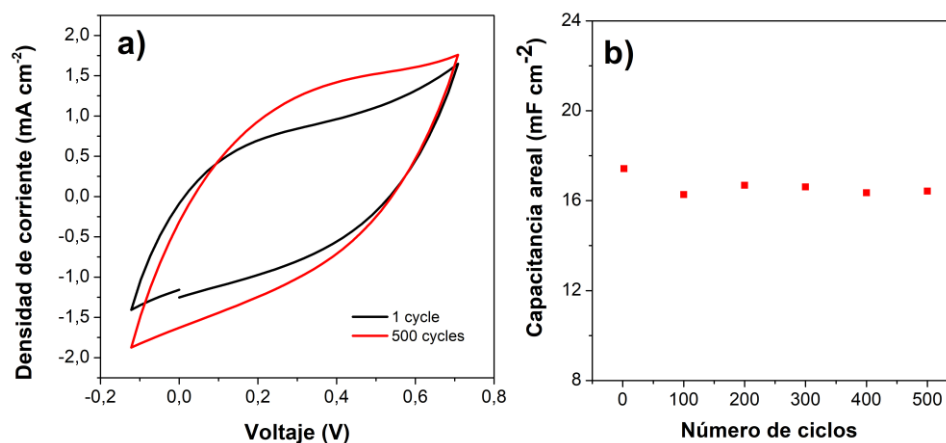


Figura 4. 36: (a) Curvas CV del electrodo híbrido de PPy/rGO_C a 50 mV s⁻¹ a 1 y 500 ciclos y (b) capacitancia areal del electrodo PPy/rGO_C en función del número de ciclos

De acuerdo con los resultados obtenidos de la fabricación de los electrodos híbridos sobre un sustrato cerámico metalizado, el rendimiento del electrodo puede atribuirse principalmente a: (i) el papel de la superficie del recubrimiento metálico de Ni–Mo–P obtenido por el método de reducción química autocatalítica, el cual presenta una baja resistividad, que permite mejorar la conductividad eléctrica de los sustratos cerámicos; además de presentar ligeras características capacitivas (Figura 4. 35) que mejoran el rendimiento electroquímico del electrodo; (ii) las características morfológicas de la superficie del recubrimiento de Ni–Mo–P que permiten una buena adherencia de la capas de rGO y la posterior electropolimerización de los monómeros de pirrol, resultando en una mayor eficiencia del electrodo. De manera general, se puede establecer que el recubrimiento metálico de Ni–Mo–P obtenido por reducción química autocatalítica sobre un sustrato cerámico puede servir como un material base para preparar un electrodo híbrido para aplicaciones de almacenamiento de energía. Finalmente, los valores de

capacitancia areal (C_A) de los electrodos híbridos fabricados sobre los sustratos de CF y CS están en línea con los reportados en otros estudios, tal como se muestra en la Tabla 4. 3.

Tabla 4. 3: Valores de capacitancia areal de supercapacitores híbridos compuestos de PPy y materiales de carbono

Material del electrodo	Electrolito	C_A (mF cm ⁻²)	Condición de medida	Referencia
PPy-GO/PPF/PPy-GO	---	108.0	2 mV cm ⁻²	(N. Wang, Han, Xiao, et al., 2018)
PPy ₃₀ /rGO _(B)	0.5 Na ₂ SO ₄	91.34	2 mV s ⁻¹	Este trabajo
PPy/CNT-GO	---	70	10 mV s ⁻¹	(H. Zhou & Zhai, 2016)
PPy/CNT-IL/AuNP/CF	1.0 KCl	69.1	1 mA cm ⁻²	(C. Song et al., 2019)
PPy/rGO _C	0.5 Na ₂ SO ₄	32.76	2 mV s ⁻¹	Este trabajo
PPy-rGO/Au	1.0 M HClO ₄	29.21	0.07 mA cm ⁻²	(Purkait et al., 2018)

*PPF: porous polypropylene film; IL: ionic liquid

4.4. Celda solar del tipo unión p-n

La energía solar junto con las energías mareomotriz y eólica se pueden considerar como fuentes de energía limpias y abundantes en la naturaleza (Ahmed, Habib, & Javaid, 2015; Fang et al., 2016). Para aprovechar la energía solar y mitigar parte del consumo de los combustibles fósiles (que actualmente supera más el 80 %) se pueden utilizar dispositivos como las celdas solares, que mediante un proceso fotovoltaico convierten la energía solar en energía eléctrica (Iqbal & Rehman, 2018). Existen varios tipos de celdas solares como las de silicio monocristalino o policristalino, sensibilizadas con colorante, orgánicas; perovskitas y de heterounión. Dentro de este último grupo, las celdas solares del tipo unión p-n (unión entre dos semiconductores tipo p y tipo n) se muestran como una alternativa viable debido a que son de bajo coste y requieren procesos sencillos de fabricación.

En esta investigación se propuso fabricar una celda solar del tipo unión p-n sobre un sustrato cerámico tipo baldosa. De esta manera, el sustrato cerámico serviría como dispositivo convertidor de energía solar. Inicialmente, se fabricó la celda solar sobre un sustrato de vidrio conductor (vidrio recubierto con una capa de FTO) y una vez establecidas las condiciones de procesamiento y su comportamiento fotoeléctrico se procedió con la fabricación de la celda solar sobre el sustrato cerámico metalizado. La estructura general de este dispositivo está basada en la síntesis de dos materiales semiconductores para formar la unión p-n: óxido de zinc (ZnO, semiconductor tipo n) y óxido cuproso (Cu₂O, semiconductor tipo p).

4.4.1. Celda solar sobre un sustrato de vidrio conductor

Las celdas solares sobre los sustratos de vidrio conductor fueron fabricadas utilizando óxido de zinc (ZnO) y óxido de cobre (Cu_2O). En la Figura 4. 37 se muestra un esquema de la configuración de la celda solar tipo p-n. La radiación solar en estos casos se realizará directamente sobre el sustrato de vidrio conductor.

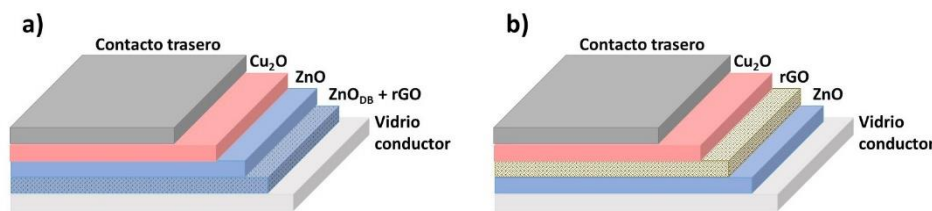


Figura 4. 37: Esquema de una celda solar del tipo unión p-n obtenida por los métodos de (a) Doctor Blade (ZnO) y electrodeposición (Cu_2O) y (b) electrodeposición (ZnO y Cu_2O) sobre un sustrato de vidrio conductor

Inicialmente, se propusieron los métodos A y B de síntesis de las capas de ZnO y Cu_2O para fabricar la celda solar. El método (A) combina las técnicas de Doctor Blade y electrodeposición para fabricar las capas de ZnO y Cu_2O , respectivamente; mientras que el método (B) utiliza procesos de electrodeposición para fabricar las capas. Se debe aclarar que el tiempo de electrodeposición de la capa de Cu_2O es diferente para cada tipo de celda y tal como lo establece Musselman y colaboradores, el espesor de esta capa depende de las condiciones de la interfase ZnO/ Cu_2O (Musselman, Marin, Schmidt-Mende, & MacManus-Driscoll, 2012). Además, se analizó el efecto de la adición de GO, en la capa de ZnO y en la interfase $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$, en las propiedades fotoeléctricas de la celda solar.

4.4.1.1 Celda solar obtenida por Doctor Blade y electrodeposición

Los resultados que se desarrollan en este apartado han sido escritos en forma de artículo científico bajo el nombre de “**Improving the properties of $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$ heterojunction for photovoltaic application by graphene oxide**” publicado en la revista *Ceramics International*.

Rosas-Laverde NM, Pruna A, Busquets-Mataix D, et al (2018) Improving the properties of $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$ heterojunction for photovoltaic application by graphene oxide. Ceram Int 44:23045–23051. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.09.107>

El método (A) de fabricación de la celda solar por las técnicas del Doctor Blade y electrodeposición sobre un sustrato de vidrio conductor se ilustra en la Figura 4. 38. Las etapas de preparación fueron: (i) obtención de una capa de ZnO (con la adición o no de GO) sobre el sustrato vidrio conductor mediante el método del Doctor Blade; (ii) modificación o no de la interfase $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$ con una capa de ZnO electrodepositada; y

(iii) electrodeposición de una capa de Cu_2O . Sobre la capa de Cu_2O se colocó una capa de cemento de carbono conductor. La estructura de la celda solar se muestra en la Figura 4.37a y de acuerdo con las consideraciones realizadas se obtuvieron las celdas solares nombradas como $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}_{\text{DB}}$, $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}_{\text{ED}}/\text{ZnO}_{\text{DB}}$, $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}_{\text{DB}}-\text{GO}$ y $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}_{\text{ED}}/\text{ZnO}_{\text{DB}}-\text{GO}$.

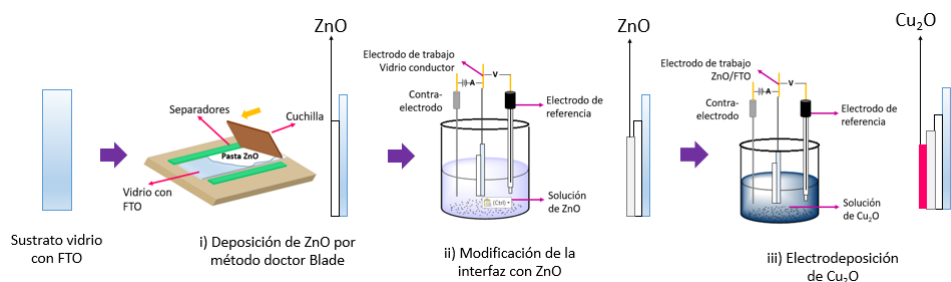


Figura 4. 38: Esquema del proceso de fabricación de una celda solar por el método del Doctor Blade (ZnO) y electrodeposición (Cu_2O) sobre un sustrato de vidrio recubierto con FTO

Para la síntesis de la capa de ZnO por el método del Doctor Blade, se realizaron experiencias previas con el fin de definir la composición de la pasta de ZnO . Para ello, se prepararon tres pastas en las que se varió la cantidad de ZnO y la composición de la solución agua/etilenglicol, siendo la pasta compuesta por 1 g de ZnO , 250 μl de etilenglicol y 200 μl de agua; la que presentó mejores propiedades superficiales y de adherencia al sustrato de vidrio conductor. De esta manera se fabricaron las capas de ZnO mediante el método de Doctor Blade con y sin la adición de óxido de grafeno (GO). Las capas obtenidas fueron nombradas como ZnO_{DB} y $\text{ZnO}_{\text{DB}}-\text{GO}$.

Una vez sintetizadas las capas de ZnO sobre el sustrato de vidrio conductor se procedió con la electrodeposición de una capa de ZnO , en un serie de las capas de ZnO_{DB} y $\text{ZnO}_{\text{DB}}-\text{GO}$; la cual sirve como capa tampón en la estructura de la celda solar para modificar la interfase $\text{ZnO}/\text{Cu}_2\text{O}$. En la Figura 4. 39 se muestran las curvas de electrodeposición de la síntesis de la capa tampón de ZnO sobre las capas de ZnO_{DB} en presencia o ausencia de GO.

Como se puede observar las corrientes transitorias muestran un valor de meseta, lo cual indica un crecimiento homogéneo de la capa de ZnO en presencia o ausencia de GO. Sin embargo, se aprecia que la electrodeposición de ZnO sobre la capa de $\text{ZnO}_{\text{DB}}-\text{GO}$ presenta una corriente de meseta más baja, lo cual puede ser atribuida a la menor conductividad del compuesto $\text{ZnO}_{\text{DB}}-\text{GO}$ por la presencia de GO parcialmente reducido (rGO). Al finalizar este proceso se obtuvieron las capas de ZnO nombradas como $\text{ZnO}_{\text{ED}}/\text{ZnO}_{\text{DB}}$ y $\text{ZnO}_{\text{ED}}/\text{ZnO}_{\text{DB}}-\text{GO}$.

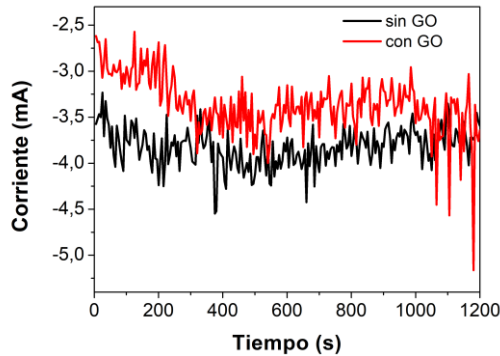


Figura 4. 39: Corriente transitoria para la electrodeposición de la capa tampón de ZnO sobre la capa de ZnO_{DB}. Efecto de la adición de GO en la capa de ZnO_{DB}

Con el fin de obtener la unión p–n de la celda solar, se procedió con la síntesis de la capa de Cu₂O sobre las capas de ZnO. De acuerdo con Perng y colaboradores, un mayor espesor de esta capa permite una mayor absorción de fotones. Estos fotones podrían incrementar la generación de pares electrón–hueco dentro de la celda y mejorar las propiedades fotoeléctricas (D. C. Perng et al., 2017). Además, Cheng y colaboradores obtuvieron una significativa mejora en las propiedades optoelectrónicas (V_{OC}) de la celda solar al incrementar el espesor de la capa de Cu₂O (Cheng et al., 2013).

De acuerdo con estas apreciaciones y después de realizar estudios preliminares en los que se varió el tiempo de depósito de Cu₂O entre 1 y 3 h, se determinó que el tiempo de electrodeposición de la capa de Cu₂O, sobre las capas de ZnO_{DB} y ZnO_{DB}–GO, sea igual a 3 h. En la Figura 4. 40 se muestran las curvas de electrodeposición de la capa de Cu₂O sobre las capas de ZnO_{ED}/ZnO_{DB} y ZnO_{ED}/ZnO_{DB}–GO.

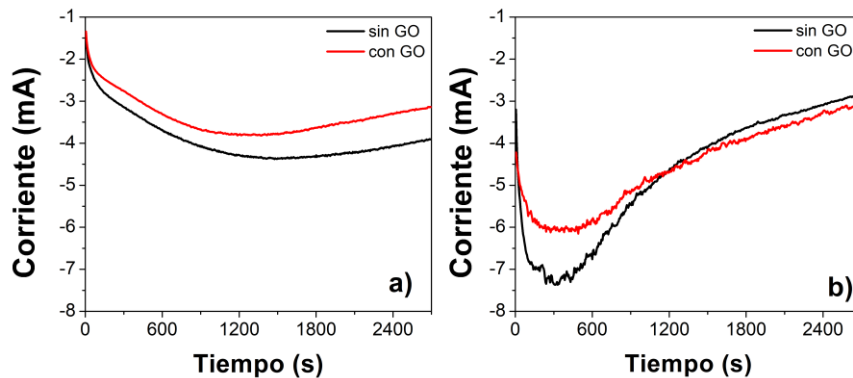


Figura 4. 40: Corriente transitoria para la electrodeposición de la capa de Cu₂O sobre las capas de ZnO_{DB} en (a) ausencia y (b) presencia de la capa tampón ZnO. Efecto de la adición de GO en la capa de ZnO_{DB}

En la Figura 4. 40a se muestra una comparativa del proceso de electrodeposición de Cu_2O sobre las capas de ZnO_{DB} y $\text{ZnO}_{\text{DB}}-\text{GO}$ y en la Figura 4. 40b se observa la influencia de la capa tampón de ZnO_{ED} en la interfase $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}_{\text{ED}}$. Como se observó anteriormente, la presencia de rGO en la capa de ZnO_{DB} reduce su conductividad. Por lo tanto, cuando se realiza el proceso de electrodeposición de la capa de Cu_2O se observa que los valores de corriente de crecimiento (meseta) son más bajos, lo cual es indicativo de un menor espesor de la capa de Cu_2O . Además, los grupos funcionales de oxígeno residual del rGO sirve como sitio de nucleación para el crecimiento de la capa de Cu_2O (A. Pruna, Shao, Kamruzzaman, Zapien, & Ruotolo, 2016b). Por otra parte, al analizar el proceso de electrodeposición de la capa de Cu_2O en presencia de la capa tampón de ZnO sobre las capas de ZnO_{DB} (Figura 4.40b) se observa que existe un proceso de nucleación mejorado de los cristales de Cu_2O , lo cual puede ser indicativo de un bajo desajuste de la red.

▪ Estructura cristalina

En la Figura 4. 41 se muestran los difractogramas de rayos X de la unión $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}_{\text{DB}}$ sobre los sustratos de vidrio conductor (FTO), así como, el efecto de la adición de GO, en la capa de ZnO_{DB} ; y de la capa tampón de ZnO , en la interfase. Se observa que en los difractogramas aparecen los picos correspondientes al sustrato de FTO (identificados con +).

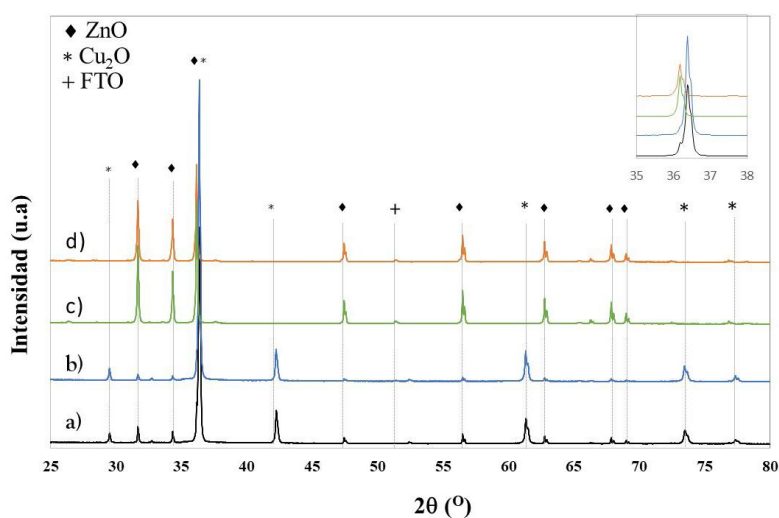


Figura 4. 41: Difractogramas de rayos X de la unión $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$ en ausencia de la capa ZnO_{ED} (a) sin GO y (b) con GO; y en presencia de la capa de la capa ZnO_{ED} (c) sin GO y (d) con GO

La estructura hexagonal tipo wurtzita del ZnO fue identificada por la presencia de los planos (100), (002), (101), (102), (110), (103) y (201), de acuerdo con la tarjeta de identificación JCPDS 00-036-1451; con una fuerte orientación del eje c (Lahmar et al.,

2017). Al analizar el difractograma de la estructura $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}_{\text{DB}}$ en presencia de la capa tampón de ZnO se observa que existe una orientación aleatoria de los cristales, la cual es indicativa de una alta rugosidad de la capa de ZnO_{ED} . De acuerdo con Pruna y colaboradores, la adición de GO en la síntesis de ZnO puede modificar el coeficiente de textura del plano (002) del ZnO (A. Pruna, Wu, Zapien, Li, & Ruotolo, 2018), en este caso se observa que la adición de GO en la capa de ZnO_{DB} baja la intensidad del pico. Esto puede deberse a la electrodeposición de los cristales de ZnO sobre las nanohojas de rGO que sobresalen de la estructura.

La estructura cúbica del Cu_2O fue identificada por la presencia de los planos (111), (310), (222) de acuerdo con la tarjeta de identificación JCPDS 00-005-0667 (Septina et al., 2011). No se observan picos característicos de las estructuras de cobre metálico o CuO , es decir, que durante el proceso de electrodeposición sólo se obtuvo Cu_2O (X. Jiang et al., 2015). La presencia de la capa tampón de ZnO_{ED} parece afectar la estructura de los cristales de Cu_2O electrodepositados, debido a que en presencia de esta capa los planos (110), (200), (220), (311) de Cu_2O desaparecen.

La superposición de los planos (111) del Cu_2O y (101) del ZnO (X. Jiang et al., 2015; Lahmar et al., 2017) y el ligero cambio de ángulo del pico de Cu_2O con la presencia de la capa tampón de ZnO_{ED} son indicativos de fuertes propiedades de la interfase $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}_{\text{DB}}$.

▪ Análisis morfológico

La morfología de la interfase $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}_{\text{DB}}$ fue analizada mediante microscopía FE–SEM. Las imágenes transversales se muestran en la Figura 4. 42. Se observa en todos los casos que las imágenes muestran una buena cobertura del sustrato de vidrio conductor con la capa de ZnO_{DB} , mostrando una alta homogeneidad y espesor uniforme. Asimismo, se observa una interfase continua entre la capa de ZnO_{DB} y la capa de Cu_2O , lo que permite fácilmente su distinción.

Las estructuras de $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}_{\text{DB}}$ mostradas en las Figuras 4. 42a y b son compactas y no presentan poros visibles. Además, debido a la presencia de la capa tampón de ZnO_{ED} en la interfase $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}_{\text{DB}}$ se observa que existe un cambio en la estructura de los cristales de Cu_2O (Figura 4. 42b) y que coincide con los resultados obtenidos por difracción de rayos X. Además, en el recuadro de la Figura 4. 42b se observa que los cristales formados presentan un menor tamaño de grano y son más densos/compactos.

Por otra parte, se observa que la adición de GO induce a una mayor porosidad a la capa de ZnO_{DB} (Figuras 4. 42c y d). Esto puede ser debido a que después de la aplicación del tratamiento térmico a las capas de $\text{ZnO}_{\text{DB}}-\text{GO}$ se produce una eliminación parcial del agua y de los grupos funcionales de oxígeno del GO. La mayor porosidad se observa en la capa de $\text{ZnO}_{\text{ED}}/\text{ZnO}_{\text{DB}}-\text{GO}$ (Figura 4. 42d) que puede deberse a la reducción parcial del GO por el tratamiento térmico aplicado y a la reducción electroquímica del GO durante el proceso de electrodeposición de la capa de tampón de ZnO_{ED} .

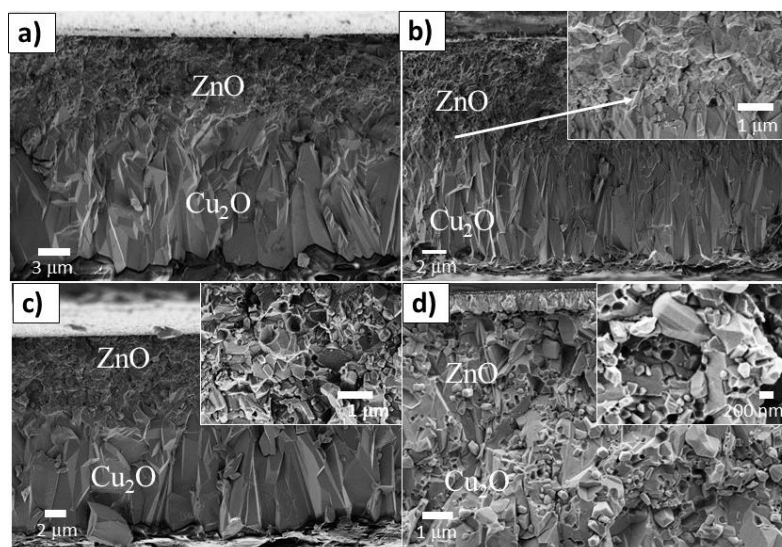


Figura 4. 42: Imágenes FE–SEM de la sección transversal de la unión Cu₂O/ZnO_{DB} en (a) ausencia y (b) presencia de la capa tampón de ZnO_{ED}; y de Cu₂O/ZnO_{DB}–GO en (c) ausencia y (d) presencia de la capa tampón de ZnO_{ED}

▪ Análisis vibracional por espectroscopia Raman

La evolución de los espectros Raman de las capas de ZnO_{DB} en presencia de GO y de la capa tampón de ZnO_{ED} se muestran en la Figura 4. 43a. En estos espectros se observan los modos vibracionales activos del ZnO dominados por el modo E₂(bajo) a 100 cm⁻¹ y el modo E₂(alto) a 439 cm⁻¹, los cuales están asociados con los estados de vibración de la subred rígida del zinc y de la subred de oxígeno, respectivamente. De acuerdo con Zhang y colaboradores, la presencia de estos modos vibracionales activos del ZnO indican la perfecta calidad del cristal (R. Zhang, Yin, Wang, & Guo, 2009). Además, se muestran los picos correspondientes al modo E₂(alto)–E₂(bajo) a 333 cm⁻¹ aproximadamente, al modo A₁(TO) a 382 cm⁻¹, al sobretono 2B₁(LO) a 541 cm⁻¹ (Cuscó et al., 2007) y al fonón E₁(LO) a 585 cm⁻¹, el cual aparece cuando el eje c de la wurtzita del ZnO es perpendicular a la superficie de la muestra (Alim, Fonoberov, & Balandin, 2005; R. Zhang et al., 2009)

La intensidad del modo E₂(alto) del ZnO disminuye con la presencia de GO y de la capa tampón, esto se debe a posibles fluctuaciones en el desorden estructural del ZnO. Además, muestran un desplazamiento que sugiere una tensión de compresión (Yanqiu Huang, Liu, Li, Zeng, & Liu, 2003). Sin embargo, la electrodeposición de una capa tampón resultó en un desplazamiento más bajo del modo respecto a los valores teóricos. Además, el modo E₁(LO) se ve más afectado por la presencia de impurezas y/o defectos (Šćepanović, Grujić-Brojčin, Vojisavljević, Bernik, & Srećković, 2010).

En la Figura 4. 43b se muestran las bandas típicas del GO en los compuestos sintetizados. En comparación con el GO, los espectros de las capas $\text{ZnO}_{\text{DB}}\text{-GO}$ y $\text{ZnO}_{\text{DB}}\text{-GO}/\text{ZnO}_{\text{ED}}$ muestran un desplazamiento de las bandas D y G, con mayor pronunciación en la capa $\text{ZnO}_{\text{DB}}\text{-GO}/\text{ZnO}_{\text{ED}}$, así como, una disminución en la relación de intensidad entre las bandas D y G, lo que sugiere una eliminación parcial de los grupos funcionales de oxígeno y un aumento en el tamaño promedio de los dominios de los átomos de carbono con hibridación sp^2 (A. Pruna et al., 2016a).

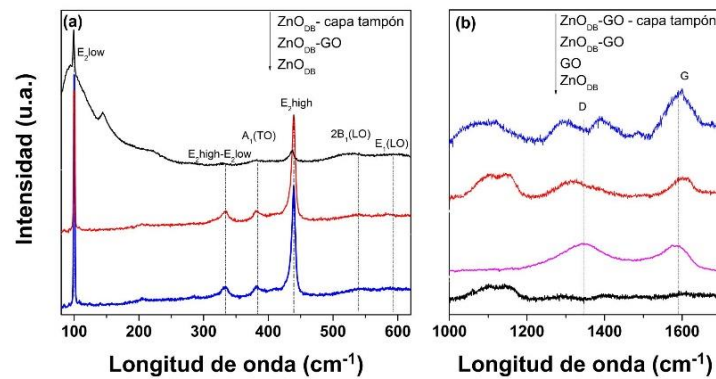


Figura 4. 43: Espectros Raman de las capas de (a) ZnO_{DB} y (b) GO. Efecto de la adición de GO y de la capa tampón de ZnO_{ED} .

▪ Comportamiento fotoeléctrico

Una vez finalizado el proceso de fabricación de las celdas solares mediante las técnicas de Doctor Blade y electrodeposición se procedió con la caracterización fotoeléctrica de las celdas solares $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}_{\text{DB}}$, $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}_{\text{ED}}/\text{ZnO}_{\text{DB}}$, $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}_{\text{DB}}\text{-GO}$ y $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}_{\text{ED}}/\text{ZnO}_{\text{DB}}\text{-GO}$. Los valores de los parámetros fotoeléctricos de densidad de corriente de cortocircuito (J_{SC}) y voltaje de circuito abierto (V_{OC}) se muestran en la Tabla 4. 4 y las curvas características de densidad de corriente vs voltaje de las celdas solares en la Figura 4. 44.

Tabla 4. 4: Parámetros fotoeléctricos de las celdas solares fabricadas mediante las técnicas de Doctor Blade y electrodeposición

Celda solar	V_{OC} (mV)	J_{SC} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)
$\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}_{\text{DB}}$	100.7	39.3
$\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}_{\text{ED}}/\text{ZnO}_{\text{DB}}$	10.8	0.08
$\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}_{\text{DB}}\text{-GO}$	82.6	103.4
$\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}_{\text{ED}}/\text{ZnO}_{\text{DB}}\text{-GO}$	53.2	242.5

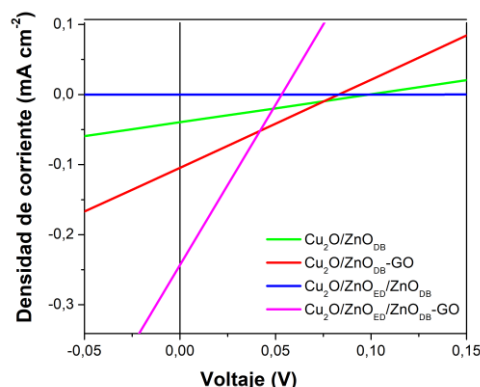


Figura 4. 44: Curvas de densidad de corriente vs. voltaje con iluminación de las celdas solares tipo p–n de Cu₂O/ZnO fabricadas mediante las técnicas de Doctor Blade y electrodeposición

De acuerdo con lo mostrado en la Tabla 4. 4 y en la Figura 4. 44 la celda solar Cu₂O/ZnO_{DB} en presencia de la capa tampón de ZnO_{ED} (celda solar Cu₂O/ZnO_{ED}/ZnO_{DB}) presenta los valores fotoeléctricos más bajos. Este comportamiento podría estar asociado a los procesos de recombinación que se producen por una mayor resistividad de la capa de ZnO_{ED} que impide el flujo de los electrones (Kang et al., 2016; Ke et al., 2016). Por el contrario, se observa que la adición de GO en la capa de ZnO_{DB} (celda solar Cu₂O/ZnO_{DB}-GO) provoca una disminución del 18 % en el valor del V_{OC} pero un incremento de 2.6 veces el valor de J_{SC} . Este incremento se puede atribuir a que la presencia de rGO, el cual puede impedir los procesos de recombinación electrón–hueco e incrementar el transporte de electrones en la capa activa de ZnO. Para el caso de la celda solar Cu₂O/ZnO_{ED}/ZnO_{DB}-GO se observa una disminución en el valor del V_{OC} pero un incremento de hasta 6 veces el valor inicial de J_{SC} .

Los resultados de la caracterización fotoeléctrica de las celdas solares del tipo unión p–n fabricadas por las técnicas de Doctor Blade y electrodeposición están de acuerdo con la literatura, es decir, que la adición de grafeno (o GO reducido) a la unión p–n mejora la transferencia de carga, ya que puede servir como un canal para las cargas fotogeneradas (Bai et al., 2017; Y. Wang, Wang, & He, 2013). Además, la adición de GO a la capa de ZnO_{DB} permite un crecimiento más orientado de la capa de ZnO_{ED}, la cual mejora la electrodeposición de Cu₂O. En la Tabla 4. 5 se muestra una comparación con otros trabajos sobre este tipo de celda solar.

Tabla 4. 5: Parámetros fotoeléctricos de celdas solares del tipo unión p–n de Cu₂O/ZnO obtenidas por diferentes métodos de fabricación

Celda Solar	Método de fabricación	V _{oc} (mV)	J _{sc} (mA cm ⁻²)	Referencia
Cu ₂ O/ZnO/ITO	Pirólisis de aerosol	60	0.3	(Panigrahi et al., 2017)
Cu ₂ O/i-ZnO/n-IGZO	Electrodeposición	140 410	0.47 0.21	(Ke et al., 2016)
Cu ₂ O/ZnO NWs/ZnO _{ALD}	Depósito por capa atómica de ZnO y Electrodeposición de ZnO NWs y Cu ₂ O	0.051- 0.058	0.009- 0.025	(Makhlouf et al., 2017)
Cu ₂ O/ZnO-GO/FTO	Doctor Blade de ZnO–GO y electrodeposición de Cu ₂ O	53	0.242	Este trabajo

4.4.1.2 Celda solar obtenida por electrodeposición

Los resultados que se desarrollan en este apartado han sido escritos en forma de artículo científico bajo el nombre de “**Performance of graphene oxide-modified electrodeposited ZnO/Cu₂O heterojunction solar cells**” publicado en el Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio.

Rosas-Laverde NM, Pruna A, Cembrero J, Orozco-Messana J, Manjón F (2019) Performance of graphene oxide-modified electrodeposited ZnO/Cu₂O heterojunction solar cells. Boletín la Soc Española Cerámica y Vidr 1–11. doi.org/10.1016/j.bsecv.2019.06.002

El método (B) de fabricación de la celda solar por electrodeposición sobre un sustrato de vidrio conductor se ilustra en la Figura 4. 45. Este proceso incluye las siguientes etapas: (i) electrodeposición de la capa de ZnO sobre el sustrato vidrio conductor; (ii) modificación o no de la interfase con una capa de GO mediante el método de inmersión; (iii) aplicación o no de un tratamiento térmico y (iv) electrodeposición de una capa de Cu₂O. Sobre la capa de Cu₂O se colocó una capa de cemento de carbono conductor. Al finalizar el proceso se obtiene una celda solar cuya estructura corresponde al de la Figura 4. 37b.

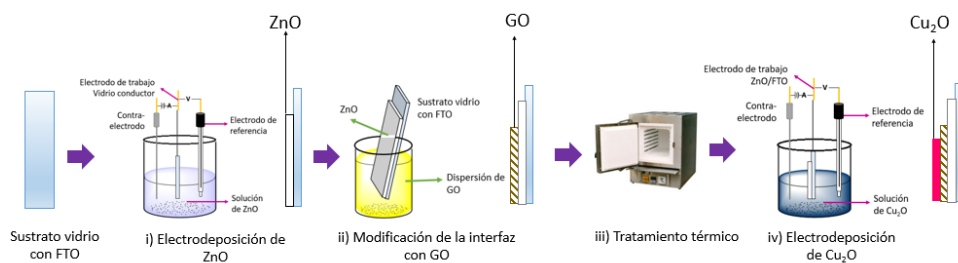


Figura 4. 45: Esquema del proceso de fabricación de una celda solar por electrodeposición de ZnO y Cu₂O sobre un sustrato de vidrio recubierto con FTO

Para la síntesis de la capa de ZnO se consideraron varios parámetros que se muestran en la Tabla 4. 6.

Tabla 4. 6: Variables de control y niveles de trabajo para la síntesis de ZnO

Variable	Código	Nivel bajo (-)	Nivel algo (+)
Medio electrolítico	A	H ₂ O	DMSO
Tratamiento térmico (recocido)	B	sin	con
GO	C	sin	con

Para iniciar con el proceso de fabricación de las celdas solares se analizó el proceso de formación de la capa de ZnO mediante voltametría de barrido lineal (*LSV*, *linear scan voltammetry*) sobre un sustrato de vidrio conductor utilizando como medios electrolíticos agua (acuoso) y dimetilsulfóxido (DMSO) (orgánico). Las curvas de LSV que se muestran en la Figura 4. 46 indican que el proceso de nucleación de ZnO es ligeramente más lento en medio orgánico que en medio acuoso. A pesar de esta pequeña diferencia, se podría considerar que el proceso de electrodeposición de ZnO se puede realizar a un potencial de -0.8 V independientemente del medio electrolítico.

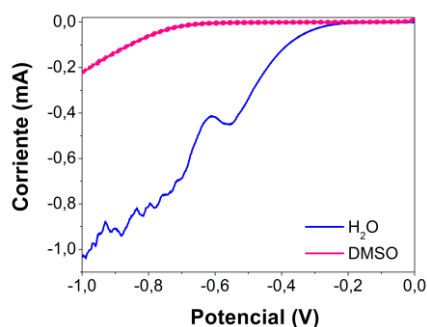


Figura 4. 46: Curvas de voltametría de barrido lineal de ZnO sobre un sustrato de vidrio conductor en medio acuoso y orgánico

Con el fin de conocer el proceso de crecimiento de la capa de ZnO sobre el sustrato de vidrio conductor en medio acuoso y orgánico se registraron las curvas transitorias del proceso de electrodeposición de ZnO (Londhe & Chaure, 2017; Oliveira et al., 2016). Las curvas cronoamperométricas de la electrodeposición de ZnO mostradas en la Figura 4. 47 presentan un comportamiento similar independientemente del medio electrolítico. Al comparar los procesos de crecimiento de ZnO y de acuerdo con los barridos lineales mostrados anteriormente, se observa que la corriente de la meseta de electrodeposición en medio orgánico es algo menor que la del medio acuoso. Además, se observa que estas curvas presentan dos etapas bien marcadas, las cuales corresponden a los procesos de nucleación y de crecimiento de la capa de ZnO, donde la densidad de corriente alcanza un valor de meseta (Mezine, Kadri, Hamadou, Benbrahim, & Chaouchi, 2018).

El proceso de nucleación de ZnO en medio acuoso ocurre durante los primeros 200 s, mientras que en medio orgánico este proceso se da alrededor de los 400 s. Además, se observa una mejor formación de los núcleos en el medio acuoso (pendiente de la curva algo más pronunciada), que en medio orgánico. A pesar de esto, la curva del proceso de electrodeposición en medio orgánico presenta una tendencia más estable, la cual indica un crecimiento más homogéneo de los núcleos de ZnO, mientras que la curva en medio acuoso muestra una evolución inestable que indica un crecimiento variable de las estructuras de ZnO.

La meseta de las curvas se estabiliza a un valor de 0.42 y 0.17 mA cm⁻² para el medio acuoso y orgánico, respectivamente; obteniéndose una capa de ZnO más gruesa en medio acuoso. Al finalizar el proceso de electrodeposición de la capa de ZnO se obtienen las capas nombradas como ZnO_H y ZnO_D, donde H corresponde al medio acuoso y D al medio orgánico.

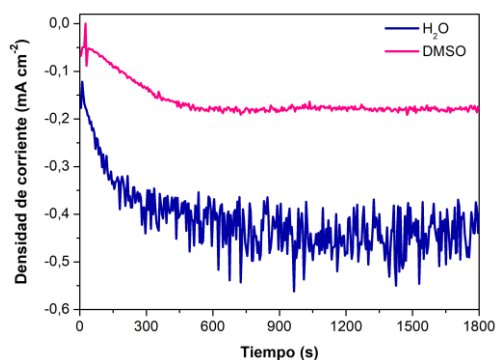


Figura 4. 47: Curvas cronoamperométricas de la obtención de ZnO sobre un sustrato de vidrio conductor en medio acuoso y orgánico

Una vez finalizado el proceso de obtención de la capa de ZnO sobre el sustrato de vidrio conductor, se procedió con la electrodeposición de la capa de Cu₂O. Antes de iniciar, se analizó el proceso de electrodeposición de la capa de Cu₂O sobre los sustratos

modificados con las diferentes capas de ZnO mediante LSV. En la Figura 4. 48 se muestran los voltamogramas de LSV de la electrodeposición de las capas de Cu₂O.

De acuerdo con lo que se observa, se establece que los procesos de nucleación del Cu₂O dependen de las condiciones superficiales de la capa de ZnO y que en este caso han sido modificadas por las condiciones (medio, tratamiento térmico, presencia de GO) de electrodeposición. A pesar de esto, se puede aplicar un valor de potencial de -0.6 V para realizar el proceso de electrodeposición de las capas de Cu₂O sobre las capas de ZnO. El mecanismo de reacción de la electrodeposición de Cu₂O es (Hussain et al., 2011; D.-C. C. Perng, Chen, Kao, & Chang, 2013; Venkatesan & Kannan, 2017):

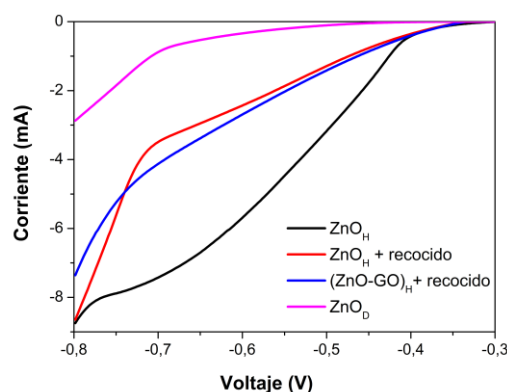
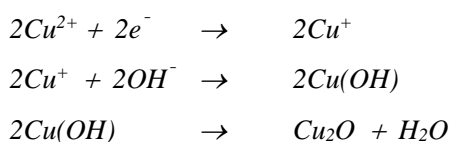


Figura 4. 48: Curvas de voltametría de barrido lineal de Cu₂O sobre un sustrato de vidrio conductor modificado con una capa de ZnO sintetizada en diferentes condiciones

El tiempo de electrodeposición de la capa de Cu₂O para este sistema fue de 2 h. En la Figura 4. 49 se representan las curvas cronoamperométricas correspondientes al proceso de electrodeposición de las capas de Cu₂O sobre los sustratos modificados con las capas de ZnO_H y ZnO_D, en función de la adición de una capa de GO y del tratamiento térmico (recocido) aplicado.

Como se puede apreciar el proceso de nucleación del Cu₂O ocurre antes de 200 s, independientemente del tipo de sustrato utilizado. Además, en ausencia de GO, el proceso de electrodeposición de Cu₂O sobre la superficie de la capa de ZnO_H da como resultado una meseta de -1.4 mA cm⁻², mientras que para la capa de ZnO_D la meseta se obtiene a -1.7 mA cm⁻². Esta diferencia se atribuye al bajo desajuste de red que existe entre el Cu₂O y el ZnO_D y que provoca un mejor crecimiento de Cu₂O. Por otra parte, al analizar el efecto de la adición de GO a la superficie de las capas de ZnO se observa una

reducción en la meseta de crecimiento de Cu_2O (-1.23 mA cm^{-2}), lo que significa capas de Cu_2O más delgadas, independientemente del medio electrolítico utilizado.

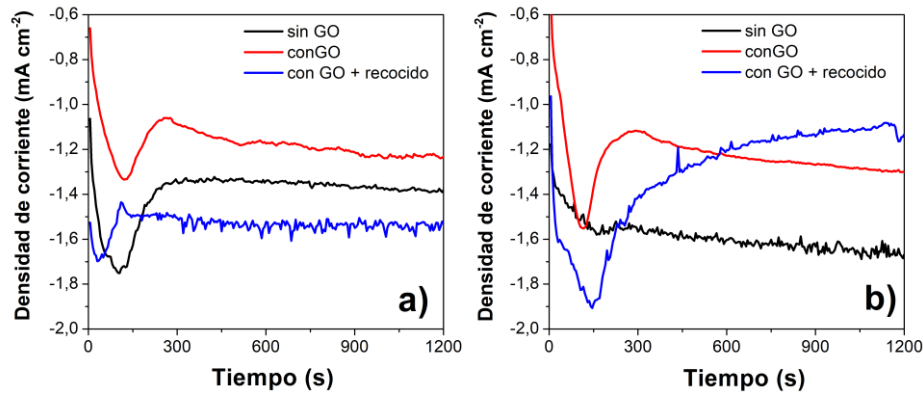


Figura 4. 49: Curvas cronoamperométricas de la obtención de Cu_2O sobre un sustrato de vidrio conductor modificado con una capa de (a) ZnO_D y (b) ZnO_H

Al analizar el efecto del tratamiento térmico en la capa de ZnO_H modificada con GO se observa que el proceso de electrodeposición de Cu_2O presenta una nucleación más baja en comparación con los demás sustratos de ZnO , por debajo de 100 s, y un aumento de la meseta de crecimiento del Cu_2O a -1.5 mA cm^{-2} . Esto se atribuye a que la estructura cristalina de la capa de ZnO fue mejorada con la aplicación del tratamiento térmico (Hussain et al., 2011) y a las propiedades de conductividad que presenta el GO después de dicho proceso, así como, a los grupos funcionales de oxígeno residuales del GO que sirven como sitios activos para la nucleación del Cu_2O . Sin embargo, para el caso de la capa de ZnO_D el tratamiento térmico produce un mayor tiempo de nucleación y una disminución del valor de la meseta. Esto se debe a la menor rugosidad que presenta la capa de ZnO_D (Kang et al., 2016), la cual ofrece menos sitios de nucleación para la formación de la capa de Cu_2O .

▪ Estructura cristalina

Los difractogramas de la unión $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$ sobre los sustratos de vidrio conductor (FTO) en diferentes condiciones de síntesis se muestran en la Figura 4. 50. Se puede apreciar que los difractogramas obtenidos son similares para todas las muestras de $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$ independientemente de las condiciones de síntesis de la capa de ZnO .

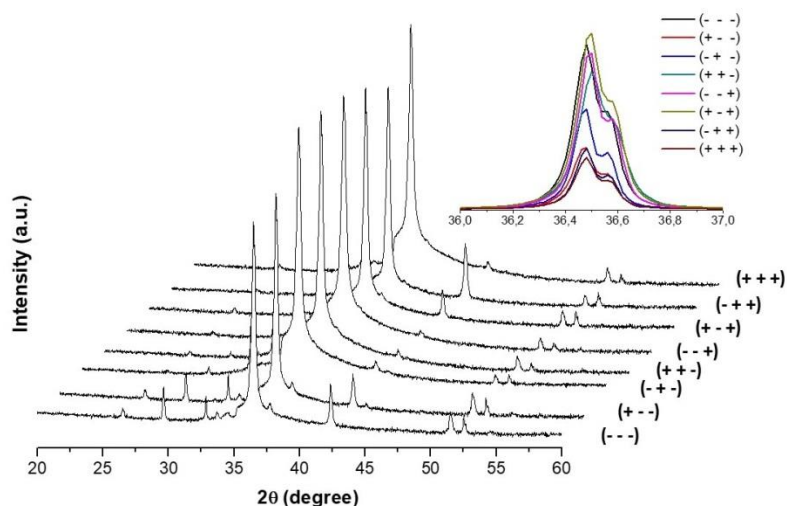


Figura 4. 50: Difractogramas de rayos X de la unión Cu₂O/ZnO a diferentes condiciones de síntesis (recuadro superposición de picos Cu₂O/ZnO)

Los difractogramas confirmaron la obtención de capas de ZnO con estructura cristalina hexagonal tipo wurtzita y una orientación preferencial en el plano (101). Además, se identificó el pico (100) de ZnO, de acuerdo con la carta de identificación JCPDS 00-036-1451 (Lahmar et al., 2017). En cuanto a las capas de Cu₂O sintetizadas se puede decir que estas mostraron una fuerte intensidad en el pico (111), lo cual indica su orientación preferencial (Hussain et al., 2011). Además, se identificaron los planos (110), (200) y (211) según la carta de identificación PDF JCPDS 00-005-0667 (Septina et al., 2011).

Una buena correspondencia cristalográfica entre estas estructuras se obtiene cuando el crecimiento de una capa de Cu₂O se produce con una orientación preferencial en el plano (111) sobre una capa de ZnO que tiene una orientación preferencial en el plano (101) (Makhlouf et al., 2017). De acuerdo con los difractogramas obtenidos se observa que la formación de la interfase Cu₂O/ZnO está dada por la superposición de los picos de difracción (101) de ZnO con el pico (111) de Cu₂O, como se observa en el recuadro de la Figura 4. 50.

La aplicación del tratamiento térmico en ausencia de GO da como resultado una reflexión más intensa de los picos de las capas en la interfase Cu₂O/ZnO. Sin embargo, en presencia de GO se obtiene una menor intensidad de estos picos, lo que coincide con el estudio de electrodeposición en donde se determinó la obtención de capas más delgadas de Cu₂O en presencia de GO. No se observan otros picos de difracción, excepto los correspondientes al del sustrato de vidrio conductor (FTO) a 26.49 °, 51.52 ° (Cheng et al., 2013), lo que indica la idoneidad de los parámetros de electrodeposición para la fabricación de la unión p-n entre el Cu₂O y ZnO.

▪ **Análisis morfológico**

La morfología de las capas de ZnO y Cu₂O electrodepositadas se analizó mediante microscopía FE–SEM. La Figura 4. 51a muestra la morfología típica del sustrato de vidrio conductor (vidrio recubierto con una capa de FTO) empleado en la síntesis de la unión p–n de Cu₂O/ZnO, como se observa la capa de FTO texturizada presenta granos de gran tamaño que se encuentran dispersos y cubren de manera homogénea toda la superficie del sustrato de vidrio, lo que de acuerdo con Shi y colaboradores genera una alta rugosidad del sustrato de vidrio conductor (B. Shi et al., 2017).

Al analizar la morfología de las capas de ZnO_H y ZnO_D electrodepositadas sobre el sustrato de FTO (Figuras 4. 51b y c) se observa que además de la rugosidad propia de la superficie del sustrato, el tipo de medio electrolítico utilizado en el proceso de electrodeposición afecta de manera directa a su morfología. Además, se aprecia un cambio evidente de la morfología del ZnO_H en forma de varilla con un gran diámetro, a las varillas fusionadas más delgadas del ZnO_D (Pullini, Pruna, Zanin, & Mataix, 2012).

La presencia de GO se evidencia en las imágenes de la Figura 4. 51d y el recuadro (flecha) que representan la capa de ZnO_H modificada con GO después de la aplicación del tratamiento térmico. En esta micrografía se observa que el recubrimiento de GO no es continuo y esto se debe a la eliminación parcial de los grupos de oxígeno del GO, lo cual provoca un incremento de la hidrofobicidad de las capas; y al comportamiento diferente que presentan el ZnO y GO a nivel estructural después de la aplicación del tratamiento térmico. Por último, en la Figura 4. 51e se presenta la morfología típica en forma de cubos de la capa de Cu₂O (Cembrero-Coca et al., 2017).

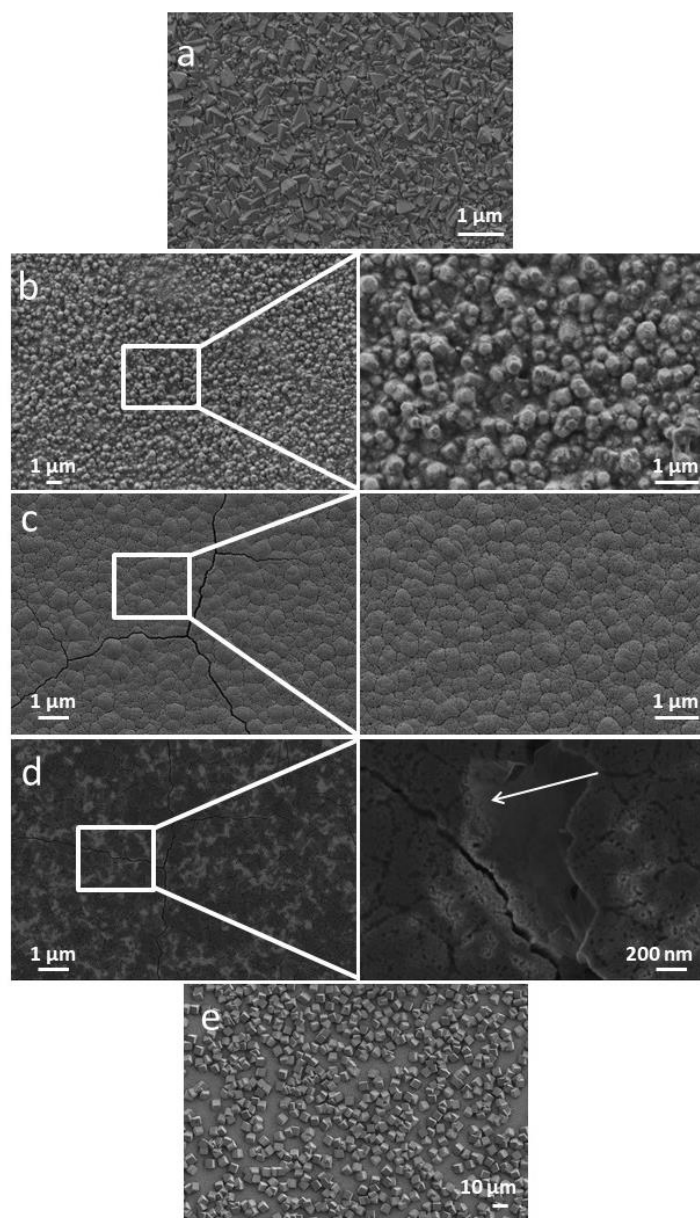


Figura 4. 51: Imágenes FE-SEM de (a) morfología del sustrato de FTO, ZnO electrodepositado en medio acuoso (b y el recuadro) y orgánico (c y el recuadro), capa de ZnO modificada con rGO (d y el recuadro) y (e) la morfología típica de Cu₂O electrodepositado

Los espesores de las capas de ZnO y Cu₂O, obtenidos por FIB, correspondientes a la unión p–n de Cu₂O/ZnO se muestran en la Tabla 4. 7. Se puede observar que el espesor de la capa de ZnO se ve ligeramente afectado por el medio electrolítico utilizado en el proceso de electrodeposición. Además, se observa que la presencia de rGO en la interfase Cu₂O/ZnO reduce el espesor de la capa de Cu₂O en aproximadamente 1 μm , lo cual se debe a la presencia de los grupos de oxígeno residual del rGO que inducen una conductividad más baja. Se puede observar claramente un fuerte efecto de interfase entre la capa de ZnO y Cu₂O, tal como se muestra en la Figura 4 .52.

Tabla 4. 7: Espesores de las capas de ZnO y Cu₂O

Muestra (ABC)	Espesor de ZnO (nm)	Espesor de Cu ₂ O (μm)
(- + -)	536	9.9
(+ + -)	521	10.5
(- + +)	543	8.9
(+ + +)	552	9

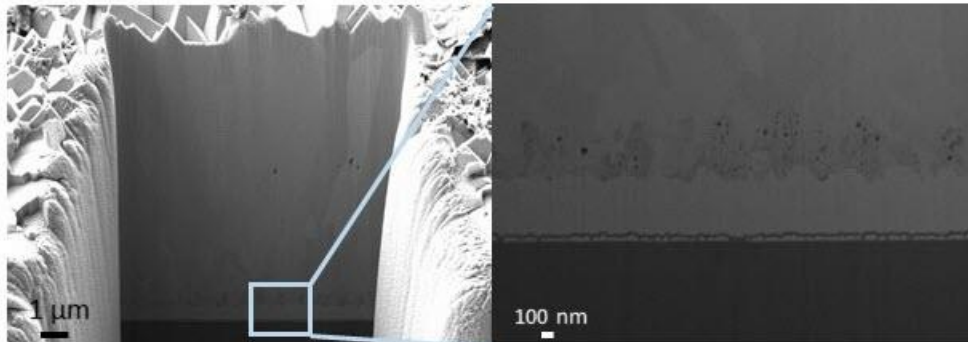


Figura 4. 52: Sección transversal de la unión p–n de Cu₂O/ZnO

▪ Análisis vibracional por espectroscopia Raman

Los defectos producidos por el medio electrolítico, uso de GO y la aplicación de un tratamiento térmico en la red cristalina del ZnO fueron estudiados por espectroscopia Raman y se muestran en la Figura 4. 53. De acuerdo con lo que se observa en los espectros se pueden confirmar que (i) el proceso de electrodeposición de la capa de ZnO, utilizando un medio acuoso u orgánico, se realizó de manera exitosa y (ii) las capas de ZnO fueron modificadas con la adición de GO.

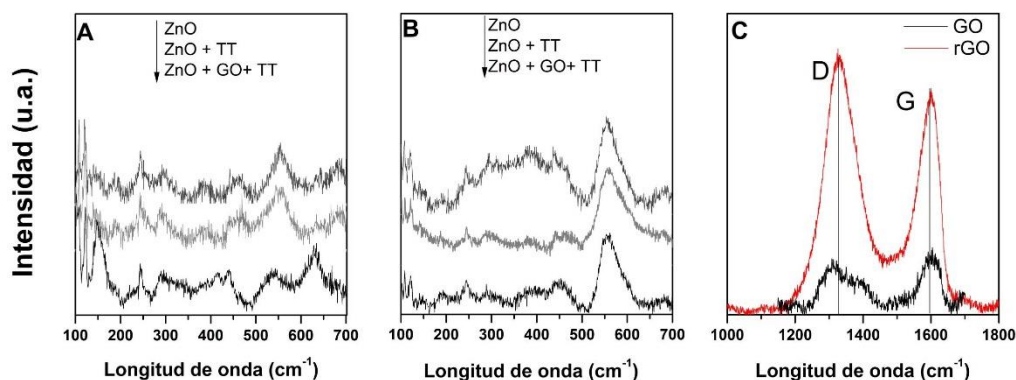


Figura 4. 53: Espectros Raman de la capa de ZnO electrodepositada en medio (a) acuoso y (b) orgánico. Efecto del tratamiento térmico y modificación con GO. (c) Espectros Raman de la capa de GO antes y después del tratamiento térmico

Los espectros Raman de las capas de ZnO_H y ZnO_D se muestran en las Figuras 4. 53a y b, respectivamente. El modo típico de la fase de wurtzita hexagonal del ZnO se observa a 437.9 cm⁻¹, en la capa de ZnO_H y en las de ZnO_H modificadas con GO y después de la aplicación de un tratamiento térmico, y corresponde al fonón óptico no polar E_{2H} (Manjón, K., & R., 2002; Marí, Manjón, Mollar, Cembrero, & Gómez, 2006; A. Pruna et al., 2016b). Además, se observa un pico alrededor de 411 cm⁻¹ que podría estar relacionado con el modo E₁(TO) del ZnO (Manjón et al., 2002), lo que indica un aumento de la calidad cristalina después de la aplicación del tratamiento térmico. Sin embargo, este pico se desplaza hacia números de onda más altos (445 cm⁻¹) y disminuye en intensidad, al modificar la capa de ZnO_H con GO y el tratamiento térmico, lo que es indicativo de desorden en la red de ZnO (Kundu, 2014).

La banda ancha centrada en 538 cm⁻¹ podría atribuirse al modo TO+TA del ZnO hexagonal, pero es más probable que esté relacionada con la densidad de estados de un solo fonón observada debido a la dispersión Raman asistida por defectos (Marí et al., 2006). También se la relaciona con los defectos, incluidas las vacancias de oxígeno y los defectos intersticiales, del zinc (A. Pruna et al., 2016b). Se observa que esta banda cambia a 550 y 553 cm⁻¹ junto con un aumento de la intensidad después del tratamiento térmico y la modificación la capa de ZnO_H con el GO. Estos resultados concuerdan con lo reportado en otros estudios que informan un aumento de defectos en el ZnO tras el proceso de hibridación con GO (Pan, Yang, & Xu, 2014; A. Pruna et al., 2018).

La banda ancha a 631 cm⁻¹ atribuida a TA+LO o más específicamente a TA+B_{1H} (Manjón, Marí, Serrano, & Romero, 2005; Marí et al., 2006) aparece en el ZnO después de la modificación con el tratamiento térmico y la adición de GO. Como se puede ver en la Figura 4. 53b el uso de un electrolito orgánico presenta características Raman similares para las capas de ZnO. Sin embargo, se observó un pico más intenso a 553 cm⁻¹ que

apunta hacia un mayor nivel de defectos en la red de ZnO, lo que significa que la calidad del ZnO es peor cuando se utiliza una solución orgánica en lugar de una acuosa.

La evolución de la estructura del GO con la aplicación del tratamiento térmico se muestra en la Figura 4. 53c. Las bandas típicas del GO están, presentes en los espectros de todas las capas de ZnO modificadas, a 1598 cm^{-1} el modo G, correspondiente a la hibridación de los átomos de carbono sp^2 ; y a 1320 cm^{-1} el modo D, el cual se activa por los defectos en la red de carbono (A. Pruna et al., 2016b). Después del tratamiento térmico, el GO se reduce a rGO mediante la eliminación parcial de los grupos de oxígeno y presenta una relación de intensidad más alta entre las bandas D y G.

▪ Comportamiento fotoeléctrico

Una vez sintetizadas y caracterizadas las capas de Cu_2O y ZnO se procedió con la caracterización de las propiedades fotoeléctricas de las celdas solares obtenidas. Para ello, se analizó el efecto del medio electrolítico (A), la aplicación de un tratamiento térmico (B) y la modificación con GO (B) en las propiedades fotoeléctricas de la unión p-n de $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 4. 8 y las curvas de densidad de corriente vs voltaje se representan en la Figura 4. 54.

Tabla 4. 8: Parámetros fotoeléctricos de celdas solares del tipo unión p-n de $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$ obtenidas por electrodeposición

Muestra (A B C)	V_{OC} (mV)	I_{SC} ($\mu\text{A cm}^{-2}$)
- - -	56.7	130.9
+ - -	80.8	188.3
- + -	68.0	155.4
+ + -	57.7	298.0
- - +	49.7	125.6
+ - +	106.7	94.7
- + +	66.7	158.3
+ + +	121.4	92.0

Como se puede observar, en las celdas solares fabricadas con capas de ZnO_H la aplicación de un tratamiento térmico provoca un aumento del V_{OC} , lo cual se debe a la mejora de la conductividad de la capa de ZnO gracias a su mayor calidad cristalina; mientras que la adición de GO provoca una ligera disminución del V_{OC} . Sin embargo, el V_{OC} aumenta al aplicar un tratamiento térmico en presencia de GO. Este efecto puede atribuirse a la mejora en las propiedades de conductividad del rGO con respecto al GO. Un efecto similar se observó en la tendencia de la I_{SC} . Los resultados indicaron que el

uso de GO y la aplicación de un tratamiento térmico incrementan los parámetros fotoeléctricos, tal como se aprecia en la Figura 4. 54. Al analizar el uso de un medio orgánico para la electrodeposición de la capa de ZnO se determina que los valores de V_{OC} se incrementan en las mismas condiciones del medio acuoso. Este resultado puede explicarse por la diferencia en la morfología de las capas (Kang et al., 2016).

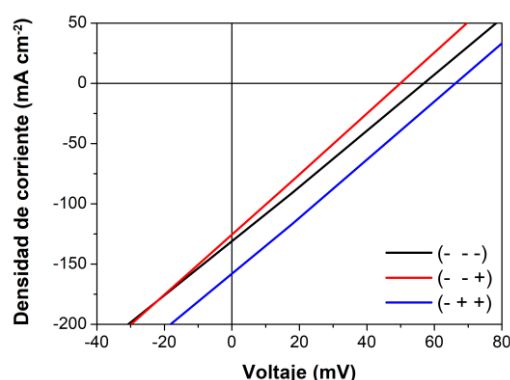


Figura 4. 54: Curvas de densidad de corriente vs voltaje con iluminación de las celdas solares tipo p–n de Cu₂O/ZnO obtenidas por electrodeposición en medio acuoso

De acuerdo con los resultados se puede establecer que (i) se obtienen capas de Cu₂O más delgadas cuando el proceso de electrodeposición se realiza sobre capas de ZnO modificadas con GO, (ii) la aplicación de un tratamiento térmico mejora el proceso de electrodeposición de las capas de Cu₂O, (iii) la modificación de la interfase Cu₂O/ZnO con una capa de GO y la aplicación del tratamiento térmico aumentan ligeramente las propiedades fotoeléctricas de las celdas solares.

4.4.2. Celda solar sobre un sustrato cerámico metalizado

Las celdas solares del tipo unión p–n sobre los sustratos cerámicos metalizados fueron fabricadas utilizando óxido de zinc (ZnO), como semiconductor tipo n; y óxido de cobre (Cu₂O), como semiconductor tipo p. En la Figura 4. 55 se muestra un esquema general de la configuración de la celda solar tipo p–n fabricada sobre el sustrato cerámico metalizado.

De acuerdo con la configuración típica de una celda solar del tipo unión p–n (Figura 2. 12) el óxido conductor transparente (*TCO*, *transparent conducting oxides*) sirve como contacto frontal de la celda solar y ventana para la incidencia de la radiación solar, cuando sobre este se deposita un semiconductor tipo n, por lo que requiere de una elevada conductividad y baja absorción óptica (Barreau et al., 2018). Normalmente, en la fabricación de celdas solares se utilizan sustratos de vidrio (Han et al., 2017) o polímero (Shah et al., 2004) recubiertos con FTO ($4.4 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$), AZO (óxido de zinc dopado con aluminio) ($9 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$) (Bittau et al., 2018) o ITO ($10^{-5} \Omega \text{ cm}$) (Swain, 2007).

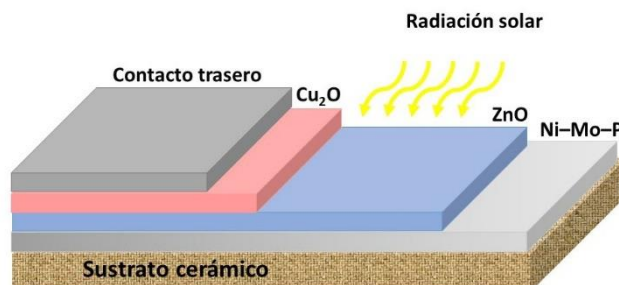


Figura 4. 55: Esquema de una celda solar del tipo unión p-n de ZnO y Cu₂O sobre un sustrato cerámico metalizado

Con estos antecedentes, en esta investigación se propuso funcionalizar un sustrato cerámico tipo baldosa para su uso como celda solar con miras a su aplicación en sistemas fotovoltaicos integrados. El sustrato metalizado por reducción química autocatalítica posee una baja resistividad ($10.6 \pm 2.2 \mu\Omega \text{ cm}$) y buenas propiedades mecánicas que le permiten ser utilizado como sustrato en la fabricación de celdas solares. Sin embargo, se debe considerar que la incidencia de la radiación solar para este tipo de arquitectura se realiza sobre la capa de ZnO y no a través del sustrato cerámico metalizado.

Con el fin de fabricar este tipo de celda solar sobre el sustrato cerámico metalizado, de los dos métodos propuestos, el método (B) es el que mejor se adapta a este tipo de sustrato debido a que se basa en procesos de electrodeposición y no requiere de tratamientos térmicos que pueden afectar la estructura y propiedades del recubrimiento de Ni-Mo-P. Además, es un método que permite obtener estructuras con alta cristalinidad (Kang et al., 2016). Por tanto, se consideran los mismos parámetros de electrodeposición de las capas de ZnO y Cu₂O sobre el sustrato de vidrio conductor. Estos parámetros fueron -0.8 V durante 30 min para la electrodeposición de la capa de ZnO y -0.6 V para la capa de Cu₂O. El tiempo de electrodeposición de Cu₂O para este sistema fue de 5 h.

El proceso de fabricación de la celda solar por electrodeposición sobre un sustrato cerámico metalizado se ilustra en la Figura 4. 56 e incluye las etapas de electrodeposición de la capa de ZnO, seguido del depósito de Cu₂O. Al finalizar se cubrió la capa de Cu₂O con una capa de cemento de carbono conductor. Para este sistema se consideraron aspectos como (i) fabricación del contacto frontal de la celda sobre el sustrato cerámico; (ii) modificación del recubrimiento metálico de Ni-Mo-P; y (iii) efecto de la electrodeposición de ZnO.

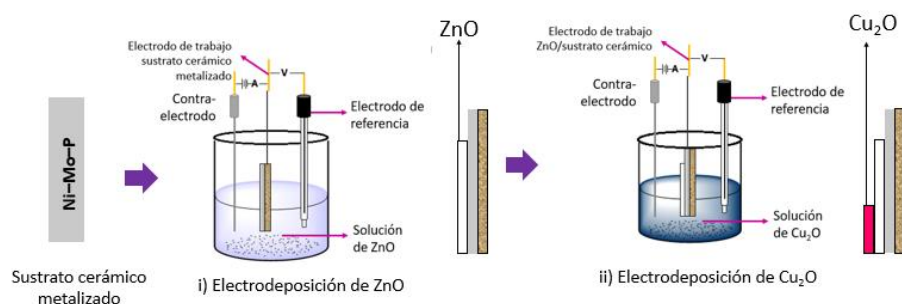


Figura 4. 56: Esquema del proceso de fabricación de una celda solar por electrodeposición de ZnO y Cu₂O sobre un sustrato cerámico metalizado

A continuación, se desarrollan cada uno de los aspectos que influyeron de manera directa en la fabricación de la celda solar sobre el sustrato cerámico metalizado. Se debe recordar que a menos que se indique lo contrario las celdas solares fueron fabricadas sobre los sustratos cerámicos metalizados obtenidos con un proceso de activación del catalizador de paladio de 300 °C durante 12 h por reducción química autocatalítica de Ni–Mo–P a 80 °C durante 30 min. El sustrato cerámico metalizado fue nombrado como CS. En estas condiciones el sustrato CS presentó una resistividad de volumen de $10.6 \pm 2.2 \mu\Omega \text{ cm}$.

4.4.2.1 Fabricación del contacto frontal de la celda solar

Tal como se mencionó arriba, las celdas solares del tipo unión p–n de Cu₂O y ZnO se fabrican sobre sustratos de vidrio recubiertos con ITO (J. W. Chen et al., 2011; Fujimoto, Oku, Akiyama, & Suzuki, 2013; S. Jeong & Aydil, 2009; Kathalingam et al., 2017; Panigrahi et al., 2017) o con FTO (Abdelfatah, Ismail, & El-Shaer, 2018; Lahmar et al., 2017; Septina et al., 2011) debido a su alta conductividad y transparencia, las cuales reducen las pérdidas resistivas. Por otra parte, se conoce que el FTO se utiliza en la fabricación de celdas solares de silicio amorfo como material de recubrimiento, el cual brinda alta transparencia, conductividad, cubre ciertos poros o discontinuidades y le da cierta rugosidad para el manejo de la luz (Hamelmann, 2014). Sin embargo, a pesar de estas ventajas en la actualidad se busca reducir el uso los TCO e incluso reemplazarlos con otro tipo de materiales debido a que presentan inestabilidad frente a ácidos y bases (S. Wu et al., 2010) y elevado coste, especialmente el ITO cuyo principal material es escaso en la naturaleza (Hamelmann, 2014).

Por los motivos señalados, en este apartado lo que se pretende es comprobar si el recubrimiento metálico de Ni–Mo–P, fabricado por reducción química autocatalítica, puede servir como contacto frontal de la celda solar. Para ello, se realizó una comparación de las características y comportamiento fotoeléctrico de dos tipos de celdas solares fabricadas sobre los sustratos CS (recubrimiento metálico de Ni–Mo–P) y CS_{ITO} (capa de ITO). En este caso la capa de ITO cubre de manera homogénea la superficie del sustrato cerámico, al igual que en el silicio, para brindarle el carácter conductor requerido para los procesos de electrodeposición.

▪ Caracterización del recubrimiento

En la Figura 4. 57 se muestran las imágenes de AFM de los sustratos cerámicos modificados con el recubrimiento de Ni–Mo–P y una capa de ITO. El recubrimiento de Ni–Mo–P fue obtenido con un proceso de activación de paladio de 300 °C por 12 h y reducción química autocatalítica a 80 °C durante 30 min, en estas condiciones el recubrimiento presenta un espesor de ~465 nm. Por otra parte, la capa de ITO fue depositada sobre el sustrato cerámico mediante pulverización catódica reactiva DC presentando un espesor de ~600 nm. En estas condiciones la resistividad del CS es igual a $10.6 \pm 2.2 \mu\Omega \text{ cm}$, mientras que la del CS_{ITO} es de $1.814 \mu\Omega \text{ cm}$.

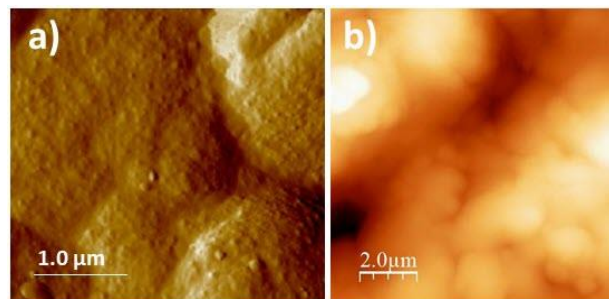


Figura 4. 57: Micrografías de AFM 2D en modo contacto del sustrato cerámico con (a) un recubrimiento de Ni–Mo–P (CS) y (b) una capa de ITO (CS_{ITO})

De acuerdo con las imágenes, en ambos casos, se observa una cobertura total de la superficie del sustrato cerámico. El recubrimiento de Ni–Mo–P presenta una estructura homogénea, plana y lisa con una rugosidad R_q de 76.2 nm (Figura 4. 57a), mientras que la capa de ITO presenta pliegues y tamaños de granos más grandes, que le originan una rugosidad significativamente mayor a la del recubrimiento de Ni–Mo–P (R_q de 396.8 nm), tal como se aprecia en la Figura 4. 57b.

De acuerdo con Prepelita y colaboradores la rugosidad inicial del sustrato influye directamente en la rugosidad de la capa de ZnO sintetizada, es decir, el diámetro de las columnas de ZnO se incrementa con el incremento de la rugosidad del sustrato (Prepelita, Medianu, Sbarcea, Garoi, & Filipescu, 2010). Por tanto, el recubrimiento de Ni–Mo–P brindaría, en principio, una superficie más adecuada como contacto frontal de la celda solar para la electrodeposición de la capa de ZnO.

▪ Síntesis de ZnO

En la Figura 4. 58 se muestran las curvas de electrodeposición de la capa de ZnO sobre los sustratos cerámicos CS y CS_{ITO} . Como se puede observar las corrientes transitorias muestran un valor de meseta, lo cual es indicativo de un crecimiento homogéneo de la capa de ZnO sobre los dos tipos de sustratos. Además, se puede establecer que el proceso de electrodeposición sobre el sustrato CS_{ITO} es instantáneo, mientras que en el CS es

progresivo, lo cual guarda relación con la rugosidad inicial que presentan estos sustratos. El sustrato CS_{ITO} al tener una mayor conductividad y rugosidad supone un mayor número de centros activos para la nucleación de ZnO y el posterior crecimiento de la estructura. En cambio, sobre el sustrato CS su baja rugosidad y conductividad hacen que el crecimiento de ZnO sea más lento y homogéneo.

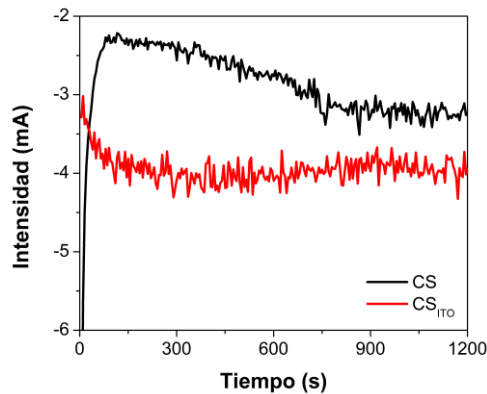


Figura 4. 58: Corriente transitoria para la electrodeposición de la capa de ZnO sobre los sustratos cerámicos CS y CS_{ITO}

▪ Estructura cristalina de la celda solar

La evolución de los difractogramas de la unión p-n de Cu₂O/ZnO electrodepositada sobre los sustratos CS_{ITO} y CS se muestra en la Figura 4. 59. Con el fin de determinar la formación de la unión Cu₂O/ZnO se incluyeron los difractogramas del sustrato cerámico y del sustrato con el recubrimiento metálico de Ni-Mo-P.

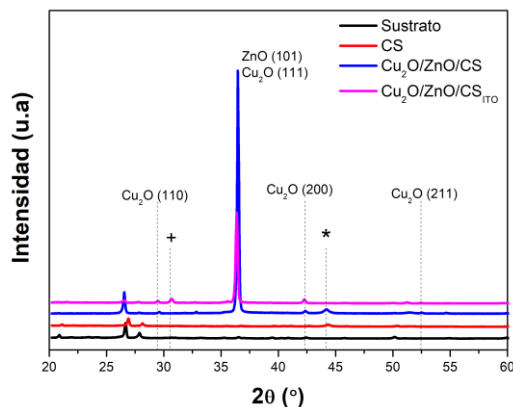


Figura 4. 59: Difractogramas de rayos X de Cu₂O/ZnO fabricadas sobre los sustratos cerámicos recubiertos con Ni-Mo-P (*) e ITO (+)

Como se puede apreciar los difractogramas son similares para la unión p–n de Cu₂O/ZnO sobre los sustratos CS_{ITO} y CS. Los patrones de difracción confirmaron la obtención de capas de ZnO con estructura cristalina hexagonal tipo wurtzita y una orientación preferencial en el plano (101) de acuerdo con la tarjeta de identificación JCPDS 00-036-1451 (Lahmar et al., 2017). En cuanto a las capas de Cu₂O electrodepositadas, se puede decir que presentan una estructura cúbica identificada por la presencia de los planos (110), (111), (200) y (211) de acuerdo con la tarjeta de identificación JCPDS 00-005-0667 (Septina et al., 2011). Además, no se observan picos característicos de las estructuras de cobre metálico o CuO, es decir, que durante el proceso de electrodeposición sólo se obtuvo Cu₂O (X. Jiang et al., 2015). Como se puede observar en los patrones de difracción obtenidos aparecen los picos correspondientes a la capa de ITO (identificada con +) y al del recubrimiento de Ni–Mo–P (identificada con *) utilizados en la fabricación de la estructura Cu₂O/ZnO, los cuales aparecen a 30.5 (222) (Raoufi & Taherniya, 2015) y a 44 °, respectivamente. Los demás picos son propios del sustrato cerámico.

▪ Comportamiento fotoeléctrico

Una vez fabricadas e identificadas las fases presentes en las celdas solares, se procedió con su caracterización fotoeléctrica. Esta caracterización fue hecha con el fin de determinar si el recubrimiento de Ni–Mo–P puede actuar como contacto frontal en la fabricación de una celda solar. Los valores de los parámetros fotoeléctricos de densidad de corriente de cortocircuito (J_{SC}) y voltaje de circuito abierto (V_{OC}) se muestran en la Tabla 4. 9.

Tabla 4. 9: Parámetros fotoeléctricos de celdas solares del tipo unión p–n de Cu₂O/ZnO fabricadas sobre los sustratos CS y CS_{ITO} mediante electrodeposición

Celda solar	J_{SC} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	V_{OC} (μV)
Cu ₂ O/ZnO/CS	39.92	383.229
Cu ₂ O/ZnO/CS _{ITO}	1.51	544.032

De acuerdo con los resultados mostrados en la Tabla 4. 9 se observa que la celda solar Cu₂O/ZnO/CS presenta un valor de J_{SC} más alto en comparación con el de la celda solar Cu₂O/ZnO/CS_{ITO}, esta diferencia podría estar asociada a la rugosidad inicial que presentan los sustratos la cual afecta a la formación y tipo de nanoestructuras de ZnO (Roozbehi, Sangpour, Khademi, & Moshfegh, 2011). Como ya se estableció anteriormente, un cambio en la morfología de la capa de ZnO puede provocar desajustes de red en la interfase Cu₂O/ZnO, en este caso, estos desajustes se ven reflejados en la disminución del valor de J_{SC} a pesar de mostrar el valor más alto de V_{OC} . Por lo tanto, el sustrato cerámico metalizado con un recubrimiento de Ni–Mo–P puede ser utilizado como contacto frontal para fabricar una celda solar del tipo unión p–n.

4.4.2.2 Modificación del recubrimiento metálico de Ni–Mo–P

Sridhar y colaboradores establecen que al incrementar el tiempo de depósito del recubrimiento metálico se incrementa el número de sitios de nucleación para el proceso de reducción autocatalítico. Estos sitios incrementan el tamaño del nódulo y brindan la posibilidad de que nuevos nódulos crezcan encima de una capa inferior, cubriendo así la totalidad del sustrato (Sridhar & Udaya Bhat, 2013). Por lo tanto, se incrementa la cantidad y el espesor del recubrimiento metálico sobre la superficie del sustrato cerámico (X. Cui, Hutt, & Conway, 2012; Lijuan Wang & Li, 2013).

Con esta premisa y una vez definido que el recubrimiento metálico de Ni–Mo–P puede ser utilizado como contacto frontal, se procedió a analizar el efecto de la modificación del recubrimiento de Ni–Mo–P en las propiedades fotoeléctricas de la celda solar. Para ello, se fabricaron nuevos recubrimientos de Ni–Mo–P considerando como variables (i) tiempo de preparación del recubrimiento de 30 min y 5 h; y (ii) aplicación de tratamiento térmicos finales en una atmósfera de vacío, de 160 °C por 16 h y de 400 °C por 1 h. Al finalizar se obtuvieron los sustratos cerámicos metalizados que fueron nombrados como CS, CS₅, CS₅₋₁₆₀ y CS₅₋₄₀₀. Estos sustratos fueron utilizados como electrodos de trabajo en la fabricación de nuevas celdas solares, las cuales fueron nombradas como Cu₂O/ZnO/CS, Cu₂O/ZnO/CS₅, Cu₂O/ZnO/CS₅₋₁₆₀ y Cu₂O/ZnO/CS₅₋₄₀₀.

▪ **Caracterización morfológica y eléctrica del recubrimiento**

Al finalizar los procesos de fabricación del recubrimiento de Ni–Mo–P se observó que existe una mejor cobertura de la superficie al incrementar el tiempo del depósito a 5 h. Además, se determinó que la resistividad de volumen disminuye de ~10.6 μΩ cm a ~0.843 μΩ cm al incrementar el tiempo de depósito del recubrimiento de 30 min a 5 h, es decir, debido al aumento del espesor del recubrimiento de Ni–Mo–P (X. Cui et al., 2012; Lijuan Wang & Li, 2013). De acuerdo con Cui y colaboradores este fenómeno se produce debido a que a bajos espesores el recubrimiento, obtenido por reducción química autocatalítica, presenta pequeñas islas con discontinuidades que limitan las vías de movilidad de los electrones e incrementan su resistividad. Sin embargo, al aumentar el espesor del recubrimiento estas islas aumentan de tamaño incrementando el número de contactos para la movilidad de electrones y reduciendo así la resistividad del recubrimiento (X. Cui et al., 2012)

Además, mediante un análisis por AFM (Figura 4. 60) se determinó que la rugosidad del recubrimiento de Ni–Mo–P se aumentó de 76 nm a 223 nm al incrementar el tiempo del depósito.

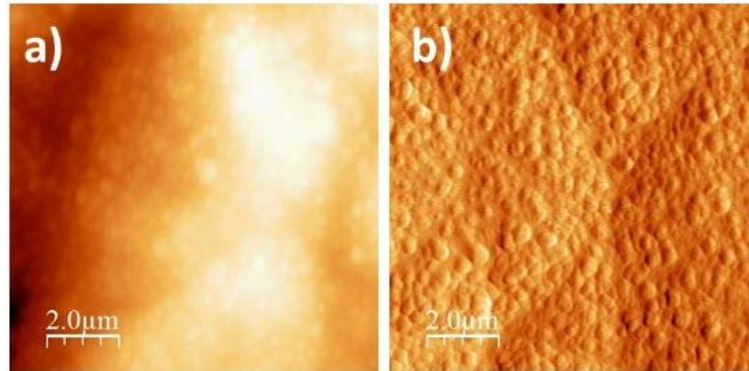


Figura 4. 60: Micrografías de AFM 2D en modo contacto de la (a) topografía y (b) amplitud del recubrimiento de Ni-Mo-P obtenido con 5 h de depósito sin tratamiento térmico

De acuerdo con estos resultados, se establece que un incremento en el tiempo de depósito del recubrimiento reduce de manera considerable la resistividad, lo cual, en principio, mejoraría los procesos de electrodeposición de las capas de ZnO y Cu₂O sobre el sustrato cerámico. Por tanto, para realizar los tratamientos térmicos en atmósfera de vacío se consideró utilizar sustratos cerámicos metalizados con un tiempo de depósito de Ni-Mo-P de 5 h.

En la Figura 4. 61 se muestran las micrografías FE-SEM de la evolución de los sustratos cerámicos metalizados con un recubrimiento de Ni-Mo-P a diferentes condiciones de fabricación. Como se puede observar en las Figuras 4. 61a y b el recubrimiento de Ni-Mo-P es uniforme, continuo y compacto; y presenta la microestructura típica nodular, pero con diferente tamaño de grano. Este incremento en el tamaño del grano (nódulo) se debe principalmente al incremento del tiempo del depósito del recubrimiento (Sridhar & Udaya Bhat, 2013) de 30 min a 5 h.

Por otra parte, al analizar el efecto de la aplicación del tratamiento térmico se establece que al elevar la temperatura (400 °C por 1 h) se obtiene una estructura más lisa, debida a la deformación plástica de los nódulos, con una red de grietas que rompen la estructura continua de la capa (Figura 4. 61c). De acuerdo con Mukhopadhyay y Barman este defecto puede deberse a que al aumentar la temperatura del tratamiento térmico se produce una cristalización adicional de la estructura, dada por el aumento del grado de cristalización con la temperatura (Mukhopadhyay & Barman, 2018). En este mismo sentido, otros autores aseguran que la aplicación de un tratamiento térmico con una temperatura superior a 350 °C puede afectar de forma negativa a la morfología y topografía de la superficie del recubrimiento (Makkar et al., 2013; Sijie Wang & Zhang, 2013).

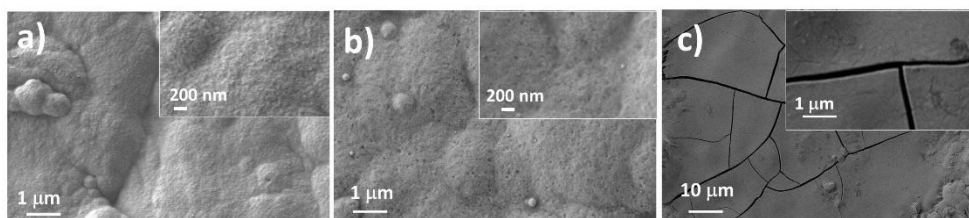


Figura 4. 61: Micrografías FE-SEM del recubrimiento de Ni-Mo-P obtenido por reducción química autocatalítica con un tiempo de (a) 30 min sin tratamiento térmico; y 5 h con tratamiento a (b) 160 °C por 16 h y (c) 400 °C por 1 h

Al estudiar las propiedades eléctricas de los recubrimientos de Ni-Mo-P tratados térmicamente en condiciones de vacío, se determina que existe una reducción de la resistividad superficial de hasta en un orden de magnitud, de $0.210 \Omega \text{ sq}^{-1}$ (160 °C por 16 h) a $0.185 \Omega \text{ sq}^{-1}$ (400 °C por 1h). Esta disminución de la resistividad se debe al incremento del tamaño de grano de níquel en la estructura (B. H. Liu et al., 2013). Por tanto, de acuerdo con los resultados obtenidos se puede establecer que la resistividad de un recubrimiento metálico de Ni-Mo-P obtenido por reducción química autocatalítica disminuye al aumentar el tiempo del depósito y por la aplicación de un tratamiento térmico en condiciones de vacío.

▪ Estructura cristalina del recubrimiento

Mediante un análisis de difracción de rayos X fue posible determinar las fases presentes de Ni en los recubrimientos de Ni-Mo-P obtenidos por reducción química autocatalítica a 30 min sin tratamiento térmico y a 5 h con tratamiento térmico en atmósfera de vacío (160 °C por 16 h), tal como se muestra en la Figura 4. 62.

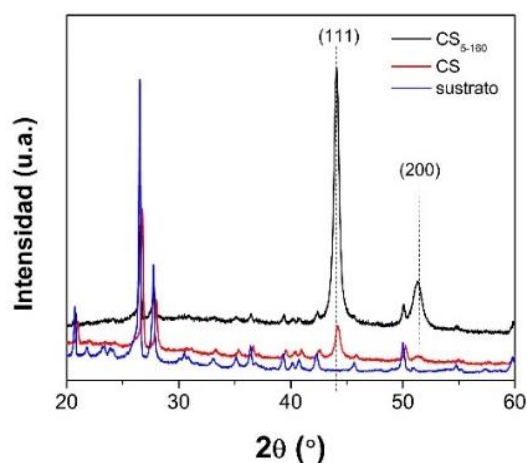


Figura 4. 62: Difractogramas de rayos X del sustrato cerámico y de los recubrimientos CS y CS₅₋₁₆₀

Al analizar los difractogramas se puede determinar que, independientemente de las condiciones de obtención y de la aplicación del tratamiento térmico, el recubrimiento metálico de Ni–Mo–P presenta una estructura cristalina de Ni debido a la presencia de los picos e intensidades mostradas (Sridhar & Udaya Bhat, 2013). Además, se puede apreciar que los picos típicos de Ni (111), correspondiente a la fase cúbica centrada en la cara de Ni (Balaraju et al., 2014), y Ni (200); aparecen alrededor de 44° y 51.3° (Z. Guo et al., 2003), respectivamente.

Los picos correspondientes al recubrimiento de Ni–Mo–P se muestran más intensos en el recubrimiento CS₅₋₁₆₀ en comparación con los picos del recubrimiento obtenido en condiciones de atmósfera de aire (Figura 4. 4), lo cual es un indicativo de una mejor cristalinidad del recubrimiento. Además, la aplicación de un tratamiento térmico al recubrimiento metálico aumenta el tamaño del cristal, lo cual está evidenciado en la reducción de la anchura de la mitad de la altura del pico predominante (FWHM) (Figura 4. 62) (Mukhopadhyay et al., 2018).

▪ Síntesis de ZnO

En la Figura 4. 63 se muestran los procesos de electrodeposición de las capas de ZnO representativas sobre los sustratos cerámicos CS₅ y CS₅₋₁₆₀. Como se puede observar, en ambos casos, las curvas transitorias muestran un proceso de nucleación y de crecimiento homogéneo de la capa de ZnO. El valor de meseta alcanzado es diferente para cada tipo de sustrato debido a su diferencia de conductividad eléctrica.

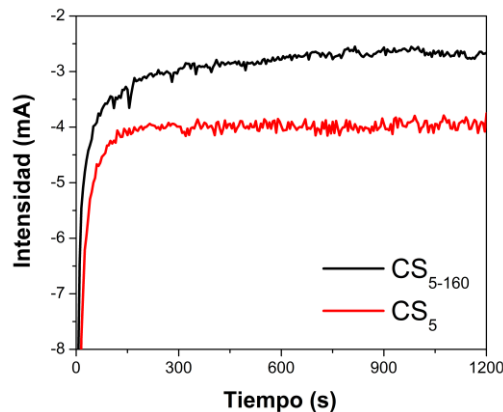


Figura 4. 63: Corriente transitoria para la electrodeposición de la capa de ZnO sobre los sustratos CS₅ y CS₅₋₁₆₀

▪ Estructura cristalina de la celda solar

La evolución de los difractogramas de la unión p–n de Cu₂O/ZnO electrodepositada sobre los sustratos CS, CS₅₋₁₆₀ y CS₅₋₄₀₀ se muestran en la Figura 4. 64. Como se observa, los patrones de difracción confirmaron la obtención de capas de ZnO con una estructura

crystalina hexagonal tipo wurtzita y una orientación preferencial en el plano (101), de acuerdo con la tarjeta de identificación JCPDS 00-036-1451 (Lahmar et al., 2017). Además, se identificó el plano (100) de ZnO (en el recuadro). Al analizar el pico característico (100) del ZnO se observa que al aplicar un tratamiento térmico a 160 °C disminuye el tamaño del cristalito del ZnO, lo cual resulta en un mayor número de uniones p-n con el Cu₂O. Sin embargo, al aplicar una temperatura mayor (400 °C, Cu₂O/ZnO/CS₅₋₄₀₀) se observa un desplazamiento de este pico, lo cual está relacionado con estrés en la red cristalina.

En cuanto a las capas de Cu₂O sintetizadas se puede decir que presenta una estructura cúbica, la cual fue identificada por la presencia de los planos (110), (111), (200) y (211) de acuerdo con la tarjeta de identificación JCPDS 00-005-0667 (Septina et al., 2011). Además, se observan los picos correspondientes al recubrimiento de Ni-Mo-P (identificados con *) que aparecen a 44 ° y 52 °. Los demás picos son propios del sustrato cerámico.

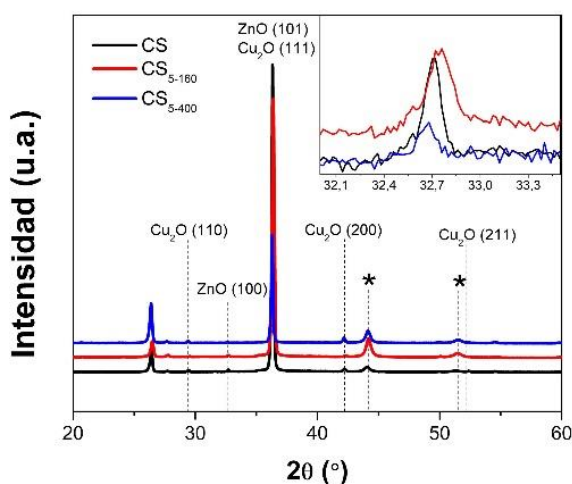


Figura 4. 64: Difractogramas de rayos X de Cu₂O/ZnO fabricadas sobre los sustratos cerámicos metalizados con Ni-Mo-P (*) (recuadro pico (100) de ZnO)

Comportamiento fotoeléctrico

Una vez finalizado el proceso de fabricación de las celdas solares del tipo unión p-n sobre los sustratos CS, CS₅, CS₅₋₁₆₀ y CS₅₋₄₀₀ se procedió con la caracterización fotoeléctrica. Esta caracterización se realizó con el fin de determinar las condiciones de modificación del recubrimiento metálico de Ni-Mo-P en las que se obtiene un mejor comportamiento fotoeléctrico. Los valores de los parámetros fotoeléctricos de densidad de corriente de cortocircuito (J_{SC}) y voltaje de circuito abierto (V_{OC}) se muestran en la Tabla 4. 10.

Tabla 4. 10: Parámetros fotoeléctricos de las celdas solares del tipo unión p-n de Cu₂O/ZnO fabricadas sobre los sustratos CS, CS₅, CS₅₋₁₆₀ y CS₅₋₄₀₀ mediante electrodeposición

Celda solar	J_{SC} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	V_{OC} (μV)
Cu ₂ O/ZnO/CS	39.92	383.229
Cu ₂ O/ZnO/CS ₅	27.25	532.648
Cu ₂ O/ZnO/CS ₅₋₁₆₀	939.96	454.338
Cu ₂ O/ZnO/CS ₅₋₄₀₀	4.64	620.602

De acuerdo con los resultados fotoeléctricos obtenidos se aprecia que al incrementar el tiempo del depósito del recubrimiento a 5 h se mejora la V_{OC} y los valores del J_{SC} no presentan variación significativa. Esta mejora se debe principalmente a la homogeneidad y baja resistividad que presenta el recubrimiento al incrementar el tiempo de depósito.

Al analizar la aplicación de un tratamiento térmico leve de larga duración (160 °C por 16 h) al recubrimiento de 5 h se observa que existe un mejoramiento importante en las propiedades fotoeléctricas. Este incremento puede deberse a la reducción considerable de la resistividad y rugosidad superficial, así como, al incremento del tamaño de grano del recubrimiento que le permiten electrodepositar capas de ZnO de mejor calidad.

Por el contrario, al aplicar un tratamiento térmico severo en un corto tiempo (400 °C por 1 h) se aprecia que existe una considerable disminución de la J_{SC} a pesar de su alto valor de V_{OC} . Esta disminución puede deberse a la fractura de las capas de recubrimiento (Figura 4. 61c) que no permiten obtener una capa de ZnO de calidad. Además, la red de grietas formada provoca cortocircuitos que reducen el rendimiento de la celda solar (Iencinella et al., 2009).

Por tanto, la modificación del recubrimiento de Ni-Mo-P que mejora el comportamiento fotoeléctrico de la celda solar es con un depósito de 5 h y la aplicación de un tratamiento térmico de 160 °C por 16 h.

4.4.2.3 Efecto de la electrodeposición de ZnO

Una vez seleccionadas las condiciones de tiempo de depósito y tratamiento térmico requeridos para la preparación del recubrimiento metálico de Ni-Mo-P sobre el sustrato cerámico, se analizó la influencia de la variación de las condiciones de electrodeposición en la capa de ZnO en la fabricación de la celda solar.

Para la electrodeposición de ZnO se consideraron (i) potenciales de -0.5, -0.6 y -0.8 V; y (ii) tiempos de 30 y 60 min. Como electrodo de trabajo se utilizó el sustrato cerámico con un recubrimiento metálico de Ni-Mo-P denominado CS₅₋₁₆₀. A continuación, se realizó la electrodeposición de la capa Cu₂O. Finalmente, las celdas solares fueron caracterizadas y se determinó las condiciones de electrodeposición de ZnO en las se obtiene un mejor comportamiento fotoeléctrico.

▪ Síntesis de ZnO

En la Figura 4. 65 se muestran las curvas de electrodeposición de la síntesis de la capa de ZnO sobre los sustratos cerámicos CS₅₋₁₆₀ a diferentes voltajes de electrodeposición. Como se puede observar a -0.8 V se obtiene un proceso de nucleación y crecimiento de la capa de ZnO más definido que a -0.6 V. Las corrientes transitorias muestran un valor de meseta que indica un crecimiento homogéneo de la capa de ZnO en ambos potenciales. No se aprecia una diferencia significativa en el valor de la corriente al variar el voltaje de electrodeposición.

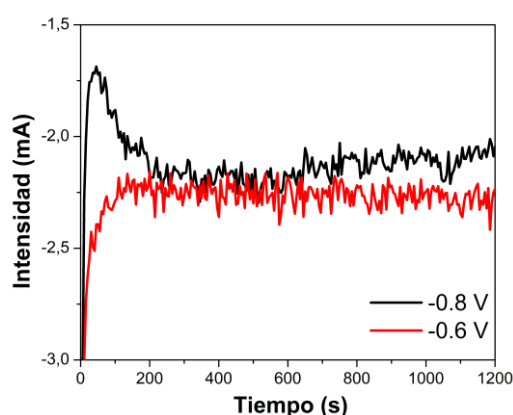


Figura 4. 65: Corriente transitoria para la electrodeposición de la capa de ZnO sobre los sustratos cerámicos metalizados CS₅₋₁₆₀

▪ Estructura cristalina de la celda solar

Los difractogramas de la unión p-n de Cu₂O/ZnO sobre el sustrato CS₅₋₁₆₀ considerando el efecto del tiempo de electrodeposición de la capa de ZnO se muestran en la Figura 4. 66. Como se puede apreciar los patrones de difracción confirmaron la obtención de capas de ZnO con estructura cristalina hexagonal tipo wurtzita y una orientación preferencial en el plano (101), de acuerdo con la tarjeta de identificación JCPDS 00-036-1451 (Lahmar et al., 2017). Además, se identificó el plano (100) (en el recuadro). Al analizar el pico característico (100) del ZnO se observa un cambio de intensidad de los picos con el tiempo, lo cual es indicativo de cristalinidad y orientación preferencial con el tiempo. Además, al analizar el ancho a la mitad de la altura del pico predominante (FWHM), se observa una modificación en el tamaño del cristalito del ZnO, el cual disminuye con el incremento del tiempo de electrodeposición a 60 min. Por tanto, al disminuir el tamaño del cristal se incrementa el área superficial, mejorando así la unión p-n de Cu₂O/ZnO.

En cuanto a las capas de Cu₂O sintetizadas se puede decir que estas mostraron una estructura cúbica y fue identificada por la presencia de los planos (110), (111) y (200) de acuerdo con la tarjeta de identificación JCPDS 00-005-0667 (Septina et al., 2011). Además, se observa en los patrones de difracción obtenidos los picos correspondientes

al recubrimiento de Ni–Mo–P (identificados con *) que aparecen a 44 ° y 52 °. Los demás picos son propios del sustrato cerámico.

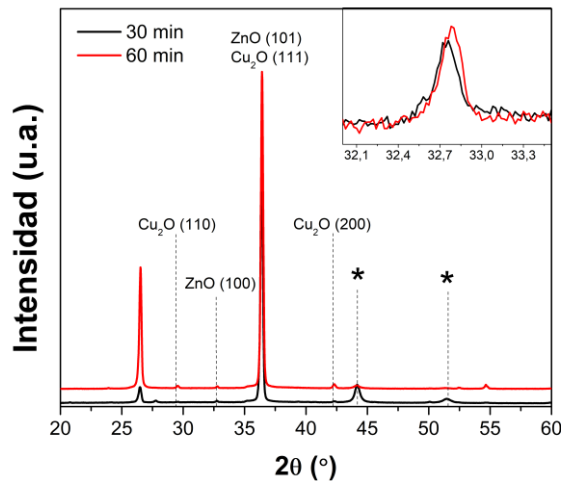


Figura 4. 66: Difractogramas de rayos X de Cu₂O/ZnO fabricadas sobre los sustratos cerámicos metalizados con Ni–Mo–P (*) (recuadro pico (100) de ZnO)

▪ Análisis morfológico de la celda solar

En la Figura 4. 67 se muestra el estudio de la morfología de crecimiento de las capas de Cu₂O sobre las capas de ZnO electrodepositadas a -0.8 V y diferentes tiempos. De acuerdo con lo que se observa, no se aprecia la presencia de estructuras correspondientes a la capa de ZnO en la superficie, pero sí una buena cobertura de la capa de Cu₂O que llena los espacios entre las varillas del ZnO, lo cual es indicativo de una buena interacción y calidad cristalográfica de la interfase Cu₂O/ZnO (Ke et al., 2016; Makhoulf et al., 2017).

El crecimiento de la capa de Cu₂O se ve afectado de forma positiva con el incremento del tiempo de electrodeposición de ZnO, además se obtienen estructuras cúbicas de Cu₂O con un tamaño de grano más grande, lo cual es indicativo de una capa más gruesa de Cu₂O (Figura 4. 67b) que permite mejorar la absorción de la luz debido a que existen menos bordes de grano (Makhoulf et al., 2017).

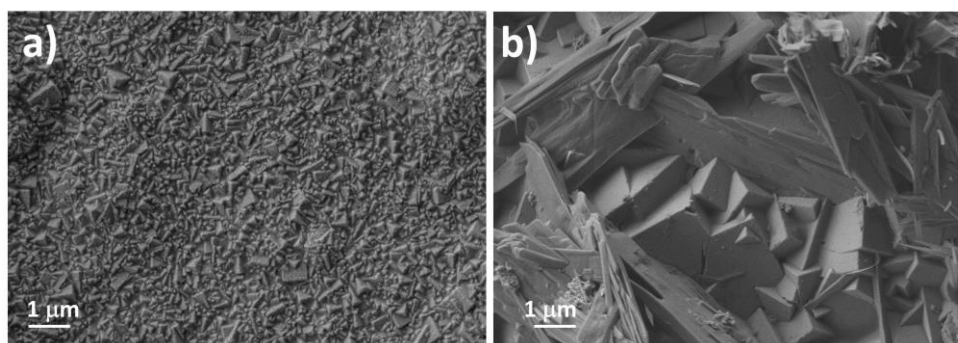


Figura 4. 67: Micrográficas FE-SEM de la capa de Cu₂O electrodepositada sobre una capa de ZnO obtenida -0.8 V por (a) 30 min y (b) 60 min

▪ Comportamiento fotoeléctrico

Una vez finalizado el proceso de fabricación de las celdas solares tipo unión p-n sobre el sustrato CS₅₋₁₆₀ a diferentes condiciones de electrodeposición de la capa ZnO se procedió con la caracterización fotoeléctrica. Los valores de los parámetros fotoeléctricos de densidad de corriente de cortocircuito (J_{SC}) y voltaje de circuito abierto (V_{OC}) se muestran en la Tabla 4. 11.

Tabla 4. 11: Parámetros fotoeléctricos de las celdas solares Cu₂O/ZnO/CS₅₋₁₆₀ fabricadas a diferentes condiciones de electrodeposición de ZnO

Condición de electrodeposición de ZnO	J_{SC} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	V_{OC} (μV)
-0.5 V ; 30 min	52.48	659.269
-0.6 V ; 30 min	719.75	713.526
-0.8 V ; 30 min	939.96	454.338
-0.8 V ; 60 min	1.44 mA/cm ²	760.229

En la Tabla 4. 11 se observa que el valor de J_{SC} de la unión p-n se incrementa de manera considerable con el incremento del potencial de electrodeposición aplicado, llegando hasta un valor de 1.44 mA/cm² a -0.8 V. Además, se observa un ligero incremento al aumentar el tiempo de electrodeposición. Esta mejora en las propiedades fotoeléctricas (J_{SC}) puede ser debida a la reducción de la resistividad de la capa de Cu₂O y al incremento de la altura de las nanovarillas de ZnO, las cuales afectan directamente al mecanismo de transporte de carga y al comportamiento de la unión p-n (Ke et al., 2016).

Al comparar el incremento del tiempo de electrodeposición del ZnO se observa que el valor de V_{OC} aumenta, lo cual es un indicativo de la buena interconexión y calidad cristalográfica de la interfase Cu₂O/ZnO que reduce los límites de grano y mejora la absorción de la luz (Makhlouf et al., 2017).

De acuerdo con los resultados obtenidos de la fabricación de la celda solar del tipo p-n de Cu₂O/ZnO sobre un sustrato cerámico metalizado se puede establecer que: (i) es posible fabricar una celda solar utilizando como contacto frontal un recubrimiento de metálico de Ni-Mo-P obtenido por el método de reducción química autocatalítica, (ii) la modificación de las condiciones de preparación del recubrimiento metálico permiten mejorar su morfología y conductividad eléctrica y así incrementar el comportamiento fotoeléctrico de las celdas solares fabricadas y (iii) las condiciones de electrodeposición de la capa de ZnO juegan un papel importante en el mejoramiento del rendimiento fotoeléctrico de la celda solar. De manera general, se puede establecer que el sustrato cerámico metalizado con un recubrimiento de Ni-Mo-P puede ser utilizado para aplicaciones de generación de energía eléctrica.

Conclusiones / Conclusions

En base a los resultados obtenidos en esta investigación sobre el diseño y fabricación sostenible de materiales cerámicos multifuncionales para la generación y almacenamiento de energía eléctrica de baja potencia se establecieron las siguientes conclusiones:

Se demostró el potencial uso de un sustrato cerámico para la generación y almacenamiento de energía eléctrica.

Se observó que las condiciones de activación, tiempo y temperatura, del catalizador de paladio influyen directamente en las propiedades mecánicas, eléctricas y adherencia del recubrimiento de Ni-Mo-P obtenido por reducción química autocatalítica.

Se ha obtenido un recubrimiento metálico de Ni-Mo-P, por el método de reducción química autocatalítica sobre un sustrato cerámico, con un balance adecuado de propiedades con una condición de activación del catalizador de 300 °C por 12 h. El recubrimiento presentó una estructura cristalina estable con una morfología típica nodular.

La aplicación de tratamientos térmicos en atmósfera de aire influyó de forma negativa en las propiedades eléctricas del recubrimiento, pero incrementan su

Based on the results obtained in this research regarding the design and sustainable fabrication of multifunctional ceramic materials for the generation and storage of low power electrical energy, the following conclusions are established:

It was demonstrated the potential use of ceramic substrate to generation and energy-store energy.

It was observed that the activation conditions of the palladium catalyst in regard to duration and temperature directly influence the mechanical, electrical and adhesion properties of the electroless Ni-Mo-P coating.

A metallic Ni-Mo-P coating has been obtained, by electroless method on a ceramic substrate, with an adequate balance of properties at a catalyst activation condition of 300 °C for 12 h. The coating presented a stable crystalline structure with a typical nodular morphology.

The application of annealing treatment in an air atmosphere negatively influenced the electrical properties of the coating, but increased its adhesion resistance.

resistencia de adhesión. Sin embargo, la aplicación de un tratamiento térmico a baja temperatura y larga duración (160 °C por 16 h) en condiciones de vacío mejora la conductividad y morfología superficial del recubrimiento, mientras que una temperatura más alta produce modificaciones en su superficie.

Los electrodos híbridos pueden ser fabricados mediante la modificación de la superficie de los sustratos (fibra de carbono y cerámico metalizado) mediante procesos de inmersión con óxido de grafeno y la posterior electrodeposición de capas de polipirrol. Se determinó que el crecimiento de polipirrol podría mejorarse ajustando el grado de reducción del GO, mediante la aplicación de procesos de reducción. En este sentido, la reducción química de GO produjo un mejor rendimiento en comparación a la reducción electroquímica. Se determinó que la carga de depósito de polipirrol se incrementa 3 veces en un sustrato modificado con GO reducido químicamente respecto a un sustrato que no tiene la capa de GO.

Se observó que las propiedades de la capacitancia de los electrodos híbridos se incrementan con la carga del material activo, específicamente GO y PPy. A bajas velocidades de barrido, el sustrato de fibra de carbono recubierto con un híbrido obtenido al aumentar 3 veces la carga de GO y PPy mostró una capacidad de 9 veces mayor (92 mF cm⁻²) a la inicial. Esta mejora es atribuida al incremento del área superficial y a los efectos sinérgicos de la interacción del GO con la matriz de PPy. Por otra parte, el electrodo cerámico obtenido por el

However, the application of a heat treatment at low temperature and long time (160 °C for 16 h) under vacuum conditions improves the conductivity and surface morphology of coating, while a higher temperature produces a morphology modifications.

Hybrid electrodes could be fabricated by modifying the surface of the substrate (carbon fiber and metalized ceramic) with graphene oxide by dip-coating and subsequent electrodeposition of polypyrrole coating. It was found that polypyrrole growth could be enhanced by adjusting the reduction degree in GO, by applying a reduction process. In this respect, the chemical reduction resulted in improved performance than the electrochemically-reduced GO. The polypyrrole deposition charge was found to increase 3 times on the substrate modified with chemically-reduced GO with respect to the absence of GO layer.

The capacitance properties of the hybrid electrode were observed to increase with the active material loading, namely the GO and PPy. At low scan rate, the carbon fiber substrate coated with a hybrid obtained by increasing 3 times the loading of GO and PPy showed a 9-fold capacitance (92 mF cm⁻²) with respect to the initial one. This improvement is attributed to the increased surface area and synergetic effects due to interaction of GO with PPy matrix. On the other hand, the ceramic electrode obtained by depositing an electroless layer and

depósito de una capa metálica por reducción química autocatalítica y el posterior depósito de GO y PPy, muestra una capacitancia máxima de 33 mF cm^{-2} la cual es mejor a la del PPy. Se destaca que las propiedades de la capa de GO son de fundamental importancia para mejorar la capacitancia del electrodo cerámico, tanto en términos de continuidad como de carga y grado de reducción.

Una celda solar del tipo unión p-n compuesta de capas de $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$ fue fabricada combinando los métodos de Doctor Blade para el depósito de ZnO y electrodeposición para el Cu_2O sobre un sustrato de vidrio conductor con propiedades fotoeléctricas.

Se observó que la adición de óxido de grafeno en la capa de ZnO_{DB} , provoca un incremento de su porosidad; y la modificación de la interfase $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$ con la capa tampón de ZnO electrodepositada, causa una variación en la orientación de crecimiento de los cristales de Cu_2O ; producen un efecto positivo en las propiedades fotoeléctricas de la celda solar.

Se fabricaron celdas solares del tipo unión p-n de $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$ mediante la electrodeposición de sus componentes sobre un sustrato de vidrio conductor. El estudio del efecto del medio electrolítico, la aplicación de un tratamiento térmico y la adición de una capa de óxido de grafeno en la interfase $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$ revela que la morfología tipo varilla de la capa de ZnO cambia y se vuelve una c continua formada por varillas más delgadas que están unidas. Es probable que el óxido de grafeno cubra la superficie del ZnO con una capa discontinua.

subsequent GO and PPy ones, exhibited the maximum capacitance of 33 mF cm^{-2} which is improved with respect to the PPy. It is highlighted that the properties of GO layer are of imperative importance for improving the capacitance of the ceramic electrode, in terms of both continuity and loading and reduction degree.

A p-n type solar cell consisting in $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$ layers was manufactured by combining Doctor Blade for the deposition of ZnO and electrodeposition for Cu_2O on a conductive glass substrate with photoelectric properties.

It was observed that the addition of graphene oxide in the ZnO_{DB} layer causes an increase in its porosity; and that the modification of the $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$ interface with an electrodeposited ZnO buffer layer, causes a variation in the growth orientation of the Cu_2O crystals; they produce a positive effect on the photoelectric properties of the solar cell.

Solar cells of the p-n type of $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$ were manufactured by electrodeposition of their components on a conductive glass substrate. The study of the effect of the electrolytic medium, the application of a heat treatment and the addition of a layer of graphene oxide at the $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$ interface reveals that the rod-like morphology of the ZnO layer changes and becomes a continuous film formed by interconnected thinner rods. Graphene oxide is likely to cover the surface of the ZnO with a discontinuous layer.

De la misma manera, se observa que las propiedades fotoeléctricas se mejoran al utilizar un medio acuoso para el depósito de ZnO y la aplicación de un tratamiento térmico. No se observaron variaciones significativas con la adición de óxido de grafeno lo cual se debe a que el grado de reducción requiere algunos ajustes. Por el contrario, un mejor comportamiento fotoeléctrico se obtuvo al utilizar un medio orgánico, lo cual se atribuye a una mejora en la densidad de la unión p-n.

El comportamiento fotoeléctrico del electrodo fabricado sobre el sustrato cerámico metalizado mediante electrodeposición de las capas de ZnO y Cu₂O mostró una influencia marcada por las características superficiales de la capa metálica y los parámetros de deposición de la capa de ZnO. En este sentido, se determinó un óptimo rendimiento para una baja rugosidad del recubrimiento con propiedades eléctricas mejoradas y un potencial de depósito de -0.8 V durante 1 h para la síntesis de la capa de ZnO.

In the same way, it is observed that photoelectric properties improve by employing an aqueous electrolyte for ZnO deposition and further annealing treatment. No significant variations were observed with the addition of graphene oxide which is due to its reduction degree that needs further adjustments. On the contrary, a better photoelectric behavior was obtained in organic medium which is attributed to enhanced density of p-n junctions.

The photoelectric behavior of the electrode obtained from the metallized ceramic substrate electro-coated with ZnO and Cu₂O layers showed a marked influence of the surface characteristics of the electroless layer and the deposition parameters for ZnO layer. In this respect, the optimum performance was found for a low roughness of electroless coating with improved electrical properties and an optimum deposition potential of -0.8 V for 1 h for the ZnO layer.

Líneas futuras de investigación

Un modo de mejorar los procesos de depósito del recubrimiento metálico, por reducción química autocatalítica, es la disminución de la rugosidad inicial del sustrato cerámico. Frente a este inconveniente se pueden realizar estudios de compactación y de las temperaturas de cocción del sustrato cerámico, a fin de mejorar el empaquetamiento y las propiedades finales del sustrato cerámico. Otra forma de reducir la rugosidad es la utilización de engobes cerámicos que permiten eliminar defectos superficiales mejorando el acabado superficial del sustrato cerámico e incrementando el anclaje mecánico del recubrimiento metálico.

Resulta de utilidad estudiar la adición de otro tipo de materiales a la estructura del electrodo híbrido, como nanotubos de carbono, que incrementan el comportamiento electroquímico; e hidróxidos dobles laminares (*LDH, laminar double hydroxide*), que mejoran la capacitancia específica; para incrementar el comportamiento electroquímico del electrodo híbrido.

Un modo de mejorar el comportamiento de la celda solar tipo p–n y reducir los problemas asociados a cortocircuitos es mejorando las propiedades superficiales del recubrimiento metálico, obtenido por reducción química autocatalítica, mediante la aplicación controlada de procesos térmicos con atmósfera inerte y la inclusión de nanopartículas de ZnO.

Se observó que existe un incremento en el comportamiento fotoeléctrico de la celda solar al aplicar un tratamiento térmico a la capa de ZnO electrodepositada. Por tanto, resulta interesante aplicar tratamientos térmicos en atmósfera inerte para mejorar la morfología superficial de las capas de ZnO.

Es posible que una reducción térmica en atmósfera de nitrógeno permita mejorar el comportamiento del óxido de grafeno en los dispositivos fabricados.

Se hace necesario la obtención de un foto–supercapacitador fabricado sobre un sustrato cerámico como parte de un sistema integrado para edificaciones. De esta manera el sustrato cerámico genera y almacena energía eléctrica de manera autónoma. Existen varios estudios que avalan la integración de estos dispositivos, celda solar y electrodo de un supercapacitor, sobre un mismo sustrato (Cohn et al., 2015; Das, Deshagani, Kumar, & Deepa, 2018; Lau et al., 2019; Lechene, Clerc, & Arias, 2017; Masrul et al., 2019),

razón por la cual se proponen los siguientes diseños integrados sobre un sustrato cerámico metalizado, para futuros trabajos.

En todas las estructuras propuestas se utiliza ZnO y Cu₂O, para fabricar la celda solar del tipo unión p-n; y polipirrol y óxido de grafeno, para fabricar el electrodo híbrido.

- Integración de un electrodo híbrido fabricado sobre el sustrato cerámico metalizado, seguido de un electrodo híbrido fabricado sobre un sustrato de fibra de carbono y finalmente, una celda solar ensamblada sobre un sustrato de vidrio conductor, tal como se muestra en la Figura A.1.

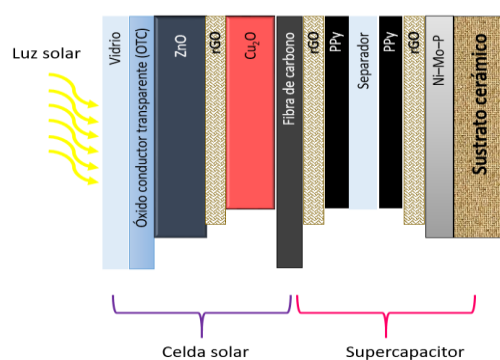


Figura A. 1: Esquema de un sistema de integración de generación y almacenamiento de energía utilizando tres tipos de sustrato

- Integración de un supercapacitor y una celda solar fabricados sobre sustratos cerámicos metalizados, para cerrar el circuito de la celda solar se coloca una capa de cemento de carbono, tal como se muestra en la Figura A.2.

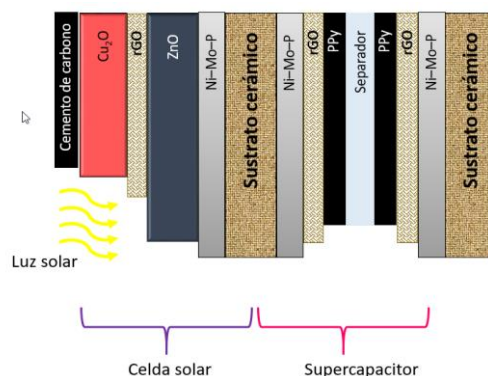


Figura A. 2: Propuesta de un sistema de integración de generación y almacenamiento de energía eléctrica utilizando sustratos cerámicos metalizados

- Integración de un supercapacitor y una celda solar sobre un sustrato cerámico metalizado. La fabricación del supercapacitor se completa con la adición de un electrodo híbrido fabricado sobre un sustrato de fibra de carbono, mientras que para cerrar el circuito de la celda solar se coloca una capa de cemento de carbono, tal como se muestra en la Figura A.3.

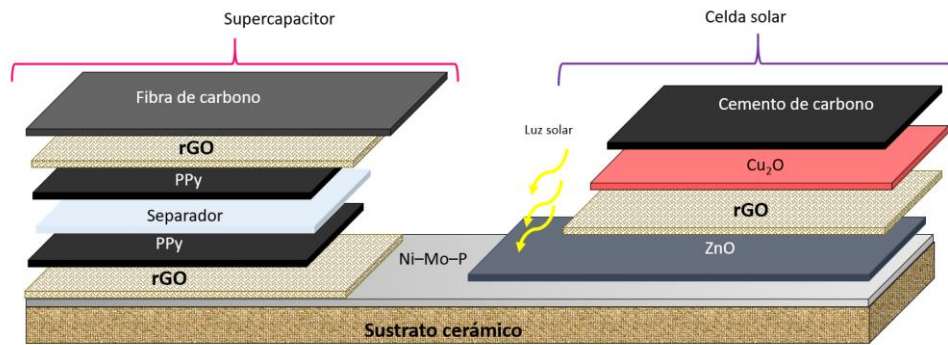


Figura A. 3: Propuesta de sistema de integración de generación y almacenamiento de energía eléctrica utilizando dos tipos de sustratos

*“Son muchas las manos y los corazones que
contribuyen al éxito de una persona”*

-Walt Disney

**Publicaciones
derivadas de esta
investigación**

Publicaciones en revistas

- N.M. Rosas-Laverde, A. Pruna, D. Busquets-Mataix, B. Marí, J. Cembrero, F. Salas Vicente, J. Orozco-Messana

Improving the properties of Cu₂O/ZnO heterojunction for photovoltaic application by graphene oxide

Ceramics International 44 (2018) 23045–23051.

- N.Ma. Rosas-Laverde, A. Pruna, J. Cembrero, J. Orozco-Messana, F. J. Manjón

Effect of graphene oxide on performance of electrodeposited ZnO/Cu₂O for heterojunction solar cells

Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, 58 (2019) 263-273.

- N.Ma. Rosas-Laverde, A. Pruna, J. Cembrero, M. Pascual and J. Orozco-Messana

Optimizing electroless plating of Ni–Mo–P coatings towards functional ceramics

Acta Metallurgica Sinica (English Letters), (2020) 1–9. <https://doi.org/10.1007/s40195-019-00989-x>.

Publicaciones en revisión

- N.Ma. Rosas-Laverde, A. Pruna, D. Busquets-Mataix

Improving electrochemical properties of carbon paper electrodes by polypyrrole-based composite

- N.Ma. Rosas-Laverde, A. Pruna, D. Busquets-Mataix

Graphene oxide-polypyrrole coating for functional ceramics

Contribución en congresos

- N. Ma. Rosas-Laverde, D. Busquets-Mataix, A. Pruna, J. Orozco-Messana

Capacitance properties of combined electroless-electrochemical plated porcelain ceramics

27th Annual International Conference on Composites/Nasin Engineering (ICCE-27)

- N. Ma. Rosas-Laverde, D. Busquets-Mataix, A. Pruna

Synthesis and electrochemical activity of polypyrrole coated ceramics

XIII International Workshop on Sensors and Molecular Recognition (IWOSMOR 2019)

- N. Ma. Rosas-Laverde, D. Busquets-Mataix, A. Pruna

Improving electrochemical activity of polypyrrole by reduced graphene oxide

XIII International Workshop on Sensors and Molecular Recognition (IWOSMOR 2019)

- Pruna A, Pilan L, Ignat N, Lazar O, Rosas-Laverde N. Ma.

Electrochemical deposition of graphene oxide-doped polypyrrole films

XIII International Workshop on Sensors and Molecular Recognition (IWOSMOR 2019)

- N.Ma. Rosas-Laverde, A. Pruna, J. Cembrero and J. Orozco-Messana

Effect of Pd annealing on the properties of Ni–Mo–P layer obtained by electroless process

XII International Workshop on Sensors and Molecular Recognition (IWOSMOR 2018)

- N.Ma. Rosas-Laverde, A. Pruna, J. Cembrero and J. Orozco-Messana

Graphene oxide-modified electrodeposited ZnO/Cu₂O heterojunction solar cells

CA COST Action CA15107 Meeting. Multi-functional Nasin-Carbon Composite Materials Network (MultiComp)

- N.M. Rosas-Laverde, A. Pruna, D. Busquets-Mataix, B. Marí, J. Cembrero, F. Salas Vicente, J. Orozco-Messana

Improvement of photovoltaic properties of Doctor Blade-based ZnO/Cu₂O heterojunction by graphene oxide

26th Annual International Conference on Composites/Nasin Engineering (ICCE-26)

Capítulos de libros

- N.M. Rosas-Laverde, A. Pruna

Electrodeposition of ZnO nanostructured films for photovoltaics and photoelectrochemical sensing

ZnO Thin Films Properties, Performance and Applications; Editorial NOVA, ISBN 978-1-53616-086-4, 2019

- N.M. Rosas-Laverde, A. Pruna

Carbon nanomaterial-based photovoltaic solar cells

En edición

Bibliografía

- Abd Samad, N. A., Lai, C. W., & Abd Hamid, S. B. (2015). Easy Formation of Nanodisk-Dendritic ZnO Film via Controlled Electrodeposition Process. *Journal of Nanomaterials*, 2015, 1–7. <https://doi.org/10.1155/2015/563728>
- Abdelfatah, M., Ismail, W., & El-Shaer, A. (2018). Low cost inorganic white light emitting diode based on submicron ZnO rod arrays and electrodeposited Cu₂O thin film. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 81(December 2017), 44–47. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2018.03.004>
- Abdelfatah, M., Ledig, J., El-Shaer, A., Wagner, A., Marin-Borras, V., Sharafeev, A., ... Bakin, A. (2016). Fabrication and characterization of low cost Cu₂O/ZnO:Al solar cells for sustainable photovoltaics with earth abundant materials. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 145, 454–461. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2015.11.015>
- Acchar, W., & J. V. Dutra, E. (2015). *Ceramic Materials from Coffee Bagasse Ash Waste*. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-15281-3>
- Afzal, A., Abuilaiwi, F. A., Habib, A., Awais, M., Waje, S. B., & Atieh, M. A. (2017). Polypyrrole/carbon nanotube supercapacitors: Technological advances and challenges. *Journal of Power Sources*, 352, 174–186. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.03.128>
- Ahmed, M. I., Habib, A., & Javaid, S. S. (2015). Perovskite Solar Cells: potentials, challenges, and opportunities. *International Journal of Photoenergy*, 2015, 1–13. <https://doi.org/10.1155/2015/592308>
- Ai, W., Du, Z.-Z., Liu, J.-Q., Zhao, F., Yi, M.-D., Xie, L.-H., ... Huang, W. (2012). Formation of graphene oxide gel via the π -stacked supramolecular self-assembly. *RSC Advances*, 2(32), 12204. <https://doi.org/10.1039/c2ra21179c>
- Alim, K. A., Fonoberov, V. A., & Balandin, A. A. (2005). Origin of the optical phonon frequency shifts in ZnO quantum dots. *Applied Physics Letters*, 86(5), 1–3. <https://doi.org/10.1063/1.1861509>
- Alishahi, M., Monirvaghefi, S. M., Saatchi, A., & Hosseini, S. M. (2012). The effect of carbon nanotubes on the corrosion and tribological behavior of electroless Ni-P-CNT composite coating. *Applied Surface Science*, 258(7), 2439–2446. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.10.067>
- Alver, U., Zhou, W., Belay, A. B., Krueger, R., Davis, K. O., & Hickman, N. S. (2012). Optical and structural properties of ZnO nanorods grown on graphene oxide and reduced graphene oxide film by hydrothermal method. *Applied Surface Science*,

- 258(7), 3109–3114. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.11.046>
- Aly, A. E.-M. M. (2014). Progress into power conversion efficiency for solar cells based on nanostructured and realistic spectra. *Journal of Renewable and Sustainable Energy*, 6(2), 023118. <https://doi.org/10.1063/1.4873132>
- Angèle Reinders, Pierre Verlinden, Wilfried van Sark, A. F. (2016). *Photovoltaic Solar Energy* (A. Reinders, P. Verlinden, W. van Sark, & A. Freundlich, Eds.). <https://doi.org/10.1002/9781118927496>
- Apachitei, I., Tichelaar, F. D., Duszczuk, J., & Katgerman, L. (2002). The effect of heat treatment on the structure and abrasive wear resistance of autocatalytic NiP and NiP – SiC coatings. *Surface and Coatings Technology*, 149, 263–278. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(01\)01492-X](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(01)01492-X)
- Arjona, N., Rivas, S., Álvarez-Contreras, L., Guerra-Balcázar, M., Ledesma-García, J., Kjeang, E., & Arriaga, L. G. (2017). Glycerol electro-oxidation in alkaline media using Pt and Pd catalysts electrodeposited on three-dimensional porous carbon electrodes. *New Journal of Chemistry*, 41(4), 1854–1863. <https://doi.org/10.1039/C6NJ03739A>
- Arslan, A., Hür, E., Ilican, S., Caglar, Y., & Caglar, M. (2014). Controlled growth of c-axis oriented ZnO nanorod array films by electrodeposition method and characterization. *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 128, 716–723. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2014.02.123>
- Ashurov, N., Oksengendler, B. L., Maksimov, S., Rashiodva, S., Ishteev, A. R., Saranin, D. S., ... Zakhisov, A. A. (2017). Current state and perspectives for organo-halide perovskite solar cells. Part 1. Crystal structures and thin film formation, morphology, processing, degradation, stability improvement by carbon nanotubes. A review. *Modern Electronic Materials*, 3(1), 1–25. <https://doi.org/10.1016/j.moem.2017.05.001>
- Atli, A., Simon, S., Cadete Santos Aires, F. J., Cardenas, L., Ehret, E., & Lourdin, P. (2017). A new strategy to activate liquid crystal polymer samples for electroless copper deposition. *Journal of Applied Polymer Science*, 134(1), 17–20. <https://doi.org/10.1002/app.44397>
- Bai, Z., Liu, J., Liu, F., & Zhang, Y. (2017). Enhanced photoresponse performance of self-powered UV–visible photodetectors based on ZnO/Cu₂O/electrolyte heterojunctions via graphene incorporation. *Journal of Alloys and Compounds*, 726, 803–809. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.08.035>
- Balaraju, J. N., Raman, N., & Manikandanath, N. T. (2014). Nanocrystalline electroless nickel poly-alloy deposition: incorporation of W and Mo. *Transactions of the IMF*, 92(3), 169–176. <https://doi.org/10.1179/0020296713Z.000000000123>
- Balint, R., Cassidy, N. J., & Cartmell, S. H. (2014). Conductive polymers: Towards a smart biomaterial for tissue engineering. *Acta Biomaterialia*, 10(6), 2341–2353. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2014.02.015>
- Balis, N., Stratakis, E., & Kymakis, E. (2016). Graphene and transition metal dichalcogenide

- nanosheets as charge transport layers for solution processed solar cells. *Materials Today*, 19(10), 580–594. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2016.03.018>
- Balli, B., Şavk, A., & Şen, F. (2019). Graphene and polymer composites for supercapacitor applications. *Nanocarbon and Its Composites*, 123–151. <https://doi.org/10.1016/b978-0-08-102509-3.00005-5>
- Barreau, N., Duche, D., Ruiz, C. M., Escoubas, L., Simon, J.-J., Le Rouzo, J., & Bermudez, V. (2018). Innovative approaches in thin-film photovoltaic cells. In *Optical Thin Films and Coatings* (pp. 595–632). <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102073-9.00016-3>
- Bello, K. A., Maleque, M. A., & Ahmad, Z. (2015). Synthesis and characterization of Ni–P coated hexagonal boron nitride by electroless nickel deposition. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, 51(6), 523–529. <https://doi.org/10.3103/S1068375515060058>
- Bembalge, O. B., & Panigrahi, S. K. (2019). Thermal Stability, Grain Growth Kinetics, and Mechanical Properties of Bulk Ultrafine-Grained AA6063/SiC Composites with Varying Reinforcement Sizes. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 50(9), 4288–4306. <https://doi.org/10.1007/s11661-019-05342-6>
- Berendjchi, A., Khajavi, R., Yousefi, A. A., & Yazdanshenas, M. E. (2016). Improved continuity of reduced graphene oxide on polyester fabric by use of polypyrrole to achieve a highly electro-conductive and flexible substrate. *Applied Surface Science*. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.12.030>
- Bittau, F., Potamialis, C., Togay, M., Abbas, A., Isherwood, P. J. M., Bowers, J. W., & Walls, J. M. (2018). Analysis and optimisation of the glass/TCO/MZO stack for thin film CdTe solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 187(May), 15–22. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2018.07.019>
- Calvet, I., Barrachina, E., Martí, R., Fraga, D., Stoyanova Lyubenova, T., & Carda, J. B. (2015). Development of photovoltaic ceramic tile based on CZTSSe absorber. *Materials Letters*, 161, 636–639. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2015.09.058>
- Cao, J., Yi, H., & Zngang, Z. (2016). The Research on Heat Treatment Technology of Ni - Mo - P Electroless Plating. *Advances in Intelligent Systems Research*, 130(Mcei), 1240–1244.
- Cao, Y., Li, G., & Li, X. (2016). Graphene/layered double hydroxide nanocomposite: Properties, synthesis, and applications. *Chemical Engineering Journal*, 292, 207–223. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.01.114>
- Carminati, S. A., Szostak, R., Costa, S. V., Marchezi, P. E., Morais, A., & Nogueira, A. F. (2017). Application of Graphene and Graphene Derivatives/Oxide Nanomaterials for Solar Cells. In *The Future of Semiconductor Oxides in Next-Generation Solar Cells*. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-811165-9.00010-7>
- Carnel, L., Gordon, I., Van Gestel, D., Van Nieuwenhuysen, K., Agostinelli, G., Beaucarne, G., & Poortmans, J. (2006). Thin-film polycrystalline silicon solar cells on ceramic

- substrates with a Voc above 500 mV. *Thin Solid Films*, 511–512, 21–25. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2005.12.069>
- Carpio, P., Rayón, E., Salvador, M. D., Lusvarghi, L., & Sánchez, E. (2016). Mechanical Properties of Double-Layer and Graded Composite Coatings of YSZ Obtained by Atmospheric Plasma Spraying. *Journal of Thermal Spray Technology*, 25(4), 778–787. <https://doi.org/10.1007/s11666-016-0390-z>
- Cembrero-Coca, P., Cembrero, J., Busquets-Mataix, D., Pérez-Puig, M. A., Marí, B., & Pruna, A. (2017). Factorial electrochemical design for tailoring of morphological and optical properties of Cu₂O. *Materials Science and Technology (United Kingdom)*, 0836(July). <https://doi.org/10.1080/02670836.2017.1349595>
- Cembrero, J., Elmanouni, A., Hartiti, B., Mollar, M., & Marí, B. (2004). Nanocolumnar ZnO films for photovoltaic applications. *Thin Solid Films*, 451–452, 198–202. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2003.10.119>
- Cembrero, J., Perales, M., Mollar, M., & Marí, B. (2003). Obtención de columnas de ZnO. Variables a controlar (I). *Boletín de La Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 42(6), 379–397. Retrieved from <http://boletines.secv.es/upload/20120217144806.20125155.pdf>
- Chang, C. S., Hou, K. H., Ger, M. Der, Chung, C. K., & Lin, J. F. (2016). Effects of annealing temperature on microstructure, surface roughness, mechanical and tribological properties of Ni-and Ni-P/SiC films. *Surface and Coatings Technology*, 288, 135–143. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.01.020>
- Chang, W.-C., Tseng, T.-C., Yu, W.-C., Lan, Y.-Y., & Ger, M.-D. (2016). Graphene/ZnO nanoparticle composite photoelectrodes for dye-sensitized solar cells with enhanced photovoltaic performance. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 16(9), 9160–9165. <https://doi.org/10.1166/jnn.2016.12900>
- Chatti, S., Laperrière, L., Reinhart, G., & Tolio, T. (2019). CIRP Encyclopedia of Production Engineering. In S. Chatti, L. Laperrière, G. Reinhart, & T. Tolio (Eds.), *CIRP Encyclopedia of Production Engineering*. <https://doi.org/10.1007/978-3-662-53120-4>
- Chen, J. W., Perng, D. C., & Fang, J. F. (2011). Nano-structured Cu₂O solar cells fabricated on sparse ZnO nanorods. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 95(8), 2471–2477. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2011.04.034>
- Chen, J., Wang, Y., Cao, J., Liu, Y., Ouyang, J.-H., Jia, D., & Zhou, Y. (2015). Flexible and solid-state asymmetric supercapacitor based on ternary graphene/MnO₂/carbon black hybrid film with high power performance. *Electrochimica Acta*, 182, 861–870. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.10.015>
- Chen, Y., Xu, B., Gong, J., Wen, J., Hua, T., Kan, C.-W., & Deng, J. (2019). Design of High-Performance Wearable Energy and Sensor Electronics from Fiber Materials. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 11(2), 2120–2129. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b16167>

- Chen, Z., Liao, W., & Ni, X. (2017). Spherical polypyrrole nanoparticles growing on the reduced graphene oxide-coated carbon cloth for high performance and flexible all-solid-state supercapacitors. *Chemical Engineering Journal*, 327, 1198–1207. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.06.098>
- Cheng, K., Li, Q., Meng, J., Han, X., Wu, Y., Wang, S., ... Du, Z. (2013). Interface engineering for efficient charge collection in Cu₂O/ZnO heterojunction solar cells with ordered ZnO cavity-like nanopatterns. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 116, 120–125. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2013.04.021>
- Chien, H. H., Liao, C. Y., Hao, Y. C., Hsu, C. C., Cheng, I. C., Yu, I. S., & Chen, J. Z. (2018). Improved performance of polyaniline/reduced-graphene-oxide supercapacitor using atmospheric-pressure-plasma-jet surface treatment of carbon cloth. *Electrochimica Acta*, 260, 391–399. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.12.060>
- Choi, S.-H. (2017). Unique properties of graphene quantum dots and their applications in photonic/electronic devices. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 50(10), 103002. <https://doi.org/10.1088/1361-6463/aa5244>
- Chopra, K. L., Paulson, P. D., & Dutta, V. (2004). Thin-film solar cells: an overview. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 12(23), 69–92. <https://doi.org/10.1002/pip.541>
- Chopra, K. L., S., M., & Pandya, D. K. (1983). Review paper. *Thin Solid Films*, 1–46.
- Chou, Y.-H., Sung, Y., Bai, C.-Y., & Ger, M.-D. (2008). Effects of Molybdate Concentration on the Characteristics of Ni–Mo–P Diffusion Barriers Grown by Nonisothermal Electroless Deposition. *Journal of The Electrochemical Society*, 155(9), D551. <https://doi.org/10.1149/1.2946729>
- Cohn, A. P., Erwin, W. R., Share, K., Oakes, L., Westover, A. S., Carter, R. E., ... Pint, C. L. (2015). All Silicon Electrode Photocapacitor for Integrated Energy Storage and Conversion. *Nano Letters*, 15(4), 2727–2731. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b00563>
- Cui, J. (2012). Zinc oxide nanowires. *Materials Characterization*, 64, 43–52. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2011.11.017>
- Cui, X., Hutt, D. A., & Conway, P. P. (2012). Evolution of microstructure and electrical conductivity of electroless copper deposits on a glass substrate. *Thin Solid Films*, 520(19), 6095–6099. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2012.05.068>
- Currao, A. (2007). Photoelectrochemical Water Splitting. *CHIMIA International Journal for Chemistry*, 61(12), 815–819. <https://doi.org/10.2533/chimia.2007.815>
- Cuscó, R., Alarcón-Lladó, E., Ibáñez, J., Artús, L., Jiménez, J., Wang, B., & Callahan, M. J. (2007). Temperature dependence of Raman scattering in ZnO. *Physical Review B*, 75(16), 165202. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.75.165202>
- Das, A., Deshagani, S., Kumar, R., & Deepa, M. (2018). Bifunctional Photo-Supercapacitor

- with a New Architecture Converts and Stores Solar Energy as Charge. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 10(42), 35932–35945. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b11399>
- De, B., & Karak, N. (2017). Recent progress in carbon dot–metal based nano hybrids for photochemical and electrochemical applications. *Journal of Materials Chemistry A*, 5(5), 1826–1859. <https://doi.org/10.1039/C6TA10220D>
- De Nicola, F., Salvato, M., Cirillo, C., Crivellari, M., Boscardin, M., Passacantando, M., ... Castrucci, P. (2017). 100% internal quantum efficiency in polychiral single-walled carbon nanotube bulk heterojunction/silicon solar cells. *Carbon*, 114, 402–410. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2016.12.050>
- Diminishing, I. (2008). *Chapter 7 Electrochemical Studies on the Capacitive Behaviour of Different Oxides of Manganese*. 135–155.
- Dimopoulos, T. (2018). All-Oxide Solar Cells. In *The Future of Semiconductor Oxides in Next-Generation Solar Cells*. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-811165-9.00011-9>
- Dobrzański, L. A., Prokopiuk vel Prokopowicz, M., Drygała, A., Wierzbicka, A., Lukaszewicz, K., & Szindler, M. (2017). Carbon Nanomaterials Application as a Counter Electrode for Dye-Sensitized Solar Cells. *Archives of Metallurgy and Materials*, 62(1), 27–32. <https://doi.org/10.1515/amm-2017-0004>
- Dobrzański, Leszek Adam, Mucha, A., Prokopiuk vel Prokopowicz, M., Szindler, M., Drygała, A., & Lukaszewicz, K. (2016). Characteristics of dye-sensitized solar cells with carbon nanomaterials. *Materiali in Tehnologije*, 50(5), 649–654. <https://doi.org/10.17222/mit.2014.134>
- Durmus, Z., Kurt, B. Z., & Durmus, A. (2019). Synthesis and Characterization of Graphene Oxide/Zinc Oxide (GO/ZnO) Nanocomposite and Its Utilization for Photocatalytic Degradation of Basic Fuchsin Dye. *ChemistrySelect*, 4(1), 271–278. <https://doi.org/10.1002/slct.201803635>
- Elfadill, N. G., Hashim, M. R., Chahrour, K. M., Qaeed, M. A., & Bououdina, M. (2015). The influence of Cu₂O crystal structure on the Cu₂O/ZnO heterojunction photovoltaic performance. *Superlattices and Microstructures*, 85, 908–917. <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2015.07.010>
- Engineering, M. (2016). *TMS 2015 144th Annual Meeting & Exhibition* (M. & M. S. The Minerals, Ed.). <https://doi.org/10.1007/978-3-319-48127-2>
- Eom, K., Kim, S., Lee, D., & Seo, H. (2015). Physicochemical interface effect in Cu₂O–ZnO heterojunction on photocurrent spectrum. *RSC Adv.*, 5(126), 103803–103810. <https://doi.org/10.1039/C5RA17610G>
- Epstein, A. J. (1998). Electrical conductivity in conjugated polymers. *Annual Technical Conference - ANTEC, Conference Proceedings*, 2, 1248–1252.
- Etacheri, V., Yourey, J. E., & Bartlett, B. M. (2014). Chemically Bonded TiO₂–Bronze Nanosheet/Reduced Graphene Oxide Hybrid for High-Power Lithium Ion Batteries.

- ACS Nano*, 8(2), 1491–1499. <https://doi.org/10.1021/nn405534r>
- Fang, R., Zhang, W. J., Zhang, S. S., & Chen, W. (2016). The rising star in photovoltaics-perovskite solar cells: The past, present and future. *Science China Technological Sciences*, 59(7), 989–1006. <https://doi.org/10.1007/s11431-016-6056-8>
- Faraji, S., & Ani, F. N. (2015). The development supercapacitor from activated carbon by electroless plating - A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 42, 823–834. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.10.068>
- Faraji, S., & Ani, F. N. (2016). Electroless nano zinc oxide-activate carbon composite supercapacitor electrode. *Journal of Electroceramics*, 36(1–4), 122–128. <https://doi.org/10.1007/s10832-016-0017-2>
- Feng, D. Y., Song, Y., Huang, Z. H., Xu, X. X., & Liu, X. X. (2016). Rate capability improvement of polypyrrole via integration with functionalized commercial carbon cloth for pseudocapacitor. *Journal of Power Sources*, 324, 788–797. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.05.112>
- Fonash, S. J. (2010). Introduction. In *Solar Cell Device Physics* (Second, pp. 1–8). <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-374774-7.00001-7>
- Fuel Cell Store. (2017). Toray Carbon Paper 060, Wet Proofed. Retrieved January 24, 2020, from <https://www.fuelcellstore.com/toray-carbon-paper-060>
- Fujimoto, K., Oku, T., & Akiyama, T. (2013). Fabrication and Characterization of ZnO/Cu₂O Solar Cells Prepared by Electrodeposition. *Applied Physics Express*, 6(8), 086503. <https://doi.org/10.7567/APEX.6.086503>
- Fujimoto, K., Oku, T., Akiyama, T., & Suzuki, A. (2013). Fabrication and characterization of copper oxide-zinc oxide solar cells prepared by electrodeposition. *Journal of Physics: Conference Series*, 433(1), 012024. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/433/1/012024>
- Gao, J., Zhu, M., Huang, H., Liu, Y., & Kang, Z. (2017). Advances, challenges and promises of carbon dots. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 4(12), 1963–1986. <https://doi.org/10.1039/C7QI00614D>
- Goktas, A., Aslan, F., & Tumbul, A. (2015). Nanostructured Cu-doped ZnS polycrystalline thin films produced by a wet chemical route: the influences of Cu doping and film thickness on the structural, optical and electrical properties. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 75(1), 45–53. <https://doi.org/10.1007/s10971-015-3674-8>
- Goktas, Abdullah, Aslan, F., Yasar, E., & Mutlu, I. H. (2012). Preparation and characterisation of thickness dependent nano-structured ZnS thin films by sol-gel technique. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 23(7), 1361–1366. <https://doi.org/10.1007/s10854-011-0599-z>
- González, A. G., Sebastian, P. J., Cacho, L. M., Campos, J., Baron, A., & Arco, E. B. (2018). Surface modification of aluminum alloy 6061 for bipolar plate application: Adhesion

- characteristics and corrosion resistance. *International Journal of Electrochemical Science*, 13, 3958–3969. <https://doi.org/10.20964/2018.04.122>
- González, A., Goikolea, E., Barrena, J. A., & Mysyk, R. (2016). Review on supercapacitors: Technologies and materials. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 58, 1189–1206. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.12.249>
- Grace, T., Shearer, C., Tune, D., Yu, L., Batmunkh, M., Biggs, M. J., ... Shapter, J. G. (2017). Use of Carbon Nanotubes in Third-Generation Solar Cells. In *Industrial Applications of Carbon Nanotubes* (pp. 201–249). <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-41481-4.00008-3>
- Gradella Villalva, M., Rafael Gazoli, J., & Ruppert Filho, E. (2009). Comprehensive Approach to Modeling and Simulation of Photovoltaic Arrays. *IEEE Transactions on Power Electronics*, 24(5), 1198–1208.
- Gunnaes, A. E., Gorantla, S., Lovvik, O. M., Gan, J., Carvalho, P. A., Svensson, B. G., ... Diplas, S. (2016). Epitaxial Strain-Induced Growth of CuO at Cu₂O/ZnO Interfaces. *Journal of Physical Chemistry C*, 120(41), 23552–23558. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b07197>
- Guo, Di, Zhang, M., Chen, Z., & Liu, X. (2017). Hierarchical Co₃O₄@PPy core-shell composite nanowires for supercapacitors with enhanced electrochemical performance. *Materials Research Bulletin*, 96, 463–470. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2017.05.048>
- Guo, Dongyun, & Ju, Y. (2016). Preparation of Cu₂O/ZnO p-n Junction by Thermal Oxidation Method for Solar Cell Application. *Materials Today: Proceedings*, 3(2), 350–353. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2016.01.019>
- Guo, H.-L., Wang, X.-F., Qian, Q.-Y., Wang, F.-B., & Xia, X.-H. (2009). A Green Approach to the Synthesis of Graphene Nanosheets. *ACS Nano*, 3(9), 2653–2659. <https://doi.org/10.1021/nn900227d>
- Guo, R. H., Jiang, S. X., Zheng, Y. D., & Lan, J. W. (2012). Electroless nickel deposition of a palladium-activated self-assembled monolayer on polyester fabric. *Journal of Applied Polymer Science*, 127(5), 4186–4193. <https://doi.org/10.1002/app.36799>
- Guo, Z., Keong, K. G. G., & Sha, W. (2003). Crystallisation and phase transformation behaviour of electroless nickel phosphorus platings during continuous heating. *Journal of Alloys and Compounds*, 358(1–2), 112–119. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(03\)00069-0](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(03)00069-0)
- Hamelmann, F. U. (2014). Transparent Conductive Oxides in Thin Film Photovoltaics. *Journal of Physics: Conference Series*, 559(1). <https://doi.org/10.1088/1742-6596/559/1/012016>
- Han, G., Zhang, S., Boix, P. P., Wong, L. H., Sun, L., & Lien, S.-Y. (2017). Towards high efficiency thin film solar cells. *Progress in Materials Science*, 87, 246–291. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2017.02.003>

- Heidarzadeh, A., Mousavian, R. T., Khosroshahi, R. A., Afkham, Y. A., & Pouraliakbar, H. (2017). Empirical model to predict mass gain of cobalt electroless deposition on ceramic particles using response surface methodology. *Rare Metals*, *36*(3), 209–219. <https://doi.org/10.1007/s12598-015-0564-8>
- Honma, H., & Komatsuzawa, T. (1988). Adhesion strength of electroless nickel deposits on alumina ceramic substrate. *Advanced Materials and Manufacturing Processes*, *3*(2), 291–308. <https://doi.org/10.1080/10426918808953208>
- Hu, B., Sun, R., Yu, G., Liu, L., Xie, Z., He, X., & Zhang, X. (2013). Effect of bath pH and stabilizer on electroless nickel plating of magnesium alloys. *Surface and Coatings Technology*, *228*, 84–91. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2013.04.011>
- Huang, C., Kang, L., Zhang, J., Li, J., Wan, S., Zhang, N., ... Wu, X. (2018). RGO-Protected Electroless Plated Nickel Electrode with Enhanced Stability Performance for Flexible Micro-Supercapacitors. *ACS Applied Energy Materials*, *1*(12), 7182–7190. <https://doi.org/10.1021/acsaem.8b01629>
- Huang, Yanqiu, Liu, M., Li, Z., Zeng, Y., & Liu, S. (2003). Raman spectroscopy study of ZnO-based ceramic films fabricated by novel sol–gel process. *Materials Science and Engineering: B*, *97*(2), 111–116. [https://doi.org/10.1016/S0921-5107\(02\)00396-3](https://doi.org/10.1016/S0921-5107(02)00396-3)
- Huang, Yuanyuan, Shi, T., Jiang, S., Cheng, S., Tao, X., Zhong, Y., ... Tang, Z. (2016). Enhanced cycling stability of NiCo₂S₄@NiO core-shell nanowire arrays for all-solid-state asymmetric supercapacitors. *Scientific Reports*, *6*(1), 38620. <https://doi.org/10.1038/srep38620>
- Huang, Z. H., Song, Y., Xu, X. X., & Liu, X. X. (2015). Ordered Polypyrrole Nanowire Arrays Grown on a Carbon Cloth Substrate for a High-Performance Pseudocapacitor Electrode. *ACS Applied Materials and Interfaces*, *7*(45), 25506–25513. <https://doi.org/10.1021/acsaem.5b08830>
- Hummers, W. S.; Offeman, R., & E. (1957). Preparation of Graphitic Oxide. *Journal of the American Chemical Society*, *208*(1937), 1937.
- Hussain, S., Cao, C., Nabi, G., Khan, W. S., Usman, Z., & Mahmood, T. (2011). Effect of electrodeposition and annealing of ZnO on optical and photovoltaic properties of the p-Cu₂O/n-ZnO solar cells. *Electrochimica Acta*, *56*(24), 8342–8346. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.07.017>
- Hwang, S.-R., & Teng, H. (2002). Capacitance Enhancement of Carbon Fabric Electrodes in Electrochemical Capacitors Through Electrodeposition with Copper. *Journal of The Electrochemical Society*, *149*(5), A591. <https://doi.org/10.1149/1.1467234>
- Ibáñez Plana, M., Rosell Polo, J. R., & Rossell Urrutia, J. I. (2004). Células y Módulos Fotovoltaicos. In *Energías Renovables Tecnología Solar* (p. 544). Lleida: Ediciones Mundi-Prensa.
- Ichinose, K., Mizuno, T., Schuette White, M., & Yoshida, T. (2014). Control of Nanostructure and Crystallographic Orientation in Electrodeposited ZnO Thin Films

- via Structure Directing Agents. *Journal of The Electrochemical Society*, 161(5), D195–D201. <https://doi.org/10.1149/2.016405jes>
- Iencinella, D. (2009). Effective integration of photovoltaics into the built environment. *SPIE Newsroom*. <https://doi.org/10.1117/2.1200903.1583>
- Iencinella, D., Centurioni, E., & Grazia Busana, M. (2009). Thin-film solar cells on commercial ceramic tiles. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 93(2), 206–210. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2008.09.030>
- Imanaka, Y. (2012). Advanced Ceramic Technologies & Products. In Intergovernmental Panel on Climate Change (Ed.), *Climate Change 2013 - The Physical Science Basis* (Vol. 53). <https://doi.org/10.1007/978-4-431-54108-0>
- Iqbal, M. Z., & Rehman, A.-U. (2018). Recent progress in graphene incorporated solar cell devices. *Solar Energy*, 169(April), 634–647. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2018.04.041>
- Izaki, M., Shinagawa, T., Mizuno, K. T., Ida, Y., Inaba, M., & Tasaka, A. (2007). Electrochemically constructed p-Cu₂O/n-ZnO heterojunction diode for photovoltaic device. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 40(11), 3326–3329. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/40/11/010>
- Jeon, I., Matsuo, Y., & Maruyama, S. (2018). Single-Walled Carbon Nanotubes in Solar Cells. *Topics in Current Chemistry*, 376(1), 4. <https://doi.org/10.1007/s41061-017-0181-0>
- Jeong, S., & Aydil, E. S. (2009). Heteroepitaxial growth of Cu₂O thin film on ZnO by metal organic chemical vapor deposition. *Journal of Crystal Growth*, 311(17), 4188–4192. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2009.07.020>
- Jeong, S. S., Mittiga, A., Salza, E., Masci, A., & Passerini, S. (2008). Electrodeposited ZnO/Cu₂O heterojunction solar cells. *Electrochimica Acta*, 53(5), 2226–2231. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2007.09.030>
- Jiang, J., Chen, H., Wang, Y., Zhu, L., Sun, Y., Lin, H., ... Qian, W. (2019). Effect of ultrasonication and Na₂MoO₄ content on properties of electroless Ni–Mo–P coatings. *Surface Engineering*, 35(10), 873–882. <https://doi.org/10.1080/02670844.2018.1537612>
- Jiang, R., Zhou, X., & Liu, Z. (2017). Electroless Ni-plated graphene for tensile strength enhancement of copper. *Materials Science and Engineering A*, 679(October 2016), 323–328. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2016.10.029>
- Jiang, X., Lin, Q., Zhang, M., He, G., & Sun, Z. (2015). Microstructure, optical properties, and catalytic performance of Cu₂O-modified ZnO nanorods prepared by electrodeposition. *Nanoscale Research Letters*, 10(1), 2–7. <https://doi.org/10.1186/s11671-015-0755-0>
- Kalyani, V., Mondal, S., Saha, J., & Subramaniam, C. (2018). Electrochemical, top-down nanostructured pseudocapacitive electrodes for enhanced specific capacitance and

- cycling efficiency. *Nanoscale*, 10(8), 3663–3672. <https://doi.org/10.1039/c7nr08164b>
- Kang, D., Lee, D., & Choi, K.-S. (2016). Electrochemical Synthesis of Highly Oriented, Transparent, and Pinhole-Free ZnO and Al-Doped ZnO Films and Their Use in Heterojunction Solar Cells. *Langmuir*, 32(41), 10459–10466. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.6b01902>
- Kathalingam, A., Vikraman, D., Kim, H. S., & Park, H. J. (2017). Facile fabrication of n-ZnO nanorods/p-Cu₂O heterojunction and its photodiode property. *Optical Materials*, 66, 122–130. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2017.01.051>
- Katz, E. A. (2006). Fullerene Thin Films as Photovoltaic Material. In *Nanostructured Materials for Solar Energy Conversion* (pp. 361–443). <https://doi.org/10.1016/B978-044452844-5/50014-7>
- Ke, N. H., Trinh, L. T. T., Phung, P. K., Loan, P. T. K., Tuan, D. A., Truong, N. H., ... Hung, L. V. T. (2016). Changing the thickness of two layers: i-ZnO nanorods, p-Cu₂O and its influence on the carriers transport mechanism of the p-Cu₂O/i-ZnO nanorods/n-IGZO heterojunction. *SpringerPlus*, 5(1), 710. <https://doi.org/10.1186/s40064-016-2468-y>
- Keong, K. G., & Sha, W. (2002). Crystallisation and Phase Transformation Behaviour of Electroless Nickel-Phosphorus Deposits and Their Engineering Properties. *Surface Engineering*, 18(5), 329–343. <https://doi.org/10.1179/026708402225010010>
- Keskinen, J. (2018). *Supercapacitors on Flexible Substrates for Energy Autonomous Electronics* Jari Keskinen *Supercapacitors on Flexible Substrates for Energy Autonomous Electronics Julkaisu 1562 • Publication 1562 Tampere 2018* (Vol. 1562; T. U. of Technology, Ed.). Tampere University of Technology.
- Khoo, P. L., Kikkawa, Y., Satou, K., Shinagawa, T., & Izaki, M. (2018). Improvements in external quantum efficiency of electrochemically constructed n-ZnO/p-Cu₂O photovoltaic devices by rapid thermal annealing. *Thin Solid Films*, 653(December 2017), 158–164. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.tsf.2018.03.026>
- Kishawy, H. A., & Hosseini, A. (2019). *Machining Difficult-to-Cut Materials*. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-95966-5>
- Kobets, A. V., & Vorobyova, T. N. (2016). Palladium catalyst synthesis through sol-gel processing for electroless nickel deposition on glass. *Thin Solid Films*, 616, 793–799. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2016.10.021>
- Krishnamurthy, G., & Shivakumar, M. S. (2017). Electroless deposition of nanosized nickel over graphite substrate with better coating coverage and catalytic activity for fuel cell application. *Journal of Applied Electrochemistry*, 47(4), 519–529. <https://doi.org/10.1007/s10800-017-1043-8>
- Kuila, T., Bose, S., Mishra, A. K., Khanra, P., Kim, N. H., & Lee, J. H. (2012). Chemical functionalization of graphene and its applications. *Progress in Materials Science*, 57(7), 1061–1105. <https://doi.org/10.1016/J.PMATSCI.2012.03.002>

- Kumar, S., Nehra, M., Kedia, D., Dilbaghi, N., Tankeshwar, K., & Kim, K.-H. (2018). Carbon nanotubes: A potential material for energy conversion and storage. *Progress in Energy and Combustion Science*, *64*, 219–253. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2017.10.005>
- Kundu, S. (2014). A facile route for the formation of shape-selective ZnO nanoarchitectures with superior photo-catalytic activity. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, *446*, 199–212. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2013.12.035>
- Künze, S., & Schlettwein, D. (2014). Electrochemical and electroless deposition of porous zinc oxide on aluminium. *Electrochimica Acta*, *128*, 360–367. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.09.146>
- Kuruganti, A. S., Chen, K. S., & Kalu, E. E. (1999). Tapping mode atomic force microscopy analysis of a novel catalyzation technique on nonconducting substrates. *Electrochemical and Solid-State Letters*, *2*(1), 27–29.
- Lahmar, H., Setifi, F., Azizi, A., Schmerber, G., & Dinia, A. (2017). On the electrochemical synthesis and characterization of p-Cu₂O/n-ZnO heterojunction. *Journal of Alloys and Compounds*, *718*, 36–45. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.05.054>
- Lau, D., Song, N., Hall, C., Jiang, Y., Lim, S., Perez-Wurfl, I., ... Lennon, A. (2019). Hybrid solar energy harvesting and storage devices: The promises and challenges. *Materials Today Energy*, *13*, 22–44. <https://doi.org/10.1016/j.mtener.2019.04.003>
- Leali, P. T., & Merolli, A. (2009). Fundamentals of Biomaterials. In *Biomaterials in Hand Surgery* (pp. 1–11). https://doi.org/10.1007/978-88-470-1195-3_1
- Lechene, B. P., Clerc, R., & Arias, A. C. (2017). Theoretical analysis and characterization of the energy conversion and storage efficiency of photo-supercapacitors. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, *172*, 202–212. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2017.07.034>
- Lee, C.-L., Wan, C.-C., & Wang, Y.-Y. (2003). Pd Nanoparticles as a New Activator for Electroless Copper Deposition. *Journal of The Electrochemical Society*, *150*(3), C125. <https://doi.org/10.1149/1.1542899>
- Li, D., Cui, J., Li, H., Huang, D., Wang, M., & Shen, Y. (2016). Graphene oxide modified hole transport layer for CH₃NH₃PbI₃ planar heterojunction solar cells. *Solar Energy*, *131*, 176–182. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2016.02.049>
- Li, Q., Xu, M., Fan, H., Wang, H., Peng, B., Long, C., & Zhai, Y. (2013). Dielectric properties investigation of Cu₂O/ZnO heterojunction thin films by electrodeposition. *Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology*, *178*(8), 496–501. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2013.02.004>
- Li, Y., Yang, N., Du, T., Wang, X., & Chen, W. (2016). Transformation of graphene oxide by chlorination and chloramination: Implications for environmental transport and fate. *Water Research*, *103*, 416–423. <https://doi.org/10.1016/J.WATRES.2016.07.051>
- Lin, J. D., & Kuo, C. L. (2012). Effects of hydrogen plasma treatment on microstructure evolution and electrical conductivity of electroless Ni-P coatings on polyimide and

- glass substrates. *Surface and Coatings Technology*, 209, 80–89. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2012.08.032>
- Liu, B. H., Liao, F. Y., & Chen, J. H. (2013). Design, fabrication, and characterization of electroless Ni-P alloy films for micro heating devices. *Thin Solid Films*, 537, 263–268. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2013.04.136>
- Liu, H., Guo, R. X., Viejo, F., & Liu, Z. (2012). Comparison of microstructure and residual stress characteristics of electroless Ni-W-P coatings annealed with a laser and a furnace. *Surface and Coatings Technology*, 206(8–9), 2380–2387. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2011.10.037>
- Liu, H., Wang, P., Liu, Z., Harrison, G., & Thompson, G. E. (2016). Comparison of the corrosion behaviour of laser-annealed Ni-P and Ni-Mo-P deposits in H₂SO₄ and NaCl solutions. *Transactions of the IMF*, 94(2), 76–85. <https://doi.org/10.1080/00202967.2015.1124639>
- Liu, H., Yao, H. L., Liu, Y., Thompson, G. E., & Liu, Z. (2014). Crystallisation and performance characteristics of high-temperature annealed electroless Ni-W-P coatings. *Crystal Research and Technology*, 49(2–3), 178–189. <https://doi.org/10.1002/crat.201300375>
- Liu, Hong, & Qian, D. shu. (2018). Evaluation of residual stress and corrosion behaviour of electroless plated Ni-P/Ni-Mo-P coatings. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)*, 28(12), 2499–2510. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(18\)64896-4](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(18)64896-4)
- Liu, R., Bohannan, E. W., Switzer, J. a, Oba, F., & Ernst, F. (2003). Shape Control in Epitaxial Electrodeposition: Cu₂O on InP(001). *Chem. Mat.*, 83(001), 1944–1946. <https://doi.org/10.1063/1.1606503>
- Londhe, P. U., & Chaure, N. B. (2017). Effect of pH on the properties of electrochemically prepared ZnO thin films. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 60(December 2016), 5–15. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2016.12.005>
- Lu, X., Zheng, D., Zhai, T., Liu, Z., Huang, Y., Xie, S., & Tong, Y. (2011). Facile synthesis of large-area manganese oxide nanorod arrays as a high-performance electrochemical supercapacitor. *Energy and Environmental Science*, 4(8), 2915–2921. <https://doi.org/10.1039/c1ee01338f>
- Lu, Z., Zhu, W., Lei, X., Williams, G. R., O'Hare, D., Chang, Z., ... Duan, X. (2012). High pseudocapacitive cobalt carbonate hydroxide films derived from CoAl layered double hydroxides. *Nanoscale*, 4(12), 3640. <https://doi.org/10.1039/c2nr30617d>
- Lv, J., Xu, J., Zhao, M., Yan, P., Mao, S., Shang, F., ... Sun, Z. (2015). Effect of seed layer on optical properties and visible photoresponse of ZnO/Cu₂O composite thin films. *Ceramics International*, 41(10), 13983–13987. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.07.010>
- Mahmoudi, T., Wang, Y., & Hahn, Y.-B. (2018). Graphene and its derivatives for solar cells

- application. *Nano Energy*, 47, 51–65. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2018.02.047>
- Makhlouf, H., Weber, M., Messaoudi, O., Tingry, S., Moret, M., Briot, O., ... Bechelany, M. (2017). Study of Cu₂O/ZnO nanowires heterojunction designed by combining electrodeposition and atomic layer deposition. *Applied Surface Science*, 426, 301–306. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.07.130>
- Makkar, P., Agarwala, R. C., & Agarwala, V. (2013). Chemical synthesis of TiO₂ nanoparticles and their inclusion in Ni-P electroless coatings. *Ceramics International*, 39(8), 9003–9008. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.04.101>
- Mallory, G., & Hajdu, J. (1990). *Electroless Plating: Fundamentals And Applications* (Reprint ed). American Electroplaters and Surface Finishers Society.
- Manjón, F. J., K., S., & R., L. (2002). Effect of Pressure on Phonon Modes in Wurtzite Zinc Oxide. *High Pressure Research*, 22, 299–304. <https://doi.org/10.1080/08957950290012968>
- Manjón, F. J., Marí, B., Serrano, J., & Romero, A. H. (2005). Silent Raman modes in zinc oxide and related nitrides. *Journal of Applied Physics*, 97(5), 1–4. <https://doi.org/10.1063/1.1856222>
- Marí, B., Manjón, F. J., Mollar, M., Cembrero, J., & Gómez, R. (2006). Photoluminescence of thermal-annealed nanocolumnar ZnO thin films grown by electrodeposition. *Applied Surface Science*, 252(8), 2826–2831. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2005.04.024>
- Marin, A. T., Muñoz-Rojas, D., Iza, D. C., Gershon, T., Musselman, K. P., & MacManus-Driscoll, J. L. (2013). Novel atmospheric growth technique to improve both light absorption and charge collection in ZnO/Cu₂O thin film solar cells. *Advanced Functional Materials*, 23(27), 3413–3419. <https://doi.org/10.1002/adfm.201203243>
- Markvart, T., & Castan, L. (2013). *Principles of Solar Cell Operation* (Second; A. McEvoy, T. Markvart, & L. Castan, Eds.). Elsevier.
- Martha, S. K., Dudney, N. J., Kiggans, J. O., & Nanda, J. (2012). Electrochemical Stability of Carbon Fibers Compared to Aluminum as Current Collectors for Lithium-Ion Batteries. *Journal of The Electrochemical Society*, 159(10), A1652–A1658. <https://doi.org/10.1149/2.041210jes>
- Martín, N. (2017). Carbon Nanoforms for Photovoltaics: Myth or Reality? *Advanced Energy Materials*, 7(10), 1601102. <https://doi.org/10.1002/aenm.201601102>
- Masrul, M. Z., Suprayogi, T., Diantoro, M., Fuad, A., Latifah, E., & Hidayat, A. (2019). The Effect of Light Irradiation on Performance of Photo-Supercapacitor of FTO/TiO₂-ZnO-β Carotene-Quercetin/Carbon/Al/PVDF-BaTiO₃/Al. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 515(1). <https://doi.org/10.1088/1757-899X/515/1/012077>
- Mazzanti, B., Fazio, S., Salomoni, A., Dei Svaldi, S., Zevi, C., & Rotunno, G. (2008). Fachadas exteriores de los edificios con baldosas cerámicas fotovoltaicas. *Qualicer*, 34(358), 95–106.

- Mejias, A., Chicot, D., Pertuz, A., Iost, A., Montagne, A., & Cadenas, P. (2018). Hardness evaluation from a bilayer coating system of Ni-P deposited on carbon steel plates by multicycle indentation tests. *Surface and Coatings Technology*, 334(June 2017), 410–419. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.11.011>
- Messaoudi, O., Makhlouf, H., Souissi, A., Ben assaker, I., Amiri, G., Bardaoui, A., ... Chtourou, R. (2015). Synthesis and characterization of ZnO/Cu₂O core-shell nanowires grown by two-step electrodeposition method. *Applied Surface Science*, 343, 148–152. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.03.045>
- Mezine, Z., Kadri, A., Hamadou, L., Benbrahim, N., & Chaouchi, A. (2018). Electrodeposition of copper oxides (Cu_xO_y) from acetate bath. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 817(2017), #pagerange#. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2018.03.055>
- Michaelis, A. (2009). Ceramics. In *Technology Guide* (pp. 14–17). https://doi.org/10.1007/978-3-540-88546-7_3
- Minami, T., Nishi, Y., Miyata, T., & Nomoto, J. (2011). High-Efficiency Oxide Solar Cells with ZnO/Cu₂O Heterojunction Fabricated on Thermally Oxidized Cu₂O Sheets. *Applied Physics Express*, 4(6), 062301. <https://doi.org/10.1143/APEX.4.062301>
- Mukhopadhyay, A., & Barman, T. K. (2018). Effect of heat treatment on tribological behavior of electroless Ni-B coating at elevated temperatures. *Surface Review and Letters*, 25(2), 1–22. <https://doi.org/10.1142/S0218625X18500142>
- Mukhopadhyay, A., Barman, T. K., & Sahoo, P. (2018). Wear and friction characteristics of electroless Ni-B-W coatings at different operating temperatures. *Materials Research Express*, 5(2), 26526. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/aae5a>
- Muller, D., Pinheiro, G. K., Scarabelot, L. T., França, J. F., Hotza, D., & Rambo, C. R. (2014). Ceramic Tiles with Photovoltaic Properties. *Materials Science Forum*, 798–799, 312–316. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.798-799.312>
- Musselman, K. P., Marin, A., Schmidt-Mende, L., & MacManus-Driscoll, J. L. (2012). Incompatible length scales in nanostructured Cu₂O solar cells. *Advanced Functional Materials*, 22(10), 2202–2208. <https://doi.org/10.1002/adfm.201102263>
- Musselman, K. P., Wisnet, A., Iza, D. C., Hesse, H. C., Scheu, C., MacManus-Driscoll, J. L., & Schmidt-Mende, L. (2010). Strong efficiency improvements in ultra-low-cost inorganic nanowire solar cells. *Advanced Materials*, 22(35), 254–258. <https://doi.org/10.1002/adma.201001455>
- Naidek, N., Zarbin, A. J. G., & Orth, E. S. (2018). Covalently linked nanocomposites of polypyrrole with graphene: Strategic design toward optimized properties. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 56(6), 579–588. <https://doi.org/10.1002/pola.28944>
- Nethravathi, C., Nisha, T., Ravishankar, N., Shivakumara, C., & Rajamathi, M. (2009). Graphene-nanocrystalline metal sulphide composites produced by a one-pot reaction

- starting from graphite oxide. *Carbon*, 47(8), 2054–2059. <https://doi.org/10.1016/J.CARBON.2009.03.055>
- Okamoto, H. (2000). Ni-P (Nickel-Phosphorus). *Journal of Phase Equilibria*, 21(2), 210. <https://doi.org/10.1361/105497100770340345>
- Oliveira, F. F., Proenca, M. P., Araújo, J. P., & Ventura, J. (2016). Electrodeposition of ZnO thin films on conducting flexible substrates. *Journal of Materials Science*, 51(12), 5589–5597. <https://doi.org/10.1007/s10853-016-9850-6>
- Paglieri, S. N., Foo, K. Y., Way, J. D., Collins, J. P., & Harper-nixon, D. L. (1999). A New Preparation Technique for Pd / Alumina Membranes with Enhanced High-Temperature Stability. *Ind. Eng. Chem. Res*, 38, 1925–1936.
- Pan, X., Yang, M. Q., & Xu, Y. J. (2014). Morphology control, defect engineering and photoactivity tuning of ZnO crystals by graphene oxide—a unique 2D macromolecular surfactant. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16(12), 5589–5599. <https://doi.org/10.1039/c3cp55038a>
- Pandit, B., Devika, V. S., & Sankapal, B. R. (2017). Electroless-deposited Ag nanoparticles for highly stable energy-efficient electrochemical supercapacitor. *Journal of Alloys and Compounds*, 726, 1295–1303. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.08.068>
- Pandolfo, A. G., & Hollenkamp, A. F. (2006). Carbon properties and their role in supercapacitors. *Journal of Power Sources*, 157(1), 11–27. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.02.065>
- Panigrahi, S., Nunes, D., Calmeiro, T., Kardarian, K., Martins, R., & Fortunato, E. (2017). Oxide-Based Solar Cell: Impact of Layer Thicknesses on the Device Performance. *ACS Combinatorial Science*, 19(2), 113–120. <https://doi.org/10.1021/acscmbosci.6b00154>
- Park, S., Lee, K.-S., Bozoklu, G., Cai, W., Nguyen, S. T., & Ruoff, R. S. (2008). Graphene Oxide Papers Modified by Divalent Ions—Enhancing Mechanical Properties via Chemical Cross-Linking. *ACS Nano*, 2(3), 572–578. <https://doi.org/10.1021/nn700349a>
- Paulo, S., Palomares, E., & Martinez-Ferrero, E. (2016). Graphene and Carbon Quantum Dot-Based Materials in Photovoltaic Devices: From Synthesis to Applications. *Nanomaterials*, 6(9), 157. <https://doi.org/10.3390/nano6090157>
- Pauptorté, T. (2017). Synthesis of ZnO Nanostructures for Solar Cells—A Focus on Dye-Sensitized and Perovskite Solar Cells. In *The Future of Semiconductor Oxides in Next-Generation Solar Cells*. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-8111165-9.00001-6>
- Pauptorté, T., & Lincot, D. (2000). Electrodeposition of semiconductors for optoelectronic devices: Results on zinc oxide. *Electrochimica Acta*, 45(20), 3345–3353. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(00\)00405-9](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(00)00405-9)
- Perng, D.-C. C., Chen, J.-W. W., Kao, T.-T. T., & Chang, R.-P. P. (2013). Cu₂O growth characteristics on an array of ZnO nanorods for the nano-structured solar cells. *Surface and Coatings Technology*, 231, 261–266.

- <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2012.05.054>
- Perng, D. C., Hong, M. H., Chen, K. H. H., & Chen, K. H. H. (2017). Enhancement of short-circuit current density in Cu₂O/ZnO heterojunction solar cells. *Journal of Alloys and Compounds*, 695, 549–554. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.11.119>
- Płaczek-Popko, E. (2017). Top PV market solar cells 2016. *Opto-Electronics Review*, 25(2), 55–64. <https://doi.org/10.1016/j.opelre.2017.03.002>
- Pławecki, M., Rówiński, E., & Mieszczak. (2016). Zinc oxide/cuprous(I) oxide-based solar cells prepared by electrodeposition. *Acta Physica Polonica A*, 130(4), 1144–1146. <https://doi.org/10.12693/APhysPolA.130.1144>
- Prepelita, P., Medianu, R., Sbarcea, B., Garoi, F., & Filipescu, M. (2010). The influence of using different substrates on the structural and optical characteristics of ZnO thin films. *Applied Surface Science*, 256(6), 1807–1811. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2009.10.011>
- Pruna, A., Pullini, D., & Busquets, D. (2013). Influence of synthesis conditions on properties of green-reduced graphene oxide. *Journal of Nanoparticle Research*, 15(5), 1605. <https://doi.org/10.1007/s11051-013-1605-6>
- Pruna, A., Shao, Q., Kamruzzaman, M., Zapien, J. A. A., & Ruotolo, A. (2016a). Enhanced electrochemical performance of ZnO nanorod core/polypyrrole shell arrays by graphene oxide. *Electrochimica Acta*, 187, 517–524. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.11.087>
- Pruna, A., Shao, Q., Kamruzzaman, M., Zapien, J. A. A., & Ruotolo, A. (2016b). Optimized properties of ZnO nanorod arrays grown on graphene oxide seed layer by combined chemical and electrochemical approach. *Ceramics International*, 42(15), 17192–17201. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.08.011>
- Pruna, A., Wu, Z., Zapien, J. A. A., Li, Y. Y. Y., & Ruotolo, A. (2018). Enhanced photocatalytic performance of ZnO nanostructures by electrochemical hybridization with graphene oxide. *Applied Surface Science*, 441, 936–944. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.02.117>
- Pruna, Alina, Tamvakos, D., Sgroi, M., Pullini, D., Nieto, E. A., & Busquets-Mataix, D. (2015). Electrocapacitance of hybrid film based on graphene oxide reduced by ascorbic acid. *International Journal of Materials Research*, 106(4), 398–405. <https://doi.org/10.3139/146.111193>
- Pullini, D., Pruna, A., Zanin, S., & Mataix, D. B. (2012). High-Efficiency Electrodeposition of Large Scale ZnO Nanorod Arrays for Thin Transparent Electrodes. *Journal of The Electrochemical Society*, 159(2), E45. <https://doi.org/10.1149/2.093202jes>
- Purkait, T., Singh, G., Kamboj, N., Das, M., & Dey, R. S. (2018). All-porous heterostructure of reduced graphene oxide–polypyrrole–nanoporous gold for a planar flexible supercapacitor showing outstanding volumetric capacitance and energy density. *Journal of Materials Chemistry A*, 6(45), 22858–22869.

<https://doi.org/10.1039/C8TA07627H>

- Raoufi, D., & Taherniya, A. (2015). The effect of substrate temperature on the microstructural, electrical and optical properties of Sn-doped indium oxide thin films. *The European Physical Journal Applied Physics*, 70(3), 30302. <https://doi.org/10.1051/epjap/2015150004>
- Reyes-Tolosa, M. D., Ajami, M., Orozco-Messana, J., Donderis, V., Pascual, M., & Hernández-Fenollosa, M. A. (2010). Desarrollo de sustratos conductores sin corrosión para aplicaciones fotovoltaicas sobre gres porcelánico mediante el proceso. *Cerámica y Vidrio*, 49, 351–356.
- Reyes-Tolosa, M. D., Kalu, E. E., Orozco-Messana, J., Erb, A., Kalu, P. N., Hernández-Fenollosa, M. A., & Bolink, H. J. (2010). Corrosion resistance, morphological and electrical properties of electroless Ni-Mo-P thin films deposited on ceramic and Kapton substrates. *ECS Transactions*, 25(27), 81–88. <https://doi.org/10.1149/1.3318506>
- Riordan, C., & Hulstrom, R. (1990). What is an air mass 1.5 spectrum? (Solar cell performance calculations). *IEEE Conference on Photovoltaic Specialists*, 2, 1085–1088.
- Roa, F., & Way, J. D. (2003). Influence of Alloy Composition and Membrane Fabrication on the Pressure Dependence of the Hydrogen Flux of Palladium-Copper Membranes. *Ind. Eng. Chem. Res*, 42(23), 5827–5835. <https://doi.org/10.1021/ie030426x>
- Romanitan, C., Varasteanu, P., Mihalache, I., Culita, D., Somacescu, S., Pascu, R., ... Kusko, M. (2018). High-performance solid state supercapacitors assembling graphene interconnected networks in porous silicon electrode by electrochemical methods using 2,6-dihydroxynaphthalen. *Scientific Reports*, 8(1), 9654. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-28049-x>
- Roosbehi, M., Sangpour, P., Khademi, A., & Moshfegh, A. Z. (2011). The effect of substrate surface roughness on ZnO nanostructures growth. *Applied Surface Science*, 257(8), 3291–3297. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.11.005>
- Rosa, G., Bosio, A., Menossi, D., & Romeo, N. (2016). How the Starting Precursor Influences the Properties of Polycrystalline CuInGaSe₂ Thin Films Prepared by Sputtering and Selenization. *Energies*, 9(5), 354. <https://doi.org/10.3390/en9050354>
- Rosas-Laverde, N.M., Pruna, A., Busquets-Mataix, D., Marí, B., Cembrero, J., Salas Vicente, F., & Orozco-Messana, J. (2018). Improving the properties of Cu₂O/ZnO heterojunction for photovoltaic application by graphene oxide. *Ceramics International*, 44(18), 23045–23051. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.09.107>
- Rosas-Laverde, Nelly Maria, & Pruna, A. (2019). Electrodeposition of ZnO Nanostructured Films for Photovoltaics and Photoelectrochemical Sensing. In P. Mele (Ed.), *ZnO Thin Films Properties, Performance and Applications*. Nova Science Publishers.
- Sahoo, N. G., Jung, Y. C., So, H. H., & Cho, J. W. (2007). Polypyrrole coated carbon nanotubes: Synthesis, characterization, and enhanced electrical properties. *Synthetic*

- Metals*, 157(8–9), 374–379. <https://doi.org/10.1016/J.SYNTHMET.2007.04.006>
- Saito, M., & Fujihara, S. (2009). Fabrication and photovoltaic properties of dye-sensitized ZnO thick films by a facile doctor-blade printing method using nanocrystalline pastes. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 117(1367), 823–827. <https://doi.org/10.2109/jcersj2.117.823>
- Sampaio, P. G. V., & González, M. O. A. (2017). Photovoltaic solar energy: Conceptual framework. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 74(December 2016), 590–601. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.02.081>
- Šćepanović, M., Grujić-Brojčin, M., Vojisavljević, K., Bernik, S., & Srećković, T. (2010). Raman study of structural disorder in ZnO nanopowders. *Journal of Raman Spectroscopy*, 41(9), 914–921. <https://doi.org/10.1002/jrs.2546>
- Septina, W., Ikeda, S., Khan, M. A., Hirai, T., Harada, T., Matsumura, M., & Peter, L. M. (2011). Potentiostatic electrodeposition of cuprous oxide thin films for photovoltaic applications. *Electrochimica Acta*, 56(13), 4882–4888. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.02.075>
- Shah, A. V., Schade, H., Vanecek, M., Meier, J., Vallat-Sauvain, E., Wyrsh, N., ... Bailat, J. (2004). Thin-film silicon solar cell technology. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 12(23), 113–142. <https://doi.org/10.1002/pip.533>
- Shahriary, L., & Athawale, A. a. (2014). Graphene Oxide Synthesized by using Modified Hummers Approach. *International Journal of Renewable Energy and Environmental Engineering*, 02(01), 58–63.
- Shi, B., Liu, B., Luo, J., Li, Y., Zheng, C., Yao, X., ... Zhang, X. (2017). Enhanced light absorption of thin perovskite solar cells using textured substrates. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 168(April), 214–220. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2017.04.038>
- Shi, C., Wang, L., & Wang, L. (2015). Fabrication of a hydrophobic, electromagnetic interference shielding and corrosion-resistant wood composite via deposition with Ni–Mo–P alloy coating. *RSC Advances*, 5(127), 104750–104755. <https://doi.org/10.1039/C5RA16453B>
- Shi, Y., Peng, L., Ding, Y., Zhao, Y., & Yu, G. (2015). Nanostructured conductive polymers for advanced energy storage. *Chemical Society Reviews*, 44(19), 6684–6696. <https://doi.org/10.1039/C5CS00362H>
- Shi, Zhengqi, & Jayatissa, A. H. (2017). The Impact of Graphene on the Fabrication of Thin Film Solar Cells: Current Status and Future Prospects. *Materials*, 11(1), 36. <https://doi.org/10.3390/ma11010036>
- Shi, Zhiwei, & Walker, A. V. (2011). Investigation of the mechanism of nickel electroless deposition on functionalized self-assembled monolayers. *Langmuir*, 27(11), 6932–6939. <https://doi.org/10.1021/la2012843>

- Siddick, S. Z., Lai, C. W., Juan, J. C., & Hamid, S. B. (2017). Reduced Graphene Oxide - Titania Nanocomposite Film for Improving Dye-Sensitized Solar Cell (DSSCs) Performance. *Current Nanoscience*, 13(5), 494–500. <https://doi.org/10.2174/1573413713666170519123159>
- Siegfried, M. J., & Choi, K. S. (2005). Directing the architecture of cuprous oxide crystals during electrochemical growth. *Angewandte Chemie - International Edition*, 44(21), 3218–3223. <https://doi.org/10.1002/anie.200463018>
- Sima, C., Grigoriu, C., Toma, O., & Antohe, S. (2015). Study of dye sensitized solar cells based on ZnO photoelectrodes deposited by laser ablation and doctor blade methods. *Thin Solid Films*, 597, 206–211. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2015.11.051>
- Snook, G. A., Kao, P., & Best, A. S. (2011). Conducting-polymer-based supercapacitor devices and electrodes. *Journal of Power Sources*, 196(1), 1–12. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.06.084>
- Soga, T. (2006). Fundamentals of Solar Cell. In *Nanostructured Materials for Solar Energy Conversion* (pp. 3–43). <https://doi.org/10.1016/B978-044452844-5/50002-0>
- Song, C., Yun, J., Keum, K., Jeong, Y. R., Park, H., Lee, H., ... Ha, J. S. (2019). High performance wire-type supercapacitor with Ppy/CNT-ionic liquid/AuNP/carbon fiber electrode and ionic liquid based electrolyte. *Carbon*, 144, 639–648. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.12.100>
- Song, G. S., Sun, S., Wang, Z. C., Luo, C. Z., & Pan, C. X. (2017). Synthesis and characterization of electroless Ni-P/Ni-Mo-P duplex coating with different thickness combinations. *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*, 30(10), 1008–1016. <https://doi.org/10.1007/s40195-017-0603-6>
- Sribalaji, M., Asiq Rahman, O. S., Laha, T., & Keshri, A. K. (2016). Nanoindentation and nanoscratch behavior of electroless deposited nickel-phosphorous coating. *Materials Chemistry and Physics*, 177, 220–228. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2016.04.022>
- Sridhar, N., & Udaya Bhat, K. (2013). Effect of Deposition Time on the Morphological Features and Corrosion Resistance of Electroless Ni-High P Coatings on Aluminium. *Journal of Materials*, 2013, 1–7. <https://doi.org/10.1155/2013/985763>
- Statistics | World - Solar PV electricity generation (chart). (n.d.). Retrieved March 27, 2019, from <https://www.iea.org/statistics/?country=WORLD&year=2016&category=Renewables&indicator=SolarGen&mode=chart&dataTable=ELECTRICITYANDHEAT>
- Sun, Z., Huang, J., Wang, L., Zhang, X., Li, M., & Tang, B. (2015). Method for electroless nickel plating on poly(ethylene terephthalate) substrate modified with primer and self-assembled monolayer. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 26(12), 10132–10137. <https://doi.org/10.1007/s10854-015-3698-4>
- Swain, G. M. (2007). Solid Electrode Materials. In *Handbook of Electrochemistry* (pp. 111–

- 153). <https://doi.org/10.1016/B978-044451958-0.50006-9>
- Switzer, J. A., Kothari, H. M., & Bohannon, E. W. (2002). Thermodynamic to kinetic transition in epitaxial electrodeposition. *Journal of Physical Chemistry B*, *106*(16), 4027–4031. <https://doi.org/10.1021/jp014638o>
- Tai, Y., Chen, H., Xu, C., & Liu, Y. (2016). Conductive glass fabrics@nickel composites prepared by a facile electroless deposition method. *Materials Letters*, *171*, 158–161. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2016.02.079>
- Tai, Y. L., & Teng, H. (2004). Template Synthesis and Electrochemical Characterization of Nickel-Based Tubule Electrode Arrays. *Chemistry of Materials*, *16*(2), 338–342. <https://doi.org/10.1021/cm030430z>
- Teh, S. J., Yeoh, S. L., Lee, K. M., Lai, C. W., Abdul Hamid, S. B., & Thong, K. L. (2016). Effect of reduced graphene oxide-hybridized ZnO thin films on the photoinactivation of *Staphylococcus aureus* and *Salmonella enterica* serovar Typhi. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, *161*, 25–33. <https://doi.org/10.1016/j.jphotobiol.2016.05.013>
- Tian, M., Hu, X., Qu, L., Zhu, S., Sun, Y., & Han, G. (2016). Versatile and ductile cotton fabric achieved via layer-by-layer self-assembly by consecutive adsorption of graphene doped PEDOT: PSS and chitosan. *Carbon*, *96*, 1166–1174. <https://doi.org/10.1016/J.CARBON.2015.10.080>
- Tran, M. H., Cho, J. Y., Sinha, S., Gang, M. G., & Heo, J. (2018). Cu₂O/ZnO heterojunction thin-film solar cells: the effect of electrodeposition condition and thickness of Cu₂O. *Thin Solid Films*, *661*(July), 132–136. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2018.07.023>
- Tyagi, V. V., Rahim, N. A. A., Rahim, N. A., & Selvaraj, J. A. L. (2013). Progress in solar PV technology: Research and achievement. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *20*, 443–461. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.09.028>
- Venkatesan, A., & Kannan, E. S. (2017). Highly ordered copper oxide (Cu₂O) nanopillar arrays using template assisted electrodeposition technique and their temperature dependent electrical characteristics. *Current Applied Physics*, *17*(5), 806–812. <https://doi.org/10.1016/j.cap.2017.03.005>
- Wang, C., Xu, J., Shi, S., Zhang, Y., Gao, Y., Liu, Z., ... Li, L. (2017). Optimizing performance of Cu₂O/ZnO nanorods heterojunction based self-powered photodetector with ZnO seed layer. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, *103*(December 2016), 218–223. <https://doi.org/10.1016/j.jpics.2016.12.026>
- Wang, Gongming, Wang, H., Lu, X., Ling, Y., Yu, M., Zhai, T., ... Li, Y. (2014). Solid-State Supercapacitor Based on Activated Carbon Cloths Exhibits Excellent Rate Capability. *Advanced Materials*, *26*(17), 2676–2682. <https://doi.org/10.1002/adma.201304756>
- Wang, Guoping, Zhang, L., & Zhang, J. (2012). A review of electrode materials for electrochemical supercapacitors. *Chemical Society Reviews*, *41*(2), 797–828. <https://doi.org/10.1039/c1cs15060j>

- Wang, J., Li, X., Du, X., Wang, J., Ma, H., & Jing, X. (2017). Polypyrrole composites with carbon materials for supercapacitors. *Chemical Papers*, 71(2), 293–316. <https://doi.org/10.1007/s11696-016-0048-9>
- Wang, Lidan, Zhao, Y., Wang, G., Zhou, H., Geng, C., Wu, C., & Xu, J. (2014). Enhancing the efficiency of ZnO/Cu₂O inorganic nanostructure solar cells simply by CdS quantum dots. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 130, 387–392. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2014.07.027>
- Wang, Lijuan, & Li, J. (2013). Electromagnetic-shielding, wood-based material created using a novel electroless copper plating process. *BioResources*, 8(3), 3414–3425. <https://doi.org/10.15376/biores.8.3.3414-3425>
- Wang, N., Han, G., Song, H., Xiao, Y., Li, Y., Zhang, Y., & Wang, H. (2018). Integrated flexible supercapacitor based on poly (3, 4-ethylene dioxythiophene) deposited on Au/porous polypropylene film/Au. *Journal of Power Sources*, 395(November 2017), 228–236. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.05.074>
- Wang, N., Han, G., Xiao, Y., Li, Y., Song, H., & Zhang, Y. (2018). Polypyrrole/graphene oxide deposited on two metalized surfaces of porous polypropylene films as all-in-one flexible supercapacitors. *Electrochimica Acta*, 270, 490–500. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.03.090>
- Wang, P., Wu, H., Tang, Y., Amal, R., & Ng, Y. H. (2015). Electrodeposited Cu₂O as Photoelectrodes with Controllable Conductivity Type for Solar Energy Conversion. *The Journal of Physical Chemistry C*, 119(47), 26275–26282. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b07276>
- Wang, Shuangyin, Pei, B., Zhao, X., & Dryfe, R. A. W. (2013). Highly porous graphene on carbon cloth as advanced electrodes for flexible all-solid-state supercapacitors. *Nano Energy*, 2(4), 530–536. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2012.12.005>
- Wang, Sijie, & Zhang, W. (2013). Influence of heat treatment for coating of nickel plating on hollow glass beads. *Physics Procedia*, 50(October 2012), 219–224. <https://doi.org/10.1016/j.phpro.2013.11.035>
- Wang, T. C., Chen, B., Rubner, M. F., & Cohen, R. E. (2001). Selective electroless nickel plating on polyelectrolyte multilayer platforms. *Langmuir*, 17(21), 6610–6615. <https://doi.org/10.1021/la010755z>
- Wang, Y., Wang, F., & He, J. (2013). Controlled fabrication and photocatalytic properties of a three-dimensional ZnO nanowire/reduced graphene oxide/CdS heterostructure on carbon cloth. *Nanoscale*, 5(22), 11291–11297. <https://doi.org/10.1039/c3nr03969b>
- Way, J. D., McCormick, R. L., Roa, F., & Paglieri, S. S. N. (2003). Preparation and characterization of Pd – Cu composite membranes for hydrogen separation. *Chemical Engineering Journal*, 93, 11–22.
- Wen, L., Li, K., Liu, J., Huang, Y., Bu, F., Zhao, B., & Xu, Y. (2017). Graphene/polyaniline@carbon cloth composite as a high-performance flexible

- supercapacitor electrode prepared by a one-step electrochemical co-deposition method. *RSC Advances*, 7(13), 7688–7693. <https://doi.org/10.1039/c6ra27545a>
- William D. Callister. (2012). Ciencia e Ingeniería de los Materiales. In *The University of Utah*. Reverté.
- Wimalasiri, Y., Fan, R., Zhao, X. S., & Zou, L. (2014). Assembly of Ni-Al layered double hydroxide and graphene electrodes for supercapacitors. *Electrochimica Acta*, 134, 127–135. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.04.129>
- Wolfart, F., Dubal, D. P., Vidotti, M., Holze, R., & Gómez-Romero, P. (2016). Electrochemical supercapacitive properties of polypyrrole thin films: influence of the electropolymerization methods. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 20(4), 901–910. <https://doi.org/10.1007/s10008-015-2960-2>
- Wu, Haoran, Susanto, A., & Lian, K. (2017). Thin and flexible Ni-P based current collectors developed by electroless deposition for energy storage devices. *Applied Surface Science*, 394, 63–69. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.10.067>
- Wu, Hongyan, Zhao, X., Li, J., & Dong, S. (2017). The large-area preparation and photoelectrochemical properties of graphene/ZnO nanorod composite film. *RSC Advances*, 7(88), 55673–55679. <https://doi.org/10.1039/C7RA09718B>
- Wu, S., Yin, Z., He, Q., Huang, X., Zhou, X., & Zhang, H. (2010). Electrochemical deposition of semiconductor oxides on reduced graphene oxide-based flexible, transparent, and conductive electrodes. *Journal of Physical Chemistry C*, 114(27), 11816–11821. <https://doi.org/10.1021/jp103696u>
- Xu, C., Liu, G., Chen, H., Zhou, R., & Liu, Y. (2014). Fabrication of conductive copper-coated glass fibers through electroless plating process. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 25(6), 2611–2617. <https://doi.org/10.1007/s10854-014-1919-x>
- Xu, J., Wang, Q., Wang, X., Xiang, Q., Liang, B., Chen, D., & Shen, G. (2013). Flexible Asymmetric Supercapacitors Based upon Co₉S₈ Nanorod//Co₃O₄@RuO₂ Nanosheet Arrays on Carbon Cloth. *ACS Nano*, 7(6), 5453–5462. <https://doi.org/10.1021/nm401450s>
- Xu, Z., Liu, Y., Ren, F., Yang, F., & Ma, D. (2016). Development of functional nanostructures and their applications in catalysis and solar cells. *Coordination Chemistry Reviews*, 320–321, 153–180. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2016.03.002>
- Yahya, N. (n.d.). *Carbon and Oxide Nanostructures - Ch3. ZnO Thin film.pdf*.
- Yang, M., Zhu, L., Li, Y., Cao, L., & Guo, Y. (2013). Asymmetric interface band alignments of Cu₂O/ZnO and ZnO/Cu₂O heterojunctions. *Journal of Alloys and Compounds*, 578, 143–147. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.05.033>
- Yang, T., Chen, M., Kong, Q., Wang, X., Guo, X., Li, W., & Jiao, K. (2015). Shape-controllable ZnO nanostructures based on synchronously electrochemically reduced

- graphene oxide and their morphology-dependent electrochemical performance. *Electrochimica Acta*, 182, 1037–1045. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.09.158>
- Yesi, Y., Shown, I., Ganguly, A., Ngo, T. T., Chen, L. C., & Chen, K. H. (2016). Directly-Grown Hierarchical Carbon Nanotube@Polypyrrole Core-Shell Hybrid for High-Performance Flexible Supercapacitors. *ChemSusChem*, 9(4), 370–378. <https://doi.org/10.1002/cssc.201501495>
- Yin, Z., & Chen, F. (2013). Effect of nickel immersion pretreatment on the corrosion performance of electroless deposited Ni-P alloys on aluminum. *Surface and Coatings Technology*, 228, 34–40. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2013.04.001>
- Yönetken, A. (2015). Fabrication of Electroless Ni Plated Fe–Al₂O₃ Ceramic–Metal Matrix Composites. *Transactions of the Indian Institute of Metals*, 68(5), 675–681. <https://doi.org/10.1007/s12666-014-0497-1>
- Yoo, I.-H., Kalanur, S. S., Eom, K., Ahn, B., Cho, I. S., Yu, H. K., ... Seo, H. (2017). Plasmon-enhanced ZnO nanorod/Au NPs/Cu₂O structure solar cells: Effects and limitations. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 34(12), 3200–3207. <https://doi.org/10.1007/s11814-017-0222-y>
- Yu, L., Xiong, L., & Yu, Y. (2015). Cu₂O Homojunction Solar Cells: F-Doped N-type Thin Film and Highly Improved Efficiency. *Journal of Physical Chemistry C*, 119(40), 22803–22811. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b06736>
- Yu, Q., Zhou, T., Jiang, Y., Yan, X., An, Z., Wang, X., ... Ono, T. (2018). Preparation of graphene-enhanced nickel-phosphorus composite films by ultrasonic-assisted electroless plating. *Applied Surface Science*, 435, 617–625. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.11.169>
- Yuhas, B. D., & Yang, P. (2009). Nanowire-Based All-Oxide Solar Cells. *Journal of the American Chemical Society*, 131(10), 3756–3761. <https://doi.org/10.1021/ja8095575>
- Yun, H., Kim, J. D., Choi, H. C., & Lee, C. W. (2013). Antibacterial Activity of CNT-Ag and GO-Ag Nanocomposites Against Gram-negative and Gram-positive Bacteria. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 34(11), 3261–3264. <https://doi.org/10.5012/bkcs.2013.34.11.3261>
- Zamzuri, M., Sasano, J., Mohamad, F. B., & Izaki, M. (2015). Substrate type <111> - Cu₂O/ <0001> -ZnO photovoltaic device prepared by photo-assisted electrodeposition. *Thin Solid Films*, 595, 136–141. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2015.10.054>
- Zhai, T., Liu, B., Ding, C. H., Lu, L. X., Zhang, C., Xue, K. G., & Yang, D. A. (2015). Ni-P electroless deposition directly induced by sodium borohydride at interconnected pores of poly(ether ether ketone)/multiwalled carbon nanotubes composites surface. *Surface and Coatings Technology*, 272, 141–148. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2015.04.012>
- Zhai, Y., Dou, Y., Zhao, D., Fulvio, P. F., Mayes, R. T., & Dai, S. (2011). Carbon Materials

- for Chemical Capacitive Energy Storage. *Advanced Materials*, 23(42), 4828–4850. <https://doi.org/10.1002/adma.201100984>
- Zhang, B. (2016a). Electroless Plating Baths of Metals, Binary Alloys, and Multicomponent Alloys. In S. Tian (Ed.), *Amorphous and Nano Alloys Electroless Depositions: Technology, Composition, Structure and Theory* (pp. 51–106). <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-802685-4/00002-9>
- Zhang, B. (2016b). Green Electroless Plating. In *Amorphous and Nano Alloys Electroless Depositions: Technology, Composition, Structure and Theory* (pp. 383–409). <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-802685-4/00007-8>
- Zhang, B. (2016c). History – From the Discovery of Electroless Plating to the Present. In S. Tian (Ed.), *Amorphous and Nano Alloys Electroless Depositions: Technology, Composition, Structure and Theory* (pp. 3–48). <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-802685-4/00001-7>
- Zhang, B. (2016d). Impact Parameters and Deposition Rate. In *Amorphous and Nano Alloys Electroless Depositions: Technology, Composition, Structure and Theory* (pp. 323–381). <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-802685-4/00006-6>
- Zhang, B. (2016e). Mechanism of Electroless Plating. In *Amorphous and Nano Alloys Electroless Depositions* (pp. 583–627). <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-802685-4.00010-8>
- Zhang, L. L., & Zhao, X. S. (2009). Carbon-based materials as supercapacitor electrodes. *Chemical Society Reviews*, 38(9), 2520–2531. <https://doi.org/10.1039/b813846j>
- Zhang, L., Zhu, P., Zhou, F., Zeng, W., Su, H., Li, G., ... Wong, C. (2016). Flexible Asymmetrical Solid-State Supercapacitors Based on Laboratory Filter Paper. *ACS Nano*, 10(1), 1273–1282. <https://doi.org/10.1021/acsnano.5b06648>
- Zhang, P., Fu, R., Jiang, W., Cao, B., & Tang, Y. (2015). Influence of nano-SiO₂ / copper electroless composite plating on morphologies and properties of Cu thick films on Al₂O₃. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 26(11), 8350–8357. <https://doi.org/10.1007/s10854-015-3501-6>
- Zhang, R., Yin, P. G., Wang, N., & Guo, L. (2009). Photoluminescence and Raman scattering of ZnO nanorods. *Solid State Sciences*, 11(4), 865–869. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2008.10.016>
- ZHANG, T.-Y., & ZHANG, D. (2011). Aqueous colloids of graphene oxide nanosheets by exfoliation of graphite oxide without ultrasonication. *Bulletin of Materials Science*, 34(1), 25–28. <https://doi.org/10.1007/s12034-011-0048-x>
- Zhang, T., Kim, C. H. J., Cheng, Y., Ma, Y., Zhang, H., & Liu, J. (2015). Making a commercial carbon fiber cloth having comparable capacitances to carbon nanotubes and graphene in supercapacitors through a “top-down” approach. *Nanoscale*, 7(7), 3285–3291. <https://doi.org/10.1039/c4nr06812b>

- Zhang, X., Zhang, D. C., Chen, Y., Sun, X. Z., & Ma, Y. W. (2012). Electrochemical reduction of graphene oxide films: Preparation, characterization and their electrochemical properties. *Chinese Science Bulletin*, 57(23), 3045–3050. <https://doi.org/10.1007/s11434-012-5256-2>
- Zhang, Zeyao, Wei, L., Qin, X., & Li, Y. (2015). Carbon nanomaterials for photovoltaic process. *Nano Energy*, 15, 490–522. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2015.04.003>
- Zhang, Zhen, Ren, L., Han, W., Meng, L., Wei, X., Qi, X., & Zhong, J. (2015). One-pot electrodeposition synthesis of ZnO/graphene composite and its use as binder-free electrode for supercapacitor. *Ceramics International*, 41(3), 4374–4380. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.11.127>
- Zhao, X., Chen, H., Wang, S., Wu, Q., Xia, N., & Kong, F. (2018). Electroless decoration of cellulose paper with nickel nanoparticles: A hybrid carbon fiber for supercapacitors. *Materials Chemistry and Physics*, 215(May), 157–162. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2018.05.024>
- Zheng, C., Yao, T., Xu, T., Wang, H., & Huang, P. (2016). Growth of ultrathin Ni e Co e Al layered double hydroxide on reduced graphene oxide and superb supercapacitive performance of the resulting composite. *Journal of Alloys and Compounds*, 678, 93–101. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.03.293>
- Zheng, X., Tan, J., Zhang, Q., Wang, M., & Meng, L. (2017). Effect of laser surface texturing depth on the adhesion of electroless plated nickel coating on alumina. *Surface and Coatings Technology*, 311, 151–156. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.01.002>
- Zhong, M., Song, Y., Li, Y., Ma, C., Zhai, X., Shi, J., ... Liu, L. (2012). Effect of reduced graphene oxide on the properties of an activated carbon cloth/polyaniline flexible electrode for supercapacitor application. *Journal of Power Sources*, 217, 6–12. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.05.086>
- Zhou, H., & Zhai, H.-J. J. (2016). A highly flexible solid-state supercapacitor based on the carbon nanotube doped graphene oxide/polypyrrole composites with superior electrochemical performances. *Organic Electronics: Physics, Materials, Applications*, 37, 197–206. <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2016.06.036>
- Zhou, R., Chen, H., Xu, C., Hou, X., Liu, G., & Liu, Y. (2015). Facile synthesis of electromagnetic Ni@glass fiber composites via electroless deposition method. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 26(6), 3530–3537. <https://doi.org/10.1007/s10854-015-2865-y>
- Zhu, H., Wei, J., Wang, K., & Wu, D. (2009). Applications of carbon materials in photovoltaic solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 93(9), 1461–1470. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2009.04.006>
- Zhu, Y., Murali, S., Cai, W., Li, X., Suk, J. W., Potts, J. R., & Ruoff, R. S. (2010). Graphene and graphene oxide: Synthesis, properties, and applications. *Advanced Materials*, 22(35), 3906–3924. <https://doi.org/10.1002/adma.201001068>

