



Trabajo Fin de Grado

Materiales de Interés en el Campo de las Energías Limpias

Alumno: Álvaro González Clavijo

Tutor: Antonio Diego Lozano Gorrín

D. Antonio Diego Lozano Gorrín, Profesor adscrito al Departamento de Química de la Universidad de La Laguna,

CERTIFICA

Que la presente memoria titulada "MATERIALES DE INTERÉS EN EL CAMPO DE LAS ENERGÍAS LIMPIAS" ha sido realizada bajo su dirección por D. Álvaro González Clavijo, alumno de Grado en Ciencias Ambientales.

Y para que así conste, en cumplimiento de la legislación vigente y a los efectos oportunos firma la presente en La Laguna a 08 de junio de 2020.

Fdo.: Antonio Diego Lozano Gorrín

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.
La autenticidad de este documento puede ser comprobada en la dirección: <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 2529331 Código de verificación: T5114W4b

Firmado por: Antonio Diego Lozano Gorrín
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha: 08/06/2020 09:54:01

Agradecimientos:

Poder haber llegado hasta aquí ha sido un camino largo y duro, pero ha valido la pena gracias al apoyo de la gente que ha estado conmigo durante estos años en la universidad.

En primer lugar, agradecer a mi tutor *Antonio Diego Lozano Gorrín* por darme la oportunidad de estudiar, experimentar y conocer más sobre el campo de las energías renovables, y sobre todo de poder aprender a sintetizar materiales que desconocía, como son las perovskitas, además de agradecer su preocupación e interés para poder elaborar esta memoria.

Darle también las gracias a *Selene Díaz González*, por darme consejos y apoyo para que todo el trabajo experimental realizado durante el curso fuera un éxito.

A mis compañeros de carrera, por haber hecho de estos cinco años en la universidad una experiencia que sin duda nunca olvidaré, a pesar de los buenos o malos momentos que he tenido con ellos, los tendré siempre en el recuerdo.

Gracias a mis profesores de carrera, por enseñarme que el aprendizaje durante la etapa universitaria no es solamente asistir a las clases presenciales, sino también buscar y ampliar conocimientos por tu cuenta, intentar ser una persona curiosa y creativa, para así poder abrir puerta a lugares que nunca antes habías visto.

A mi familia y amigos que han estado conmigo a lo largo de mi vida, a ellos se los debo todo, por darme luz y esperanza en los bajos momentos que he podido tener en estos años, pero sobre todo a mis padres, *María del Rosario Clavijo Maza & José Ángel González Guzmán*, sin vuestro apoyo constante nunca habría llegado hasta aquí.

Muchísimas gracias a todos, de corazón.

1. Resumen y objetivos:

Las emisiones de CO₂ y SO₂ emitidos a la atmósfera terrestre constituyen, a día de hoy, un enorme impacto ambiental en nuestra sociedad en pleno siglo XXI, originado principalmente por el consumo a diario de combustibles fósiles y otros productos derivados del petróleo, por lo que se han buscado otras formas de producción de energía a través de fuentes renovables, como por ejemplo el aprovechamiento de la radiación solar.

El objetivo principal de este TFG es fabricar materiales semiconductores con estructura tipo perovskita (ABO₃), usando principalmente elementos químicos pertenecientes al grupo de los lantánidos, metales alcalinotérreos y metales de transición, formando una estructura cristalina que contiene muy pocas partes contaminantes y que presentan un alto rendimiento energético y una alta conductividad eléctrica, por lo que constituye una gran alternativa para usarse en crear energía fotovoltaica. Además, se ha estudiado su viabilidad técnico – económica para conocer si en el futuro el coste de implantar estos materiales en instalaciones fotovoltaicas será barato o caro.

2. Abstract and objectives:

CO₂ and SO₂ emissions represent nowadays a huge environmental impact on our society in the 21st century, caused mainly by the daily consumption of fossil fuels and other petroleum products, therefore other forms of energy production through renewable sources have been sought, such as the use of solar radiation.

The main objective of this TFG is to synthesize semiconductor materials with perovskite type structure (ABO₃), mainly using chemical elements belonging to the groups of lanthanides, alkaline earth metals and transition metals, forming a crystalline structure that contains very few polluting parts, showing a high energy performance and high electrical conductivity, this being a great alternative to be used in creating photovoltaic energy. In addition, its technical – economic feasibility has been studied to know if in the future the cost of implementing these materials in photovoltaic installations will be cheap or expensive.

Índice:

1. Resumen y objetivos.....	4
2. Abstract and objectives.....	4
3. Introducción teórica.....	7
4. Producción de células solares.....	10
5. Perovskitas.....	11
6. Propiedades físicas y químicas de las perovskitas.....	14
6.1. Propiedades físicas.....	15
6.1.1. Difusión.....	15
6.1.2. Conductividad iónica.....	15
6.1.3. Propiedades magnéticas.....	16
6.1.4. Conductividad/Resistividad eléctrica.....	16
6.2. Propiedades químicas.....	17
7. Producción y aplicaciones de las perovskitas.....	19
8. El mercado fotovoltaico.....	20
8.1. Estudio económico sobre las perovskitas.....	24
9. Parte experimental.....	27
10. Síntesis de perovskitas a partir del método cerámico.....	28
10.1. Cálculo estequiométrico para realizar la síntesis química de las perovskitas....	28
10.2. Fase experimental para la obtención de perovskitas por método cerámico.....	32
10.3. Análisis de la composición y estructura de las perovskitas obtenidas.....	34
11. Síntesis de perovskitas a partir del método de liofilización usando elementos químicos del grupo de los lantánidos.....	35
11.1. Cálculo estequiométrico para realizar la liofilización de las perovskitas.....	37
11.2. Fase experimental para la obtención de perovskitas por liofilización.....	39

11.3. Análisis de la composición y estructura de las perovskitas obtenidas.....	43
12. Conclusiones de los resultados obtenidos en la parte experimental.....	43
13. Anexo.....	44
13.1. Difractogramas obtenidos del método cerámico.....	44
13.2. Difractogramas obtenidos del método de liofilización.....	47
14. Bibliografía.....	49

3. Introducción teórica:

Los combustibles fósiles han sido ampliamente utilizados desde comienzos del siglo XVIII, y a día de hoy siguen siendo una parte fundamental en el desarrollo de las sociedades desde un punto de vista socioeconómico. En la actualidad, el uso desmesurado de estos combustibles está provocando graves problemas a nivel global, debido a las grandes emisiones de CO₂ que se emiten. Es por ello que a partir de comienzos de la década de 1970, se comience a estudiar y producir el uso de biocombustibles debido a la crisis del mercado del petróleo, acaecida como consecuencia de los conflictos del Cercano Oriente, en especial la guerra entre Israel y los países árabes. ¹

Actualmente, se está llevando a cabo la descarbonización del sector energético en la Unión Europea, pero al mismo tiempo implica una mayor demanda de energía y que debe ser proveída por otro tipo de sectores. Sin duda, este es el mayor desafío al que se enfrentará el sistema energético en los próximos años, y son las energías renovables las que desempeñaran el papel principal en esta crisis. No obstante, será necesario el uso de tecnologías específicas, incluida la amplia conmutación de carbón a gas, y el despliegue generalizado de captura y uso de este gas. En definitiva, esto no es una carrera hacia las energías renovables, sino un intento de máxima reducción posible de las emisiones de CO₂ en muchos sectores. ²

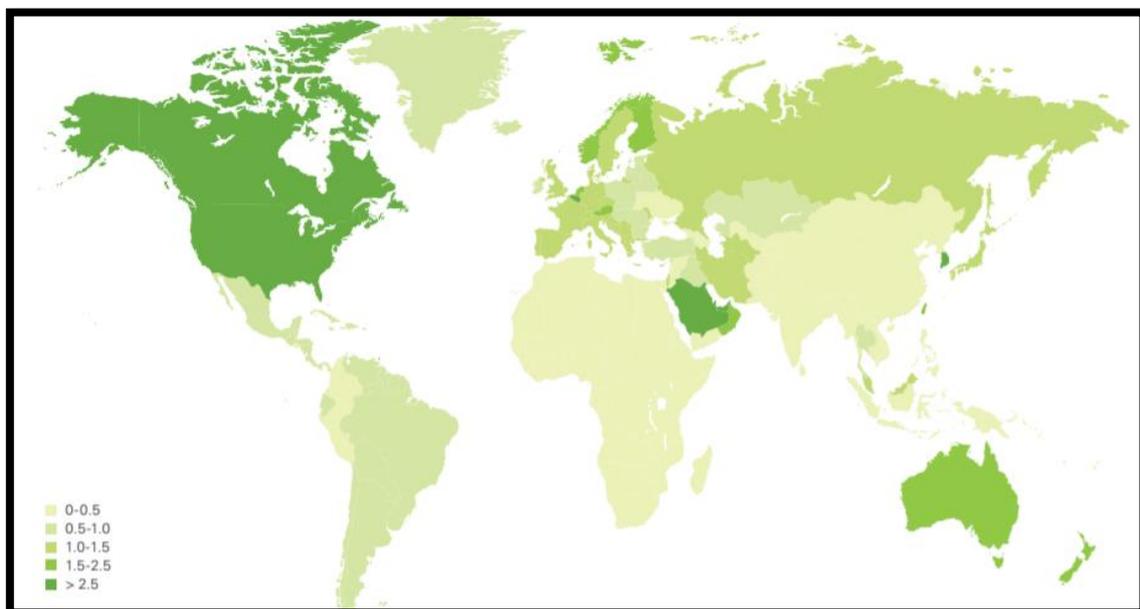


Figura 1: Consumo per cápita de Energía Primaria (petróleo) en el año 2018 medido en toneladas. ¹

Cuando se habla de energía primaria, hacemos referencia a la energía que no ha sido transformada, como por ejemplo el carbón, el petróleo (ver *figura 1* para ver su consumo en 2018) o el gas natural, y energía secundaria la que ha sido transformada para hacerla más adaptable a nuestro consumo, como pueden ser la gasolina o el butano.

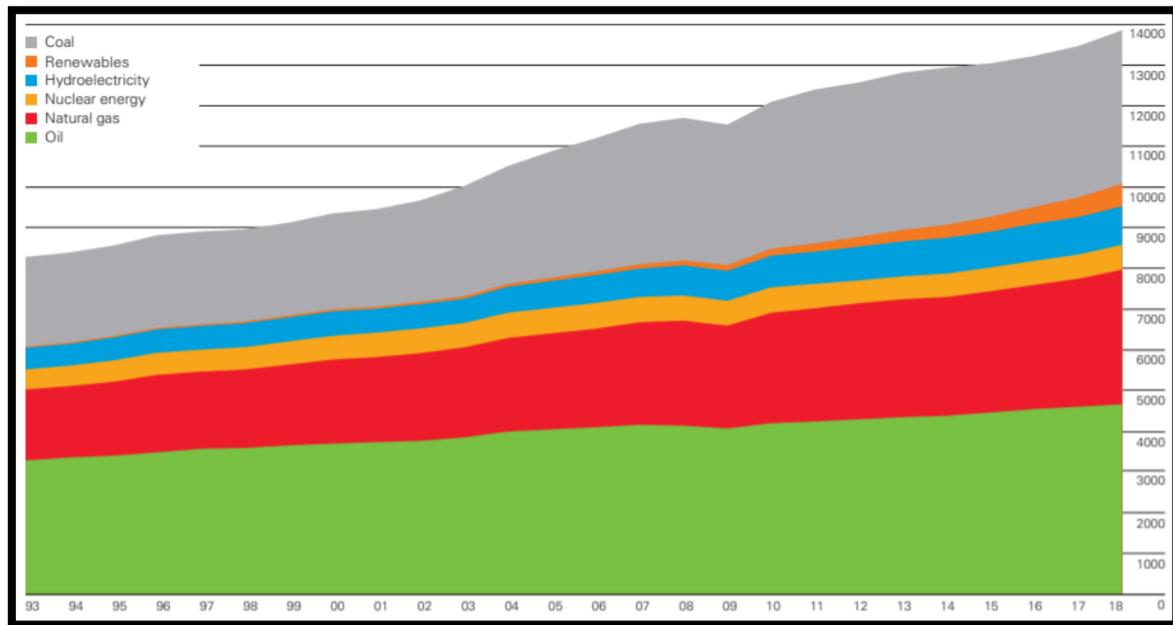


Figura 2: Consumo global de energía primaria y secundaria desde 1993 hasta 2018 medido en millones de toneladas equivalentes de petróleo. ¹

La *figura 2* muestra como el consumo mundial de energía aumentó de media un 2,9% en el año 2018, donde el crecimiento más fuerte ocurrió en el año 2010. La demanda de todos los combustibles aumentó pero el crecimiento fue particularmente fuerte en el caso del gas (168 Mtoe, que representa el 43% del aumento mundial) y las energías renovables (71 Mtoe, que constituye el 18% del aumento global). ²

Esto indica que nuestro consumo de energía ha ido variando con el paso del tiempo, efecto que se debe a la globalización y al estudio de nuevas formas de obtención de energía.

La energía solar fotovoltaica es la energía renovable más utilizada a escala global, debido al gran protagonismo industrial que posee en el sector energético de los países de la OCDE y también porque la venta de placas fotovoltaicas ha estado muy favorecida principalmente por las medidas gubernamentales en la gran mayoría de los países de Europa, Asia y América. Además, es una energía barata, de fácil producción y de bajo coste. ³

Se puede decir que España ha sido el gran impulsor de la energía solar desde un punto de vista tecnológico porque ha sido el principal suministrador de módulos fotovoltaicos y ha adoptado conceptos de “tarifa especial”. Es decir, un precio fijo para mantener la producción de energía solar sin que no haya subida ni bajada en el precio del mercado fotovoltaico, que además se suma a su localización geográfica favoreciendo la instalación de centrales fotovoltaicas, debido a la radiación solar que tiene durante prácticamente todo el año. En la *tabla 1* se puede observar las ventajas e inconvenientes de implementar centrales fotovoltaicas. ³

Ventajas	Inconvenientes
Limpia y Renovable	Gran inversión inicial
Retribuida económicamente para la producción y venta en la red	Difícil mantenimiento por la sensibilidad de su estructura a las condiciones ambientales
Subvenciones	Proceso de fabricación de módulos complejo y caro
Sin partes móviles y modular	Producción variable según la climatología y época del año

Tabla 1: Ventajas e inconvenientes de la Energía Solar Fotovoltaica. ³

Los módulos fotovoltaicos, comúnmente denominados células solares, están contruidos a partir de materiales semiconductores, como el silicio (Si). Las celdas se construyen con este material porque abunda en la corteza terrestre y posee electrones débilmente ligados, ocupando una banda de energía denominada “banda de valencia”. Esto quiere decir que cuando se aplica un “cuanto de energía”, concepto introducido por Max Planck, y esa energía sobrepasa un cierto valor a un electrón de valencia, el enlace se rompe y por lo tanto dicho electrón se desplaza a una nueva banda de energía denominada “banda de conducción”. ^{3 4 5}

La energía que es captada por la célula solar proviene en gran parte del Sol, pero no toda la energía que emite llega a la Tierra, ya que ésta constituye una superficie insignificante de captación (nuestro planeta se encuentra situado a unos 150 millones de kilómetros con respecto al Sol). Es por ello que la potencia que capta la Tierra, aproximadamente unos 173000 TW es una parte muy pequeña de la emitida total por el Sol. ⁶

La constante solar es la radiación extraterrestre sobre la superficie de la Tierra, su valor es aproximadamente $4,921 \text{ MJ/m}^2\cdot\text{h}$. Por otro lado, también corresponde a una radiación electromagnética formada por un conjunto de longitudes de onda (λ), cuya velocidad de propagación es de aproximadamente 300000 km/s , y su descomposición origina el denominado “espectro solar”, formado por tres bandas de longitudes de onda, con sus respectivos valores:

- Ultravioleta (UV): $\lambda < 0,35 \mu\text{m}$
- Visible: $0,35 < \lambda < 0,75 \mu\text{m}$
- Infrarrojo (IR): $\lambda > 0,75 \mu\text{m}$ ⁷

4. Producción de células solares:

La estructura típica de una célula solar es una unión “p/n” (óxidos de tipo p son materiales que están dopados con fósforo (P) y presentan un electrón de más en su estructura, mientras que los óxidos tipo n están dopados con boro (B) y tienen un electrón que circula libremente en su estructura). En las aplicaciones fotovoltaicas, las células solares se interconectan y encapsulan en elementos llamados módulos fotovoltaicos. Estos módulos producen corriente continua que suele transformarse en corriente alterna, más útil, mediante un dispositivo electrónico denominado inversor. En la *figura 3* se puede observar una celda solar de tipo p/n con los procesos que tienen lugar para poder captar y transportar energía por toda su estructura.

También existen células solares de capa delgada, denominada tecnología de segunda generación, que han presentado un rápido crecimiento en comparación con las de silicio debido a su bajo coste de producción. ⁴

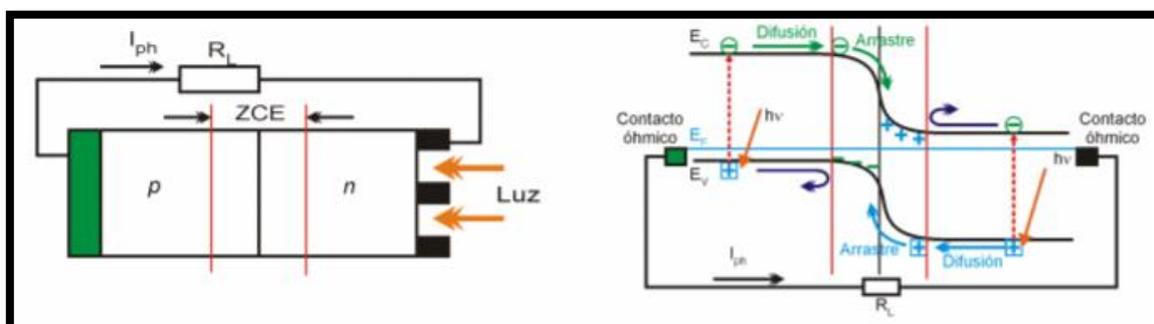


Figura 3: Estructura típica de una celda/célula solar tipo p/n con su correspondiente diagrama de bandas de energía. ⁴

El flujo de electrones en el circuito exterior se denomina corriente de la célula, y su producto por el voltaje con el que se liberan los electrones por los contactos selectivos determina la potencia generada. ³

La producción de estas células solares se puede elaborar a partir de diferentes materiales, tanto orgánicos como inorgánicos. En la actualidad, se está investigando en conseguir células solares mucho más económicas y sostenibles, libres de halógenos y que puedan aprovechar mejor la radiación solar que captan en su estructura, es aquí donde entran las estructuras tipo “perovskita”, debido a que son materiales que poseen características fisicoquímicas y una gran variedad de estructuras que las convierten en excelentes candidatas para ser implementadas como sustratos de películas delgadas superconductoras. ⁸

5. Perovskitas:

Las perovskitas han tenido un gran impacto positivo en el campo de las energías renovables, consideradas como un material de gran aplicación en celdas solares debido a su bajo coste de producción y alta eficiencia. En el caso de las celdas solares de película delgada (tecnología de segunda generación), permiten alcanzar mayores eficiencias (hasta un 21%) en relación con las celdas solares fabricadas a partir de silicio (tecnología de primera generación). Este rendimiento se atribuye gracias a sus propiedades fisicoquímicas, principalmente:

- Coefficiente de absorción: Valores comprendidos entre $10^4 - 10^5 \text{ cm}^{-1}$
- Amplio rango de absorción espectral: Entre 300 – 800 nm
- Elevada movilidad intrínseca de cargas
- Mayor longitud de difusión ^{9 10}

Por lo tanto se puede demostrar que el rendimiento fotovoltaico de las células solares está relacionado con la cristalización de la película de perovskita, con el objetivo de obtener una película uniforme, homogénea y de grosor adecuado. ¹⁰

Se trata de un mineral relativamente raro en la corteza cuya estructura general sigue la fórmula ABO_3 . En esta fórmula, los sitios A y B representan una carga total de +6. El elemento A está constituido por cationes que tienen valencias pequeñas (ejemplos pueden ser lantano (La), estroncio (Sr), calcio (Ca), plomo (Pb), etc.) y por consecuencia su radio atómico es mayor y residen en los espacios más grandes de la estructura, es decir, los intersticios entre octaedros, de acuerdo a la coordinación con la que presenta el oxígeno. El elemento B estará constituido

por tanto de cationes con valencias mayores (ejemplos pueden ser titanio (Ti), cromo (Cr), níquel (Ni), hierro (Fe), cobalto (Co), etc.) y por consecuencia su radio atómico será menor y ocupan los centros de los octaedros. La sustitución de los cationes A o B por cationes de diferente valencia puede ser parcial o total. Cuando la valencia de los cationes de los sitios A y B ($n + m$) asciende a menos de 6, la falta de carga se balancea por las vacantes en los sitios del oxígeno. ¹¹

En la *figura 4* se puede observar un ejemplo de perovskita cúbica para la estructura SrTiO_3 , donde se observan las diferentes formas que puede ir adoptando según la posición de los cationes o aniones presentes en la estructura.

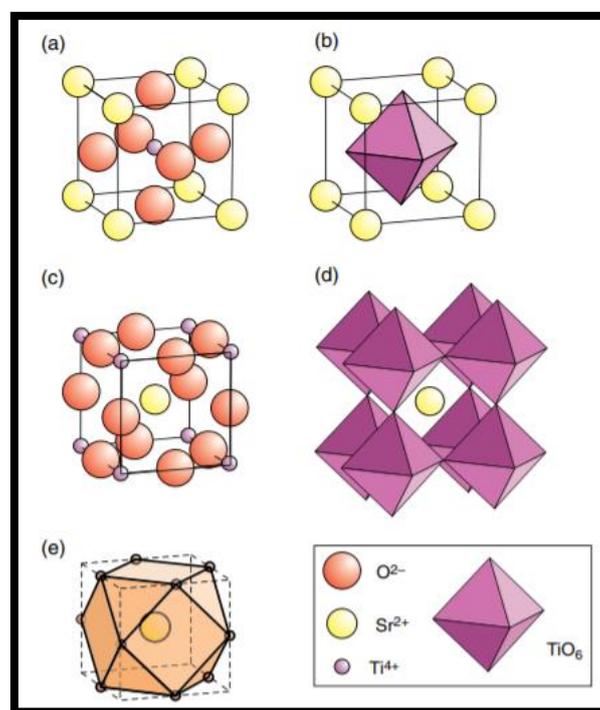


Figura 4: Ejemplo de una estructura de perovskita ideal para el SrTiO_3 , donde: a) Posiciones de átomos con Sr^{2+} en el origen celular, b) Poliedro de coordinación octaedro (TiO_6), c) Posiciones de átomos con Ti^{4+} en origen celular, d) Marco de poliedro octaédrico con Sr^{2+} en la célula centro (TiO_6), e) Sitio de jaula cubo octaédrica. ¹²

Las perovskitas también pueden sufrir cambios de forma, produciéndose distorsiones de simetría debido principalmente al desplazamiento de algunos de los cationes que puedan componer la estructura. Existen tres tipos de tetraedros o ejes de simetría rotacional, donde cada uno puede pasar por diferentes vértices opuestos de la estructura; cuatro ejes tríada (grupo de tres elementos) de simetría rotacional, donde cada uno va pasando por centros de caras triangulares y opuestas del octaedro; y seis ejes diada.

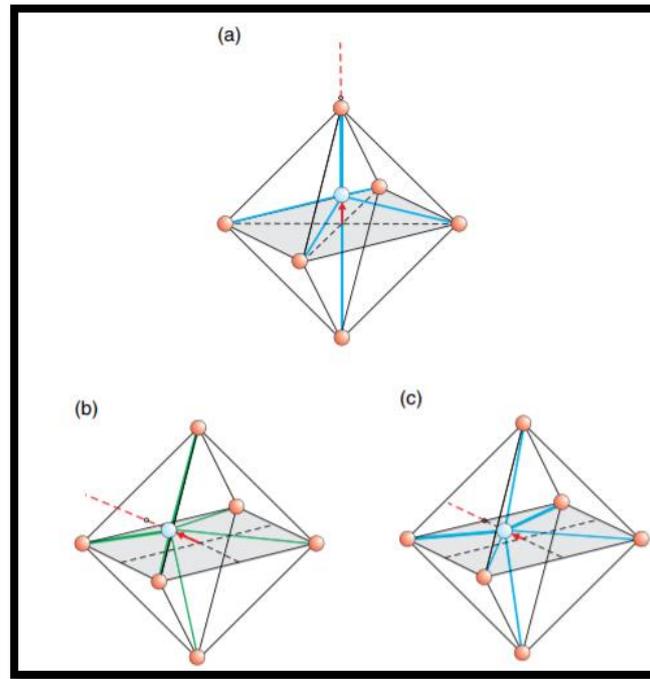


Figura 5: Desplazamiento de cationes en octaedro de estructura BX_6 .¹²

En la figura 5 se puede observar el desplazamiento catiónico, que se puede realizar de tres formas:

- Un eje de tétrada: Estructura $A(B'_{2/3}B''_{1/3})O_3$: Donde los cationes B' y B'' tendrán un estado de oxidación menor, por lo que se alternan en toda la estructura del octaedro, siendo iones de metales de transición con radios iónicos similares, ubicados en el centro del octaedro donde hay átomos de oxígeno.
- Un eje de tríada: Estructura $A(B'_{1/3}B''_{2/3})O_3$: Donde los cationes B' y B'' tendrán un mayor estado de oxidación.
- Un eje de diada: Estructura $A(B'_{1/2}B''_{1/2})O_3$: Donde los cationes B' y B'' están en proporciones estequiométricas iguales.¹³

Estas distorsiones que sufren se deben principalmente a las condiciones ambientales a las que están sometidas las perovskitas. Por lo tanto, los cambios de temperatura, presión, tamaño o forma del cristal pueden alterar el grado de distorsión o el tipo de distorsión que presente. Las fases de perovskita manifiestan una serie de cambios de simetría a medida que cambia la temperatura o la presión, lo que generalmente da como resultado una forma cúbica a temperaturas y presiones altas.¹⁴

Desde un punto de vista cristalográfico, no se puede saber con exactitud qué formas geométricas puede adoptar. Esto se debe a que la celda unidad no posee parámetros de posición atómica que

puedan ser ajustables, por lo que cualquier cambio de composición debe ser acomodado por un cambio en el parámetro de la red. Esto se puede calcular, a partir de una simple suma de longitudes del enlace catión – anión.

$$a = 2 (B - X)$$

El borde de la celda unidad (a) es igual a dos veces la longitud del enlace B – X. Esto significa que la estructura ideal de la perovskita se forma cuando la relación de las longitudes de enlace viene dada por la expresión:

$$\frac{(A - X)}{(B - X)} = \sqrt{2}$$

Esta relación fue explicada por el químico Víctor Moritz Goldschmidt en el año 1926, quien sugirió que podría usarse para predecir la probabilidad de que un par de iones forme una estructura con forma de perovskita. Cuando esto se propuso en sus inicios, muy pocas estructuras cristalinas se habían estudiado y por lo tanto se empezó a investigar las longitudes de enlace a partir de los radios iónicos. Con este propósito, se supone que para que una estructura estable se forme debe seguir la siguiente expresión:

$$t = \frac{(r_A + r_X)}{\sqrt{2} (r_B + r_X)} = 1$$

Donde t es denominado “factor de tolerancia”, r_A es el radio del catión del sitio que ocupa en la celda unidad, r_B es el radio del catión que se encuentra coordinado de forma octaédrica, y r_X es el radio del anión, en concreto del oxígeno (O). La propuesta de Goldschmidt era que se formaría una perovskita si el valor del factor de tolerancia se encuentra cercano al valor 1,0. ¹⁴

6. Propiedades físicas y químicas de las perovskitas:

Las propiedades físico – químicas de las perovskitas son muy importantes de conocer, ya que son parámetros que se han ido estudiando desde su descubrimiento para su uso potencial en células fotovoltaicas y baterías para almacenar y producir energía de forma eficiente.

Un ejemplo de ellos son las técnicas espectroscópicas, ya que han sido los métodos preferidos en la mayoría de los estudios recientes, debido a que han proporcionado ideas críticas sobre las propiedades fotofísicas de las perovskitas. ¹⁵

6.1. Propiedades físicas:

Son principalmente la conductividad iónica, difusión y propiedades magnéticas, que están relacionados con defectos cristalinos que pueden sufrir.

6.1.1. Difusión:

La difusión es un fenómeno de transporte de masa irreversible, que consiste en el flujo de átomos, iones u otra especie química dentro de un material cualquiera, moviéndose de una región de alta concentración a un área de baja concentración, hasta obtener una distribución uniforme y homogénea en todo el material. ¹⁶

En el caso que nos ocupa, la difusión rápida de cationes y aniones requiere la presencia de una población significativa de vacantes libres en la estructura para que pueda producirse las fases de unión en capas. Para aumentar la difusividad, sea cual sea la estructura de la perovskita, se dopa, de tal manera que genera vacantes libres en la estructura. Los cambios de presión parcial de los gases, especialmente del oxígeno, también pueden generar cambios sustanciales.

La difusión de los cationes se puede especificar en términos de la ecuación de Arrhenius:

$$D = D_0 \exp \left(\frac{-E}{RT} \right)$$

Donde la difusividad (D), es igual al factor pre – exponencial (D_0) multiplicado por la división de la energía de activación (E) entre la constante ideal de los gases (R) y la temperatura (T).

La energía de activación se puede considerar como la energía requerida para mover un ion desde una posición estable hasta una posición estable adyacente. ¹⁷

6.1.2. Conductividad iónica:

La conductividad iónica consiste en el transporte de cationes y/o aniones a través de la estructura, siempre bajo la influencia de un campo eléctrico. Para que pueda existir este fenómeno, debe ocurrir igual que en el proceso de difusión, donde deben existir vacantes libres en la estructura para que pueda circular la electricidad. Un requisito adicional sobre este fenómeno es que debe haber ausencia de cationes con una valencia variable.

En casos donde hay cationes de valencias variables, la conductividad eléctrica también puede ocurrir, pero en todo momento y en cualquier magnitud dominará la conductividad iónica siempre en el proceso.

En los casos en que los iones contribuyen al proceso de conducción, la fracción de conductividad que se puede distribuir a cada ion se denomina “número de transporte” (t), expresado de la siguiente forma para cationes (t_c) y aniones (t_a):

$$t_c + t_a = 1$$

La conductividad iónica también se puede describir en términos iguales a la difusión, a partir de la ecuación de Arrhenius:

$$\sigma T = \sigma_0 \exp\left(\frac{-E}{RT}\right)$$

Donde la conductividad iónica (σ) en función de la temperatura (T) es igual al factor pre – exponencial (σ_0) multiplicado por la energía de activación (E), dividido entre la constante ideal de los gases (R) y la temperatura (T).

6.1.3. Propiedades magnéticas:

Las propiedades magnéticas de los materiales semiconductores son propiedades que se deben de tener muy en cuenta para comprobar si la corriente eléctrica puede circular o no por toda la estructura del material. Esta propiedad demuestra que cuando un material está en un estado de superconductor o semiconductor en presencia de un campo magnético, el flujo magnético presente es expulsado por el material. La presencia del campo magnético afecta a la superconductividad.

Otro parámetro a tener en cuenta es la densidad de corriente, ya que determina la cantidad de corriente que puede pasar a través de un área de la muestra, sin que se genere disipación de energía.

Existen dos tipos de superconductores:

- Superconductores blandos (Tipo I): Presentan un bajo valor de campo magnético en su estructura.
- Superconductores duros (Tipo II): Usualmente poseen valores altos de densidad de corriente en su estado normal. Poseen valores de campo magnético más altos. ¹⁸

6.1.4. Conductividad/Resistividad eléctrica:

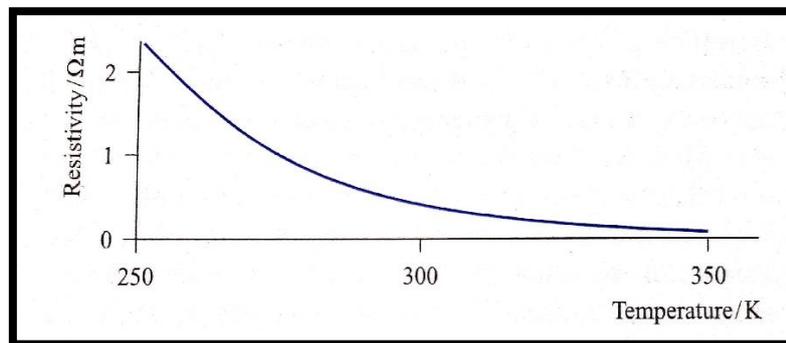
Un conductor eléctrico ofrece una baja resistencia (medida en ohmios, Ω) al flujo de una corriente eléctrica (medida en amperios, A).

La resistividad eléctrica de una sustancia o muestra mide principalmente su resistencia a una corriente eléctrica. Para un alambre de sección transversal uniforme se mide principalmente en Ω/m .¹⁹

$$\text{Resistencia } (\Omega) = \frac{\text{Resistividad } (\Omega) \times \text{Longitud del cable (m)}}{\text{Área transversal del cable (m}^2\text{)}}$$

$$R = \frac{\rho \times l}{a}$$

La representación gráfica de la resistencia frente a la temperatura se puede ver en la *figura 6*.



*Figura 6: Un semiconductor, caracterizado por el hecho de que su resistividad eléctrica disminuye a medida que aumenta la temperatura; por lo tanto, su conductividad eléctrica aumenta a medida que aumenta la temperatura.*¹⁹

La conductividad eléctrica de un metal disminuye con la temperatura, mientras que la de un semiconductor aumenta con la temperatura.¹⁹

6.2. Propiedades químicas:

Existen correlaciones entre las propiedades electrónicas y químicas de las perovskitas. Los modelos simples basados en la mezcla banda – orbital pueden explicar las tendencias encontradas para la interacción de materiales catalíticos con adsorbatos. Cuanto menos estable sean los niveles ocupados de un óxido de metal mixto, mayor será su reactividad química. Las interacciones metal \leftrightarrow oxígeno \leftrightarrow metal son comunes en estos óxidos, pudiendo conducir a cambios sustanciales en las propiedades electrónicas y químicas de los cationes presentes en la estructura. Es un fenómeno importante que se debe tener en cuenta cuando se mezcla óxidos tipo AO y BO₂ para aplicaciones catalíticas.

El concepto fundamental de la teoría de bandas es considerar las energías de los orbitales moleculares en un conjunto de átomos metálicos. Un diagrama de óxidos mixtos describe la unión en un sólido metálico, que se caracteriza por tener grupos de óxidos metálicos (es decir, bandas). Esto lo podemos observar en la *figura 7*.^{19 20}

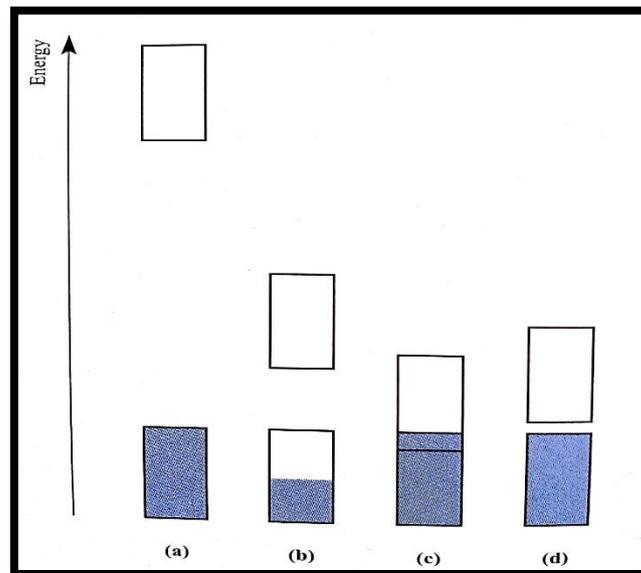


Figura 7: Energías relativas de las bandas vacías que se encuentran ocupadas en: (a) un aislante, (b) un metal en el que la banda inferior sólo está parcialmente ocupada, (c) un metal en el que las bandas ocupadas y vacías se superponen, (d) un semiconductor. ¹⁹

Para el caso de los semiconductores, este fenómeno se puede explicar a partir de la banda prohibida (band gap).

La banda prohibida es la diferencia de energía entre la parte superior de la banda de valencia y la parte inferior de la banda de conducción. Cuando un electrón es excitado hacia la banda de conducción, es capaz de moverse por toda la estructura de un semiconductor. Sin embargo, la excitación de un electrón a la banda de conducción permitirá también un proceso de conducción adicional para tomar su lugar dejado, por lo que un electrón de un átomo vecino puede moverse en este espacio vacío. Esto se puede observar en la figura 8. ²¹

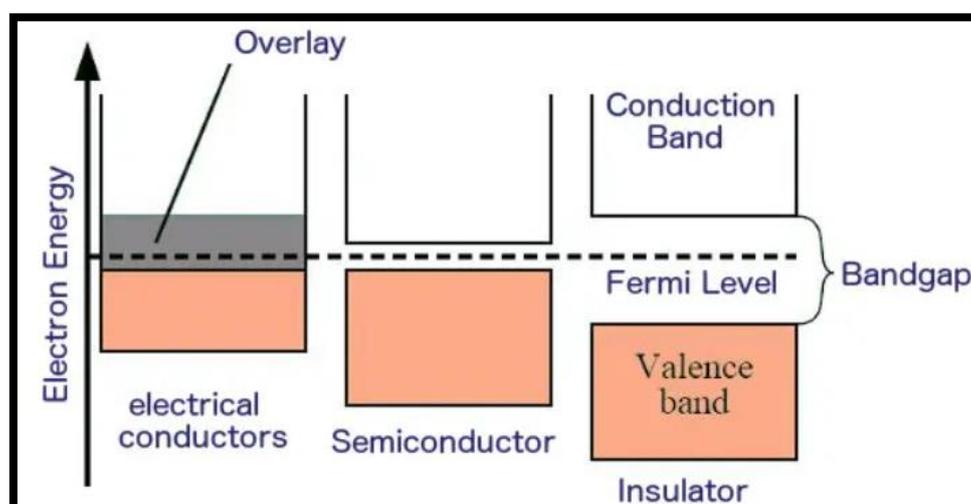


Figura 8: Banda prohibida y banda de energía para el silicio. ²²

El nivel de energía de un metal que ocupa un orbital a una temperatura de cero absoluto (0°C) es denominado “nivel de Fermi” (Fermi Level). El nivel de Fermi se encuentra cerca o en el centro de los óxidos mixtos, es decir, cuando hay una superposición (overlay) de dos metales diferentes. En el caso de un metal, las poblaciones térmicas de diferentes estados energéticos no pueden describirse en términos de una distribución Boltzmann, sino que son dadas por esta distribución.¹⁹

7. Producción y aplicaciones de las perovskitas:

La diversidad de usos de las perovskitas, debido a las propiedades descritas anteriormente, ha provocado el desarrollo de diferentes aplicaciones electrónicas, como pueden ser la fabricación de transductores, o de aplicaciones catalíticas, como la fabricación de sensores de gases, combustión catalítica de monóxido de carbono (CO), eliminación de óxidos de nitrógeno (NO_x), etc.

La producción de perovskitas se puede realizar a través de diferentes metodologías convencionales y alternativas. Entre las más utilizadas se encuentran:

- Reacción en estado sólido.
- Reacción en solución.
- Precipitación/coprecipitación.

Entre las principales características de estos métodos, se deben cumplir una serie de requisitos:

- Fabricación por lotes.
- Requerimiento de varias etapas: Filtración, secado y calcinación para la obtención de las partículas de perovskita.

Con estas metodologías, en un proceso de 24 horas se pueden producir miligramos de perovskitas en varias etapas, requiriendo además de un proceso de calcinación que consiste en eliminar térmicamente todo el carbono y obtener el producto deseado.

En cuanto a las metodologías alternativas, podemos encontrar:

- Pirólisis por pulverización en llama convencional (Flame Spray Pyrolysis) (*figura 9*)
- Pirólisis por pulverización con llama asistida (Flame Assisted Spray Pyrolysis – FASP)
- Pirólisis por pulverización (Flame Spray – FS)
- Síntesis con llama empleando vapor en aerosol (Vapor Aerosole Spray Pyrolysis – VASP)

Estas metodologías se caracterizan por poseer altas velocidades de producción, calidad reproducible, y la habilidad de producir partículas esféricas y libres de aglomerados, pudiendo llegar a producir por hora unos 20 gramos de perovskita de alta pureza y disolviendo los precursores en una solución para luego llevarlos en forma de spray a una llama y someterlos a pirólisis. Con esta metodología se puede llegar a producir nanopartículas de perovskitas en una sola etapa y se obtiene mayor cantidad en menor tiempo, lo que reduce los costes e incrementa la eficiencia.²³

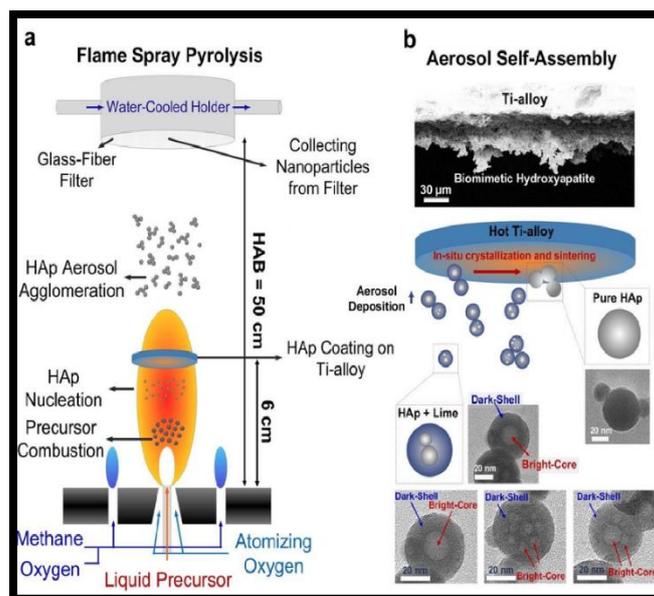


Figura 9: Esquemas de (a) síntesis de pirólisis por aspersión de llama y (b) autoensamblaje de aerosol de películas ultraporosas tridimensionales hechas de nanopartículas de nanohidroxiapatita (HAp) a 6cm de altura por encima del quemador.²⁴

8. El mercado fotovoltaico:

El mercado fotovoltaico ha ido evolucionando gracias al papel fundamental que ha supuesto el desarrollo económico y tecnológico a escala global. Esto se debe principalmente a la creciente preocupación por los problemas ambientales que causa el consumo de combustibles fósiles, por lo que su desarrollo ha logrado disminuir el impacto ambiental, además de que se caracteriza por ser una fuente inagotable. Los métodos de fabricación han ido mejorando, provocando una reducción de los costes de fabricación y aumentando el volumen de producción, llegando a alcanzar una alta fiabilidad en la instalación de plantas solares, pero a pesar de ello es necesario un gran apoyo económico para poder mantener este tipo de sistemas, por lo que su implantación para los próximos años debe ser fundamental, para así poder generar energía de forma autosuficiente.

Las instalaciones fotovoltaicas las podemos clasificar en dos grandes grupos:

- Instalaciones aisladas de la red eléctrica (sistemas autónomos): Pueden ser viviendas rurales, sistemas de telecomunicaciones, etc.
- Instalaciones conectadas a la red eléctrica: Pueden ser centrales fotovoltaicas y sistemas fotovoltaicos en edificios (tejados fotovoltaicos).²⁵

En el año 2014, había alrededor de 40GW de módulos fotovoltaicos instalados a nivel mundial, donde las celdas solares de silicio cristalino representaban un 92%. En 2017, un total de 99,1 GW de módulos fueron instalados, representando un crecimiento interanual del 30% sobre los 76,6GW que fueron instalados en 2016. Después del crecimiento fuerte en el año 2016, la gran mayoría de los expertos en energía solar no pronosticaron desde el principio un crecimiento tan elevado. El escenario medio (ver *figura 10*) de este panorama estaba estimado en un 5%, es decir, la tasa de crecimiento se situaría hasta 80,5GW para el año 2018, por lo que la cifra real de instalación resultó estar cerca del extremo superior del escenario alto.²⁶

Todo este panorama sobre el mercado fotovoltaico ha estado dominado principalmente por China, ya que por primera vez este país ha sido capaz de instalar más de la mitad de la capacidad solar del mundo en un año, aproximadamente un 53,3%. Esto se debe a que la alimentación energética que se le proporciona a China no está limitada por tarifas específicas, como pueden ser los aranceles, por lo tanto los aranceles para suministrar energía solar son más altos en la mayoría del resto de países del mundo.^{26 27}

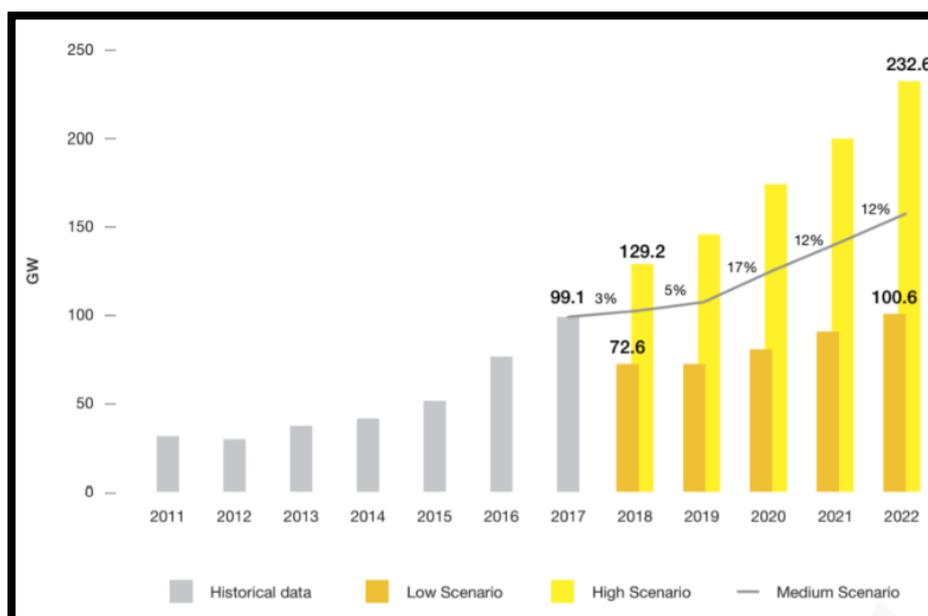


Figura 10: Escenario de Mercados Solares a nivel mundial.²⁷

Las celdas solares más comercializadas son las de silicio cristalino (69,5%), las celdas solares de silicio policristalino (23,9%) y las celdas solares de heterounión de CdS/CdTe (6,6%).²⁹

En cuanto a las eficiencias de conversión de potencia (PCE) de estos módulos solares, poseen valores altos. Un ejemplo claro son las celdas solares de silicio cristalino con una eficiencia del 22,9% (ver figura 11), o las celdas de película delgada GaAs con una eficiencia del 24,1%.²⁹

Classification ^a	Effic. ^b (%)	Area ^c (cm ²)	V _{oc} (V)	I _{sc} (A)	FF ^d (%)	Test centre (date)	Description
Si (crystalline)	22.9 ± 0.6	778 (da)	5.60	3.97	80.3	Sandia (9/96) ^g	UNSW/Gochermann [38]
Si (large crystalline)	22.4 ± 0.6	15775 (ap)	69.57	6.341 ^f	80.1	NREL (8/12)	SunPower [39]
Si (multicrystalline)	18.5 ± 0.4	14661 (ap)	38.97	9.149 ^g	76.2	FhG-ISE (1/12)	Q-Cells (60 serial cells) [40]
GaAs (thin film)	24.1 ± 1.0	858.5 (ap)	10.89	2.255 ^h	84.2	NREL (11/12)	Alta Devices [41]
CdTe (thin-film)	17.5 ± 0.7	7021 (ap)	103.1	1.553 ⁱ	76.6	NREL (2/14)	First Solar, monolithic [42]
CIGS (Cd free)	17.5 ± 0.5	808 (da)	47.6	0.408 ^j	72.8	AIST (6/14)	Solar Frontier (70 cells) [16]
CIGS (thin-film)	15.7 ± 0.5	9703 (ap)	28.24	7.254 ^k	72.5	NREL (11/10)	Miasole [43]
a-Si/nc-Si (tandem)	12.2 ± 0.3 ^l	14322 (t)	202.1	1.261 ^j	68.8	ESTI (6/14)	TEL Solar, Trubbach Labs [17]
Organic	8.7 ± 0.3 ^m	802 (da)	17.47	0.569 ^j	70.4	AIST (5/14)	Toshiba [11]

^aCIGSS = CuInGaSSe; a-Si = amorphous silicon/hydrogen alloy; a-SiGe = amorphous silicon/germanium/hydrogen alloy; nc-Si = nanocrystalline or microcrystalline silicon.
^bEffic. = efficiency.
^c(t) = total area; (ap) = aperture area; (da) = designated illumination area.
^dFF = fill factor.
^eRecalibrated from original measurement.
^fSpectral response and current-voltage curve reported in Version 42 of these tables.
^gSpectral response and/or current-voltage curve reported in Version 40 of these tables.
^hSpectral response and current-voltage curve reported in Version 41 of these tables.
ⁱCurrent-voltage curve reported in the Version 44 of these tables.
^jSpectral response and/or current-voltage curve reported in the present version of these tables.
^kSpectral response reported in Version 37 of these tables.
^lStabilised at the manufacturer for 149 h to the 2% IEC criteria.
^mInitial performance (not stabilised).

Figura 11: Eficiencias de los módulos solares terrestres medidos bajo el espectro global AM 1.5 (1000W/m²) a una temperatura celular de 25°C.²⁹

Donde ^bEffic = eficiencia, ^c(t) = área total; (ap) = área de apertura; (da) = área de iluminación designada y ^dFF = factor de llenado.

En el caso de las celdas solares de perovskita (ver figura 12), se presentan como una opción prometedora frente a las celdas solares de silicio – debido a su alta eficiencia energética y el rendimiento que poseen –. Por lo tanto tienen potencial para entrar en el mercado durante los próximos años si se sigue investigando sus características estructurales.

Los bajos costes que presenta fabricar este tipo de celdas solares permitirían disminuir las emisiones de CO₂ debido a que los materiales que se emplean para su fabricación son abundantes en la corteza terrestre, por lo que si se hace un uso adecuado y se extraen de forma segura se puede reducir considerablemente los impactos ambientales generados a causa del cambio climático.

Classification ^a	Efficiency (%)	Area ^b (cm ²)	V _{oc} (V)	J _{sc} (mA/cm ²)	Fill factor (%)	Test centre (date)	Description
Cells (silicon)							
Si (crystalline)	25.0 ± 0.5	4.00 (da)	0.706	42.7 ^d	82.8	Sandia (3/99) ^g	UNSW PERL top/rear contacts [44]
Si (large crystalline)	25.0 ± 0.7	120.94 (ap)	0.726	41.5 ^f	82.8	FhG ISE (2/14)	Sunpower rear junction [45]
Si (large multicrystalline)	19.5 ± 0.4	242.7 (t)	0.652	39.0 ^g	76.7	FhG ISE (3/11)	Q-Cells, laser fired contacts [46]
Cells (III–V)							
GaNP	20.8 ± 0.6	0.2491 (ap)	1.4550	16.04 ^h	89.3	NREL (5/13)	NREL, high bandgap [47]
Cells (chalcogenide)							
CIGS (thin-film)	21.7 ± 0.7	0.4972 (da)	0.7963	36.59 ⁱ	79.3	FhG-ISE (9/14)	ZSW on glass [18]
CIGSS (Cd free)	19.7 ± 0.5	0.496 (da)	0.683	37.06 ^h	77.8	AIST (11/12)	Showa Shell/Tokyo U. of Science [48]
CZTSS (thin film)	12.6 ± 0.3	0.4209 (ap)	0.5134	35.21 ^f	69.8	Newport (7/13)	IBM solution grown [49]
CZTS (thin-film)	8.5 ± 0.2 ^j	0.2382 (da)	0.708	16.83 ^h	70.9	AIST (1/13)	Toyota Central R&D Labs [50]
Cells (other)							
Perovskite (thin film)	20.1 ± 0.4 ^k	0.0955 (ap)	1.059	24.65 ⁱ	77.0	Newport (11/14)	KRICT ^k [51]
Organic (thin film)	11.1 ± 0.3 ^l	0.159 (ap)	0.867	17.81 ⁱ	72.2	AIST (10/12)	Mitsubishi Chemical [52]

^aCIGSS = CuInGaSSe; CZTSS = Cu₂ZnSnS₄ - _ySe_y; CZTS = Cu₂ZnSnS₄.
^b(ap) = aperture area; (t) = total area; (da) = designated illumination area.
^cAIST, Japanese National Institute of Advanced Industrial Science and Technology; NREL, National Renewable Energy Laboratory; FhG-ISE, Fraunhofer-Institut für Solare Energiesysteme; ESTI, European Solar Test Installation.
^dSpectral response reported in Version 36 of these tables.
^eRecalibrated from original measurement.
^fSpectral response and current–voltage curves reported in Version 44 of these tables.
^gSpectral response reported in Version 37 of these tables.
^hSpectral response and current–voltage curves reported in Version 42 of these tables.
ⁱSpectral response and/or current–voltage curves reported in the present version of these tables.
^jStability not investigated.
^kKorean Research Institute of Chemical Technology.
^lSpectral response and current–voltage curves reported in Version 41 of these tables.

Figura 12: Eficiencias de los módulos solares no medidos bajo el espectro global AM 1.5 (1000W/m²) a una temperatura celular de 25°C. ²⁹

Para que las celdas solares de perovskita puedan ser comercializadas en el futuro, deben estudiarse una serie de requisitos/cuestiones:

- Crecimiento y deposición de la película delgada.
- Debe ser un proceso escalable y reproducible lo máximo posible.
- Que posea una larga vida útil y alta estabilidad.

Hay que tener en cuenta que en menos de 5 años, el rendimiento de las celdas solares de perovskita ha aumentado del 5% al 21% como está especificado en la figura 12, por lo que ninguna otra tecnología ha logrado mejorar así su tasa de conversión de luz solar en electricidad en tan poco tiempo. Por lo tanto, estos datos que han sido estudiados demuestran la revolución de esta nueva tecnología, acercándonos a dispositivos mucho más estables, económicos y eficientes. ³⁰

8.1. Estudio económico sobre las perovskitas:

Evaluar el estudio económico de fabricación de celdas solares requiere de una serie de factores a tener en cuenta, como pueden ser el capital empleado para fabricar las celdas solares, el coste de fabricación, las ventas, los impuestos (ya sean directos o indirectos), etc., además de analizar los beneficios y la rentabilidad de fabricarlos.

Los costes de producción de electricidad que generan las celdas solares, ya sean de silicio o de perovskita, se pueden calcular a partir del LCOE (Levelized Cost of Energy).³¹

El LCOE representa el coste unitario (por kWh) de electricidad a lo largo de la vida de cierta entidad generadora, que a menudo se utiliza para medir la competitividad general de las diferentes tecnologías. En el contexto de la química – física, el potencial eventualmente determina la ocurrencia de una reacción. Del mismo modo, el LCOE proporciona una estimación de costes, que rige el proceso de comercialización de una tecnología generadora de electricidad, donde se incluyen los costes de instalar las celdas solares, los costes de los módulos, el balance de los sistemas (BOS), los costes del terreno, los costes de las estructuras de soporte, los costes del cableado y del acondicionamiento de energía e instalación, y se calcula de la siguiente manera:

$$LCOE = \frac{(ICC \times 1000 \times CRF)}{(CF \times 8760) + O\&M}$$

Donde:

- ICC: Coste de la capacidad instalada (\$/W DC) = BOS (coste + coste del módulo)
- CRF: Factor de recuperación del capital = $\frac{(i \times (i+1)^n)}{(i+1)^{n-1}}$
- CF: Factor de capacidad de corriente alterna = $\frac{0,8 \times \text{luz solar}}{8760 \text{ horas}}$
- O&M: Operación y mantenimiento (\$/kWh)
- i = Tasa de descuento
- n = Vida útil del sistema

Hay que tener en cuenta que cuanto mayor sea la eficiencia y rendimiento de la celda solar, menor será el coste de producción de electricidad, y por lo tanto será más barato consumir electricidad para el consumidor.^{31 32}

Sin embargo, estimar el LCOE es difícil si no se tienen todos los datos necesarios para analizar los costes totales explicados anteriormente. Para ello, existen programas informáticos o

simuladores que permiten hallar ese valor de LCOE, debido a que existen diferentes bases de datos donde están especificadas todas las características de varias celdas solares. Un ejemplo de estos programas es el System Advisor Model (SAM).

System Advisor Model (SAM) es un programa desarrollado por Estados Unidos, concretamente del National Renewable Energy Laboratory (NREL). Este programa proporciona una estimación profesional del LCOE, y está especialmente dedicado a usuarios finales mediante la introducción de insumos integrales, políticas, iniciativas, declaraciones de impuestos, deuda de proyectos, métodos de financiación, etc. Se emplea en analizar la tecnología existente (módulos fotovoltaicos específicos), además de los diferentes parámetros de rendimiento según el entorno en el que se instalen. Proporciona un alcance más amplio para analizar la ganancia/coste de los proyectos generadores de energía en los que se contabilizan cuidadosamente los factores sociales. ³³

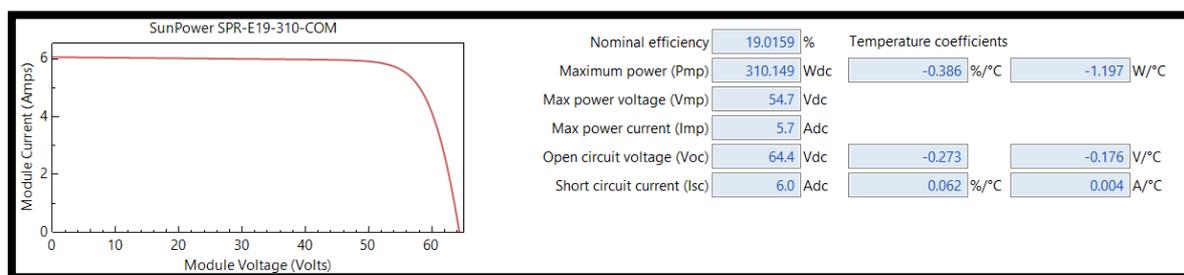


Figura 13: Características de un módulo solar (SunPower SPR – E19 – 310 – COM) hecho de silicio monocristalino (Mono-c-Si). Datos obtenidos de System Advisor Model.

Calculamos el LCOE para un proyecto de instalación fotovoltaica fabricado a partir de silicio monocristalino (figura 13), donde:

- Periodo de análisis: 20 años
- Pérdida media anual por las condiciones ambientales: 15%
- Coste de capital: 80% de coste del capital
- Costes de operación y capital: 1040\$/kW
- Tasa impositiva efectiva: 40%/año
- Tasa de inflación: 2,5%/año
- Tasa interna de retorno: 13%/año
- Tasa de interés nominal de construcción: 8%/año

Calculamos el valor de LCOE con las características que hemos designado para el proyecto y obtenemos los siguientes valores (*figura 14*):

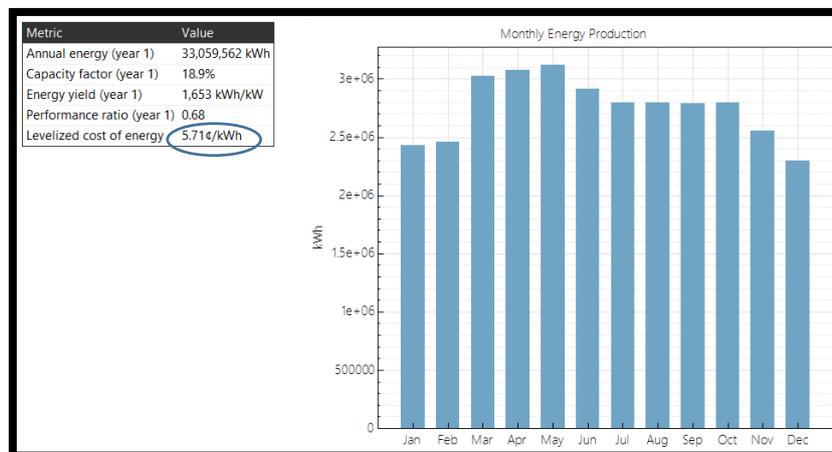


Figura 14: Valor de LCOE obtenido para una instalación fotovoltaica de silicio monocristalino y producción de energía en kWh durante un año.

Sin embargo, las perovskitas al ser materiales nuevos y recientes que aún están en fase de estudio, no están incluidos en la base de datos de System Advisor Model (SAM), pero se han realizado recientemente estudios sobre cuál puede ser su valor aproximado de LCOE en función de qué materiales se empleen para su fabricación.

Las celdas solares que estén fabricadas en su totalidad de perovskitas poseen un valor de LCOE menor que las celdas solares fabricadas a partir de silicio y perovskitas, como se puede observar en la *figura 15*.

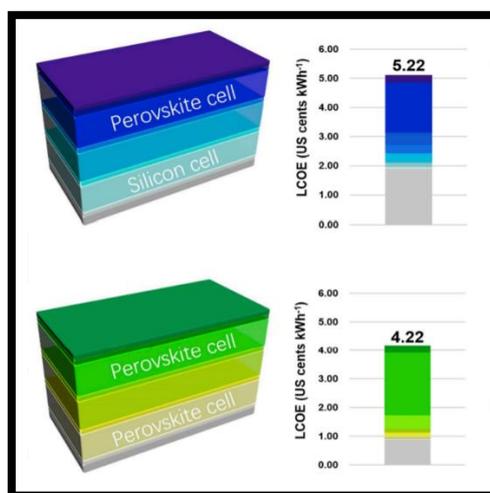


Figura 15: Competitividad tecnoeconómica de las celdas solares de perovskita en el mercado fotovoltaico. ³¹

9. Parte experimental:

Para la obtención de materiales que puedan actuar como semiconductores, principalmente con estructura perovskita (ABO_3), se emplearon fundamentalmente dos métodos de síntesis:

- **Método cerámico:** Este método permite la síntesis de muestras policristalinas a través de una serie de procesos – mezcla, molienda y calentamiento de los reactivos en polvo – que darán lugar a una estructura perovskita según las cantidades estequiométricas de partida, calculadas previamente.³⁴

Presenta varias ventajas, como pueden ser:

- Obtención de nuevos sólidos cristalinos y no cristalinos, debido a la posibilidad de controlar y modificar cada etapa del proceso.
- Mejores características de los óxidos obtenidos (área superficial más alta, mayor homogeneidad y pureza, mejor control microestructural de las partículas metálicas, distribuciones más estrechas de tamaños de partículas y poros, etc.).

Entre los inconvenientes del método, destacar:

- Larga duración del proceso.
- Formación de carbono residual debido a las altas temperaturas del proceso.
- Puede haber presencia de grupos hidroxilo residuales.
- Contradifusión de los distintos cationes que ocurre durante la reacción.^{34 35}

- **Método de liofilización:** Este método es una técnica de secado en frío de forma simple y eficaz. Se parte de una solución de iones metálicos ligeramente acidificada, donde se agrega la solución metálica lentamente en nitrógeno líquido para una congelación rápida para mantener la homogeneidad de la disolución, y finalmente se hace un secado en frío para obtener sales deshidratadas sin pasar antes por una fase líquida. Finalmente, se aplica un tratamiento térmico para formar el óxido a obtener.

Presenta varias ventajas, como pueden ser:

- Método sencillo
- Reactivos a utilizar tienen un bajo coste económico
- Se puede controlar las cantidades estequiométricas y el tamaño de partícula

Entre los inconvenientes del método, destacar:

- Alto coste de instalación de equipos
- Elevado gasto energético y operación de larga duración³⁶

10. Síntesis de perovskitas a partir del método cerámico:

Se prepararon cuatro fases de perovskita (ABO_3), tres fases donde la estructura perovskita contiene principalmente hierro (Fe), cobalto (Co) y estroncio (Sr) en diferentes proporciones estequiométricas, y una fase similar a las tres anteriores, dopando esta última con una proporción estequiométrica muy pequeña de lantano (La).

Material utilizado durante el experimento:

- Mortero de ágata
- Crisol de alúmina
- Espátulas
- Conos Eppendorf

Equipos utilizados durante el experimento:

- Balanza de precisión
- Horno Gallur
- Controlador de temperatura (Eurotherm)
- Difractómetro de rayos X Empyrean

Reactivos utilizados durante el experimento:

- Carbonato de estroncio ($SrCO_3$): Peso Molecular (PM) = 147,63 g/mol
- Óxido de hierro (III) (Fe_2O_3): Peso Molecular (PM) = 159,62 g/mol
- Carbonato de cobalto (III) monohidratado ($CoCO_3 \cdot H_2O$): Peso Molecular (PM) = 136,96 g/mol

10.1. Cálculo estequiométrico para realizar la síntesis química de las perovskitas:

Las tres fases de perovskita que se prepararon son las siguientes:

- **1º Fase:** $SrFe_{0,75}Co_{0,25}O_3$
- **2º Fase:** $SrFe_{0,25}Co_{0,75}O_3$
- **3º Fase:** $SrFe_{0,5}Co_{0,5}O_3$

Dos fases en donde varían las cantidades estequiométricas del cobalto (Co) y del hierro (Fe), y una fase en donde las cantidades estequiométricas de los elementos anteriores son iguales, donde no hay variación del estroncio (Sr) y del oxígeno (O).

Para calcular las proporciones estequiométricas de cada elemento a utilizar para proceder a la síntesis química, se debe hacer lo siguiente:

1. **Primer paso**, determinar el peso molecular (PM) de la perovskita a sintetizar, en función de la relación molar que se quiera usar.
2. **Segundo paso**, hallar el número de moles necesarios que participan en la reacción.
3. **Tercer paso**, calcular los gramos de cada elemento que se emplearán durante la síntesis química.

Primero, calculamos el peso molecular (PM) a partir de la siguiente fórmula:

$$PM \text{ Perovskita} = \left(Sr \left(\frac{g}{mol} \right) \times RM \right) + \left(Fe \left(\frac{g}{mol} \right) \times RM \right) + \left(Co \left(\frac{g}{mol} \right) \times RM \right) + \left(O \left(\frac{g}{mol} \right) \times RM \right)$$

Esta fórmula se aplica de la misma manera para todas las fases, simplemente habría que cambiar la relación molar (RM) de cada compuesto cuando se quiera calcular las cantidades estequiométricas de otra fase.

Antes determinamos la relación molar de cada compuesto: **1º Fase:** $SrFe_{0,75}Co_{0,25}O_3$

- Sr: Relación molar $\frac{1}{1} \rightarrow$ En 1 mol de carbonato de estroncio ($SrCO_3$) se tiene 1 mol de estroncio (Sr).
- Fe: Relación molar $\frac{0,75}{2} \rightarrow$ En 1 mol de óxido de hierro (Fe_2O_3) se tienen 2 moles de hierro (Fe).
- Co: Relación molar $\frac{0,25}{1} \rightarrow$ En 1 mol de carbonato de cobalto ($CoCO_3$) se tiene 1 mol de cobalto (Co).
- O: Relación molar $\frac{3}{1}$

2º Fase: $SrFe_{0,25}Co_{0,75}O_3$

- Sr: Relación molar $\frac{1}{1} \rightarrow$ En 1 mol de carbonato de estroncio ($SrCO_3$) se tiene 1 mol de estroncio (Sr).
- Fe: Relación molar $\frac{0,25}{2} \rightarrow$ En 1 mol de óxido de hierro (Fe_2O_3) se tienen 2 moles de hierro (Fe).
- Co: Relación molar $\frac{0,75}{1} \rightarrow$ En 1 mol de carbonato de cobalto ($CoCO_3$) se tiene 1 mol de cobalto (Co).
- O: Relación molar $\frac{3}{1}$

3º Fase: $\text{SrFe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$

- Sr: Relación molar $\frac{1}{1} \rightarrow$ En 1 mol de carbonato de estroncio (SrCO_3) se tiene 1 mol de estroncio (Sr).
- Fe: Relación molar $\frac{0,5}{2} \rightarrow$ En 1 mol de carbonato de cobalto (CoCO_3) se tiene 1 mol de cobalto (Co).
- Co: Relación molar $\frac{0,5}{1} \rightarrow$ En 1 mol de carbonato de cobalto (CoCO_3) se tiene 1 mol de cobalto (Co).
- O: Relación molar $\frac{3}{1}$

Una vez determinada la relación molar de todos los compuestos en todas las fases, podemos proceder a hallar el peso molecular de las tres fases de perovskitas:

- Peso Molecular (PM) del estroncio (Sr) = 87,62 g/mol
- Peso Molecular (PM) del hierro (Fe) = 55,85 g/mol
- Peso Molecular (PM) del cobalto (Co) = 58,93 g/mol
- Peso Molecular (PM) del oxígeno (O) = 16,00 g/mol

Conociendo los pesos moleculares de cada elemento químico y la relación molar en la que participan en la reacción, podemos calcular el peso molecular total de la perovskita, explicado anteriormente:

$$PM \text{ Perovskita} = \left(Sr \left(\frac{g}{mol} \right) \times RM \right) + \left(Fe \left(\frac{g}{mol} \right) \times RM \right) + \left(Co \left(\frac{g}{mol} \right) \times RM \right) + \left(O \left(\frac{g}{mol} \right) \times RM \right)$$

$$PM \text{ Perovskita (1º Fase)} = \left(87,62 \left(\frac{g}{mol} \right) \times 1 \right) + \left(55,85 \left(\frac{g}{mol} \right) \times 0,75 \right) + \left(58,93 \left(\frac{g}{mol} \right) \times 0,25 \right) + \left(16,00 \left(\frac{g}{mol} \right) \times 3 \right)$$

$$PM \text{ Perovskita 1º Fase} = 192,24 \text{ g/mol}$$

$$PM \text{ Perovskita (2º Fase)} = \left(87,62 \left(\frac{g}{mol} \right) \times 1 \right) + \left(55,85 \left(\frac{g}{mol} \right) \times 0,25 \right) + \left(58,93 \left(\frac{g}{mol} \right) \times 0,75 \right) + \left(16,00 \left(\frac{g}{mol} \right) \times 3 \right)$$

$$PM \text{ Perovskita 2º Fase} = 193,78 \text{ g/mol}$$

$$PM \text{ Perovskita (3º Fase)} = \left(87,62 \left(\frac{g}{mol} \right) \times 1 \right) + \left(55,85 \left(\frac{g}{mol} \right) \times 0,5 \right) + \left(58,93 \left(\frac{g}{mol} \right) \times 0,5 \right) + \left(16,00 \left(\frac{g}{mol} \right) \times 3 \right)$$

$$PM \text{ Perovskita 3º Fase} = 193,01 \text{ g/mol}$$

Segundo, ya una vez calculados los pesos moleculares de las perovskitas, se pasa a calcular el número de moles totales que participan en la reacción. Se elaborará una perovskita de 1 gramo aproximadamente. Aplicando una relación entre peso molecular y moles, podemos calcular los moles:

$$\begin{array}{l} X \frac{g}{mol} SrFe_xCo_xO_3 \longrightarrow 1 mol \\ 1 g SrFe_xCo_xO_3 \longrightarrow X mol \end{array}$$

Calculamos el número de moles para cada fase:

1º Fase: $SrFe_{0,75}Co_{0,25}O_3$

$$\begin{array}{l} 192,24 \frac{g}{mol} SrFe_{0,75}Co_{0,25}O_3 \longrightarrow 1 mol \\ 1 g SrFe_{0,75}Co_{0,25}O_3 \longrightarrow X mol \end{array}$$

$$X mol = \frac{1 mol \times 1 g SrFe_{0,75}Co_{0,25}O_3}{192,24 \frac{g}{mol} SrFe_{0,75}Co_{0,25}O_3} = 5,20 \times 10^{-3} moles$$

2º Fase: $SrFe_{0,25}Co_{0,75}O_3$

$$\begin{array}{l} 193,78 \frac{g}{mol} SrFe_{0,25}Co_{0,75}O_3 \longrightarrow 1 mol \\ 1 g SrFe_{0,25}Co_{0,75}O_3 \longrightarrow X mol \end{array}$$

$$X mol = \frac{1 mol \times 1 g SrFe_{0,25}Co_{0,75}O_3}{193,78 \frac{g}{mol} SrFe_{0,25}Co_{0,75}O_3} = 5,16 \times 10^{-3} moles$$

3º Fase: $SrFe_{0,5}Co_{0,5}O_3$

$$\begin{array}{l} 193,01 \frac{g}{mol} SrFe_{0,5}Co_{0,5}O_3 \longrightarrow 1 mol \\ 1 g SrFe_{0,5}Co_{0,5}O_3 \longrightarrow X mol \end{array}$$

$$X mol = \frac{1 mol \times 1 g SrFe_{0,5}Co_{0,5}O_3}{193,01 \frac{g}{mol} SrFe_{0,5}Co_{0,5}O_3} = 5,18 \times 10^{-3} moles$$

Tercero, una vez se han calculado los moles que participarán en la reacción, podemos hallar los gramos (g) que se han de pesar de cada uno de los elementos químicos para poder proceder a hacer el experimento:

$$g \text{ a pesar} = RM \times PM \text{ reactivo} \times N^{\circ} \text{ moles}$$

1º Fase: SrFe_{0,75}Co_{0,25}O₃

- Estroncio (Sr): g a pesar = $\frac{1}{1} \times 147,63 \frac{g}{mol} \times (5,20 \times 10^{-3} moles) = \mathbf{0,767 g}$
- Hierro (Fe): g a pesar = $\frac{0,75}{2} \times 159,62 \frac{g}{mol} \times (5,20 \times 10^{-3} moles) = \mathbf{0,311 g}$
- Cobalto (Co): g a pesar = $\frac{0,25}{1} \times 136,96 \frac{g}{mol} \times (5,20 \times 10^{-3} moles) = \mathbf{0,178 g}$

2º Fase: SrFe_{0,25}Co_{0,75}O₃

- Estroncio (Sr): g a pesar = $\frac{1}{1} \times 147,63 \frac{g}{mol} \times (5,16 \times 10^{-3} moles) = \mathbf{0,762 g}$
- Hierro (Fe): g a pesar = $\frac{0,25}{2} \times 159,62 \frac{g}{mol} \times (5,16 \times 10^{-3} moles) = \mathbf{0,103 g}$
- Cobalto (Co): g a pesar = $\frac{0,75}{1} \times 136,6 \frac{g}{mol} \times (5,16 \times 10^{-3} moles) = \mathbf{0,529 g}$

3º Fase: SrFe_{0,5}Co_{0,5}O₃

- Estroncio (Sr): g a pesar = $\frac{1}{1} \times 147,63 \frac{g}{mol} \times (5,18 \times 10^{-3} moles) = \mathbf{0,765 g}$
- Hierro (Fe): g a pesar = $\frac{0,5}{2} \times 159,62 \frac{g}{mol} \times (5,18 \times 10^{-3} moles) = \mathbf{0,207 g}$
- Cobalto (Co): g a pesar = $\frac{0,5}{1} \times 136,6 \frac{g}{mol} \times (5,18 \times 10^{-3} moles) = \mathbf{0,354 g}$

Estos son los gramos teóricos que se deben pesar de cada reactivo para poder sintetizar la perovskita. Sin embargo, se puede tolerar un margen de error a la hora de pesarse, debido a que la balanza de precisión pueda no estar calibrada correctamente (esto se comprobó durante la práctica).

10.2. Fase experimental para la obtención de perovskitas por método cerámico:

Una vez se han hecho los cálculos previos, se puede realizar la parte experimental.

Para las tres fases que se van a realizar, pesamos todos los reactivos por separado en una balanza de precisión, acercándonos lo más posible al valor teórico que se calculó, tolerando un margen de error aproximadamente de $\pm 0,05$ g.

Una vez se han pesado todos los reactivos, se introducen en un mortero de ágata, y se muelen con precaución durante unos 15 – 20 minutos, para obtener una mezcla homogénea y sin granos de tamaño superior a 10 μ m.

Se introduce en un crisol de alúmina (Al₂O₃) (ver *figura 16*) el polvo resultante de haberse mezclado durante 20 minutos en el mortero de ágata. El crisol tiene que estar en condiciones óptimas, ya que debe estar seco y no presentar humedad en toda su estructura, y porque cuando

se introduzca en el horno Gallur no podrá soportar temperaturas elevadas si presenta partículas de agua o cualquier otro líquido presente en el crisol.

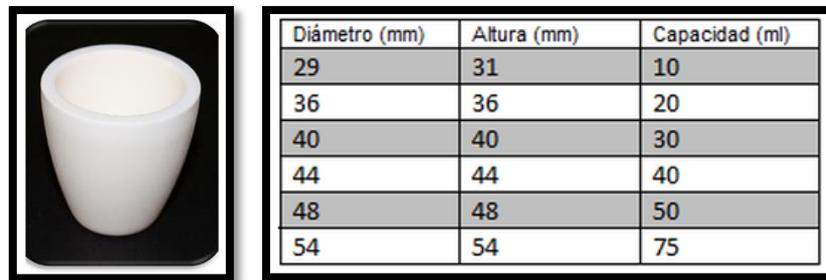


Figura 16: Ejemplo de un crisol cónico utilizado durante el experimento, con sus medidas según la capacidad que puede contener en su interior. ³⁷

Se introduce el crisol de alúmina que contiene la mezcla dentro del horno Gallur con las siguientes condiciones, medido a través del controlador Eurotherm (ver figura 17):

- Temperatura de trabajo: 850°C.
- Tiempo de trabajo: 12 horas (720 minutos).
- La temperatura sube 5°C cada 1 minuto. Cuando llega a 850°C, esta temperatura se mantiene constante durante 12 horas, y una vez transcurrido dicho tiempo se espera a que la temperatura del horno se encuentre alrededor de 70°C para poder sacar el crisol de alúmina con precaución.

Una vez transcurrido el tratamiento térmico de las fases, se sacan del crisol de alúmina y se vuelven a moler en el mortero de ágata durante otros 15 – 20 minutos, para volver a homogeneizar las muestras. Este paso permite la eliminación de posibles gránulos de los compuestos de partida, aumentando así una vez más la superficie de contacto entre dichos compuestos para su reacción.

Una vez realizada la molienda, se introduce de nuevo en un crisol de alúmina y se realiza un segundo tratamiento térmico dentro del horno Gallur con las siguientes condiciones de trabajo:

- Temperatura de trabajo: 1000°C.
- Tiempo de trabajo: 24 horas (1440 minutos)
- La temperatura sube 5°C cada 1 minuto. Cuando llega a 1000°C, esta temperatura se mantiene constante durante 24 horas, y una vez transcurrido dicho tiempo se espera a que la temperatura del horno se encuentre alrededor de 70°C para poder sacar el crisol de alúmina con precaución.



Figura 17: Horno Gallur a la izquierda y Controlador Eurotherm a la derecha. ^{38 39}

Una vez se ha realizado el segundo tratamiento térmico se sacan ambas fases del horno, y se introduce una pequeña porción del polvo resultante en un cono Eppendorf, guardando el resto usando el crisol de alúmina que se utilizó durante los tratamientos térmicos o en un cono Eppendorf aparte.

Las tres fases obtenidas se llevan al Servicio General de Apoyo a la Investigación (SEGAI) de la Universidad de La Laguna, concretamente al Servicio Integrado de Difracción de Rayos X, para analizar las estructuras y características físicas, y así poder comprobar si las fases obtenidas pueden ser potencialmente usadas como materiales semiconductores.

10.3. Análisis de la composición y estructura de las perovskitas obtenidas:

El aparato que se utilizó para analizar la composición y estructura de las fases de perovskitas obtenidas ha sido el Difractómetro de Rayos X Empyrean (ver figura 18). El equipo en su configuración básica dispone de goniómetro con un tubo de rayos X que contiene un cátodo de cobre (Cu $K\alpha$) y un detector PIXcel 3D. La configuración del equipo permite el montaje de diferentes módulos (SAX, reflectometría, etc.) de fácil instalación con posiciones PreFix. El equipo posee además una cámara de reacción para análisis de cambio de fase de los materiales durante su calentamiento hasta una temperatura de aproximadamente 900°C. Dispone de una base de datos de la ICDD (International Center for Diffraction Data) y otra base de datos de la COD (Crystallography Open Database) para la determinación de minerales y compuestos.

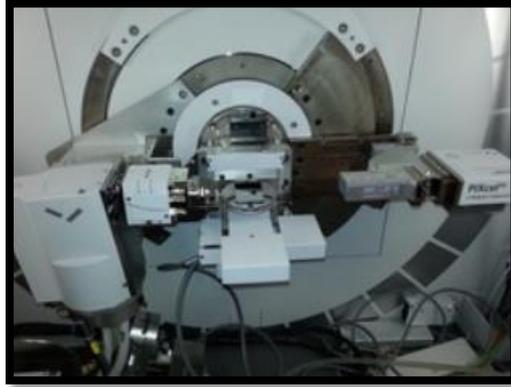


Figura 18: Difractómetro de Rayos X Empyrean. ⁴⁰

La difracción de rayos X es un método de alta tecnología no destructivo para el análisis de una amplia gama de materiales, pero su aplicación fundamental es la identificación cualitativa de la composición de una muestra cristalina.

Otras aplicaciones son el análisis cuantitativo de compuestos cristalinos, la determinación de tamaños de cristales, la determinación del coeficiente de dilatación térmica, así como cálculos sobre la simetría del cristal y en especial la asignación de distancias a determinadas familias de planos y la obtención de los parámetros de la red.

Las muestras que se van a analizar deben ser una parte representativa y homogénea del conjunto total a analizar. Las cantidades de muestra necesarias para el análisis son:

- Muestra molida: El tamaño medio de la partícula no puede superar los 15 μ m.
- Muestra no molida: Dimensiones de la muestra deben ser compatibles con el portamuestras (4 cm de diámetro y 0,6 cm de altura). ⁴⁰

11. Síntesis de perovskitas a partir del método de liofilización usando elementos químicos del grupo de los lantánidos:

El método de liofilización consiste en la preparación de precursores por sublimación, a partir de una disolución congelada de cationes en proporciones estequiométricas, y a pH básico o neutro, que se consigue con la adición de una disolución de amoníaco (NH₃). Para mantener los cationes en disolución, se utiliza como agente complejante el ácido cítrico anhidro (C₆H₈O₇) a pH básico y en una relación molar ligando/metal (L/M) de 2 ó 3 según el catión en cuestión (ya sea divalente o trivalente respectivamente); o bien ácido etilendiamintetraacético (EDTA), con una relación L/M de 3 y a pH ligeramente básico.

Una vez se obtiene la disolución de los respectivos cationes según la composición deseada, se adiciona, gota a gota, dicha disolución a nitrógeno líquido, congelándose inmediatamente. ⁴¹

En la preparación de las fases de perovskita por liofilización, se han empleado nitratos de neodimio (Nd), samario (Sm) y gadolinio (Gd), y óxido de praseodimio (Pr).

Material utilizado durante el experimento:

- Vasos de precipitado (100mL, 500mL y 1000mL)
- Espátulas de vidrio
- Balones de destilación
- Agitadores magnéticos
- Pipetas Pasteur
- Conos Eppendorf

Equipos utilizados durante el experimento:

- Placas calefactoras
- pH – metro
- Liofilizador Heto Lyolab 3000
- Balanza de precisión
- Microondas Milestone Ethos Touch Control
- Horno Gallur

Reactivos utilizados durante el experimento:

- Carbonato de estroncio (SrCO_3): Peso Molecular (PM) = 147,63 g/mol
- Óxido de hierro (III) (Fe_2O_3): Peso Molecular (PM) = 159,62 g/mol
- Carbonato de cobalto (III) monohidratado ($\text{CoCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$): Peso Molecular (PM) = 136,96 g/mol
- Ácido etilendiamintetraacético (EDTA): Peso Molecular (PM) = 292,25 g/mol, con una relación molar (RM) de $\frac{1}{2}$
- Ácido cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$): Peso Molecular (PM) = 192,13 g/mol, con una relación molar (RM) de $\frac{1}{10}$
- Óxido de praseodimio (III, IV) 99,9% (Pr_6O_{11}): Peso Molecular (PM) = 1021,45 g/mol
- Nitrato de neodimio hexahidratado (III) 99,9% ($\text{Nd}(\text{NO}_3)_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$): Peso Molecular (PM) = 438,35 g/mol

- Nitrato de samario hexahidratado (III) 99,9% ($\text{Sm}(\text{NO}_3)_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$): Peso Molecular (PM) = 444,47 g/mol
- Nitrato de gadolinio hexahidratado (III) 99,9% ($\text{Gd}(\text{NO}_3)_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$): Peso Molecular (PM) = 451,36 g/mol
- Nitrógeno líquido a unos -200°C
- Amoníaco puro (NH_3)
- Ácido nítrico puro (HNO_3)

11.1. Cálculo estequiométrico para realizar la liofilización de las perovskitas:

El cálculo estequiométrico de las fases de perovskita a sintetizar por el método de liofilización se realizó de la misma manera que en el [apartado 10.1](#).

Las fases de perovskitas que se prepararon son las siguientes:



1. **Primer paso**, determinar el peso molecular (PM) de la perovskita a sintetizar, en función de la relación molar que se quiera usar.
2. **Segundo paso**, hallar el número de moles necesarios que participan en la reacción.
3. **Tercer paso**, calcular los gramos de cada elemento que se emplearán durante la síntesis química.

Fórmulas a usar para los cálculos:

$$1. \quad \text{PM Perovskita} = \left(\text{Sr} \left(\frac{\text{g}}{\text{mol}} \right) \times \text{RM} \right) + \left(\text{Fe} \left(\frac{\text{g}}{\text{mol}} \right) \times \text{RM} \right) + \left(\text{Co} \left(\frac{\text{g}}{\text{mol}} \right) \times \text{RM} \right) + \left(\text{O} \left(\frac{\text{g}}{\text{mol}} \right) \times \text{RM} \right)$$

$$2. \quad \begin{array}{l} X \frac{\text{g}}{\text{mol}} \text{SrFe}_x\text{Co}_x\text{O}_3 \longrightarrow 1 \text{ mol} \\ 1 \text{ g SrFe}_x\text{Co}_x\text{O}_3 \longrightarrow X \text{ mol} \end{array}$$

$$3. \quad \text{g a pesar} = \text{RM} \times \text{PM reactivo} \times N^\circ \text{ moles}$$

Resultados de los cálculos estequiométricos:

1º Fase: $\text{Sr}_{0,99}\text{Pr}_{0,01}\text{Co}_{0,50}\text{Fe}_{0,50}\text{O}_3$ – N° de moles = $5,17 \times 10^{-3}$ moles; PM perovskita = 193,54 g/mol

- Estroncio (Sr): g a pesar = $\frac{0,99}{1} \times 147,63 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \times (5,17 \times 10^{-3} \text{ moles}) = \mathbf{0,755 \text{ g}}$
- Hierro (Fe): g a pesar = $\frac{0,50}{2} \times 159,62 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \times (5,17 \times 10^{-3} \text{ moles}) = \mathbf{0,197 \text{ g}}$
- Cobalto (Co): g a pesar = $\frac{0,50}{1} \times 136,96 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \times (5,17 \times 10^{-3} \text{ moles}) = \mathbf{0,354 \text{ g}}$
- Praseodimio (Pr): g a pesar = $\frac{0,01}{6} \times 1021,45 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \times (5,17 \times 10^{-3} \text{ moles}) = \mathbf{0,009 \text{ g}}$
- EDTA: g a pesar = $\frac{1}{2} \times 292,25 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \times (5,17 \times 10^{-3} \text{ moles}) = \mathbf{0,755 \text{ g}}$
- Ácido cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$): g a pesar = $\frac{1}{10} \times 192,25 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \times (5,17 \times 10^{-3} \text{ moles}) = \mathbf{0,099 \text{ g}}$

2º Fase: $\text{Sr}_{0,99}\text{Sm}_{0,01}\text{Co}_{0,50}\text{Fe}_{0,50}\text{O}_3$ – N° de moles = $5,16 \times 10^{-3}$ moles; PM perovskita = 150,36 g/mol

- Estroncio (Sr): g a pesar = $\frac{0,99}{1} \times 147,63 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \times (5,16 \times 10^{-3} \text{ moles}) = \mathbf{0,755 \text{ g}}$
- Hierro (Fe): g a pesar = $\frac{0,50}{2} \times 159,62 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \times (5,16 \times 10^{-3} \text{ moles}) = \mathbf{0,206 \text{ g}}$
- Cobalto (Co): g a pesar = $\frac{0,50}{1} \times 136,96 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \times (5,16 \times 10^{-3} \text{ moles}) = \mathbf{0,354 \text{ g}}$
- Samario (Sm): g a pesar = $\frac{0,01}{1} \times 444,47 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \times (5,16 \times 10^{-3} \text{ moles}) = \mathbf{0,023 \text{ g}}$
- EDTA: g a pesar = $\frac{1}{2} \times 292,25 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \times (5,16 \times 10^{-3} \text{ moles}) = \mathbf{0,755 \text{ g}}$
- Ácido cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$): g a pesar = $\frac{1}{10} \times 192,25 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \times (5,16 \times 10^{-3} \text{ moles}) = \mathbf{0,099 \text{ g}}$

3º Fase: $\text{Sr}_{0,99}\text{Gd}_{0,01}\text{Co}_{0,50}\text{Fe}_{0,50}\text{O}_3$ – N° de moles = $5,16 \times 10^{-3}$ moles; PM perovskita = 193,70 g/mol

- Estroncio (Sr): g a pesar = $\frac{0,99}{1} \times 147,63 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \times (5,16 \times 10^{-3} \text{ moles}) = \mathbf{0,754 \text{ g}}$
- Hierro (Fe): g a pesar = $\frac{0,50}{2} \times 159,62 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \times (5,16 \times 10^{-3} \text{ moles}) = \mathbf{0,206 \text{ g}}$
- Cobalto (Co): g a pesar = $\frac{0,50}{1} \times 136,96 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \times (5,16 \times 10^{-3} \text{ moles}) = \mathbf{0,354 \text{ g}}$
- Gadolinio (Gd): g a pesar = $\frac{0,01}{1} \times 451,36 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \times (5,16 \times 10^{-3} \text{ moles}) = \mathbf{0,023 \text{ g}}$
- EDTA: g a pesar = $\frac{1}{2} \times 292,25 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \times (5,16 \times 10^{-3} \text{ moles}) = \mathbf{0,755 \text{ g}}$
- Ácido cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$): g a pesar = $\frac{1}{10} \times 192,25 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \times (5,16 \times 10^{-3} \text{ moles}) = \mathbf{0,099 \text{ g}}$

4º Fase: $\text{Sr}_{0,99}\text{Nd}_{0,01}\text{Co}_{0,50}\text{Fe}_{0,50}\text{O}_3$ – N° de moles = $5,17 \times 10^{-3}$ moles; PM perovskita = 193,57 g/mol

- Estroncio (Sr): g a pesar = $\frac{0,99}{1} \times 147,63 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \times (5,17 \times 10^{-3} \text{ moles}) = \mathbf{0,755 \text{ g}}$
- Hierro (Fe): g a pesar = $\frac{0,50}{2} \times 159,62 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \times (5,17 \times 10^{-3} \text{ moles}) = \mathbf{0,206 \text{ g}}$
- Cobalto (Co): g a pesar = $\frac{0,50}{1} \times 136,96 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \times (5,17 \times 10^{-3} \text{ moles}) = \mathbf{0,354 \text{ g}}$
- Neodimio (Nd): g a pesar = $\frac{0,01}{1} \times 438,35 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \times (5,17 \times 10^{-3} \text{ moles}) = \mathbf{0,023 \text{ g}}$
- EDTA: g a pesar = $\frac{1}{2} \times 292,25 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \times (5,17 \times 10^{-3} \text{ moles}) = \mathbf{0,755 \text{ g}}$
- Ácido cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$): g a pesar = $\frac{1}{10} \times 192,25 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \times (5,16 \times 10^{-3} \text{ moles}) = \mathbf{0,099 \text{ g}}$

11.2. Fase experimental para la obtención de perovskitas por liofilización:

Una vez se han hecho los cálculos previos, se puede realizar la parte experimental.

Primero se pesa en un vaso de precipitado de 500mL los gramos de ácido cítrico y EDTA necesarios para llevar a cabo el experimento, y se diluye con suficiente cantidad de agua destilada (ver *figura 19*). Se lleva a calentar a una placa calefactora a una temperatura de 100°C aproximadamente, y se va adicionando poco a poco, con una pipeta Pasteur, una pequeña cantidad de disolución pura de ácido nítrico (HNO_3) que permita disolver con mayor rapidez el ácido cítrico y el EDTA. La disolución se irá volviendo transparente si se agita de manera correcta, por lo que se hace uso de agitadores mecánicos para una correcta homogeneización de la disolución.

Se pesa el resto de reactivos (SrCO_3 , Fe_2O_3 , $\text{CoCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ y el compuesto del elemento correspondiente de los lantánidos para la fase que se quiera realizar) en diferentes vasos de precipitado de 100mL y se diluyen con suficiente agua destilada. Se llevan a calentar también a una placa calefactora separada de la disolución de EDTA y ácido cítrico, y se le adiciona también ácido nítrico para acelerar el proceso de disolución del resto de elementos químicos.



Figura 19: Disolución de EDTA + $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ disolviéndose con ayuda de un agitador magnético

Para el caso del óxido de hierro (Fe_2O_3), se ha comprobado que el reactivo no llega a disolverse por completo, por lo que se ha tenido que aplicar calor para que se pudiera disolver sin ningún tipo de problema, para así no perder los gramos teóricos que se pesaron al inicio del experimento y mejorar el rendimiento cuando se fuera a realizar la liofilización.

El aparato utilizado para aplicar calor al reactivo químico ha sido el microondas Milestone Ethos Touch Control (ver *figura 20*). Este equipo es ampliamente utilizado para reacciones que necesiten un aporte de energía en forma de calor y presión. Con ayuda del controlador, se puede programar cualquier tipo de ciclo, controlado por una rampa de ascensión y bajada de la temperatura, control del tiempo total y de la presión máxima. Además permite observar los parámetros que se miden en tiempo real. En el interior del reactor se puede encontrar un termopar, además de un sensor que permite obtener valores precisos de temperatura y/o presión. El reactor está formado por un recipiente de teflón hidrófobo donde se coloca la muestra en disolución, cerrándose con una tapa del mismo material.⁴²



Figura 20: A la izquierda se muestra el microondas Milestone Ethos Touch Control, y a la derecha el reactor con el resto de sus componentes para introducir la muestra.⁴²

Transcurrido el proceso de las reacciones de los reactivos, se procede a controlar el pH de la disolución de EDTA más ácido cítrico haciendo uso de un pH – metro. El pH final de la disolución una vez se ha mezclado el resto de reactivos tiene que estar entre 7,5 – 9,5, es decir, básico. En la *figura 21* se puede observar un diagrama del proceso realizado.

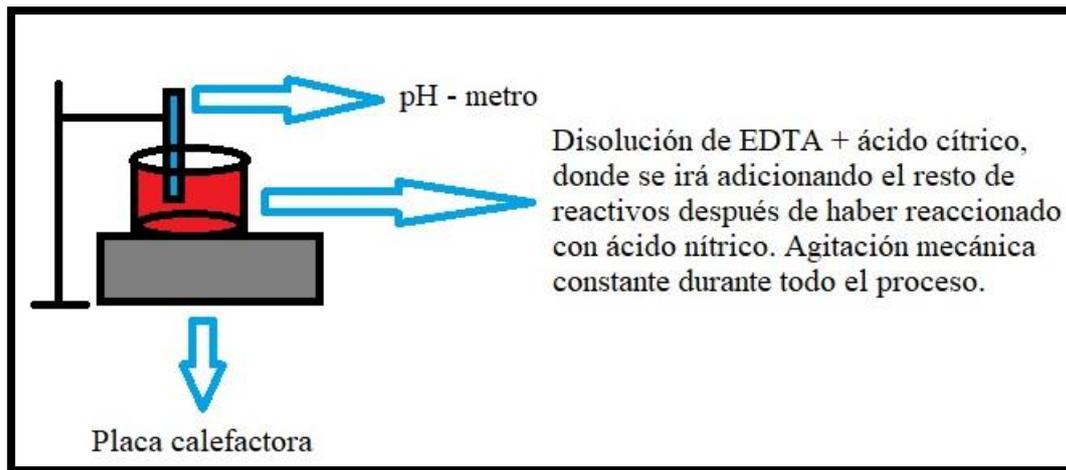


Figura 21: Proceso de control del pH de la disolución.

El pH – metro, una vez se introduce dentro de la disolución, medirá constantemente el valor de pH que corresponde.

La disolución al principio posee un pH ácido (medida aproximada de -0,09). Para que la liofilización se pueda llevar con éxito, tiene que estar en unos valores de 7,5 – 9,5 como se ha dicho anteriormente.

Se va adicionando en primer lugar la disolución de SrCO_3 , y se va añadiendo gota a gota amoníaco puro (NH_3) para neutralizar la disolución, por lo que el valor del pH va a ir aumentando. Sucesivamente se van añadiendo las disoluciones de $\text{CoCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, del lantánido correspondiente a la fase que se quiera realizar, y por último la disolución de Fe_2O_3 , ya que esta disolución disminuirá drásticamente de nuevo el valor de pH. Se va adicionando de nuevo NH_3 hasta llegar al valor de pH deseado. En todas las fases hemos llevado el pH hasta el valor máximo, que es 9,5, para que cuando se fuera a realizar la liofilización no se pudiera licuar la muestra una vez se lleva a secar en el Liofilizador Heto Lyolab 3000.

Una vez obtenida la disolución que queremos liofilizar, se congela con nitrógeno líquido para conseguir como resultado un compuesto sólido, donde el tamaño de las partículas liofilizadas debe ser pequeño para que el rendimiento sea mejor durante el proceso. Se procedió a congelar la disolución, gota a gota, añadiendo nitrógeno líquido cuando fuera necesario y agitando de manera constante haciendo uso de una varilla de vidrio. Esto se puede ver en la *figura 22*.



Figura 22: Proceso de liofilización.

El sólido resultante se introduce en un balón de destilación, y se seca en el Liofilizador Heto Lyolab 3000 (*figura 23*) a una presión de 1 – 10 Pascales (Pa) y a una temperatura de -59°C durante 3 días.



Figura 23: Muestra liofilizada secándose en Liofilizador Heto Lyolab 3000.

Transcurrido este tiempo, se calcina la muestra a una temperatura de 350°C durante 6 horas haciendo uso del horno Gallur. Se obtendrá un producto granulado que se muele con un mortero

de ágata durante 15 – 20 minutos y se procede a una segunda calcinación a temperatura de 1000°C durante 24 horas.

El producto obtenido se introduce dentro de un cono Eppendorf y se lleva a analizar al Servicio Integrado de Difracción de Rayos X, para analizar su estructura y comprobar si es potencialmente utilizable como material semiconductor.

11.3. Análisis de la composición y estructura de las perovskitas obtenidas:

La composición y estructura de las perovskitas obtenidas por el método de liofilización se realizará de la misma forma que se explicó en el **apartado 10.3**.

Los difractogramas obtenidos de los apartados 10 y 11 se encuentran en el Anexo.

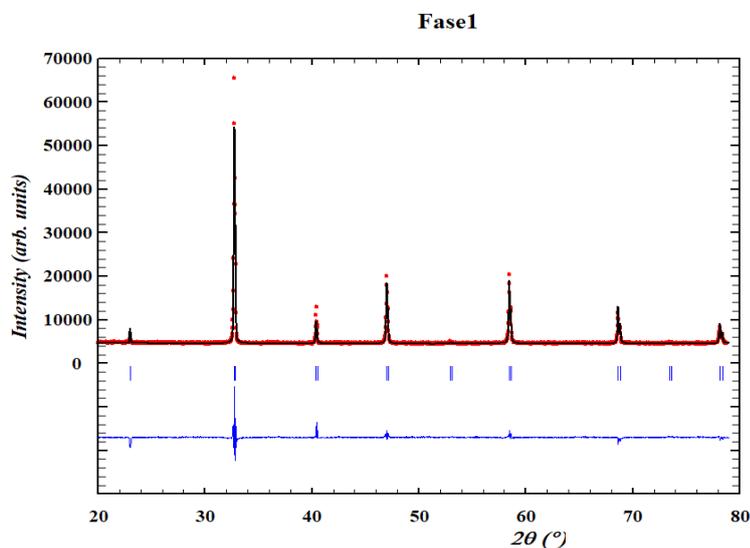
12. Conclusiones de los resultados obtenidos en la parte experimental:

Hemos podido comprobar que el método de liofilización es mucho más exitoso que el método cerámico. Esto es debido a que los reactivos empleados durante los diferentes experimentos han variado, por lo que se ha comprobado que las perovskitas obtenidas a partir del método cerámico actúan como materiales conductores, pero con ciertas limitaciones, debido a que los valores de band gap para dos de las fases sintetizadas se encuentran dentro de los valores permitidos, pero una de esas fases que se sintetizó no se puede emplear como material semiconductor (ver *Anexo* correspondiente al *método cerámico*). Por lo tanto, las perovskitas obtenidas por este método pueden ser empleados para fabricar materiales semiconductores, pero van a presentar menores ciclos de vida de uso cuando sean utilizados.

Las perovskitas obtenidas a partir del método de liofilización sí pueden presentar características que los hagan especialmente utilizables como materiales semiconductores, debido a que las fases sintetizadas a través de este método se obtuvieron unas estructuras cristalinas muy puras, donde en los difractogramas obtenidos se pueden observar los diferentes picos característicos, pudiendo confirmar así estos hechos (ver *Anexo* correspondiente al *método de liofilización*). También se obtuvo una gran cantidad de polvo de perovskita, por lo que sobró una cantidad representativa de la muestra por si era necesario repetir el experimento.

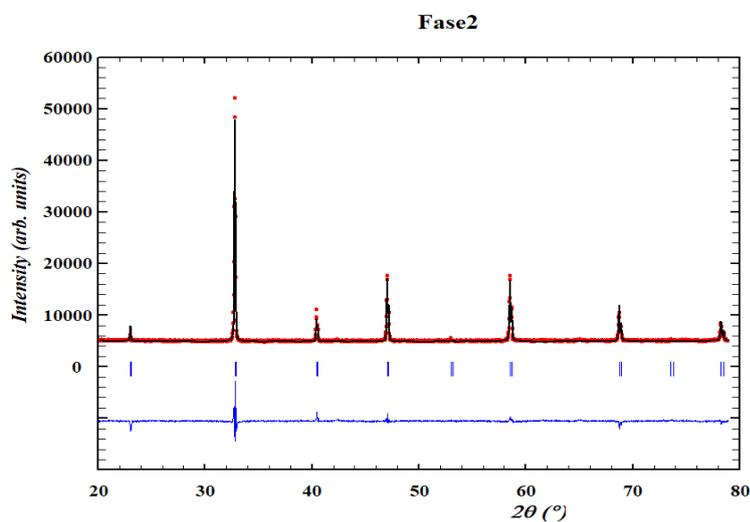
13. Anexo:

13.1. Difractogramas obtenidos del método cerámico:



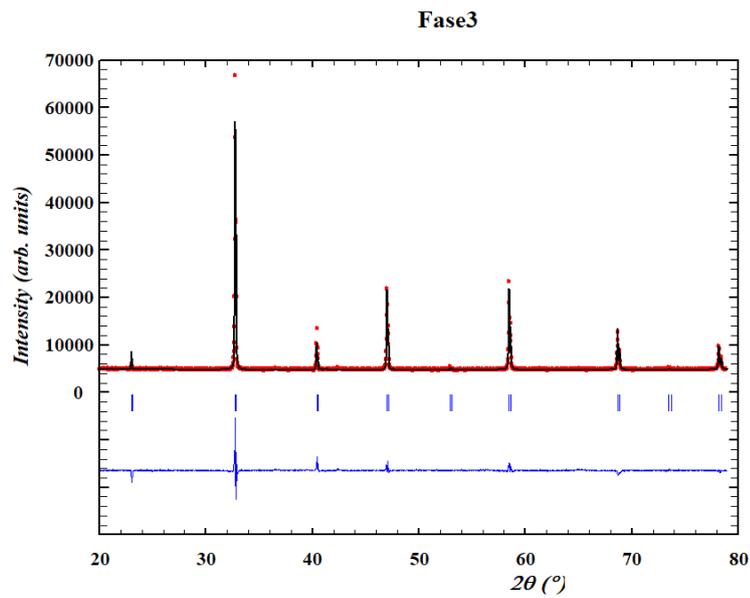
Difractograma 1º Fase: SrFe_{0,75}Co_{0,25}O₃

Difractograma refinado a través del método de Rietveld (rojo: experimental, negro: calculado, azul: diferencia, marcas azules verticales: posiciones de Bragg).



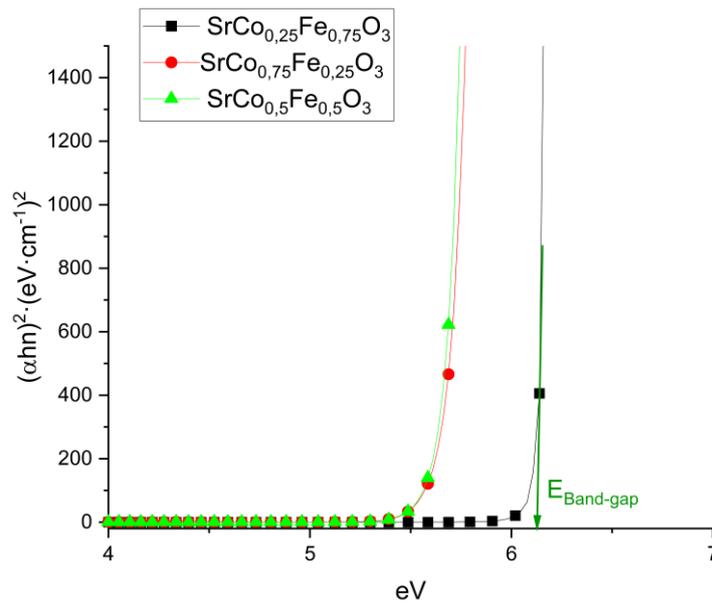
Difractograma 2º Fase: SrFe_{0,25}Co_{0,75}O₃

Difractograma refinado a través del método de Rietveld (rojo: experimental, negro: calculado, azul: diferencia, marcas azules verticales: posiciones de Bragg).



Difractograma 3º Fase: SrFe_{0,5}Co_{0,5}O₃

Difractograma refinado a través del método de Rietveld (rojo: experimental, negro: calculado, azul: diferencia, marcas azules verticales: posiciones de Bragg).



Gráfica band gap de todas las fases obtenidas en el método cerámico

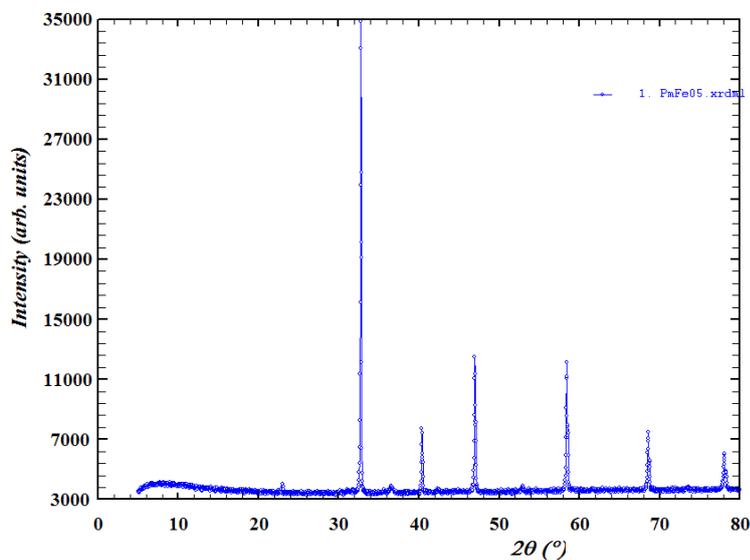
- Valor band gap 1º Fase (SrFe_{0,75}Co_{0,25}O₃): 6,12
- Valor band gap 2º Fase (SrFe_{0,25}Co_{0,75}O₃): 5,64
- Valor band gap 3º Fase (SrFe_{0,5}Co_{0,5}O₃): 5,61

En la gráfica anterior podemos observar las bandas prohibidas (band gap) de las tres fases sintetizadas en el método cerámico. Podemos observar que la perovskita $\text{SrFe}_{0,75}\text{Co}_{0,25}\text{O}_3$ se encuentra fuera de los límites establecidos, debido a que el hierro (Fe) absorbe la gran mayoría de energía que se le cede porque es la que mayor proporción estequiométrica posee. Por lo tanto dejará de absorber energía, es decir, cuando ya no pueda seguir captando electrones, a partir de un valor de reflectancia difusa superior a $800 (\alpha\text{hn})^2 \cdot (\text{eV} \cdot \text{cm}^{-1})^2$, actuando por tanto como un material aislante.

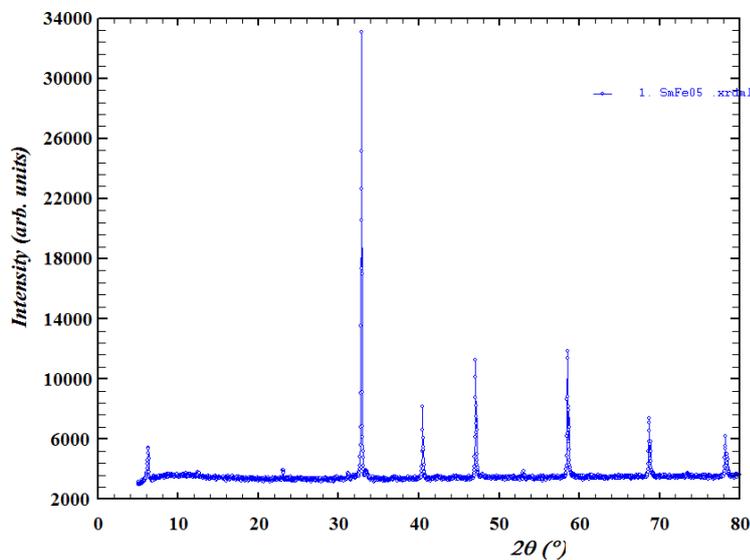
En cuanto a las perovskitas $\text{SrFe}_{0,25}\text{Co}_{0,75}\text{O}_3$ y $\text{SrFe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$, se puede ver que se encuentran dentro de los límites de band gap, donde se puede observar que absorben energía a partir de $100 (\alpha\text{hn})^2 \cdot (\text{eV} \cdot \text{cm}^{-1})^2$, manteniéndose constante en todo el proceso. Por lo tanto, actuarán estas dos perovskitas como materiales semiconductores.

La baja conductividad puede ser debido a efectos en los límites de las regiones, o por la estructura cristalina (si presentan imperfecciones o impurezas). ⁴³

13.2. Difractogramas obtenidos del método de liofilización:



Difractograma 1º Fase: $Sr_{0,99}Pr_{0,01}Co_{0,50}Fe_{0,50}O_3$



Difractograma 2º Fase: $Sr_{0,99}Sm_{0,01}Co_{0,50}Fe_{0,50}O_3$

Los difractogramas correspondientes a la 3º y 4º fase del método de liofilización no se pudieron obtener debido a que la universidad cerró sus instalaciones en marzo de 2020. Estos difractogramas se obtendrán una vez se vuelvan a abrir las instalaciones, ya que las fases fueron sintetizadas con éxito.

En cuanto a las fases obtenidas por el método de liofilización, dopadas con praseodimio y samario, se observa que la síntesis de ambas fases ha sido realizada de forma correcta, como se puede observar en los picos principales de los dos difractogramas. También se puede apreciar en las gráficas que los compuestos no presentan impurezas en su estructura cristalina, indicando por tanto que se ha formado la perovskita deseada. Esto fue explicado anteriormente a partir del “factor de tolerancia”, donde se formaría una perovskita ideal con propiedades óptimas si el valor de tolerancia se encuentra cercano a 1,0. En la *figura 24* se pueden observar los diferentes factores de tolerancia para el praseodimio (Pr), neodimio (Nd), samario (Sm) y gadolinio (Gd).

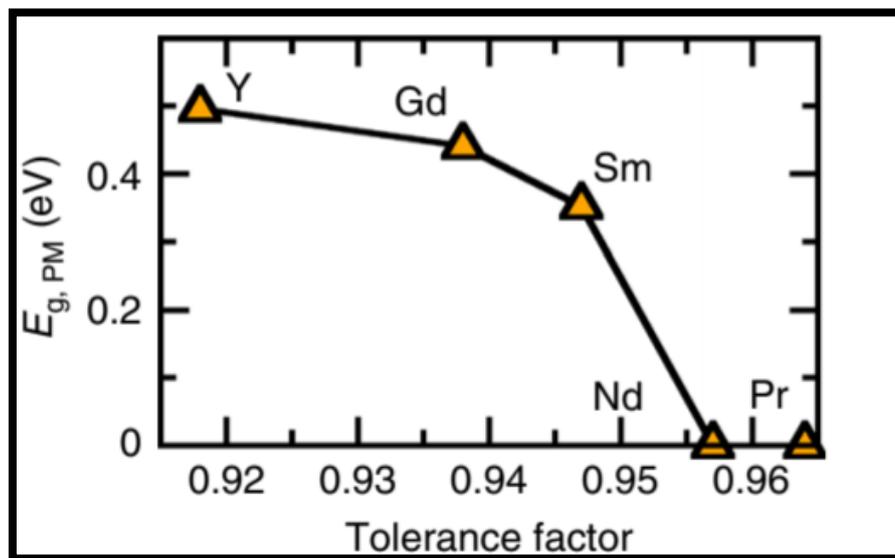


Figura 24: Propiedades electrónicas de compuestos sometidos a efectos de desproporción. Band gap (E_g) (en eV) asociado con la fase de paramagnetismo más baja como función de factor de tolerancia. ⁴⁴

14. Bibliografía:

1. Ramos, F. D.; Díaz, M. S.; Villar, M. A.; Biocombustibles [Online] Enero 1, 2016, pág. 69, Repositorio Institucional CONICET Digital https://ri.conicet.gov.ar/bitstream/handle/11336/25791/CONICET_Digital_Nro.cf291889-a370-4b7a-915b-4de3e1058c97_A.pdf?sequence=2&isAllowed=y (Consultado Abril 08, 2020).
2. Dudley, B. Statistical Review of World Energy. Full Report 2019. [Online] 2019 <https://www.bp.com/content/dam/bp/business-sites/en/global/corporate/pdfs/energy-economics/statistical-review/bp-stats-review-2019-full-report.pdf> (consultado Abril 08, 2020).
3. Alonso Montes, J. I.; Fernández Durán, A.; Jiménez Suárez, C.; Lecuona Ribot, A.; Mellado García, F.; Plaza Fernández, J. F.; Ramos González, V.; Sala Pano, G. Presentación, *Energía Solar Fotovoltaica, Grupo de Nuevas Actividades Profesionales*; Sala Pano, G., Ed.; Colegio Oficial de Ingenieros de Telecomunicación; Madrid, 2002; Vol. 1; Págs. 10 – 20.
4. Vallejo Lozada, W. A. Desarrollo de materiales fotovoltaicos usados como ventana óptica en celdas solares. Tesis de investigación, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, 2011. http://bdigital.unal.edu.co/4180/1/198019_2011.pdf (Consultado Abril 12, 2020).
5. Ruiz Dagua, R. El efecto fotoeléctrico: un estudio desde el punto de vista semi-clásico que permite su explicación sin hacer uso del concepto de cuanto de energía. Trabajo de Fin de Grado, Universidad Distrital Francisco José de Caldas, Bogotá, 2018. <http://repository.udistrital.edu.co/bitstream/11349/12905/1/RuizDaguaRoberto2018.pdf> (Consultado Abril 12, 2020).
6. Auto Solar. Energía Solar. <https://autosolar.es/> (Consultado Abril 13, 2020).
7. Moreno Sáez, R. J. Modelo del espectro solar y su influencia en el funcionamiento de módulos fotovoltaicos de lámina delgada. Tesis Doctoral, Universidad de Málaga, Málaga, Febrero 2014. <https://riuma.uma.es/xmlui/handle/10630/7689> (Consultado Abril 13, 2020).
8. Landínez Téllez, D. A.; Roa – Rojas, J. Estabilidad química del óxido perovskita complejo $\text{Ba}_2\text{HoSbO}_6$ con el superconductor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. *Revista Colombiana de Física* 2002, Vol. 34, Pág. 68.
9. Soracá Pérez, G. Y.; Gómez, J. A.; Vera López, E. Energía Renovable: Celdas Solares de Perovskita. *Investigación Joven, Revista Electrónica*. 2018. Vol. 5, Pág. 16.

10. Montoya Montoya, D. M. Películas Orgánico – Inorgánicas con Estructura Perovskita como Capa Activa en Dispositivos Fotovoltaicos. Trabajo de Tesis, Centro de Investigaciones en Óptica, A.C., León, Guanajuato, México, 2016.
11. Alvarado Flores, J.; Espino Valencia, J.; Ávalos Rodríguez, L. Análisis de materiales catódicos de estructura perovskita para celdas de combustible de óxido sólidos, sofc's. *Revista Mexicana de Física*. 2015, Vol. 61, Pág. 34.
12. Richard J. D. Tilley. The ABX_3 Perovskite Structure. In *Perovskites Structure – Property Relationships, Cation Displacement: BaTiO₃ as an Example*, Wiley, J., John Wiley & Sons; Chichester, West Sussex, PO19 8SQ, United Kingdom, 2016; Vol. 1, Págs. 1 – 41.
13. Biblioteca Digital, Universidad Nacional de Colombia (UNAL), Capítulo II; Fundamentos Teóricos. <http://www.bdigital.unal.edu.co/4261/2/2299928.20112.pdf> (Consultado Abril 18, 2020).
14. Richard J. D. Tilley. The ABX_3 Perovskite Structure. In *Perovskites Structure – Property Relationships, ABX₃ Perovskite Structure Variants*, Wiley, J., John Wiley & Sons; Chichester, West Sussex, PO19 8SQ, United Kingdom, 2016; Vol. 1, Págs. 1 – 41.
15. Man, Y.; Shuai, Y.; Hao–Yi, W.; Jia–Shang, Zhao.; Yujun, Q.; Li–Min, F.; Jian–Ping, Z.; Xi–Cheng, A. *Characterization of the influences of morphology on the intrinsic properties of perovskite films by temperature–dependent and time–resolved spectroscopies* **2018**, Vol. 20, Pág. 6575.
16. Verhoeven, D. J. Capítulo 6: Difusión. In *Fundamentos de Metalurgia Física*, Wiley, J., John Wiley & Sons; Editorial Limusa, G., México, 1987, Vol. 1, Pág 157.
17. Richard J. D. Tilley. The ABX_3 Perovskite Structure. In *Perovskites Structure – Property Relationships, Diffusion and Ionic Conductivity*, Wiley, J., John Wiley & Sons; Chichester, West Sussex, PO19 8SQ, United Kingdom, 2016; Vol. 1, Págs. 156 – 157.
18. Haberkorn, N. F. Relación entre estructura y propiedades en superredes de perovskitas. Tesis, Doctorado en Química. Universidad Nacional del Sur Bahía Blanca, Argentina, Noviembre 2005.
19. Housecroft, E. C.; Sharpe, G. A. Structures and energetics of metallic and ionic solids. In *Inorganic Chemistry*, Pearson Education Limited; Edinburgh Gate, England, 2001; Vol. 1, Págs. 125 – 126.

20. Rodríguez, J. A. Electronic and chemical properties of mixed – metal oxides: basic principles for the design of DeNO_x and DeSO_x catalysts. *Elsevier (Catalysis Today)* 2003, Pág. 177.
21. PV Education Home Page. <https://www.pveducation.org/es> (Consultado Mayo 26, 2020).
22. Solar 2 Power. <https://jimmeijer.com/band-gap-of-silicon-energy-band-in-semiconductor/> (Consultado Mayo 26, 2020).
23. López Marín, K. J. Herramienta de valoración financiera para el activo tecnológico: “Técnica de producción de nanomateriales tipo perovskita”, del grupo de investigación química de recursos energéticos y medio ambiente (Quirema) de la Universidad de Antioquia. Trabajo de Fin de Grado [Online], Universidad de Antioquia, Medellín, Colombia, 2018. http://bibliotecadigital.udea.edu.co/dspace/bitstream/10495/10845/1/LopezKaren_2018_ValoracionFinancieraTecnologico.pdf (Consultado Mayo 12, 2020).
24. Nasiri, Noushin & Ceramidas, Anthony & Mukherjee, Shayanti & Panneerselvan, Anitha & Nisbet, David & Tricoli, Antonio. (2016). Nasiri et al-Scientific Reports-2016-SI.
25. Cervilla Mateu, C. Impacto de la fotovoltaica distribuida en el sistema eléctrico español. Valoración económica y efectos en el mercado. Trabajo de Fin de Máster. Tesis, Universidad Pontificia Comillas (Escuela Técnica Superior de Ingeniería (ICAI)), Madrid, Julio 2014.
26. Solar Power Europe, Global market outlook for solar power 2015–2019, European Photovoltaic Industry Association, Bruxelles, Tech. Rep., 2015. https://resources.solarbusinesshub.com/solar-industry-reports?task=callelement&format=raw&item_id=750&element=9a77e66e-555e-43f7-9139-155b8c71208d&method=download (Consultado Mayo 09, 2020).
27. Solar Power Europe, Global market outlook for solar power 2018–2022, European Photovoltaic Industry Association, Bruxelles, Tech. Rep., 2018. <https://www.solarpowereurope.org/wp-content/uploads/2018/09/Global-Market-Outlook-2018-2022.pdf> (Consultado Mayo 09, 2020).
28. Chu, S.; Cui, Y.; Liu, N. The path towards sustainable energy, *Nat. Mater* **2017**, Vol 16, págs. 16 – 22.

29. Green, Martin A.; Emery, K.; Hishikawa, Yoshihiro; Warta, Wilhelm; Dunlop, Ewan D. Solar cell efficiency tables (Version 45). *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* **2015**, Vol. 23, Págs. 1 – 3.
30. Cota Lea, M. L.; Bouttier Figueroa, D.; Sotelo Lerma, M. Celdas Solares de Perovskita: ¿Lejos o cerca de su comercialización?. *Red de Energía Solar* **2017**, Vol. 2, Pág. 3.
31. Li, Zongqi; Zhao, Yingzhi; Wang, Xi; Sun, Yuchao; Zhao, Zhiguo; Li, Yujing; Zhou, Huanping; Chen, Qi. Cost Analysis of Perovskite Tandem Photovoltaics. *Joule Cell Press* **2018**, Vol. 2, Pág. 1562.
32. Cai, Molang; Wu, Yongzhem; Chen, Han; Yang, Xudong; Qiang, Yinghuai; Han, Liyuan. Cost – Performance Analysis of Perovskite Solar Modules. *Advanced Science News* **2017**, Vol. 4, Págs. 4 – 5.
33. NREL, System Advisor Model (SAM) (Home Page). <https://sam.nrel.gov/>.
34. Lozano Gorrín, A. D. Estudio Estructural y Magnético de Perovskitas de Óxidos Mixtos de Cobalto y Rutenio. Tesis, Doctoral. Ph. D. Disertación [Online], Universidad de La Laguna, San Cristóbal de La Laguna, Septiembre 2003. <https://riull.ull.es/xmlui/handle/915/10818> (Consultado Abril 26, 2020).
35. Rojas Cervantes, M. L. Introducción al proceso sol – gel, *Diseño y síntesis de materiales “a medida” mediante el método sol – gel*; UNED: Universidad Nacional de Educación a Distancia, Madrid, 2015; págs. 22 – 23.
36. Hernández Navarro, N. Materiales Tipo Perovskita $\text{Ln}_x\text{Bi}_{1-x}\text{Fe}_{0,95}\text{M}_{0,05}\text{O}_3$ (Ln: Pr, Nd; M: Co, Mn, Sc; $x = 0 - 0,15$) Para su Potencial Aplicación en Memorias Magnetoeléctricas. Ph. D. Tesis Doctoral, Universidad Autónoma de Nuevo León, Monterrey, Julio 2012.
37. Alúmina Products México. <https://www.alumina-products.net/>. (Consultado Abril 27, 2020).
38. Mondo Cerámica & Belle Arti. https://shop.mondoceramica.it/index.php?id_product=1441&controller=product (Consultado Abril 27, 2020).
39. Eurotherm by Schneider Electric. <https://www.eurotherm.com/en/products/temperature-controllers-en/multi-loop-temperature-controllers-en/2604-advanced-process-controller-programmer/> (Consultado Abril 27, 2020).

40. Servicios Técnicos de Investigación de la Universitat d'Alacant. <https://ssti.ua.es/es/instrumentacion-cientifica/unidad-de-rayos-x/difraccion-de-rayos-x.html> (Consultado Abril 28, 2020).
41. González Rodríguez, R.; Dubos, F.; Vivien, M.; Peña Martínez, J.; Marrero López, D.; Pérez Coll, D.; Ruiz Morales, J. C.; Rodríguez Gutiérrez, A.; Núñez Coello, P. Desarrollo de Materiales con Estructura Tipo Perovskita para Electrodo de Pilas de Combustible de Óxido Sólido. *Rev. Acad. Canar. Cienc.* **2007**, Vol. 3, Págs. 161 – 165.
42. González Rodríguez, M. Materiales para Producción de Hidrógeno mediante Energía Solar. Trabajo de Fin de Grado, Universidad de La Laguna, San Cristóbal de La Laguna, 16 de Septiembre 2019.
43. Grigorovici R, Vancu A. Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium. 1966; 627:627–37.
44. Varignon, J., Bibes, M. & Zunger, A. Origin of band gaps in 3d perovskite oxides. *Nat Commun* **10**, 1658 (2019). <https://doi.org/10.1038/s41467-019-09698-6>.