



UNIVERSIDADE DA CORUÑA

Facultade de Ciencias

Grao en Química

Memoria do Traballo de Fin de Grao

Estudio de materiales híbridos orgánicos-inorgánicos para refrigeración respetuosa con el medioambiente

Estudio de materiais híbridos orgánicos-inorgánicos para refrixeración respetuosa co medioambiente

Study of hybrid organic-inorganic materials for enviromentally friendly refrigeration

Paloma Bonilla Omil

Curso: 2019 - 2020. Convocatoria:

Septiembre

Director 1: María Antonia Señarís Rodríguez

Director 2: Juan Manuel Bermúdez García

Agradecimientos

A mis tutores María Antonia Señarís y Juan Manuel Bermúdez, por la ayuda prestada y la paciencia demostrada durante la realización de este trabajo.

A todo el personal del CICA, especialmente los miembros del grupo QUIMOLMAT-1, por hacer que el breve tiempo que estuve en sus laboratorios me sintiese completamente acogida.

A todo el personal humano de la Facultade de Ciencias da Coruña.

A mis padres y a mi hermana Belén, el mejor apoyo que nadie puede pedir.

A Noelia Loureiro, que lo que unen nuestras sesiones de estudio no lo separa nadie. Gracias por ser mi roca durante tantos años, sin ti nunca habría llegado tan lejos.

Gracias a todos mis compañeros, amigos y familia.

Tabla de contenido

1. Resumen/Resumo/Abstract	1
2. Motivación	4
3. Objetivos.....	7
4. Revisión de bibliografía y divulgación de contenidos	8
4.1. Sistemas de refrigeración y problemática asociada	8
4.2. Alternativas a los sistemas de refrigeración actuales.....	13
4.3. Híbridos orgánico-inorgánicos y perovskitas híbridas: nueva familia de materiales para el siglo XXI.....	15
4.4. Nuevos materiales barocalóricos basados en perovskitas híbridas y estrategias de búsqueda	23
4.5. Métodos de síntesis de perovskitas híbridas.....	26
5. Iniciación a la preparación y caracterización de un potencial candidato	27
5.1. Introducción: Selección de un compuesto candidato	27
5.2. Experimental	32
5.2.1. Síntesis.....	32
5.2.2. Caracterización estructural y microestructural.....	35
5.2.3. Análisis térmico y calorimétrico	38
5.3. Resultados y discusión	39
6. Conclusiones/conclusión/conclusions.....	43
7. Cronograma	46
8. Referencias bibliográficas.....	47

Abreviaturas

HCFs: fluidos hidrofluorocarbonados

CFCs: fluidos clorofluorocarbonados

HCFs: fluidos hidroclorofluorocarbonados

UV: Ultravioleta

PCG: Potencial de calentamiento global

HOIPs: Hybrid orgánico-inorganic perovskites / Perovskitas híbridas orgánico-inorgánicas

FT: Factor de tolerancia

DMA: Dimetilamonio ($[(\text{CH}_3)_3\text{NH}_2]^+$)

TMNOHCl: Cloruro de hidroxitrimetilamonio ($[(\text{CH}_3)_3\text{NOHCl}]$)

TMNOH: Hidroxitrimetilamonio ($[(\text{CH}_3)_3\text{NOH}]^+$)

TMNOKFeCN: $[(\text{CH}_3)_3\text{NOH}]_2[\text{KFe}(\text{CN})_6]$

XRD: Difracción de rayos X

FTIR: Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier

TGA: Análisis termogravimétrico

DSC: Calorimetría diferencial de barrido

PDSC: Calorimetría diferencias de barrido dependiente de la presión

CCDC: Cambridge Crystallographic Data Centre

HT: Polimorfo de alta temperatura

LT: Polimorfo de baja temperatura

1. Resumen/Resumo/Abstract

Resumen

En las últimas décadas los estudios ambientales vienen advirtiéndolo de los daños que los seres humanos estamos haciendo al planeta. En este trabajo y de una manera intencionalmente divulgativa, se hace una revisión de una de las múltiples causas de contaminación, la relacionada con los procesos de refrigeración, empezando desde una perspectiva general de la situación medioambiental de los últimos años para seguidamente centrarse en el problema en cuestión.

Desde mediados del siglo pasado sabemos que los gases usados en estos sistemas son dañinos para el ser humano y para el planeta, por lo que es necesario encontrar sustitutos viables lo antes posible.

Una de las alternativas más prometedoras está basada en el uso de materiales calóricos, materiales en estado sólido que presentan grandes cambios térmicos inducidos por la aplicación de un estímulo externo y que pueden usarse para refrigeración. Dentro de ellos generan gran interés los llamados materiales barocalóricos, así llamados porque presentan este comportamiento cuando el estímulo externo aplicado es una presión isostática.

Históricamente estas propiedades se habían explorado en sustancias inorgánicas, pero el efecto calórico presentado no cumplía con las necesidades de los sistemas de refrigeración convencionales ya que, entre otras cosas, necesitaban de presiones muy elevadas.

Desde hace poco tiempo el estudio de estas propiedades se ha abierto a una nueva familia de materiales, las conocidas como perovskitas híbridas orgánicas-inorgánicas, con resultados muy prometedores, como presiones de trabajo más cercanas a las necesidades del mercado.

En este proyecto se ha realizado una revisión bibliográfica y contextualización de quiénes son y qué supone el descubrimiento de perovskitas híbridas barocalóricas. Y se presenta un posible candidato para el estudio de sus propiedades como potencial material barocalórico: la perovskita híbrida $[(\text{CH}_3)_3\text{NOH}]_2[\text{KFe}(\text{CN})_6]$, realizando una iniciación a la preparación y caracterización de dicho compuesto.

Resumo

Nas últimas décadas os estudos ambientais advirten do dano que os seres humanos estamos a facer no planeta. Neste traballo e de xeito intencionadamente divulgativo, faise unha revisión dunha das múltiples causas de contaminación, a relacionada cos procesos de refrixeración, partindo dunha perspectiva xeral da situación ambiental dos últimos anos e logo centrándose no problema. en cuestión.

Desde mediados do século pasado sabemos que os gases empregados nestes sistemas son prexudiciais para os humanos e o planeta, polo que é necesario atopar substitutos viables canto antes.

Unha das alternativas máis prometedoras baséase no uso de materiais calóricos, materiais de estado sólido que presentan grandes cambios térmicos inducidos pola aplicación dun estímulo externo e que se poden usar para refrixeración. Dentro xeran un gran interese deles os chamados materiais barocalóricos, así chamado porque presentan este comportamento cando o estímulo externo aplicado é unha presión isostática.

Historicamente estas propiedades foran exploradas en substancias inorgánicas, pero o efecto calórico presentado non satisfacía as necesidades dos sistemas de refrixeración convencionais xa que, entre outras cousas, requirían presións moi altas.

Desde fai pouco tempo o estudo destas propiedades abriuse a unha nova familia de materiais, as coñecidas como perovskitas híbridas orgánico-inorgánicas, con resultados moi prometedores, como presións de traballo máis próximas ás necesidades do mercado.

Neste proxecto levouse a cabo unha revisión bibliográfica e contextualización de quen son e que implica o descubrimento das perovskitas híbridas barocalóricas. E preséntase un posible candidato para o estudo das súas propiedades como potencial material barocalórico: a perovskita híbrida $[(\text{CH}_3)_3\text{NOH}]_2[\text{KFe}(\text{CN})_6]$, realizando unha iniciación á preparación e caracterización do devandito composto.

Abstract

In recent decades, environmental studies have warned of the damage that we are doing to the planet. This work presents a review, with an intentional science communication tone for the non-expert audience, made about one of the multiple causes of pollution and the one related to refrigeration processes, starting from a general perspective of the environmental situation in recent years and then focusing on the problem in question.

Since the middle of the last century we have known that the gases used in these systems are harmful to humans and the planet, and it is therefore necessary to find viable substitutes as soon as possible.

One of the most promising alternatives is based on the use of caloric materials, materials in a solid state that present large thermal changes induced by the application of an external stimulus and that can be used for cooling. Among them, the so-called barocaloric materials generate great interest, so called because they present this behavior when the external stimulus applied is an isostatic pressure.

Historically these properties had been explored in inorganic compounds, but the caloric effect presented did not meet the needs of conventional cooling systems because they required very large applied pressures, among other drawbacks.

Recently the study of these properties has been opened to a new family of materials, known as organic-inorganic hybrid perovskites, with very promising results, such as working pressures closer to market needs.

In this project, a bibliographical review and contextualization of who they are and what the discovery of barocaloric hybrid perovskites entails has been carried out. And a possible candidate for the study of its properties as a potential barocaloric material is presented: the hybrid perovskite $[(\text{CH}_3)_3\text{NOH}]_2[\text{KFe}(\text{CN})_6]$, making an initiation to the preparation and characterization of this compound.

2. Motivación

Los seres humanos hemos llegado muy lejos como especie. Tenemos a nuestra disposición tecnologías y servicios que hace 200 años serían impensables. La mayoría de nosotros sostenemos cada día en la palma de nuestras manos un super ordenador al que llamamos teléfono móvil, enfermedades que hoy en día consideramos rutinarias (como un catarro o una infección) hace no tanto tiempo habrían significado una sentencia de muerte y nos es difícil imaginar un mundo en el que no podamos almacenar comida en una nevera.

Estos avances tecnológicos y científicos no solo nos han proporcionado una vida más acomodada, sino que también han hecho que la cifra de seres humanos en el planeta aumente de forma desorbitada, ya que ha hecho que nuestra esperanza de vida y fertilidad aumente. No fue hasta 1800 que alcanzamos los 1.000 millones de personas en el planeta, y sin embargo en 2020 ya somos aproximadamente 7.700 millones de personas, y en 2050 se espera que alcancemos los 9.200 millones¹.

La tecnología ha avanzado de forma sorprendente y eso es indudable, pero también es incuestionable el impacto que ha tenido este desarrollo en el medio ambiente.

En las últimas décadas es difícil no haber escuchado hablar del calentamiento global y el cambio climático, pero ¿A qué se refieren exactamente estos términos? ¿Cómo nos va a afectar como especie? Y aún más importante, ¿Qué podemos hacer para intentar frenarlo?

El cambio climático es un fenómeno que lleva siendo estudiado desde mediados del siglo XX; es un cambio en los patrones climáticos que se puede observar a nivel regional o global. Sin embargo, el término calentamiento global se refiere específicamente a la variación de temperatura del planeta que se lleva produciendo en las últimas décadas. Aunque son términos fuertemente relacionados, el término cambio climático recoge a parte de la variación de temperatura los efectos medioambientales que produce la misma, como pueden ser el deshielo, los monzones y las sequías.

Una cantidad sustancial de evidencias demuestran que la tierra se ha calentado desde mediados del siglo XIX. La temperatura global media ha aumentado aproximadamente 1.0°C desde 1850 y se espera que para finales de este siglo la temperatura aumente entre 1.8°C y 4.0°C con respecto a la temperatura del siglo anterior².

Existe una relación directa entre el calentamiento global y los cambios en las precipitaciones. El aumento de las temperaturas lleva a una mayor evaporación y por tanto mayor superficie secándose, pero además la capacidad de retención de agua del aire aumenta un 7% por cada grado de calentamiento. El aumento del vapor de agua en la atmosfera lleva a que fenómenos como las tormentas, los ciclones y huracanes tropicales produzcan precipitaciones más intensas, lo cual genera riesgo de inundaciones. De manera resumida, las zonas secas se están volviendo más secas y las húmedas más húmedas³.

El calentamiento afecta a los océanos aumentando el nivel del agua debido a la masa de agua añadida debido al deshielo en los polos. Según los datos del IPCC (Grupo Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático) y los satélites de altimetría, la altura del agua de los océanos en los últimos 10 años ha sido la más alta desde 1900. El aumento de las temperaturas en el océano supone una reducción de la concentración de oxígeno en el agua, lo cual afectará significativamente a la biodiversidad marina⁴.

Aunque el cambio climático se ve producido también por causas naturales, no existe ninguna duda que la mayor aportación a este fenómeno se produce debido a la actividad humana, particularmente a la creciente concentración de gases de efecto invernadero en nuestra atmósfera (gases como el dióxido de carbono y el metano). Entre los años 1832 y 2013 la concentración de CO₂ en la atmosfera aumentó de 284 ppm hasta 397 ppm y existe una relación directa entre el aumento de estos niveles de gases de efecto invernadero y el calentamiento global².

Uno de los síntomas que sentiremos con más fuerza es la falta de recursos para alimentar a la creciente población mundial. Acabar con el hambre en el mundo es uno de los mayores desafíos de nuestro tiempo, y aunque en las últimas décadas se han tomado gran número de acciones gubernamentales, en 2017 aproximadamente el 11% de la población mundial, o 821 millones de personas sufrieron falta de alimentos.

Por si el aumento de la población esperado no complicase alcanzar la seguridad alimentaria, se prevé que el cambio climático aumente los precios de la agricultura, exponiendo a otros 77 millones de personas a los riesgos del hambre para 2050, por lo que será vital adaptar las políticas mundiales para salvaguardar la seguridad alimentaria⁵. Como ya se ha mencionado antes el cambio climático afecta a más en las zonas de climas extremos, con la mayor parte de los países situados en la categoría más “alarmante” en la zona de África Sub-Sahariana y en el sur de Asia.

Desde hace ya tiempo, múltiples agencias gubernamentales nos llevan avisando del riesgo que corremos si seguimos por el camino tomado, y también aportando herramientas necesarias para poder mitigar las consecuencias del daño hecho.

Una cosa está clara: No se logrará una mitigación efectiva si cada uno de los agentes individuales avanza en sus propios intereses de forma individual. El cambio climático tiene las características de un problema colectivo a escala global y aunque las acciones individuales personales aportan, la cooperación internacional puede desempeñar un papel constructivo vital en el desarrollo, la difusión y la transferencia de conocimientos y tecnologías ambientalmente responsables⁶.

Dentro de los sectores que requieren una actuación global urgente se encuentra el campo de la refrigeración, que, siendo tan necesaria para enfriar alimentos y medicamentos, mantener temperaturas adecuadas en viviendas, oficinas, etc. y fundamental en determinados sectores industriales, en la actualidad implica un gasto energético muy elevado y lleva asociado riesgos importantes para los humanos y el planeta, por utilizar una serie de sustancias peligrosas y contaminantes.

Por estas razones y desde hace años se requiere el descubrimiento de nuevos materiales y tecnologías que permitan una refrigeración responsable con el medio ambiente.

En los próximos apartados se pretende explicar en más detalle la problemática que conllevan estos dispositivos y algunas de las posibles soluciones a la misma.

3. Objetivos

Uno de los objetivos principales de este trabajo es acercar al gran público la problemática relacionada con los sistemas de refrigeración actuales, analizando tanto su funcionamiento como el impacto medioambiental que suponen. Al mismo tiempo se pretenden evaluar posibles alternativas que sean más respetuosas con el medio ambiente.

En este contexto se realiza una revisión bibliográfica, para presentar a los llamados “materiales barocalóricos” y las estrategias de búsqueda de materiales que pueden presentar las características adecuadas para substituir a los gases HCFs en los actuales sistemas de refrigeración.

También es un objetivo el hecho de divulgar quiénes son y qué ventajas tienen los materiales híbridos orgánicos-inorgánicos, haciendo especial hincapié en una prometedora familia de materiales de reciente descubrimiento: las perovskitas híbridas.

Por último, en este trabajo se pretende realizar una iniciación a la identificación, preparación y estudio de las propiedades de un potencial candidato dentro de la familia de las perovskitas híbridas. Se reflejarán una serie de intentos experimentales de síntesis y caracterización, que lamentablemente se vieron interrumpidos por la crisis sanitaria debida al COVID-19. Además, se propondrán otros métodos de caracterización estructural, microestructural y térmica que permitan evaluar la viabilidad del posible candidato.

4. Revisión de bibliografía y divulgación de contenidos

4.1. Sistemas de refrigeración y problemática asociada

Tal y como se ha mencionado anteriormente, hoy en día los seres humanos tenemos a nuestro alcance multitud de tecnologías que nos facilitan la vida diaria. Una de ellas, presente en las viviendas de la mayoría de la población actual son los frigoríficos y los sistemas de ventilación. En esta sección nos adentraremos de lleno en el funcionamiento de los mismos y en el impacto que estos aparatos producen en nuestro planeta, ya que ¿Te has preguntado alguna vez como funciona tu nevera?

El funcionamiento actual de los sistemas de refrigeración se basa en una serie de simples principios físicos relacionados con cambios de fase de estado gaseoso a líquido, y viceversa. Al producirse un cambio de fase en una sustancia, se produce un intercambio de energía en forma de calor. El cambio de fase entre líquido y gas se puede producir mediante temperatura (calentando o enfriando) o, cómo en el caso de las neveras, mediante presión. Al aplicar una presión sobre un gas, este pasa a estado líquido, que vuelve a su estado gaseoso original al retirar dicha presión.

De este modo, los dispositivos de refrigeración están formados por un ciclo cerrado que aprovecha el intercambio de calor asociado al cambio de fase entre líquido y gas de un fluido refrigerante.

Para entender bien este ciclo se puede dividir en cuatro etapas⁷:

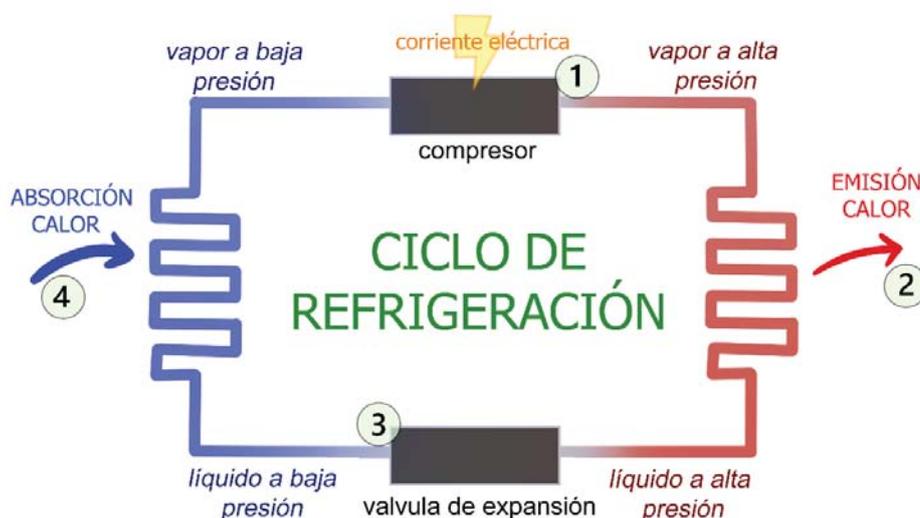


Figura 1: Esquema de un ciclo de refrigeración

1. Compresión: Se aumenta la presión del gas mediante un compresor.
2. Primer cambio de fase: El gas a alta presión pasa a estado líquido, lo cual emite una gran cantidad de calor hacia el exterior del sistema.
3. Descompresión: Mediante una válvula se descomprime el líquido, disminuyendo su presión.
4. Segundo cambio de fase: Una vez retirada la presión en el líquido este pasa de nuevo a fase gaseosa, lo cual requiere un aporte de energía que absorbe del exterior en forma de calor. La absorción de calor que se produce debido a este cambio es lo que hace que el interior de las neveras se enfríe.

Desde la invención de los sistemas de refrigeración eléctricos en 1930 estos han empleado diferentes fluidos refrigerantes a presión. En un principio se utilizaron gases como el amoníaco y el dióxido de carbono⁸, mientras que los sistemas de refrigeración actuales utilizan fluidos de compresión y descompresión a bajas presiones ($P_{\max} \approx 50\text{bar}$). Estos fluidos son los clorofluorocarbonados (CFCs), hidrofluorocarbonados (HFCs) o los hidroclorofluorocarbonados (HCFCs).

Entonces, ¿cuál es la problemática medioambiental asociada? Cuando hablamos de la contaminación producida por los sistemas de refrigeración nos debemos centrar en dos puntos: el gasto energético y la liberación de gases de efecto invernadero al medio ambiente.

La primera vía de contaminación es el consumo energético. Actualmente las neveras consumen aproximadamente el 20% del gasto energético mundial, lo cual los sitúa como uno de los principales objetivos para reducir el consumo energético. Además, ya que el índice de población presenta una gran tendencia de aumento y que las temperaturas se extremarán debido al calentamiento global, se espera un crecimiento exponencial de este gasto. Se estima que, siguiendo la tendencia actual, la demanda energética podría triplicarse para 2050⁹.

En este sentido, debemos recordar que la energía que se utiliza para abastecer la red eléctrica, que alimenta a nuestros electrodomésticos, procede principalmente de combustibles fósiles. Esto lleva asociado una gran huella de CO₂ que contribuye fuertemente al calentamiento global al ser un gas de efecto invernadero.

La segunda vía de contaminación es la liberación directa de gases de efecto invernadero y otros contaminantes a la atmósfera. Aunque el ciclo de refrigeración sea cerrado se pueden producir pérdidas de fluido refrigerante por diversos motivos. Entre ellos se encuentran; las pérdidas en el proceso de llenado del electrodoméstico, las pérdidas por el uso continuado del mismo, y sobre todo la mala gestión de los desechos al final de la vida útil del aparato.

Históricamente los gases utilizados en los sistemas de refrigeración han supuesto múltiples problemas medioambientales, como, por ejemplo, el agujero en la capa de ozono causado por los gases CFCs¹⁰.

Para poner en contexto al lector, el ozono es un gas incoloro de fórmula molecular O₃ que se encuentra en las capas más externas de nuestra atmósfera, específicamente en la estratosfera. La concentración de ozono varía con la altitud, siendo el pico más alto de concentración una media de 8 moléculas de ozono por millón de moléculas en la atmósfera. Esta concentración máxima se da entre los 30 y 35 kilómetros de altura.

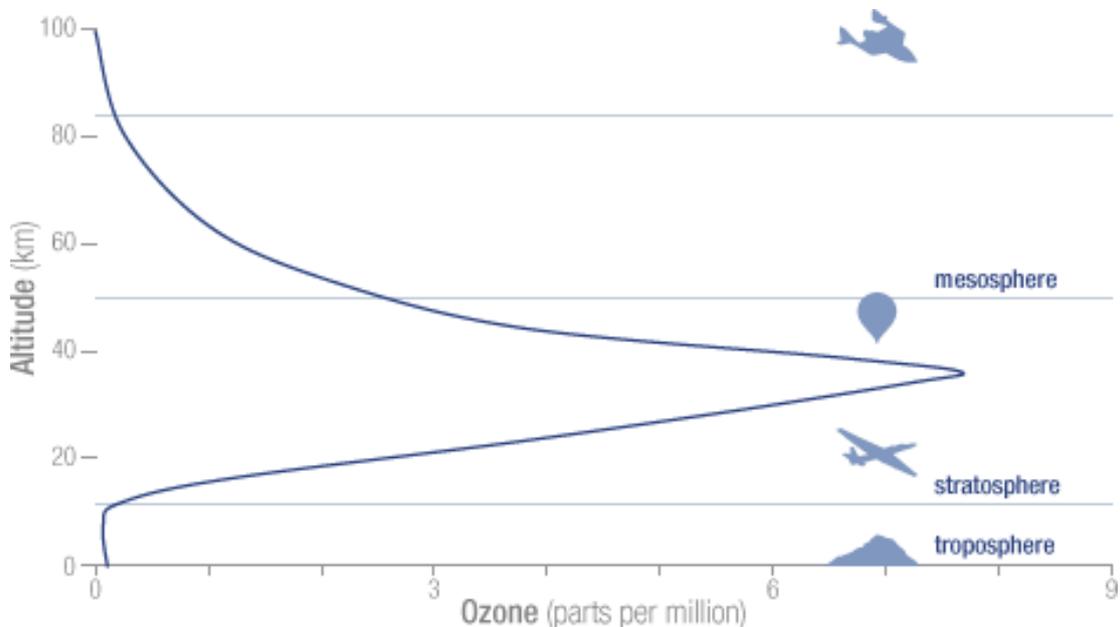


Figura 2: Distribución del ozono en la atmósfera; (obtenida de la página web de la NASA ozone watch¹¹)

El ozono que se encuentra en la estratosfera forma lo que conocemos como capa de ozono u ozonósfera, la cual es nuestra barrera principal frente a los dañinos rayos UV que provienen del sol.

El efecto más conocido y también uno de los más perjudiciales de la radiación ultravioleta en humanos son los múltiples cánceres de piel que puede producir. Sin embargo, también existen otros muchos efectos; como es el caso de eccemas, fotodermatosis, infecciones agudas de la piel, múltiples afecciones oculares y alteraciones en el sistema inmune y el ADN. Por esto es de vital importancia que la capa de ozono se mantenga lo más inalterada posible, ya que una variación del 10% de la concentración del ozono provocaría, por ejemplo, un aumento de los casos de cánceres de piel (no melanomas) del 26% y de entre el 6 y el 8% de los casos de cataratas¹².

En 1974 los investigadores F. S. Rowland y M. J. Molina descubrieron que los gases CFCs utilizados en aquel momento en los sistemas de refrigeración, podían llegar a la estratosfera y atacar a la capa de ozono¹³. Sin embargo, no fue hasta una década más tarde cuando se descubrió un agujero en la capa de ozono situado encima de la Antártica, y su consecuente atribución al efecto de los gases CFCs¹⁴. Este descubrimiento llevó a que en 1987 se firmase el Protocolo de Montreal, un tratado mundial que pretendía restringir los gases que dañan la capa de ozono y los gases de efecto invernadero. Una de las principales medidas tomadas en este protocolo fue la prohibición del uso de los gases CFCs.

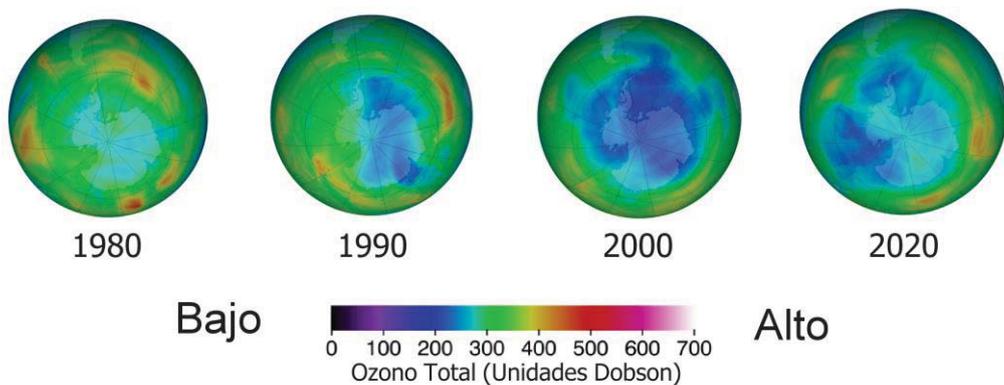


Figura 3: Niveles de concentración en la capa de ozono desde 1980 (según NASA ozone watch¹⁵)

Durante la última década se ha considerado el protocolo de Montreal como uno de los acuerdos medioambientales más exitosos de la historia¹⁶, ya que múltiples evidencias demuestran que el agujero de la capa de ozono del antártico ha disminuido en superficie. Como se puede observar en la figura 3, los niveles de ozono en 2020 son claramente superiores a los del año 2000.

Sin embargo los últimos estudios hablan del descubrimiento de la formación de un nuevo agujero en la capa de ozono en la zona del continente ártico¹⁷, por lo que de momento no se puede realizar una valoración fija de en qué situación ambiental nos encontramos respecto a este tema en concreto.

Con la prohibición del uso de los gases CFCs, empezaron a utilizarse como refrigerantes fluidos hidrofluorocarbonados HFCs. Estos gases también producen un problema ambiental ya que, aunque no contribuyen al deterioro de la capa de ozono, están considerados como gases de efecto invernadero de alto potencial de calentamiento global (PCG).

El PCG es el potencial de calentamiento de un determinado gas a lo largo de un determinado tiempo, en comparación con el que posee el mismo volumen de CO₂. Por tanto, el PCG del CO₂ es siempre igual a 1, mientras que del PCG de los gases HFCs es cercano a 1400. Por este motivo la Unión Europea decretó en 2014 que quedarían prohibida la venta de frigoríficos con un PCG superior a 2500 en enero 2020, y con un PCG superior a 150 en enero de 2022¹⁸. De este modo, la fabricación y uso de estos gases fluorados se irá limitando progresivamente hasta el año 2030, donde la gran mayoría de estos compuestos desaparecerán del mercado.

Los principales candidatos para reemplazar a estos gases son los refrigerantes naturales como el amoníaco o el CO₂. Ambas sustancias se utilizaron como fluidos refrigerantes a lo largo del siglo IXX, pero fueron descartados por su peligrosidad. Por tanto, es de vital importancia encontrar substitutos viables más seguros, que reduzcan los riesgos para la salud humana⁷.

4.2. Alternativas a los sistemas de refrigeración actuales

En la actualidad los materiales sólidos han surgido como una alternativa muy prometedora para sustituir a los fluidos refrigerantes. En estos materiales, llamados calóricos, se producen también cambios térmicos asociados a un cambio de fase inducido por un estímulo externo, de forma análoga a los fluidos refrigerantes¹⁹. Sin embargo, el cambio de fase en lugar de ser entre líquido y gas se produce entre dos fases sólidas que presentan diferentes ordenamientos de los átomos. Se espera que estos cambios térmicos puedan ser utilizado en los sistemas de refrigeración del futuro²⁰.

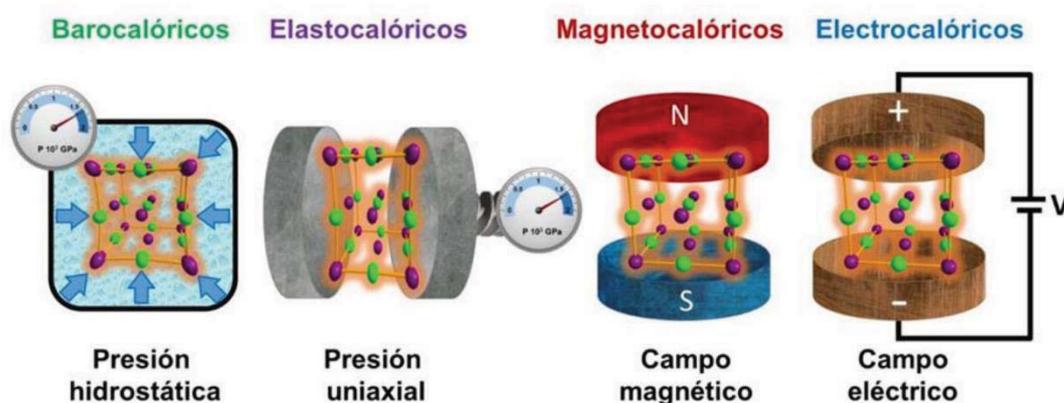


Figura 4: Diferentes efectos calóricos en estado sólido, clasificación en función del estímulo externo; obtenida de la referencia bibliográfica 19

Como se puede observar en la figura 4, la respuesta calórica en estos materiales puede estar inducida por diferentes estímulos externos, por lo que se pueden clasificar en las siguientes categorías:

- Materiales magnetocalóricos: aquellos en los que el efecto calórico es inducido por un campo magnético.
- Materiales electrocalóricos: el efecto calórico es inducido por un campo eléctrico.
- Materiales mecanocalóricos: el efecto calórico es inducido por la aplicación de una fuerza mecánica, y que se diferencian en dos tipos:
 - Elastocalóricos: la fuerza mecánica se aplica en una sola dimensión del espacio (presión uniaxial). Puede ser tanto de compresión como de tensión.
 - Barocalóricos: la fuerza mecánica se aplica con la misma intensidad en todas las direcciones del espacio (presión isostática).

Los materiales que presentan efectos calóricos en estado sólido suponen un objeto de estudio de gran interés, ya que no solo permitirán eliminar la necesidad de usar fluidos a alta presión que son peligrosos para los seres humanos y el medio ambiente, sino que también se espera que nos permitan crear sistemas de refrigeración más compactos y mucho más eficientes que los aparatos modernos. Estos materiales sólidos tienen la ventaja de no presentar riesgos de fuga hacia la atmósfera, como en el caso de los gases refrigerantes, y además se pueden recuperar y reciclar con relativa facilidad.

Pese a estas evidentes ventajas cada una de las familias de materiales calóricos conocidas presenta sus propios problemas y desventajas que deben ser solucionados antes de que puedan ser utilizados para sustituir a los gases HFCs.

Así, los materiales magnetocalóricos suelen estar basados en aleaciones de metales de tierras raras, lo que conlleva un gran coste económico. Además, requieren un gasto energético muy alto para poder generar campos magnéticos lo suficientemente grandes como para inducir el cambio de fase.

Los materiales electrocalóricos presentan una problemática similar, ya que requieren la aplicación de campos eléctricos muy elevados que pueden provocar el deterioro del material, afectando a sus propiedades.

Los materiales elastocalóricos presentan roturas debido a la fatiga del material al aplicarle una fuerza uniaxial durante largos períodos de tiempo.

Durante las últimas décadas los materiales barocalóricos habían sido los menos estudiados, ya que todos los materiales conocidos necesitaban presiones superiores a 1000 bar para mostrar tal comportamiento y los compresores convencionales de los sistemas de refrigeración no suelen superar los 70-150 bar. Sin embargo, en un estudio reciente realizado en la Universidad de Coruña se logró presentar el primer material barocalórico que permite un cambio de fase a una presión inferior a los 70 bar y muestra efectos barocalóricos muy elevados cerca de temperatura ambiente, siendo mucho más amigable con el medioambiente: se trata de la perovskita híbrida orgánica-inorgánica de fórmula química $[TPrA][Mn(dca)_3]$ ²¹.

Este descubrimiento ha abierto las puertas a la búsqueda de nuevos materiales barocalóricos para su uso en sistemas de refrigeración, generado un gran interés en el estudio de una familia emergente de materiales, conocida como híbridos orgánicos-inorgánicos, y más específicamente las perovskitas de este tipo, a los que nos referimos en los siguientes apartados.

4.3. Híbridos orgánico-inorgánicos y perovskitas híbridas: nueva familia de materiales para el siglo XXI

Como se ha mencionado en el apartado anterior, el descubrimiento de efectos barocalóricos en las perovskitas híbridas implica un gran avance en el objetivo de conseguir sistemas de refrigeración más respetuosos con el medio ambiente y seguros para el usuario. Pero antes de hablar de la actualidad y del futuro de las perovskitas híbridas es necesario explicar quiénes son las perovskitas y quiénes son los híbridos orgánicos-inorgánicos.

Las perovskitas constituyen una familia de compuestos de fórmula química ABX_3 y estructura cristalina similar a la del mineral del mismo nombre, $CaTiO_3$.

Entre ellas, las más abundantes son los óxidos con estequiometría ABO_3 , donde A es un catión grande (generalmente alcalino, alcalinotérreo o lantánido), B es otro catión más pequeño (generalmente de metales de transición) y X es el ión óxido O^{2-} .

Una de las características destacadas de las perovskitas oxídicas es la gran variedad de sustituciones químicas que puede aceptar su estructura cristalográfica. Así, se conocen aproximadamente 25 cationes distintos que pueden ocupar la posición A, y casi 50 capaces de situarse en la posición B (esto considerando solo las perovskitas oxídicas y no las híbridas, en las que se entrará en detalle más adelante).

Por otro lado, además de las perovskitas oxídicas, también se conocen perovskitas inorgánicas donde el oxígeno se sustituye por fluoruros, cloruros y bromuros de fórmula ABX_3 ($X^- = F^-, Cl^-, Br^-$), e incluso sulfuros, seleniuros, oxinitruros, hidruros y tetrahidrobóratos²². Todas ellas formarían parte de las llamadas perovskitas inorgánicas.

Esta capacidad de adaptación que presentan las estructuras tipo perovskita les ha otorgado el sobrenombre de “camaleones químicos”. Además, también aporta a estos compuestos una gran variedad de propiedades que han resultado en el interés de numerosos estudios desde mediados del siglo XX. Entre las propiedades que resultan más interesantes cabe destacar la ferroelectricidad, el magnetismo, la superconductividad, la magnetorresistencia, propiedades catalíticas, etc²³.

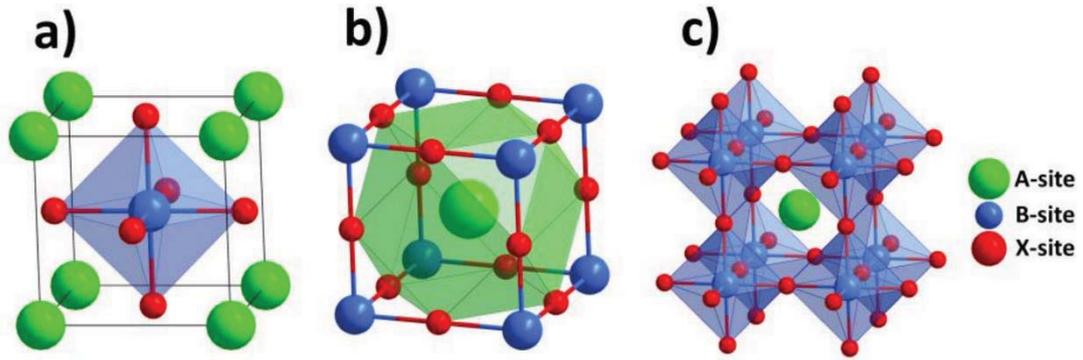


Figura 5: Estructura de una perovskita ABX_3 ideal, presentada con A(a) o B (b,c) en el centro del cubo, y visualizando la coordinación octaédrica de B (a,c) y la coordinación cubo-octaédrica de A (b) obtenida de la referencia bibliográfica 23.

La estructura ideal de la perovskita puede describirse como un empaquetamiento cúbico compacto de iones A y O, con proporción 1:3 (Capas AO_3), con los cationes B ocupando la cuarta parte de los intersticios octaédricos formados por los O, lo que les sitúa en posiciones no adyacentes a los cationes A. En la figura 5a se representa la celdilla unidad perteneciente al grupo espacial $Pm\bar{3}m$.

Otra forma bastante común de describir la estructura ideal de la perovskita es centrandolo el origen de la celdilla unidad en los iones B, como se puede observar en la figura 5b. En esta descripción los vértices del cubo son ocupados por cationes B mientras que el catión A se encuentra en el centro de la cavidad y los iones oxígeno se encuentran en el punto medio de las aristas, entre dos cationes B. En la figura 5c se puede observar que en esta representación los iones B se encuentran hexacoordinados y los iones A dodecaordinados por los iones oxígeno. De esta manera el esqueleto de la estructura está formado por octaédros $[BO_6]$ que comparten todos sus vértices en una disposición cúbica, con los iones A en los huecos cubo-octaédricos.

Para establecer la estabilidad 3D de las perovskitas inorgánicas ABX_3 , en 1926 V.M. Goldschmidt introdujo el llamado “factor de tolerancia” (FT), un parámetro geométrico que relaciona los radios iónicos de los elementos constituyentes del compuesto²⁴:

$$TF = \frac{r_A + r_B}{\sqrt{2}(r_B + r_X)} \quad \text{Ecuación 4.1; (Ecuación de Goldschmidt)}$$

donde r_A , r_B y r_X son los radios efectivos de los iones A, B y X.

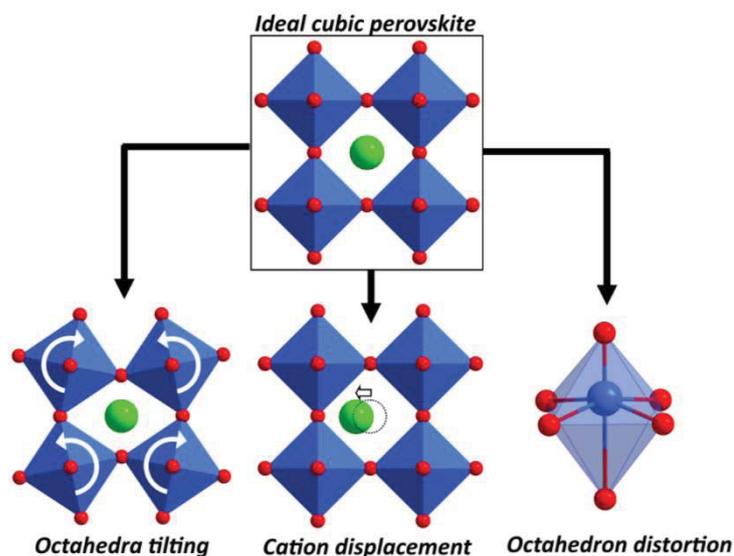


Figura 7: Perovskita cúbica ideal ABX_3 y sus distorsiones más comunes (por orden: inclinación de octaedros, desplazamiento catiónico y distorsión octaédrica) producidas por la diferencia de tamaño de los iones. Obtenida de la referencia bibliográfica 23.

Buscando una nueva versatilidad y una mayor riqueza química estructural y funcional de los materiales tipo perovskita, se exploró el empleo de componentes orgánicas en dichos compuestos de carácter inicialmente inorgánico. De este modo, el término “híbrido orgánico-inorgánico” se refiere a compuestos cristalinos en los cuales coexisten elementos o bloques orgánicos e inorgánicos en una misma estructura. Especialmente interesantes son aquellos que están formados por cationes metálicos o clústers catiónicos unidos por ligandos bidentados, normalmente orgánicos, que forman cavidades (que pueden ser 1D, 2D o 3D) en los cuales se pueden introducir moléculas²⁵.

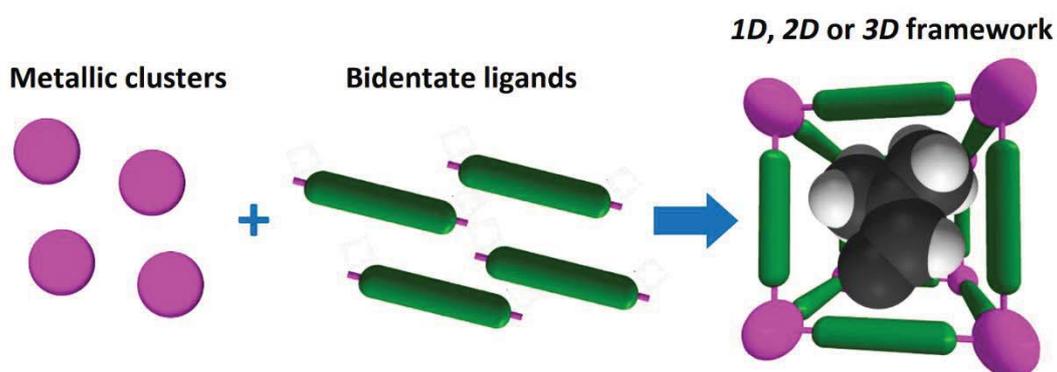


Figura 8: Esquema de coordinación de los materiales híbridos orgánicos-inorgánicos. Obtenida de la referencia bibliográfica 19.

Existe una cantidad innumerable de combinaciones posibles entre ligandos bidentados y clústers metálicos lo cual hace que las propiedades y la funcionalidad de estos materiales sean muy versátiles. De forma general los híbridos orgánicos-inorgánicos se pueden dividir en dos categorías: híbridos densos e híbridos porosos.

Los híbridos porosos presentan ligandos muy grandes y flexibles, que dan lugar a estructuras muy abiertas, por lo que pueden alojar grandes moléculas en su interior y facilitan la difusión de las mismas. En los últimos treinta años los híbridos porosos han sido muy estudiados ya que presentan gran interés para potenciales aplicaciones en catálisis, separación molecular y fabricación de sensores²⁶.

Los híbridos densos, por su parte, contienen ligandos cortos por lo que dan lugar a estructuras más compactas, con cavidades pequeñas donde las moléculas/átomos confinados presentan una movilidad más restringida. Estos híbridos pueden presentar propiedades magnéticas, ópticas, electrónicas y dieléctricas muy interesantes, como se ha demostrado en la última década²⁶.

Adentrándose más en el mundo de los híbridos orgánicos-inorgánicos, nos encontramos con una familia denominada perovskitas híbridas orgánicas-inorgánicas HOIPs (Hybrid organic-inorganic perovskites), por su parecido con las perovskitas inorgánicas o “clásicas” ABX_3 , si bien a diferencia de aquellas en éstas las posiciones A y/o X están ocupadas por iones orgánicos poliatómicos.

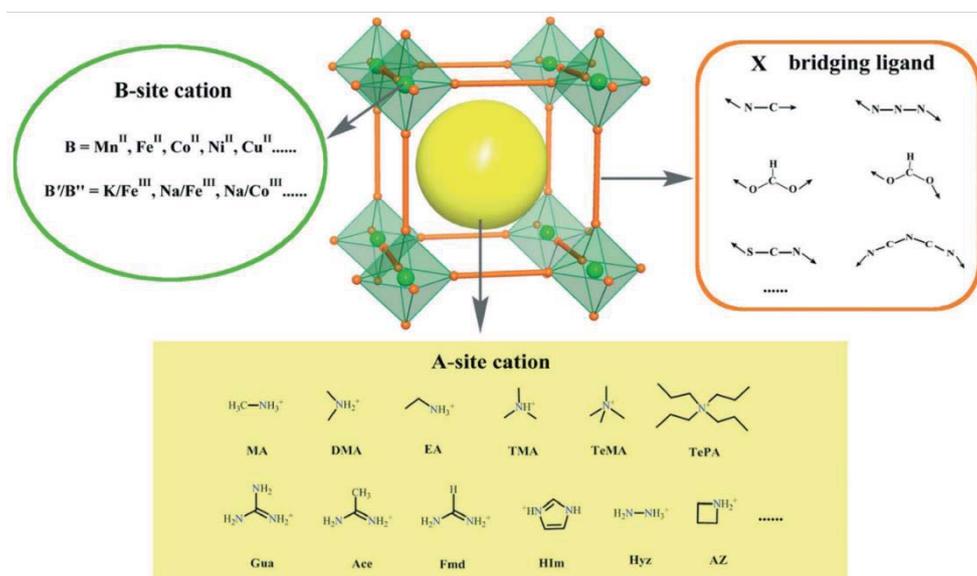


Figura 9: Modelo estructural esquemático de las perovskitas híbridas orgánicas-inorgánicas y algunos ejemplos de posibles iones que pueden ocupar las posiciones A, B y X. Obtenida de la referencia bibliográfica 27.

Como se puede observar en la figura 9 la situación es algo más compleja que en las perovskitas inorgánicas ABX_3 , ya que introducir en la estructura de los compuestos aniones X más largos (como por ejemplo $HCOO^-$, N_3^- , CN^- , etc.) se produce una elongación de los fragmentos B-X-B lo cual hace a su vez que aumente el tamaño de la cavidad que aloja a los cationes A. Ello permite que cationes multiatómicos grandes, normalmente de carácter orgánico, puedan pasar a ocupar la posición A²⁷.

De este modo las distintas perovskitas híbridas se pueden clasificar en función del ligando X empleado dando lugar a las perovskitas de formiatos, cianuros, dicianoamiduros (o dicianamidas) y haluros, entre otras.

La introducción de estos componentes orgánicos en la estructura de estas perovskitas genera cierta elasticidad estructural que no se podría conseguir solamente con perovskitas tradicionales. Lo que es más importante, al existir múltiples combinaciones de A, B y X posibles se genera un abanico de posibles estructuras con propiedades a escoger “a la carta”, por lo que se abre un camino a encontrar una serie de materiales que presentan una variedad interesantísima de propiedades y funcionalidades, con incluso coexistencia de varias de ellas.

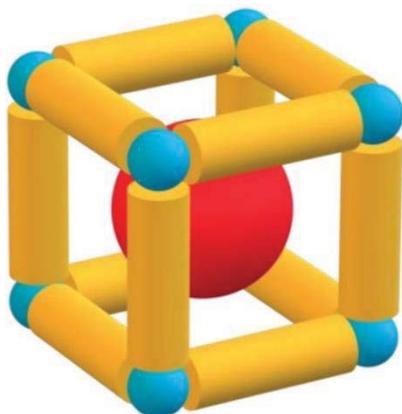
A pesar de la presencia de componentes orgánicos e inorgánicos en la estructura, y mayor complejidad de la misma, es muy interesante resaltar que se encontró que, al igual que en las perovskitas puramente inorgánicas, los iones A, B, X deben presentar una cierta relación de tamaños que encajen entre ellos para que la estructura perovskita se estabilice. Es decir que existen unos intervalos de “factor de tolerancia” dentro de los cuales se estabilizan y fuera de los cuales evolucionan hacia otros tipos estructurales²⁸.

La dificultad está en definir cuáles son los tamaños cuando se trata de especies poliatómicas. En este sentido hace poco Kieslich et. al.²⁸ introdujo una nueva forma de calcularlos. Su aproximación se basa en asumir libertad rotacional alrededor del centro de masa. De esta forma se considera los cationes de la posición A como una esfera rígida para poder calcular el radio iónico efectivo de los mismos:

$$r_{Aeff} = r_{masa} + r_{ion} \quad \text{Ecuación 2: Cálculo radio iónico efectivo}$$

donde r_{masa} es la distancia entre el centro de masa del ión y el átomo más alejado del mismo (sin incluir hidrógenos) y r_{ion} es el radio atómico correspondiente de este átomo.

Recientemente Becker et al.²⁴ propuso una forma nueva y más precisa de asignarle un radio atómico a estos iones. En este método, aniones poliatómicos que ocupan la posición X como pueden ser los formiatos (HCOO⁻), cianuros (CN⁻) y azidas (N³⁻) son considerados como cilindros rígidos (como se puede observar en la figura 10) de radio r_{Xeff} y altura h_{Xeff} . El radio y la altura de este cilindro se utilizan para evaluar el factor de tolerancia según la ecuación 3.



$$FT = \frac{(r_{Aeff} + r_{Xeff})}{\sqrt{2} \left(r_b + \frac{h_{Xeff}}{2} \right)} \quad \text{Ecuación 3}$$

Figura 10: Modelo cristalino utilizado para calcular el factor de tolerancia
Adaptada de la referencia número 23.

El rango de factor de tolerancia en el que es favorable la formación de perovskitas híbridas cúbicas es aproximadamente $0.8 \leq FT \leq 1$. Mientras que estos compuestos tienden a formar estructuras ortorrómbicas cuando $FT < 0.8$ y hexagonales cuando $FT > 1$. Como se puede apreciar, estos valores se asemejan mucho a los indicados en el caso de las perovskitas inorgánicas “clásicas”.

A nivel histórico, en 1973 fueron E. Sletten y L. H. Jensen quienes informaron sobre el descubrimiento de la primera perovskita híbrida orgánica-inorgánica²⁹. Esta perovskita presentaba un catión orgánico dentro de una estructura de cationes formiato, con una fórmula [DMA]Cu[HCOO]₃ (DMA= catión dimetilamonio [(CH₃)₂NH₂]⁺).

Si bien no fue hasta 2008 cuando se empezó a generar un mayor interés por estos materiales. Fue entonces cuando A.K. Cheetham, reconocido experto en Química de Estado Sólido muy familiarizado con las perovskitas oxídicas, le dio el nombre de perovskitas híbridas a estos compuestos (debido a su similitud estructural con las perovskitas clásicas) en una publicación en la cual se describía la estructura de la perovskita híbrida [(CH₃)₂NH₂]Zn[HCOO]₃ y la transición dieléctrica que esta presentaba³⁰.

Desde entonces este campo ha seguido creciendo de manera exponencial gracias a la multitud de combinaciones posibles y a las remarcables propiedades que presentan algunos de estos compuestos.

Entre las perovskitas con propiedades funcionales interesantes se encuentra el compuesto $[(\text{CH}_3)\text{NH}_2]_2[\text{KCo}(\text{CN})_6]$ que presenta una constante dieléctrica dependiente de la temperatura y puede ser considerado como un modelo de material con propiedades dieléctricas sintonizables e intercambiables. Se ha demostrado que este compuesto presenta un cambio entre altas y bajas propiedades dieléctricas a 245K asociado a un cambio de fase sólida ordenada-desordenada, que varían las dinámicas del catión polar dimetilamonio³¹.

Sin embargo, hay que reconocer que por excelencia el campo donde las perovskitas híbridas han despertado más interés hasta el momento es el de los materiales fotovoltaicos. Perovskitas como el ejemplo de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ ($\text{X} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-$) han destacado gracias a su capacidad para recolectar luz solar y transformarla en energía eléctrica fotovoltaica, lo cual ha hecho que sean ampliamente estudiadas para su uso en placas solares eficientes^{32 33}.

Y un aspecto que apenas había sido explorado hasta muy recientemente es el potencial del potencial de las perovskitas híbridas como materiales calóricos. Sin embargo desde hace unos 4 años se han empezado a explorar sus propiedades barocalóricas gracias al descubrimiento de que la perovskita híbrida de manganeso, de fórmula $[\text{TPrA}][\text{Mn}(\text{dca})_3]$ (TPrA: tetrapropilamonio, dca: dicianamida) presentaba efectos barocalóricos gigantes a temperaturas próximas a la ambiente³⁴ bajo presiones accesibles ($<70\text{Pa}$), por parte de miembros del grupo de investigación Química Molecular y de Materiales (QUIMOLMAT-1) del Centro de Investigaciones Científicas Avanzadas (CICA) de la Universidade da Coruña (UDC).

Esta perovskita híbrida es la primera dentro de la amplia y emergente familia de híbridos orgánicos-inorgánicos en presentar tan destacado comportamiento y se espera que no sea un ejemplo aislado, ya que muchos otros híbridos orgánicos inorgánicos presentan los ingredientes básicos necesarios para mostrar grandes efectos calóricos sensibles a la presión y otros estímulos externos. Estos hallazgos presentan un gran horizonte de oportunidades tanto para los híbridos orgánicos-inorgánicos como para las tecnologías de enfriamiento en estado sólido³⁴.

4.4. Nuevos materiales barocalóricos basados en perovskitas híbridas y estrategias de búsqueda

Una vez determinado que los compuestos híbridos orgánicos-inorgánicos pueden presentar grandes efectos barocalóricos, ¿cuáles son las características que debe presentar un compuesto para ser considerado un posible candidato para refrigeración en estado sólido?

Existen una serie de propiedades básicas que tiene que presentar los compuestos para ser viable su comercialización industria: que tengan bajo precio económico, baja toxicidad, que sean ecológicamente responsables, que sean térmica y mecánicamente estables...etc.

Además de esto es de vital importancia que presenten efectos barocalóricos gigantes. Para determinar si pueden presentarlos existen una serie de indicativos:

Para empezar deben presentar un gran cambio de entropía asociado a una transición de fase sólido-sólido, dato que marca el máximo efecto barocalórico que puede presentar el material³⁵.

Es importante que la temperatura de transición sea adecuada para el trabajo en cuestión. Para la mayoría de las aplicaciones interesa que esta temperatura sea cercana a la temperatura ambiente.

También es necesario que el material presente una temperatura de transición con gran dependencia de la presión. Esta variación es el llamado coeficiente barocalórico ($\delta T_t / \delta P$), una magnitud que depende de la flexibilidad del material y su respuesta frente a la presión, y que establece la ventana operacional de temperaturas en la que se da el efecto barocalórico.

Para hacer una primera estimación del coeficiente barocalórico en candidatos potenciales se puede emplear la ecuación de Clausius- Clapeyron (eq. 4), un método indirecto para calcular dicho coeficiente en materiales con transiciones de primer orden

$$\frac{\delta T_t}{\delta P} = \frac{\Delta V}{\Delta S} \quad \text{Ecuación 4: Ecuación de Clausius Clapeyron}$$

Donde ΔS es la entropía de transición asociada al cambio de fase de fase y ΔV es la variación de volumen del material, asociado a dicha transición.

En la figura 11 se muestra el coeficiente barocalórico ($\delta T_t/\delta P$) frente al cambio de entropía en la transición de fase sólido-sólido (ΔS) para diferentes familias de perovskitas híbridas (de dicianamiduros, azidas, formiatos y haluros).

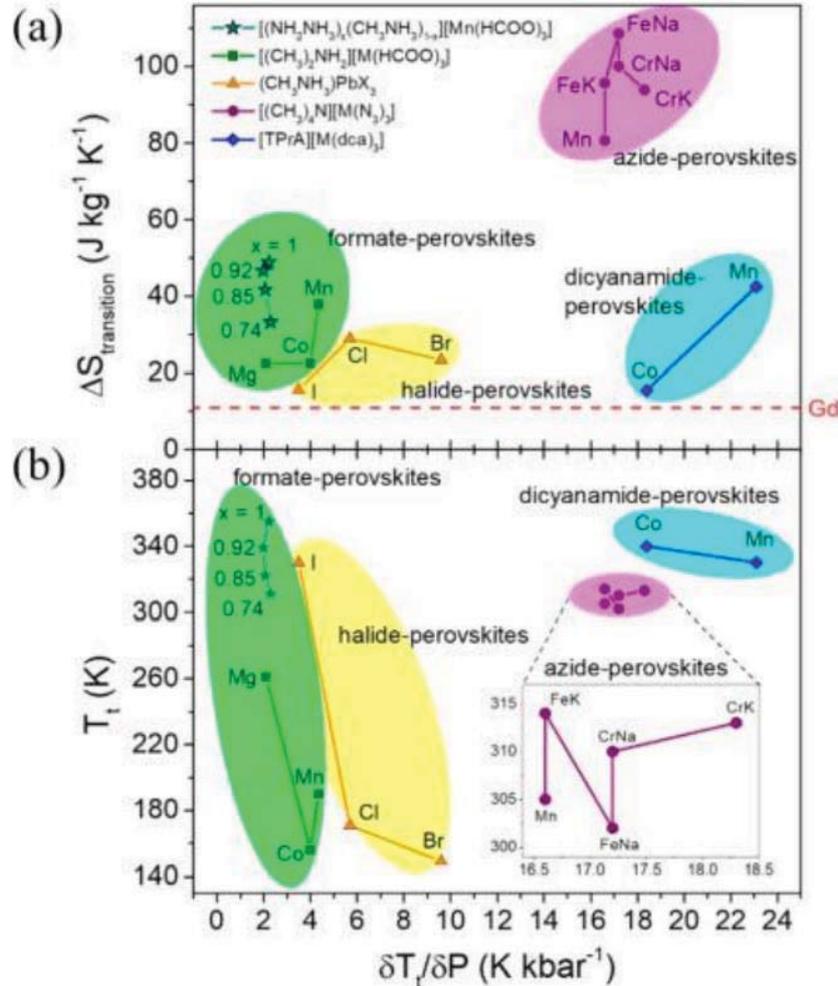


Figura 11: Comparación de los coeficientes barocalóricos de diferentes familias de perovskitas híbridas orgánicas. Inorgánicas, frente a (a) la entropía de transición de fase sólido-sólido y (b) la temperatura de transición. Obtenida de la referencia bibliográfica 35.

En todas estas familias se observa que el cambio de entropía es mayor que el observado en el gadolinio (Gd), $\sim 11 \text{ J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$, que es uno de los mejores materiales magnetocalóricos en estado sólidos conocidos hasta la fecha³⁶.

Con respecto al coeficiente barocalórico, se considera el $\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$ como una de las referencias más conocidas entre los materiales barocalóricos inorgánicos³⁷, con un coeficiente barocalórico $\delta T_t / \delta P = 3.8 \text{ K kbar}^{-1}$ y una variación de entropía $\Delta S = 21.0 \text{ J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$.

Como se puede observar en la figura 11 la mayoría de las perovskitas híbridas superan ampliamente estos valores, lo que les otorga un gran potencial para presentar efectos barocalóricos gigantes.

Sin embargo, estas familias de perovskitas siguen presentando diversos problemas individuales.

Por ejemplo, la familia de las perovskitas de formiatos presentan una variación de entropía comparable a la presente en el $[TPrA][Mn(dca)_3]$. Sin embargo, su respuesta frente a la presión es algo menor, por lo que será necesario aplicar mayores presiones para observar efectos barocalóricos útiles.

Por otro lado, los compuestos $(CH_3NH_3)PbCl_3$ y $(CH_3NH_3)PbBr_3$ presentan tanto una variación de entropía aceptable como un coeficiente barocalórico alto. Sin embargo, sus temperaturas de transición son demasiado bajas (171K y 149K respectivamente) para ser útiles en los sistemas de refrigeración a temperatura ambiente.

Mientras tanto el $(CH_3NH_3)PbI_3$ presenta una temperatura de transición cercana a temperatura ambiente (330K) pero su variación de entropía y efecto barocalóricos son demasiado bajos.

Quizás la familia más prometedora de perovskitas híbridas comparadas en esta gráfica es aquella que presenta un ligando azida en la posición X. Al contrario que las perovskitas de haluros y formiatos, estas pueden presentar procesos de orden-desorden y desplazamientos del centro de los cationes A y de los ligandos azida, lo cual puede variar su modo de coordinación³⁸ Esta flexibilidad en la estructura unido a la existencia de múltiples cationes metálicos que pueden ocupar el hueco B dan lugar a una gran variación entrópica en el cambio de fase. Además, la variación de temperatura de transición con respecto a la presión esperada es similar a la de la familia de $[TPrA][M(dca)_3]$, quien hasta la fecha presenta el coeficiente barocalórico más grande observado experimentalmente.

4.5 Métodos de síntesis de perovskitas híbridas

Para disponer de perovskitas híbridas previamente hay que sintetizarlas en el laboratorio. Por ello conviene referirse a dos de los métodos de síntesis más utilizados para la obtención de perovskitas orgánicas inorgánicas: el método solvotermal y el de difusión de disoluciones reaccionantes.

-Método solvotermal³⁹

En este método los reactivos se disuelven en un líquido y se calientan en un reactor herméticamente cerrado, denominado autoclave. Al calentar esta mezcla por encima de la temperatura de ebullición del disolvente parte de este se evapora lo que aumenta la presión en el medio de reacción que, junto al aumento de temperatura, favorece la solubilidad y reactividad de los compuestos de partida. De esta forma se consigue realizar la reacción a temperaturas muy inferiores con respecto a otras síntesis.

Una de las ventajas que supone este método es que seleccionando las condiciones en el reactor (pH, temperatura, tiempo), es sencillo obtener productos que presentan un tamaño de partícula y una morfología controlados.

Es común que el disolvente utilizado en este método sea el agua, en cuyo caso la técnica se denomina método hidrotermal, pero cada vez se empiezan a usar con más frecuencia otros disolventes, como la hidracina, el amoníaco y otros disolventes orgánicos.

-Método de difusión de disoluciones reaccionantes⁴⁰

En este método los reactivos se disuelven en dos disoluciones independientes que son puestas en contacto lentamente formando capas distintas. En la interfase entre estas disoluciones se forman los cristales de producto. Es posible usar el mismo disolvente para ambas disoluciones, pero en ese caso es necesario ajustar la densidad de las capas añadiendo pequeñas cantidades de otros disolventes.

Este método resulta muy efectivo para la obtención de perovskitas híbridas puras con buenos tamaños de cristal, además de que resulta relativamente económico. Como desventaja el método requiere tiempos muy largos para que se formen los cristales entre las fases.

5. Iniciación a la preparación y caracterización de un potencial candidato

5.1. Introducción: Selección de un compuesto candidato

Como potencial candidato para presentar un efecto barocalórico gigante se seleccionó la perovskita híbrida $[(\text{CH}_3)_3\text{NOH}]_2[\text{KFe}(\text{CN})_6]$ (TMNOKFeCN), un compuesto que hasta el momento había sido estudiado en la bibliografía por sus propiedades como ferroeléctrico, característica por la que podría ser usado en aparatos electrónicos flexibles de nueva generación⁴¹.

¿Cómo es este compuesto y por qué lo seleccionamos?

En primer lugar y como se puede observar, la estequiometría de este compuesto responde a la fórmula general $\text{A}_2\text{B}_2\text{X}_6$, la cual presenta una variación respecto a las perovskitas clásicas de fórmula ABX_3 . Esto es debido al hecho de que en el TMNOKFeCN dos cationes diferentes (Fe^{3+} y K^+) ocupan alternadamente las posiciones B dando lugar a una superestructura $2 \times 2 \times 2$, dando lugar a lo que en el mundo de las perovskitas inorgánicas se conoce como perovskita doble.

Por su parte, la posición A es ocupada por el catión orgánico $(\text{CH}_3)_3\text{NOH}^+$ (hidroxitrimetilamonio) y la posición X es ocupada por ligandos bidentados CN^- (cianuro) que actúan en forma de puente, formando dos enlaces coordinados, uno mediante el carbono y otro mediante el nitrógeno, con el Fe^{3+} y el K^+ respectivamente.

Esta perovskita presenta dos polimorfos, es decir dos estructuras diferentes que, en este caso varían según la temperatura. Así la estructura que hemos descrito existe por encima de una temperatura dada, denominada temperatura de transición de fase ($T_i=402 \text{ K}$), por lo que se llama polimorfo de alta temperatura (HT).

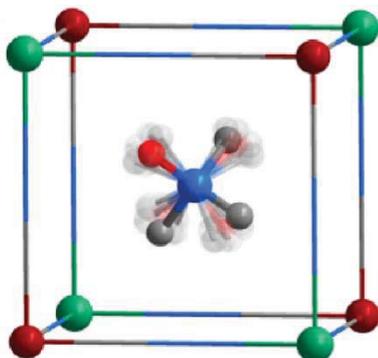


Figura 12: Esquema de la estructura cristalina del polimorfo de alta temperatura de la perovskita híbrida orgánica-inorgánica TMNOKFeCN. Obtenida de la referencia bibliográfica 41.

En la figura 12 se muestra la estructura del TMNOKFeCN a alta temperatura. A la vista de esta figura se pueden resaltar varios puntos importantes de la estructura:

Presenta una estructura cúbica con grupo espacial $Fm\bar{3}m$ y parámetro de celda $a=12.578\text{\AA}$.

Se puede observar cómo los cationes K^+ (verdes) y Fe^{3+} (rojos) se sitúan en los vértices, de forma alternada en las tres direcciones del espacio y separados por puentes de CN^- (representado por la barra gris y azul) que se encuentra coordinando al Fe^{3+} a través del átomo dador C y al K^+ mediante el átomo dador N.

Para observar bien la repetición de los de cationes metálicos se puede recurrir a la figura 14a, en la cual se muestra una celda más grande con parámetros $2a \times 2a \times 2a$.

Un detalle muy importante de esta estructura es la situación del catión orgánico $(CH_3)_3NOH^+$, que a alta temperatura se encuentra desordenado, situado en el centro de la cavidad A, pero sin estar unido fuertemente a ninguno de los otros iones que constituyen el esqueleto estructural (que en inglés se conoce como "framework"). Esto permite que el catión rote sobre sí mismo por lo que los grupos metilo e hidroxilo se encuentran deslocalizados y desordenados entre las diversas posiciones posibles.

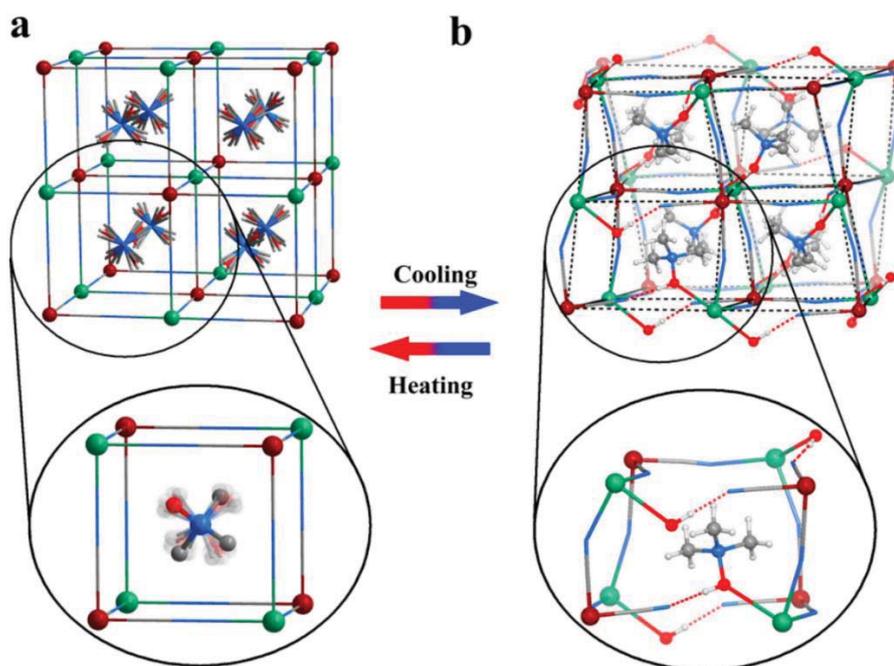


Figura 13: Estructura de los polimorfos del TMNOKFeCN a (a) alta y (b) baja temperatura. Obtenida de la referencia bibliográfica 41.

Como se puede observar en la figura 13b al enfriar el TMNOKFeCN por debajo de los 402K se produce una transición de fase y se transforma en el polimorfo de baja temperatura (LT), que presenta una estructura de menor simetría y más compleja perteneciente a un sistema cristalino monoclinico donde los parámetros de celda ya no son todos iguales ($a = 15.3166\text{\AA}$, $b = 8.8618\text{\AA}$, $c = 14.4531\text{\AA}$ y $\beta = 98.440^\circ$). El grupo espacial de esta estructura de baja temperatura es Cc.

La primera diferencia destacable entre ambas estructuras es la variación del modo de coordinación de los grupos ciano.

Así de los 12 puentes Fe-C-N-K por subunidad perovskita presentes en el polimorfo de HT, sólo ocho de ellos se mantienen, si bien sufren algunas distorsiones en sus enlaces para adaptarse a la nueva estructura. Y los cuatro CN⁻ restantes varían drásticamente su modo de coordinación, dejando de actuar como puentes y pasando a comportarse como monodentados terminales.

Al romperse el enlace K-NC, queda libre una posición de coordinación del K⁺, situación que aprovecha el catión A para coordinarse a él a través de su átomo de N.

A su vez, el grupo hidroxilo (OH) del mismo catión forma un enlace de hidrógeno con el grupo ciano (CN) terminal.

Debido a los nuevos enlaces formados con el catión orgánico, este ya no se encuentra en una situación de rotación libre, sino que presenta una posición fija e interaccionando mucho más fuertemente con el "framework".

La transición entre estas dos estructuras es un proceso totalmente reversible (si aumenta la temperatura de nuevo se obtiene la estructura de HT) proceso que puede ser estudiado mediante Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

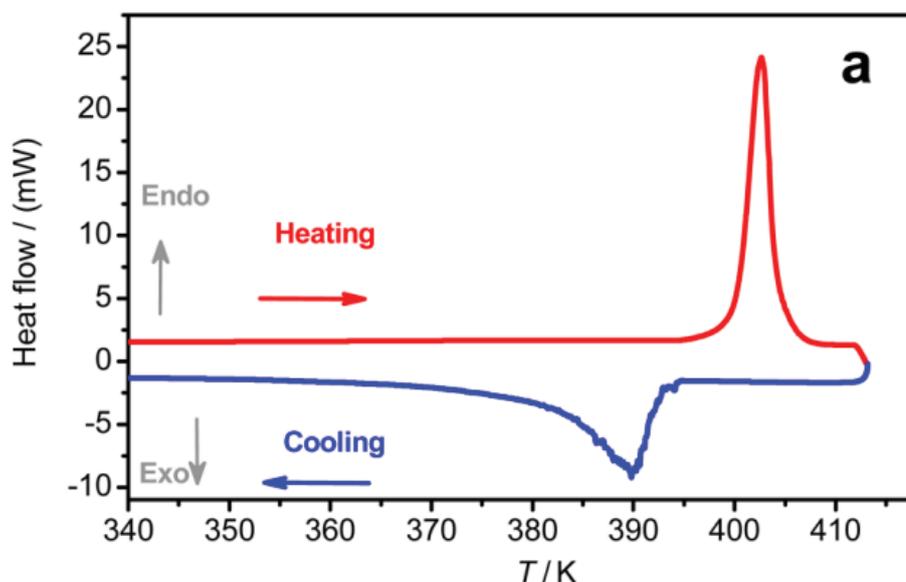


Figura 14: DSC de una muestra de TMNOFeCN obtenido de la referencia bibliográfica 41.

¿Y por qué nos interesamos precisamente por este compuesto? Porque de resultados de estudios previos de otros autores⁴¹ observamos que:

- Presenta una transición de fase que es de primer orden, a la vista de los datos de DSC.
- Presenta un elevado calor latente.
- Presenta una temperatura de transición muy adecuada.

En la gráfica de la figura 14 se observa que al calentar el compuesto desde una temperatura de 340K, se produce una transición endotérmica muy marcada (se absorbe energía por parte del material) a 402K, lo cual corresponde con el cambio de fase (orden-desorden) que ya se ha comentado. Sin embargo, al enfriar el material la transición exotérmica (liberación energética) se ve desplazada a temperaturas inferiores hasta los 390K, lo cual es indicativo de una transición de fase de primer orden (es decir, una transición de fase brusca, que lleva asociado un cambio grande de volumen y que muestra una histéresis térmica).

Integrando el área bajo la curva se obtiene un calor latente asociado al cambio de fase de 39.81kJ/mol. Este elevado cambio energético no es común en materiales moleculares, e implica un cambio estructural drástico durante la transición de fase.

Tanto el gran intercambio de energético asociado a la transición de fase como el hecho de que las temperaturas de transición sean relativamente cercanas a temperatura ambiente son indicativos de que la perovskita TMNOKFeCN presenta cualidades para ser un material con efectos barocalóricos gigantes. Sin embargo, también es necesario evaluar la dependencia de la temperatura de transición con respecto a la presión.

La gran flexibilidad de la estructura de esta perovskita híbrida nos lleva a pensar que en principio debería ser bastante sensible a la presión. Pero para confirmarlo, es necesario realizar una serie de medidas de calorimetría diferencial de barrido dependiente de la presión (PDSC).

Estas medidas iban a ser realizadas en este trabajo, pero lamentablemente fueron interrumpidas por la crisis sanitaria derivada de COVID-19.

5.2. Experimental

Debido a la situación sanitaria vivida por la crisis sanitaria del COVID-19 gran parte de la parte experimental y técnicas de caracterización no pudieron ser realizadas, por lo que serán mencionadas y explicadas en esta parte del trabajo de manera teórica, cuando no sea posible indicar datos experimentales.

5.2.1. Síntesis

Para la síntesis de la perovskita híbrida TMNOKFeCN tuvimos que desarrollar un método de síntesis directa, para la cual seleccionamos las condiciones de reacción así como las cantidades de reactivos, los disolventes, los tiempos de reacción y otros parámetros de síntesis, ya que la única referencia bibliográfica que habla de este compuesto (referencia 41) sólo menciona los reactivos de partida sin indicar cantidades ni ningún detalle de la metodología seguida para su preparación.

Este método se basa en mezclar en un mismo vial dos disoluciones con el mismo disolvente, en las que se encuentren presentes los reactivos necesarios para la reacción de formación de TMNOKFeCN.

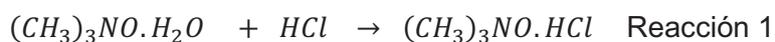
Previamente a poder realizar la síntesis de la perovskita es necesario preparar un compuesto precursor que presente el catión orgánico hidroxitrimetilamonio (TMNOH).

1) Reacción de formación del compuesto precursor TMNOHCl:

El procedimiento utilizado fue el siguiente:

En un vial de vidrio se pesaron cantidades de $(\text{CH}_3)_3\text{NO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ aproximadas a 1.33g y se diluyeron en 20 ml de agua destilada.

Se añadieron 1.2 ml de HCl 35% en el vial y se introdujo en un baño de ultrasonido durante 10 minutos para favorecer la disolución del sólido y la reactividad.



Tras los 10 minutos de ultrasonido se observó la formación de un precipitado blanco. Se eliminó la mayor parte del disolvente sin llevar a sequedad total.

El polvo blanco obtenido se filtró a vacío y se lavó con dos porciones de agua destilada y otras dos de etanol.

Para intentar ajustar y optimizar el método se realizaron tres intentos de síntesis bajo las mismas condiciones de reacción. Las cantidades utilizadas de reactivo, así como las obtenidas de producto se recogen en la tabla 1.

	Reactivos			Producto
	m (CH ₃) ₃ NO.H ₂ O (g)	V HCl (ml)	V final disolución (ml)	m (CH ₃) ₃ NO.HCl (g)
1 ^{er} intento	1.338	1.2	20	0.707
2 ^o intento	1.339	1.2	20	0.735
3 ^{er} intento	1.341	1.2	20	0.771

Tabla 1: cantidades experimentales utilizados en la síntesis del catión orgánico TMNOHCl

2) Reacción de formación de la perovskita híbrida orgánica-inorgánica TMNOKFeCN:

Se prepararon dos disoluciones: una de 0.66g TMNOHCl en 10 ml de agua y otra de 0.66g de K₃Fe(CN)₆ en 10 ml de agua. Se mezclaron ambas disoluciones en un mismo vial y se introdujeron en un baño de ultrasonidos durante 10 minutos.



Al retirar el vial del baño de ultrasonido se observó la formación de un precipitado en polvo de color verde amarillento.

El producto obtenido se llevó a sequedad en un rotavapor, se filtró a vacío y se lavó con dos porciones de agua destilada y otras dos de etanol. Se observó que a medida que se seca el producto se vuelve de color más verdoso.

Se realizaron dos intentos de síntesis en las mismas condiciones de reacción, cuyas cantidades de reactivos y producto se recogen en la tabla 2.

	Reactivos			Producto
	m (CH ₃) ₃ NO.HCl (g)	m K ₃ Fe(CN) ₆ (g)	V final disolución (ml)	m TMNOKFeCN (g)
1 ^{er} intento	0.667	0.659	20	0.813
2 ^o intento	0.671	0.659	20	0.701

Tabla 2: Cantidades experimentales utilizadas en la síntesis de la perovskita híbrida TMNOKFeCN



Figura 15: Aspecto del producto al final de la síntesis

En ambos pasos de la síntesis se envió una pequeña porción de muestra para su análisis estructural mediante difracción de rayos X en polvo. Para preparar las muestras para dicha prueba se obtuvo un polvo fino mediante molienda utilizando un mortero de ágata.

Además de estos intentos de síntesis también se hizo un intento utilizando etanol como disolvente, pero no se consiguió realizar la reacción ya que los reactivos no se consiguieron disolver en etanol.

5.2.2. Caracterización estructural y microestructural

-Difracción de Rayos X de muestras en polvo:

Se utilizó esta técnica no destructiva para caracterizar los productos tanto intermedios como finales.

Como es bien sabido, la difracción de rayos X en polvo es método muy común de determinación estructural de las fases cristalinas presentes en una muestra que, como principal uso, permite realizar una identificación estructural, control de pureza y cristalinidad del producto obtenido.

Aunque la aplicación principal de esta técnica sea realizar un análisis cualitativo y la obtención de los parámetros de celda del material, también permite obtener información sobre la simetría del cristal, el tamaño de partícula y posiciones atómicas en la red cristalina.

Un polvo cristalino fino contiene un alto número de microcristales orientados aleatoriamente entre sí. Si una muestra de ese tipo se coloca en el camino de un haz de rayos X monocromático se producirá la difracción debido a los planos de esos cristales que resultan estar orientados en el ángulo correcto. Los máximos de difracción son característicos de cada material y se producen a valores de ángulos 2θ (donde θ es el ángulo que forma el haz de luz incidente con los planos cristalinos).

La ecuación de Bragg⁴² relaciona el ángulo de incidencia, θ , con la longitud de onda empleada, λ , y el espacio interplanar de cada familia de planos cristalográficos, d_{hkl}

$$n \lambda = d_{hkl} \cdot \text{sen} \theta \quad \text{ecuación 4: Ley de Bragg}$$

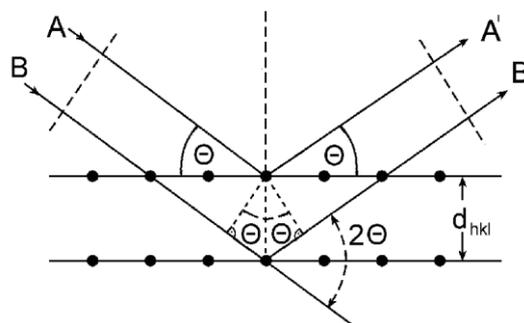


Figura 16: Difracción de Bragg para un conjunto de planos cristalinos con separación d_{hkl} . Obtenida de la referencia bibliográfica 42.

Las muestras fueron enviadas al Servicio de Apoyo a la Investigación (SAI) de la Universidade da Coruña (UDC) para realizar el análisis.

El equipo utilizado fue un difractor de rayos X D4 Endeavor Bruker-Nonius, con un tubo de Cu K como fuente de radiación (longitud de onda Cu K α = 1.541 Å), con un monocromador secundario de grafito, una rendija de apertura de 1 mm y un detector puntual de centelleo⁴³.

Para la identificación de las fases cristalinas de los productos experimentales se utilizaron los siguientes programas informáticos:

- Mercury (Versión 4.3.1): Para la obtención de difractogramas teóricos a partir de los datos bibliográficos de los productos obtenidos de la base de datos del CCDC (Cambridge Crystallographic Data Centre).^{44 45}
- Match! (Versión 3.10.2.173): Tanto para la comparación de los difractogramas experimentales con los teóricos, como para la obtención de los máximos de difracción de las posibles impurezas.⁴⁶

-Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier:

Para la caracterización de las muestras por IR se pretendía utilizar el equipo de espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier Thermo Scientific Nicolet is10 del Centro de Investigación Científicas Avanzadas (CICA)⁴⁷ en la Universidad de La Coruña. Debido a la crisis sanitaria esto no fue posible, pero se recomienda su uso para la caracterización de esta perovskita híbrida en posibles futuros trabajos relacionados con este.



Figura 17: equipo de espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier Thermo Scientific Nicolet is10. Obtenido de la página web del distribuidor⁴⁸

La espectroscopía de infrarrojo es una técnica que permite la caracterización de un material mediante el estudio de la interacción entre la radiación electromagnética y la muestra analizada. La IR se basa en la posibilidad que tienen las moléculas y sus enlaces de rotar y vibrar en diferentes frecuencias (modos normales de vibración) y la posibilidad de dichas moléculas de absorber la energía de fotones en el rango energético del IR. Mediante la identificación de las bandas de absorción se puede obtener información sobre las características de los enlaces presentes en el compuesto.⁴²

Si esta técnica hubiera podido ser realizada en concreto en el TMNOKFeCN permitiría ver la diferencia entre que el catión orgánico esté coordinado al potasio en el polimorfo de baja temperatura, o no coordinado y presentando movimientos de rotación libres en el caso del polimorfo de alta temperatura, así como los cambios en el modo de coordinación de los ligandos ciano.

-Microscopía electrónica de barrido (SEM):

Otra técnica de caracterización que se iba a utilizar para la caracterización estructural del compuesto es la microscopía electrónica de barrido (SEM), para lo cual se utilizaría el equipo JEOL JSM-6400 presente en el Servicio de Apoyo a la Investigación (SAI) de la Universidade da Coruña.

El microscopio electrónico de barrido permite obtener imágenes de la superficie de las muestras en base a las interacciones entre los electrones y la materia. En esta técnica un haz de electrones acelerados a alto voltaje se hace pasar por la superficie de la muestra a analizar. Los electrones reflejados por la superficie de la muestra y los electrones secundarios emitidos por la misma son detectados y proporcionan un mapa de la topografía de la superficie de las muestras. Esta técnica es útil para estudiar el tamaño de las partículas, la morfología del cristal y los defectos superficiales, que es lo que se había esperado poder hacer en este trabajo.

5.2.3. Análisis térmico y calorimétrico

-Calorimetría diferencial de barrido (DSC):

Una técnica que presenta gran interés para este trabajo es la calorimetría diferencial de barrido (DSC), una técnica de caracterización que permite estudiar transiciones en un material siempre que presenten un cambio de energía térmica del sistema.

Con esta técnica se determina el flujo calórico diferencial al mantener a la misma temperatura una muestra patrón inerte y la muestra del material que se pretende analizar. Permite detectar transiciones de fase, transiciones estructurales y magnéticas, etc.

Como se ha visto en el apartado 5.1 esta técnica es especialmente interesante para evaluar la posible aplicación de un material en refrigeración en estado sólido.

Al realizar medidas de DSC en la perovskita TMNOKFeCN se puede observar el cambio de fase gracias al salto energético que se produce en forma de transiciones endotérmicas/exotérmicas. Si estas medidas de DSC se realizan variando las condiciones de presión, en un equipo adecuado de PDSC (Calorimetría diferencial de barrido bajo presión), es posible evaluar la dependencia de la temperatura de transición de fase sólido-sólido (T_t) con respecto a la presión. Lamentablemente por la situación sanitaria no fue posible realizar este tipo de ensayos, que también estaban planeados.

-Análisis térmico gravimétrico (TGA):

Esta técnica se basa en la medición de la variación de masa con respecto a la temperatura, en una atmósfera controlada.

Una pérdida de masa puede suponer una degradación del compuesto, una pérdida de agua o de elementos. Por otro lado, un aumento de masa puede suponer una absorción de un gas o una oxidación. Estos datos nos aportan información sobre la composición de la muestra y su estabilidad térmica.

El equipo a utilizar es el STA/TG-DSC (Simultaneous Termogravimetry -Diferencial Scanning Calorimetry) Netzsch STA 449 Jupiter, situado en el SAI de la UDC⁴⁹.

5.3. Resultados y discusión

Se obtuvieron difractogramas de rayos X en muestras en polvo de los productos obtenidos experimentalmente; tanto el producto obtenido tras la primera etapa de síntesis (el compuesto que contiene el catión orgánico TMNOH) como el producto final (la perovskita híbrida orgánica-inorgánica TMNOKFeCN).

En este apartado se compararán los difractogramas obtenidos experimentalmente con patrones teóricos obtenidos de la base de datos del CCDC (Cambridge Crystallographic Data Centre)⁴⁴, utilizando el programa de visualización, exploración y análisis de estructuras cristalinas Mercury.

-Difracción RX TMNOHCl

En los tres intentos experimentales de síntesis se obtuvieron resultados similares por lo que la comparación se realizará con los datos obtenidos de la primera síntesis.

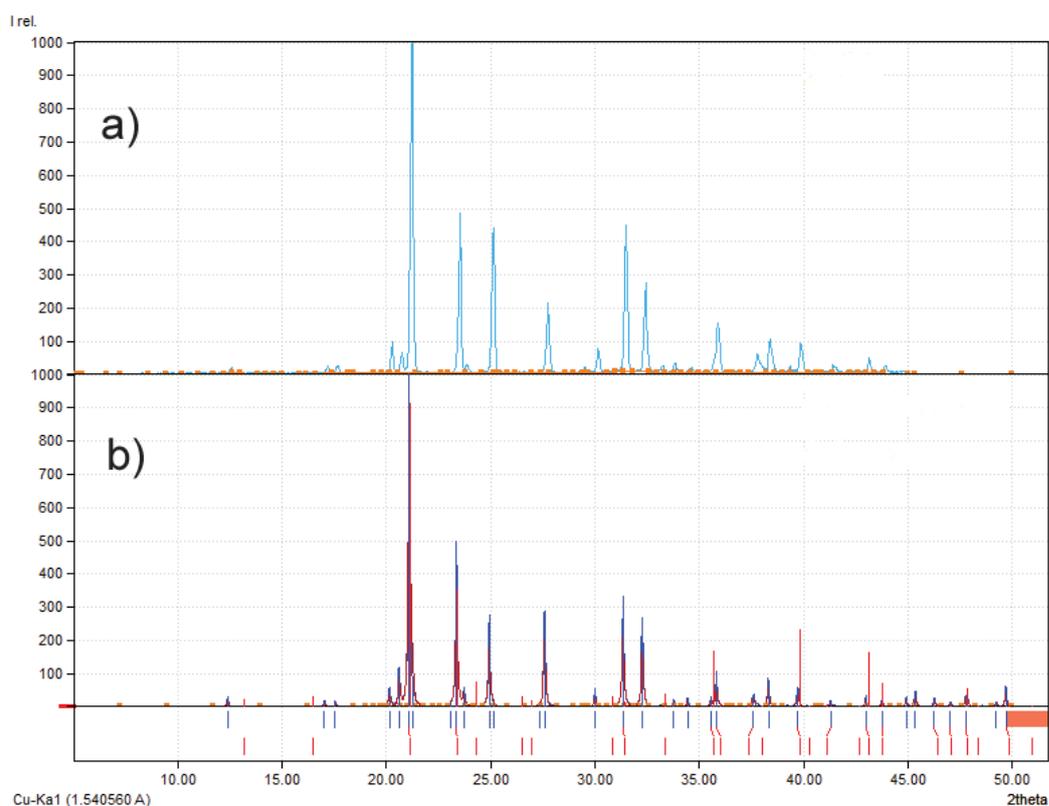


Figura 18: Comparación difractogramas de rayos X en polvo del TMNOHCl. A) difractograma experimental; b) difractograma obtenido de la base de datos CCDC.

Como se puede observar en la figura 18, el difractograma experimental del TMNOHCl y el del patrón de referencia son muy similares. Los picos máximos de difracción coinciden en las mismas posiciones 2θ , variando solo ligeramente las intensidades relativas de los mismos. Presenta picos definidos y estrechos, lo que implica un alto grado de cristalinidad. No aparecen tampoco picos anómalos por lo que se puede concluir que la síntesis ha proporcionado el producto esperado sin ninguna impureza.

-Difracción RX TOMFeCN

En este caso los difractogramas experimentales no coinciden perfectamente por lo que se compararán ambos con el patrón.

A simple vista en la figura 19, puede parecer que los difractogramas experimentales no coinciden con el patrón teórico. Pero al realizar un análisis más detallado se puede observar que los picos máximos de difracción del patrón sí que aparecen en los resultados experimentales, pero con mucha menor intensidad.

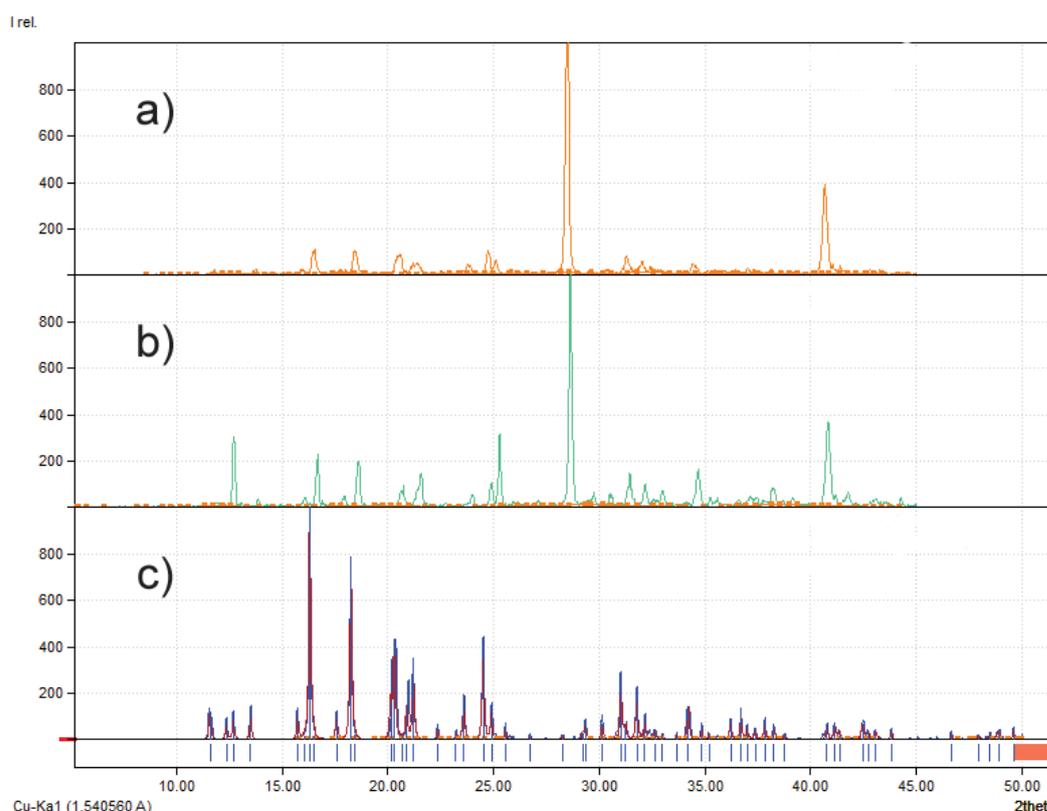


Figura 19: Comparación de los difractogramas de rayos X del TMNOKFeCN.; a y b) difractogramas experimentales; c) difractograma obtenido de la base de datos CCDC.

Estos picos aparecen en los difractogramas experimentales con una intensidad relativa muy pequeña debido a la presencia de dos máximos de difracción anómalos en los ángulos $2\theta=29$ y $2\theta=41$, que aparecen con mucha mayor intensidad. Además en el difractograma experimental de la figura 19b también aparece un pico anómalo a $2\theta=13$.

Estos picos anómalos corresponden a impurezas en la muestra, que se intentarán identificar usando la base de datos del programa Match.

De nuevo, los picos experimentales son definidos y estrechos, como se espera de los compuestos cristalinos.

-Identificación de impurezas en los difractogramas de RX de la muestra final:

En principio durante la reacción de síntesis de la perovskita híbrida orgánica-inorgánica se pueden formar múltiples impurezas, ya que en medio acuoso habrá iones disueltos Fe^{3+} , K^+ y CN^- , que pueden formar sales y precipitar. Mediante el análisis del DRX pretendemos identificar cuáles son estas impurezas.

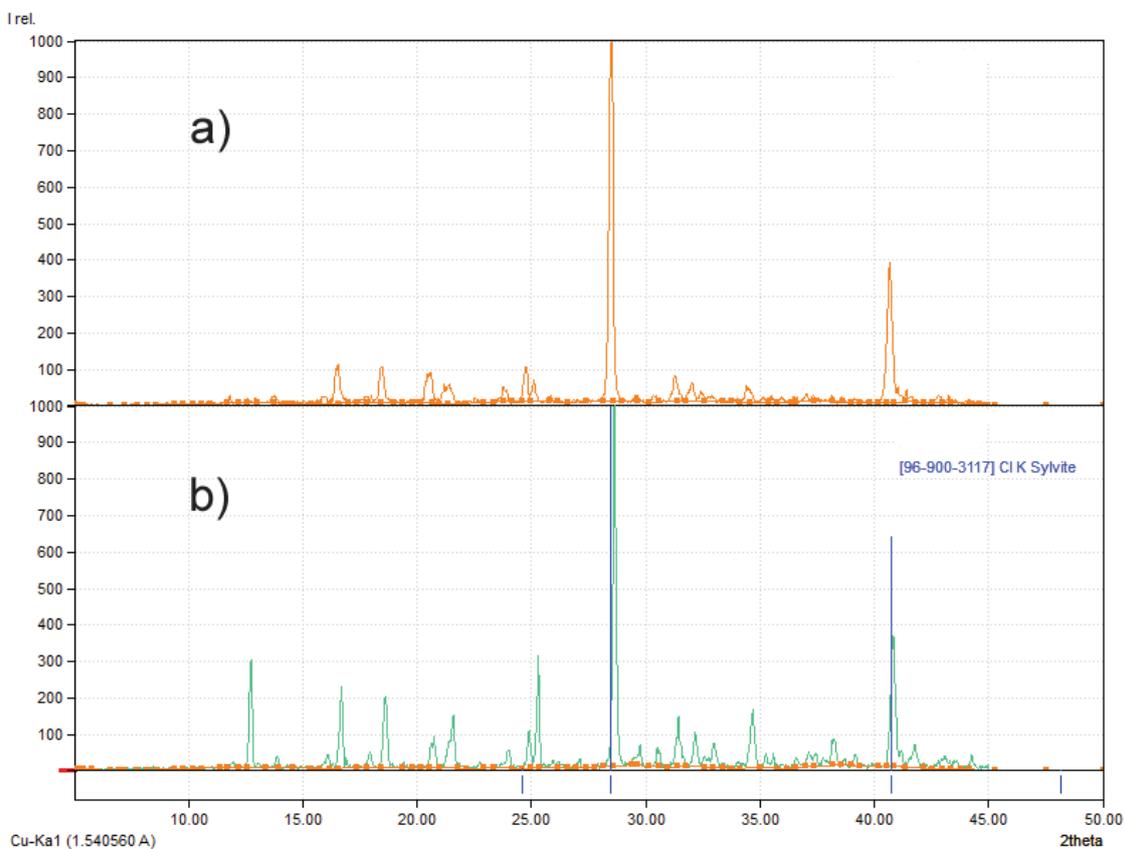


Figura 20: Comparación difractogramas experimentales con picos de difracción de KCl.

Al comparar los difractogramas experimentales con los máximos de difracción aportados por el programa Match! se encuentra una coincidencia en los picos anómalos de $2\theta=29$ y $2\theta=41$ con el KCl de estructura cristalina silvina.

Aunque la gran intensidad de estos picos puede implicar una cantidad bastante elevada de impurezas de KCl, estas impurezas podrían ser fácilmente purificadas mediante recristalización.

El pico anómalo de $2\theta=13$ no se ha podido identificar, aunque ha sido comparado con diversos patrones teóricos, como el de $\text{Fe}_2(\text{OH})_3$, KOH, Fe_2O_3 , KCN... etc.

6. Conclusiones/conclusión/conclusions

Como conclusiones de la síntesis, caracterización y estudio de un potencial candidato se puede destacar que:

- Se ha identificado una perovskita que puede ser un buen candidato para presentar efectos barocalóricos gigantes. Sería la perovskita de fórmula $[(\text{CH}_3)_3\text{NOH}]_2[\text{KFe}(\text{CN})_6]$.
- Se ha conseguido sintetizar el compuesto $[(\text{CH}_3)_3\text{NOH}]_2[\text{KFe}(\text{CN})_6]$ de manera efectiva, sencilla y económica, si bien no como fase pura.
- Mediante los difractogramas de rayos X se ha conseguido identificar las impurezas más importantes que lo acompañan y se ha propuesto un método para la eliminación de las mismas.
- Se ha realizado una presentación general de las técnicas de análisis a utilizar en futuros estudios del candidato

Pero, además, y como conclusiones más generales también destacamos que:

Debido a la preocupante situación ambiental que vivimos actualmente es importante que, tanto a nivel individual como social, político y global, se tomen medidas para frenar el impacto que como especie estamos haciendo a nuestro planeta.

Por lo tanto, hay una imperiosa necesidad de acercar a la sociedad la problemática relacionada con los sistemas de refrigeración actuales, y de apoyar alternativas de refrigeración que sean más respetuosas con el medioambiente.

Existe un enorme potencial que pueden presentar las perovskitas híbridas orgánicas-inorgánicas, y los híbridos en general, en el desarrollo de materiales para este campo. En consecuencia, consideramos que es muy interesante seguir realizando estudios, no solo sobre materiales barocalóricos, si no más específicamente sobre el candidato presentado en este trabajo.

Como trabajos futuros proponemos purificar la perovskita híbrida TMNOFeCN mediante recristalización, así como caracterizarla estructuralmente mediante las técnicas mencionadas de RX, IR y SEM. Por último, proponemos completar un estudio de sus propiedades térmicas y calóricas mediante calorimetría diferencial de barrido en función de la temperatura y la presión.

Conclusións:

Como conclusións da síntese, caracterización e estudo dun candidato potencial, pódese resaltar que:

- Identificouse unha perovskita que pode ser un bo candidato para presentar efectos barocalóricos xigantes. Sería a perovskita de fórmula $[(\text{CH}_3)_3\text{NOH}]_2[\text{KFe}(\text{CN})_6]$.
- O composto $[(\text{CH}_3)_3\text{NOH}]_2[\text{KFe}(\text{CN})_6]$ sintetizouse dun xeito eficaz, sinxelo e económico, aínda que non como fase pura.
- Mediante os difractogramas de raios X foi posible identificar as impurezas máis importantes que o acompañan e propúxose un método para a eliminación das mesmas.
- Realizouse unha presentación xeral das técnicas de análise a empregar en futuros estudos do candidato.

Pero, ademais, e como conclusións máis xerais, tamén destacamos que:

Debido á preocupante situación ambiental que estamos a vivir actualmente é importante que, tanto a nivel individual como social, político e global, se tomen medidas para frenar o impacto que como especie estamos a producir no noso planeta.

Por tanto, hay una imperiosa necesidade achegar á sociedade a problemática relacionada cos sistemas de refrixeración actuáis, e apoiar alternativas de refrixeración máis respectuosas co medio ambiente.

Existe un enorme potencial que as perovskitas híbridas orgánicas-inorgánicas, e os híbridos en xeral, poden presentar no desenvolvemento de materiais para este campo. En consecuencia, consideramos que é moi interesante continuar realizando estudos, non só sobre materiais barocalóricos, senón máis concretamente sobre o candidato presentado neste traballo.

Como obras futuras propoñemos purificar a perovskita híbrida TMNOFeCN por recristalización, así como caracterizala estruturalmente mediante as técnicas mencionadas de RX, IR e SEM. Finalmente, propoñemos completar un estudo das súas propiedades térmicas e calóricas mediante calorimetría diferencial de barrido en función da temperatura e da presión.

Conclusions:

As conclusions of the synthesis, characterization and study of a potential candidate we can highlight that

- We identified a perovskite that can be a good candidate to present giant barocaloric effects. It would be the hybrid perovskite with formula $[(\text{CH}_3)_3\text{NOH}]_2[\text{KFe}(\text{CN})_6]$.
- The compound $[(\text{CH}_3)_3\text{NOH}]_2[\text{KFe}(\text{CN})_6]$ has been successfully synthesised in an effective, simple and economic way, although not as a pure phase.
- By means of X-ray diffractograms, the most important present impurities have been identified and a method for their removal has been proposed.
- A general presentation of the analysis techniques to be used in future studies of the candidate has been made

But, in addition, and as more general conclusions, we also highlight that:

Due to the worrying environmental situation we are currently experiencing, it is important that at an individual, social, political and global level, measures are taken to slow down the impact that we as a species are making on our planet.

Therefore, there is an urgent need to bring the problems related to current cooling systems closer to society, and to support cooling alternatives that are more environmentally friendly.

There is enormous potential for organic-inorganic hybrid perovskites, and hybrids in general, in the development of materials for this field. Consequently, we consider that it is very interesting to continue studies, not only on barocaloric materials, but more specifically on the candidate presented in this work.

As future studies we propose to purify the hybrid perovskite TMNOFeCN by recrystallization, as well as to characterize it structurally by the mentioned techniques of XR, IR and SEM. Finally, we propose to complete a study of its thermal and caloric properties by differential scanning calorimetry as a function of temperature and pressure.

7. Cronograma

	Búsqueda bibliográfica	Síntesis y caracterización estructural	Elaboración de memoria e interpretación de resultados
febrero			
marzo			
abril			
mayo			
junio			
julio			
agosto			
septiembre			

Figura 21: Cronograma esquemático de las horas invertidas en este trabajo

En esta representación esquematizada se representan las horas aproximadas invertidas en cada sección de este trabajo.

En cada sección se estima que se invirtieron las siguientes horas:

- Búsqueda bibliográfica: aproximadamente 190 horas
- Síntesis y caracterización estructural: aproximadamente 30 horas
- Elaboración de la memoria e interpretación de resultados: aproximadamente 160 horas

Dentro de cada una de las secciones la intensidad del color indica la carga de trabajo en cada mes.

8. Referencias bibliográficas

- (1) Bongaarts, J. Human Population Growth and the Demographic Transition. *Philos. Trans. R. Soc. B Biol. Sci.* **2009**, *364* (1532), 2985–2990. <https://doi.org/10.1098/rstb.2009.0137>.
- (2) Wheeler, T.; von Braun, J. Climate Change Impacts on Global Food Security. *Science* **2013**, *341* (6145), 508–513. <https://doi.org/10.1126/science.1239402>.
- (3) Trenberth, K. Changes in Precipitation with Climate Change. *Climate Change Research. Clim. Res.* **2011**, *47*, 123–138. <https://doi.org/10.3354/cr00953>.
- (4) Cheng, L.; Abraham, J.; Zhu, J.; Trenberth, K. E.; Fasullo, J.; Boyer, T.; Locarnini, R.; Zhang, B.; Yu, F.; Wan, L.; Chen, X.; Song, X.; Liu, Y.; Mann, M. E. Record-Setting Ocean Warmth Continued in 2019. *Adv. Atmospheric Sci.* **2020**, *37* (2), 137–142. <https://doi.org/10.1007/s00376-020-9283-7>.
- (5) Janssens, C.; Havlík, P.; Krisztin, T.; Baker, J.; Frank, S.; Hasegawa, T.; Leclère, D.; Ohrel, S.; Ragnauth, S.; Schmid, E.; Valin, H.; Van Lipzig, N.; Maertens, M. Global Hunger and Climate Change Adaptation through International Trade. *Nat. Clim. Change* **2020**, *10* (9), 829–835. <https://doi.org/10.1038/s41558-020-0847-4>.
- (6) IPCC, 2014: Summary for Policymakers. In: *Climate Change 2014: Mitigation of Climate Change. Contribution of Working Group III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change* [Edenhofer, O., R. Pichs-Madruga, Y. Sokona, E. Farahani, S. Kadner, K. Seyboth, A. Adler, I. Baum, S. Brunner, P. Eickemeier, B. Kriemann, J. Savolainen, S. Schlömer, C. von Stechow, T. Zwickel and J.C. Minx (Eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA.
- (7) Bermúdez, J. M.; Castro, S. Refrixeración Ecológica Baixo Presión. *Cerna*. **2018**, p 4.
- (8) Briley, G. C. A History of Refrigeration. *ASHRAE J.* **2004**, *46*, S31–S34.
- (9) Birol, D. F. The Future of Cooling. **2018**, 92.
- (10) Khalil, M. A. K.; Rasmussen, R. A. The Environmental History and Probable Future of Fluorocarbon 11. *J. Geophys. Res. Atmospheres* **1993**, *98* (D12), 23091–23106. <https://doi.org/10.1029/93JD02228>.
- (11) Página web: <https://ozonewatch.gsfc.nasa.gov/facts/SH.html> revisada agosto 2020.
- (12) Ambach, W., Blumthaler, M. Biological Effectiveness of Solar UV Radiation in Humans. *Experientia* **49**, 747–753 (1993).
- (13) Molina, M. J.; Rowland, F. S. Stratospheric Sink for Chlorofluoromethanes: Chlorine Atom-Catalysed Destruction of Ozone. *Nature* **1974**.
- (14) Velders, G. J. M.; Andersen, S. O.; Daniel, J. S.; Fahey, D. W.; McFarland, M. The Importance of the Montreal Protocol in Protecting Climate. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2007**, *104* (12), 4814–4819. <https://doi.org/10.1073/pnas.0610328104>.
- (15) Página web: <https://ozonewatch.gsfc.nasa.gov/SH.html> revisada agosto 2020.

- (16) McKenzie, R.; Bernhard, G.; Liley, B.; Disterhoft, P.; Rhodes, S.; Bais, A.; Morgenstern, O.; Newman, P.; Oman, L.; Brogniez, C.; Simic, S. Success of Montreal Protocol Demonstrated by Comparing High-Quality UV Measurements with “World Avoided” Calculations from Two Chemistry-Climate Models. *Sci. Rep.* **2019**, *9* (1), 12332. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-48625-z>.
- (17) Dameris, M.; Loyola, D. G.; Nützel, M.; Coldewey-Egbers, M.; Lerot, C.; Romahn, F.; van Roozendaal, M. *First Description and Classification of the Ozone Hole over the Arctic in Boreal Spring 2020*; preprint; Dynamics/Remote Sensing/Stratosphere/Physics (physical properties and processes), **2020**. <https://doi.org/10.5194/acp-2020-746>.
- (18) *Reglamento (UE) no 517/2014 del Parlamento Europeo y del Consejo, de 16 de abril de 2014, sobre los gases fluorados de efecto invernadero y por el que se deroga el Reglamento (CE) no 842/2006* Texto pertinente a efectos del EEE; p 36.
- (19) García, J. M. B. Doctoral Thesis: Classic Molecular Compounds and Emergent Organic-Inorganic Hybrid Perovskites with (Multi) Functional Properties and (Multi) Stimuli Responsiveness, **2016**.
- (20) Crossley, S.; Mathur, N. D.; Moya, X. New Developments in Caloric Materials for Cooling Applications. *AIP Adv.* **2015**, *5* (6), 067153. <https://doi.org/10.1063/1.4922871>.
- (21) Fernández, A. G. Doctoral Thesis: Design, Synthesis and Characterization of Hybrid Organic-Inorganic Materials for Energy and Environmental Applications. **2018**.
- (22) Galasso, Francis S; Kurti, N.; Smoluchowski, R. *Structure, Properties and Preparation of Perovskite-Type Compounds*, Pergamon, **1969**.
- (23) García-Fernández, A.; Juárez-Pérez, E. J.; Sánchez-Andújar, M.; Señorís, M. A. Hybrid Organic-Inorganic Perovskites: A Spin-off of Oxidic Perovskites. 34.
- (24) Becker, M.; Klüner, T.; Wark, M. Formation of Hybrid ABX₃ Perovskite Compounds for Solar Cell Application: First-Principles Calculations of Effective Ionic Radii and Determination of Tolerance Factors. *Dalton Trans.* **2017**, *46* (11), 3500–3509. <https://doi.org/10.1039/C6DT04796C>.
- (25) Eddaoudi, M.; Kim, J.; Rosi, N.; Vodak, D.; Wachter, J.; O’Keeffe, M.; Yaghi, O. M. Systematic Design of Pore Size and Functionality in Isoreticular MOFs and Their Application in Methane Storage. *Science* **2002**, *295* (5554), 469–472. <https://doi.org/10.1126/science.1067208>.
- (26) Rao, C. N. R.; Cheetham, A. K.; Thirumurugan, A. Hybrid Inorganic–Organic Materials: A New Family in Condensed Matter Physics. *J. Phys. Condens. Matter* **2008**, *20* (8), 083202. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/20/8/083202>.
- (27) Xu, W.-J.; Du, Z.-Y.; Zhang, W.-X.; Chen, X.-M. Structural Phase Transitions in Perovskite Compounds Based on Diatomic or Multiatomic Bridges. *CrystEngComm* **2016**, *18* (41), 7915–7928. <https://doi.org/10.1039/C6CE01485B>.
- (28) Kieslich, G.; Sun, S.; Cheetham, A. K. An Extended Tolerance Factor Approach for Organic–Inorganic Perovskites. *Chem Sci* **2015**, *6* (6), 3430–3433. <https://doi.org/10.1039/C5SC00961H>.

- (29) Sletten, E.; Jensen, L. H. The Crystal Structure of Dimethylammonium Copper(II) Formate, $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2[\text{Cu}(\text{OOCH})_3]$. *Acta Crystallogr. Sect. B* **1973**, 29 (9), 1752–1756. <https://doi.org/10.1107/S0567740873005480>.
- (30) Jain, P.; Dalal, N. S.; Toby, B. H.; Kroto, H. W.; Cheetham, A. K. Order–Disorder Antiferroelectric Phase Transition in a Hybrid Inorganic–Organic Framework with the Perovskite Architecture. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130 (32), 10450–10451. <https://doi.org/10.1021/ja801952e>.
- (31) Zhang, W.; Ye, H.-Y.; Graf, R.; Spiess, H. W.; Yao, Y.-F.; Zhu, R.-Q.; Xiong, R.-G. Tunable and Switchable Dielectric Constant in an Amphidynamic Crystal. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135 (14), 5230–5233. <https://doi.org/10.1021/ja3110335>.
- (32) Burschka, J.; Pellet, N.; Moon, S.-J.; Humphry-Baker, R.; Gao, P.; Nazeeruddin, M. K.; Grätzel, M. Sequential Deposition as a Route to High-Performance Perovskite-Sensitized Solar Cells. *Nature* **2013**, 499 (7458), 316–319. <https://doi.org/10.1038/nature12340>.
- (33) Lee, M. M.; Teuscher, J.; Miyasaka, T.; Murakami, T. N.; Snaith, H. J. Efficient Hybrid Solar Cells Based on Meso-Superstructured Organometal Halide Perovskites. *Science* **2012**, 338 (6107), 643–647. <https://doi.org/10.1126/science.1228604>.
- (34) Bermúdez-García, J. M.; Sánchez-Andújar, M.; Castro-García, S.; López-Beceiro, J.; Artiaga, R.; Señarís-Rodríguez, M. A. Giant Barocaloric Effect in the Ferroic Organic–Inorganic Hybrid $[\text{TPrA}][\text{Mn}(\text{Dca})_3]$ Perovskite under Easily Accessible Pressures. *Nat. Commun.* **2017**, 8 (1), 15715. <https://doi.org/10.1038/ncomms15715>.
- (35) Bermúdez-García, J. M.; Sánchez-Andújar, M.; Señarís-Rodríguez, M. A. A New Playground for Organic–Inorganic Hybrids: Barocaloric Materials for Pressure-Induced Solid-State Cooling. *J. Phys. Chem. Lett.* **2017**, 8 (18), 4419–4423. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.7b01845>.
- (36) Moya, X.; Kar-Narayan, S.; Mathur, N. D. Caloric Materials near Ferroic Phase Transitions. *Nat. Mater.* **2014**, 13 (5), 439–450. <https://doi.org/10.1038/nmat3951>.
- (37) Yuce, S.; Barrio, M.; Emre, B.; Stern-Taulats, E.; Planes, A.; Tamarit, J.-L.; Mudryk, Y.; Gschneidner, K. A.; Pecharsky, V. K.; Mañosa, L. Barocaloric Effect in the Magnetocaloric Prototype $\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$. *Appl. Phys. Lett.* **2012**, 101 (7), 071906. <https://doi.org/10.1063/1.4745920>.
- (38) Gómez-Aguirre, L. C.; Pato-Doldán, B.; Stroppa, A.; Yang, L.; Frauenheim, T.; Mira, J.; Yáñez-Vilar, S.; Artiaga, R.; Castro-García, S.; Sánchez-Andújar, M. Coexistence of Three Ferroic Orders in the Multiferroic Compound $[(\text{CH}_3)_4\text{N}][\text{Mn}(\text{N}_3)_3]$ with Perovskite-Like Structure. *Chem. Eur. J.* **2016**, 22 (23), 7863–7870.
- (39) Byrappa, K.; Yoshimura, M. *Handbook of Hydrothermal Technology*; Materials Science and Process Technology; Elsevier Science, **2012**.
- (40) Jones, P. G. Crystal Growing. *Chem. Br.* 1981, 17, 222.
- (41) Xu, W.-J.; Li, P.-F.; Tang, Y.-Y.; Zhang, W.-X.; Xiong, R.-G.; Chen, X.-M. A Molecular Perovskite with Switchable Coordination Bonds for High-Temperature Multiaxial Ferroelectrics. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, 139 (18), 6369–6375. <https://doi.org/10.1021/jacs.7b01334>.

- (42) Smart, L. E.; Moore, E. A. *Solid State Chemistry, 3rd Edition.*; CRC Press: London, 2005.
- (43) Página web: <https://www.sai.udc.es/es/unidades/UAE> revisada agosto 2020.
- (44) Página web: <https://www.ccdc.cam.ac.uk/structures/?> revisada agosto 2020.
- (45) Página web: <https://www.ccdc.cam.ac.uk/Community/csd-community/freemercury/> revisada agosto 2020.
- (46) Página web: <http://www.crystalimpact.com/match/> revisada agosto 2020.
- (47) Página web: <https://cica.udc.gal/es/instalaciones-y-equipamiento> revisada agosto 2020.
- (48) Página web:
<https://www.thermofisher.com/order/catalog/product/IQLAADGAAGFAHDMAPC#/IQLAADGAAGFAHDMAPC> revisada agosto 2020.
- (49) Página web: <https://www.sai.udc.es/es/unidades/UEM> revisada agosto 2020.