

MÁSTER EN INVESTIGACIÓN QUÍMICA Y QUÍMICA INDUSTRIAL

Sebastián Cebado Alonso

Influencia del tamaño de partícula en las propiedades barocalóricas de materiales híbridos

Directores:

Dra. María Antonia Señarís Rodríguez y Dr. Manuel Sánchez Andújar

QUIMOLMAT 1

Centro de Investigaciones Científicas Avanzadas (CICA)

Universidade da Coruña

Septiembre 2020

Abreviaciones

ODP – Potencial de Agotamiento de la capa de Ozono

GWP – Potencial de Calentamiento Global

CFC – *Clorofluorocarbonos*

HCFC – *Hidroclorofluorocarbonos*

HFC – Hidrofluorocarbonos

HFO – *Hidrofluoroolefinas*

MC – Magnetocalóricos

EC – Electrocalóricos

eC – Elastocalóricos

BC – Barocalóricos

MOF – *Metal-Organic Framework*

SEM – Microscopio Electrónico de Barrido

DSC – Calorimetría Diferencial de Barrido

PXRD – Difracción de Rayos X en Polvo

IR – Infrarrojo

TEM – Microscopio Electrónico de Transmisión

PDSC – Calorimetría Diferencial de Barrido bajo Presión

dca – Dicianamida

TPrA – Tetrapropilamonio

Índice

1. Abstract/Resumen	1
2. Introducción	3
2.1 Refrigeración convencional	3
2.2 Refrigeración en estado sólido.....	10
2.3 Materiales híbridos orgánicos-inorgánicos	17
3. Objetivos	23
4. Estudio de casos	25
4.1 Agl en estado "bulk"	25
4.2 Agl nanoestructurado	27
5. Nanoestructuración de la perovskita híbrida [TPrA][Mn(dca₃)]	32
5.1 Síntesis.....	32
5.2 Técnicas de caracterización.....	38
5.3 Resultados y discusión	42
6. Conclusiones	45
7. Bibliografía	47

1. Abstract

Refrigeration technologies have greatly advanced during the last decades. Currently, conventional cooling devices are essentially based on the vapor compression of hazardous gases, mainly hydrofluorocarbons (HFC), although this technology has a significant maturity in the sector and a relatively low capital cost, it has several important drawbacks.

In this context, refrigeration based on solid materials with large caloric effects is becoming a potential option. It would offer several significant advances in comparison with the vapor compression technology. In particular, the barocaloric materials (BC) are becoming a very attractive alternative, because the cooling cycle is like conventional refrigeration technologies.

In this work, we tried to improve the barocaloric properties of a hybrid perovskite, specifically ([TPrA][Mn(dca)₃], using nanostructuring as a strategy in order to study its barocaloric effects as a potential application for cooling device technologies.

Due to the fact that no studies have been carried out on this nanostructured perovskite, a study of cases is carried out in order to know if in another type of family of materials the particle size is a factor that influences the barocaloric properties, hoping to be able to make a correlation with this perovskite. It was decided to focus the study of cases on AgI since there are studies of its barocaloric properties both in bulk size and in nanometric size.

To synthesize hybrid perovskite, two different methods are used, crystallization with different surfactants and microemulsions, after synthesizing it, the objective is to characterize and study the properties of the compound using various techniques such as PXRD, FTIR, TEM, SEM, TGA, DSC and PDSC, but unfortunately, due to the health crisis and pandemic caused by COVID-19, we were unable to finish the experimental work.

Resumen

Las tecnologías de refrigeración han avanzado mucho durante las últimas décadas. En la actualidad, los dispositivos de enfriamiento convencionales se basan fundamentalmente en la compresión de vapor de gases peligrosos, principalmente hidrofluorocarbonos (HFC), aunque esta tecnología tiene una madurez significativa en el sector y un costo de capital relativamente bajo, tiene varios inconvenientes importantes.

En este contexto, la refrigeración basada en materiales sólidos con grandes efectos calóricos se está convirtiendo en una alternativa ya que ofrecería varios avances significativos en comparación con la tecnología de compresión de vapor. En particular, los materiales barocalóricos (BC) se están convirtiendo en una alternativa muy atractiva, porque el ciclo de enfriamiento es como las tecnologías de refrigeración convencionales.

En este trabajo se intentó mejorar las propiedades barocalóricas de una perovskita híbrida, en concreto la $[\text{TPrA}] [\text{Mn}(\text{dca})_3]$, usando como estrategia la nanoestructuración con el fin de estudiar sus efectos barocalóricos como una aplicación potencial para tecnologías de dispositivos de enfriamiento.

Debido a que no se han realizado estudios sobre esta perovskita nanoestructurada, se realiza un estudio de casos con el fin de conocer si en otro tipo de familia de materiales el tamaño de partícula es un factor que influya en las propiedades barocalóricas, esperando poder hacer una correlación con esta perovskita. Se decide hacer el estudio de casos sobre el AgI ya que hay estudios de sus propiedades barocalóricas tanto en tamaño "bulk" como en tamaño nanométrico.

Para sintetizar la perovskita híbrida se utilizan dos métodos diferentes, cristalización con diferentes surfactantes y microemulsiones, luego de sintetizarlo, el objetivo es caracterizar y estudiar las propiedades del compuesto utilizando diversas técnicas como PXRD, FTIR, TEM, SEM, TGA, DSC y PDSC, pero desafortunadamente debido a la crisis de salud y la pandemia causada por COVID-19, no pudimos terminar el trabajo experimental.

2. Introducción

2.1 Refrigeración convencional

Hoy en día, los sistemas de refrigeración son omnipresentes en plantas industriales, edificios de servicios o espacios habitables para mantener la temperatura adecuada de máquinas tecnológicas, productos electrónicos, alimentos, bebidas, medicamentos y una gran lista de servicios diarios. La refrigeración representa más del 20% del total de energía consumida en el mundo y por tanto es uno de los principales sumideros del consumo eléctrico global. Aún más, se espera que esta demanda de energía crezca dramáticamente en las próximas décadas como consecuencia del calentamiento global.

Actualmente, los dispositivos de enfriamiento convencionales se basan esencialmente en la compresión de gases peligrosos. Así, aunque esta tecnología presenta una madurez importante en el sector y un costo de capital relativamente bajo, tiene varios inconvenientes importantes.¹

Tradicionalmente, la refrigeración se basa en la compresión de gases refrigerantes que experimentan una transición de fase gas a líquida impulsada por la aplicación de presión hidrostática. El tipo de gas seleccionado puede variar en función de la aplicación final que se desee. Las propiedades físicas, como el punto de ebullición, la densidad, la entalpía de transición de fase y la entropía, son muy importantes para seleccionar el gas refrigerante adecuado.² Pero, también existen importantes propiedades químicas que se deben considerar para evitar cualquier riesgo para el medio ambiente y/o el consumidor. Además de la toxicidad, dos de los peligros más críticos asociados con los refrigerantes de gas son la destrucción de la capa de ozono y la contribución al calentamiento global. Por ello cuando se especifica las características de los gases de refrigeración se indican los siguientes dos parámetros:

- Potencial de agotamiento de la capa de ozono (ODP): es el valor relativo que define la cantidad de degradación que puede ocasionar a la capa de ozono respecto

al triclorofluorometano (también conocido como R-11), el cual tiene un valor fijado de ODP igual a 1, correspondiente al Protocolo de Montreal.³

- Potencial de calentamiento global (GWP): valor dado a un gas de efecto invernadero que mide la contribución al calentamiento global en base al dióxido de carbono (CO₂).⁴

Al paso del tiempo, se han utilizado diferentes gases refrigerantes a medida que evolucionaban las tecnologías de refrigeración, tratando de superar cualquier peligro e impacto ambiental.⁵ A continuación, se hablará sobre los principales gases refrigerantes y de sus propiedades e impactos medioambientales.

Clorofluorocarbonos (CFC)

Los clorofluorocarbonos (CFC) son halocarbonos que contienen solo carbono (C), cloro (Cl) y flúor (F). Fueron utilizados desde principios de la década de 1930 hasta su prohibición por el Protocolo de Montreal. Estos gases tienen un valor muy grande de ODP, y es posible que puedan llegar a la estratosfera donde pueden persistir durante cientos de años, ocasionando el agotamiento de la capa de ozono de nuestro planeta.

Tabla 1. CFC comúnmente más utilizados.^{6,7,8}

Número de identificación	Nombre	Fórmula química	Peso molecular (g/mol)	ODP	GWP
R-11	triclorofluorometano	CFCl ₃	137.37	1	4750
R-12	diclorodifluorometano	CCl ₂ F ₂	120.91	1	10900
R-13	clorotrifluorometano	CClF ₃	104.46	1	13900
R-113	1,1,2-tricloro-1,2,2-trifluoroetano	CCl ₂ FCClF ₂	187.375	0.8	6130
R-114	1,2-dicloro-1,1,2,2-tetrafluoroetano	CClF ₂ CClF ₂	170.92	1	10000
R-115	cloropentafluoroetano	CClF ₂ CF ₃	154.466	0.6	7370

Algunos de los CFC más utilizados son el triclorofluorometano (R-11), diclorodifluorometano (R-12), clorotrifluorometano (R-13), 1,1,2-tricloro-1,2,2-trifluoroetano (R-113), entre otros, mostrados en la Tabla 1.

La razón por la cual los valores de ODP son muy cercanos a 1 es a causa del gran tiempo de vida que presentan estos gases, siendo más de 50 años para todos estos.⁹

Hidroclorofluorocarbonos (HCFC)

Los hidroclorofluorocarbonos son halocarbonos que, al igual que los CFC, contienen, carbono (C), cloro (Cl) y flúor (F) pero también contienen al menos un átomo de hidrógeno (H). Crecieron en importancia alrededor de la década de 1950, y dominaron, juntos con los CFC, la segunda generación de refrigeración (entre las décadas de 1930 y 1990). Todavía se utilizaron, aunque en mucha menor medida, en la tercera generación (entre los años 1990 y 2010) debido a las menores restricciones del Protocolo de Montreal.¹⁰

Al igual que los CFC, tener cloro es un potencial problema ambiental, debido a la destrucción de la capa de ozono, sin embargo, los HCFC no son persistentes como los CFC, y no es fácil que los HCFC alcancen la estratosfera y la capa de ozono como en el caso de los CFC. Esto ocurre así ya que tiene un menor tiempo de vida debido a los átomos de hidrógeno presentes, los cuales reaccionan con el radical hidroxilo presente en la troposfera.¹¹

Algunos de los HCFC más utilizados son el diclorofluorometano (R-21), clorodifluorometano (R-22), clorofluorometano (R-31), 2-Cloro-1,1,2,2-tetrafluoroetano (R-124), entre otros, mostrados en la Tabla 2.

Tabla 2. HCFC comúnmente más utilizados.^{6,8,12}

Número de identificación	Nombre	Fórmula química	Peso molecular (g/mol)	ODP	GWP
R-21	diclorofluorometano	CHCl ₂ F	102.92	0.04	151
R-22	dlorodifluorometano	CHClF ₂	86.42	0.055	1810
R-31	clorofluorometano	CH ₂ ClF	68.48	0.02	65
R-123	2,2-dicloro-1,1,1-trifluoroetano	C ₂ HF ₃ Cl ₂	152.93	0.02	77
R-124	2-cloro-1,1,2,2-tetrafluoroetano	CHF ₂ CClF ₂	136.478	0.022	609
R-141b	1,1-dicloro-1-fluoroetano	CH ₃ CFCl ₂	116.95	0.11	725
R-142b	1-cloro-1,1-difluoroetano	CH ₃ CF ₂ Cl	100.495	0.065	2310
R-225ca	3,3-dicloro-1,1,1,2,2-pentafluoropropano	C ₃ HF ₅ Cl ₂	202.937	0.025	122
R-225cb	1,3-dicloro-1,1,2,2,3-pentafluoropropano	C ₃ HF ₅ Cl ₂	202.937	0.033	595

En este caso los bajos valores de ODP son causados debido al menor tiempo de vida de estos compuesto, que es alrededor de 5 y 20 años.

Hidrofluorocarbonos (HFC)

Los hidrofluorocarbonos son halocarbonos que contienen solo carbono (C), hidrógeno (H) y flúor (F).

En este caso estos compuestos no tienen cloro en su estructura lo que significa que tienen un potencial de agotamiento de la capa de ozono de cero. Tras el Protocolo de Montreal y la restricción de los CFC y HCFC, los HFC tomaron mucha importancia en la industria de la refrigeración, de los que la mayoría de los gases de refrigeración utilizados en la actualidad pertenecen a este grupo. Sin embargo, debido a la reciente conciencia sobre el calentamiento global, los gobiernos internacionales también están limitando el uso de estos refrigerantes, que presentan un GWP muy grande.

Algunos de los HFC más utilizados son 1,1,1,2-trifluoroetano (R-134a), y diferentes mezclas del anterior, difluorometano (R-32), 1,1,2,2,2-pentafluoroetano (R- 125), entre otros, como se muestra en la Tabla 3.

Tabla 3. HFC comúnmente más utilizados.¹³

Número de identificación	Compuestos químicos	Número de identificación	Proporción	GWP
R-134a	CH ₂ FCF ₃	R-134a	100%	1387
R-407a	CH ₂ FCF ₃	R-134a	40%	2017
	CHF ₂ CF ₃	R-125	40%	
	CH ₂ F ₂	R-32	20%	
R-407f	CH ₂ FCF ₃	R-134a	40%	1825
	CHF ₂ CF ₃	R-125	30%	
	CH ₂ F ₂	R-32	30%	
R-410a	CH ₂ F ₂	R-32	50%	1975
	CHF ₂ CF ₃	R-125	50%	

Hidrofluoroolefinas (HFO)

Las hidrofluoroolefinas son muy similares a los HFC, contienen carbono (C), hidrógeno (H) y flúor (F), pero son insaturadas. Se han sintetizado recientemente y se están comenzando a utilizar como alternativa a los HFC.

Al igual que los HFC, los HFO no tienen cloro ni bromo en su estructura, por lo que no destruyen la capa de ozono, además su tiempo de vida es muy bajo y su GWP es similar al del CO₂.

Este tipo de gases resuelven el problema de la destrucción de la capa de ozono y el problema del calentamiento global, pero, por otro lado, algunos de estos gases son inflamables (R-1234yf y R-1234 (E)), y tienen un alto riesgo de formar ácidos corrosivos, como el ácido trifluoroacético y el fluoruro de hidrógeno, por lo que no son una solución perfecta.¹⁴

Tabla 4. HFO comúnmente más utilizadas.^{5,14,15}

Número de identificación	Nombre	Fórmula química	Peso molecular (g/mol)	Años de tiempo de vida	GWP (respecto a CO ₂)
R-1234yf	2,3,3,3-tetrafluoropropeno	CF ₃ CF=CH ₂	114.043	10.5	<1
R-1234(E)	Trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno	CF ₃ CF=CHF	114.043	16.4	<1
R-1234(Z)	Cis-1,3,3,3-tetrafluoropropeno	CF ₃ CF=CHF	114.043	10	<1
R-1336mzz(Z)	Cis-1,1,4,4-tetrafluorobuteno	CF ₃ CH=CHCF ₃	164.091	22	2

Regulaciones y restricciones

Es evidente que los humanos con el paso del tiempo hemos tenido un gran impacto medio ambiental negativo, pero en los últimos años se ha adoptado una conciencia social respecto a este tema, que ha logrado llegar a restricciones importantes de emisiones de gases en las últimas décadas.

Posiblemente, el acuerdo internacional más significativo para proteger nuestro medio ambiente es el Protocolo de Montreal, firmado en 1987. Este acuerdo limitaba el uso de gases que agotan la capa de ozono, como los CFC y los HCFC.

Más recientemente, la Unión Europea enmendó el reglamento anterior sobre gases fluorados (2006) para limitar el uso de gases fluorados de calentamiento global, como los HCFC y HFC.

Protocolo de Montreal

El Protocolo de Montreal es uno de los protocolos de la Convención de Viena para la protección de la capa de ozono, que se centró en la limitación de las sustancias que podrían agotar la capa de ozono, se acordó el 16 de septiembre de 1987 y entró en vigor el 16 de septiembre de 1989.

Las sustancias con diferente potencial de agotamiento de la capa de ozono (ODP) se clasificaron en anexos y grupos con diferentes restricciones. El anexo A comprendía el grupo I, con los CFC más utilizados (R-12, R-11 y R-113), y el grupo II, con otros halocarbonos que contienen bromo. Por otra parte, en el Anexo B se enumeran el resto de CFC menos comunes. Ambos Anexos tuvieron limitación en el uso de sustancias con un ODP grande de entre 0.7 y 1. Mientras que, en el anexo C hay diferentes grupos, como los HCFC con ODP de alrededor 0.1.¹⁶

Las sustancias del anexo A recibieron las restricciones más altas como consecuencia de su mayor ODP, mientras que las sustancias del anexo C debido a su menor ODP fueron menos restringidas.^{17,18} Debido a estas restricciones, el uso de CFC en la tercera generación de refrigeración (décadas de 1990 a 2010) prácticamente desaparece, mientras que los HCFC todavía tuvieron poca importancia en los dispositivos de refrigeración.

Regulación Europea sobre los gases fluorados

El objetivo del reglamento de la UE sobre gases fluorados (no. 517/2014) es proteger el medio ambiente mediante la reducción de las emisiones de gases fluorados de efecto invernadero.

Tabla 5. Limitaciones del % de uso de HFC con el paso del tiempo de acuerdo con el calendario fijado por regulación de gases fluorados.¹⁷

Año	Uso en % de HFC
2015	100%
2016-2017	93%
2018-2020	63%
2021-2023	45%
2024-2026	31%
2027-2029	24%
2030	21%

El reglamento estableció normas sobre uso, contención, recuperación y destrucción de estos gases, así como las condiciones para su comercialización. De manera

general, este reglamento limitará progresivamente el uso de HFC entre los años 2015 a 2030, como se muestra en la Tabla 5.

2.2 Refrigeración en estado sólido

En este contexto, una alternativa muy atractiva a la tecnología de compresión de vapor son los materiales de enfriamiento en estado sólido. La refrigeración en estado sólido está sustentada en que al aplicar y remover un estímulo específico a determinados materiales sólidos, estos experimentan una transición de fase. Esta respuesta produce un cambio de entalpía y entropía obteniendo transformaciones exotérmicas y endotérmicas como se observa en la Fig. 1.

La refrigeración basada en materiales en estado sólido con grandes efectos calóricos, que experimentan grandes cambios de temperatura cuando se aplica un campo externo, ofrecen un avance significativo en comparación con la tecnología de compresión de gas.¹⁸

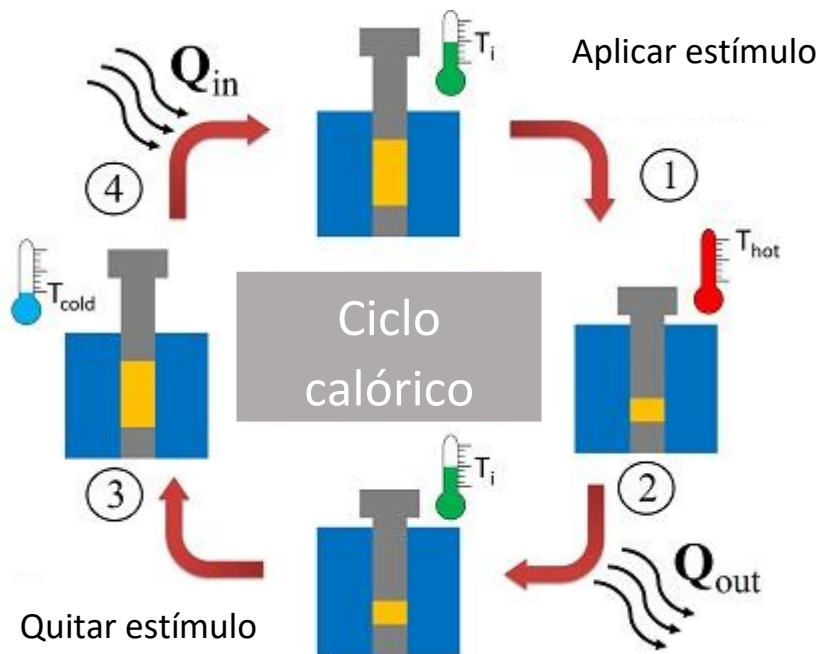


Figura 1. Esquema de ciclo de refrigeración para un material de enfriamiento sólido donde el estímulo externo puede ser un campo magnético o eléctrico, presión uniaxial o presión hidrostática.¹⁹

Los materiales calóricos para poder ser utilizados en aplicaciones de refrigeración en estado sólido tienen que cumplir con los siguientes parámetros:

- Temperatura de transición (T_t), se busca que la transición de fase sea lo más próximo posible a la temperatura ambiente
- Cambio de entropía (ΔS), se busca que haya una alta variación de entropía asociada a la transición de fase, idealmente se quieren cambios colosales de entropía
- Temperatura adiabática ($|\Delta T|$), se refiere al cambio de temperatura que sufre el material al aplicar y quitar el estímulo. Se busca que este parámetro sea un valor alto
- Coeficiente calórico, se refiere a la variación de la temperatura de transición en función del estímulo aplicado. Coeficiente calóricos más altos significan que el dispositivo de refrigeración requiere un estímulo menor para ser capaz de enfriar, por lo que interesa que este coeficiente sea alto

Los materiales refrigerantes en estado sólido se pueden categorizar en función de qué estímulo externo se necesite para provocar el correspondiente efecto calórico, entendido como un cambio adiabático de la temperatura y/o un cambio isotérmico de la entropía inducido por dichos estímulos.

Dependiendo del campo aplicado y del cambio de la propiedad física, existen cuatro tipos de materiales calóricos: los magnetocalóricos, electrocalóricos, elastocalóricos y barocalóricos.²⁰

En general, los materiales calóricos se calientan cuando les es aplicado un campo externo, y de la misma manera, se enfrían cuando se remueve dicho campo.

Materiales magnetocalóricos

Los materiales magnetocalóricos (MC) son aquellos materiales que manifiestan efectos calóricos bajo la aplicación de un campo magnético externo. Este campo magnético externo produce un cambio en la magnetización. Al tener un aumento o disminución de la fuerza de un campo magnético externo modifica el orden de los momentos magnéticos de los átomos que forman el material, alterando así la entropía magnética y obteniendo el efecto magnetocalórico.

El efecto magnetocalórico fue descrito por primera vez en 1917 por P. Weiss y A. Piccard en el artículo “El fenómeno magnetocalórico”, el cual describe un cambio de temperatura del níquel cuando un campo magnético es aplicado a 618 K.^{21,22} A pesar de haber sido descubierto en 1917, no fue sino hasta 1997 que fue descubierto el efecto magnetocalórico gigante en el compuesto $Gd_5Si_2Ge_2$ por V.K. Pecharsky y K.A Gschneider²³, lo que originó un gran incremento en investigaciones de materiales que presentan efectos calóricos gigantes.²⁴

El efecto magnetocalórico se define como el calentamiento o enfriamiento, es decir, el cambio de temperatura, de un material magnético debido a la aplicación de un campo magnético. A este efecto lo han llamado desmagnetización adiabática durante años, aunque este fenómeno es una aplicación práctica del efecto magnetocalórico en materiales magnéticos. El origen físico de este efecto es el acoplamiento de la subred magnética al campo magnético aplicado (H), que cambia la contribución magnética a la entropía del sólido.²⁵

Hoy en día existe un gran interés en utilizar el materiales que presentan efecto magnetocalórico como tecnología alternativa para la refrigeración, desde la temperatura ambiente hasta las temperaturas de licuefacción de hidrógeno y helio. La refrigeración mediante materiales magnetocalóricos ofrece la perspectiva de una alternativa de eficiencia energética y respetuosa con el medio ambiente a la tecnología común de refrigeración por ciclo de vapor que se utiliza actualmente.

La siguiente tabla muestra los parámetros calóricos para los materiales magnetocalóricos más estudiados, que son temperatura de transición (T), cambio de entropía isotérmica ($|\Delta S|$), cambio de temperatura adiabático ($|\Delta T|$) al someter al material a un campo magnético) y campo magnético ($\mu_0 |\Delta H|$).

Tabla 6. Materiales MC más estudiados.^{20,26}

MC material	T (K)	$ \Delta S $ (J K ⁻¹ kg ⁻¹)	$ \Delta T $ (K)	$\mu_0 \Delta H $ (T)
Gd	294	11	13	5
Gd ₅ Si ₂ Ge ₂	280	19	15	5
MnAs	317	34	13	5
MnCoBeB _{0.02}	277	47	24	5
LaFe _{11.57} Si _{1.43} H _{1.3}	291	28	13	5
Ni ₅₅ Mn ₂₀ Ga ₂₅	311	29	2.2	5
Fe ₄₉ Rh ₅₁	308	20	13	2
MnFe _{0.95} P _{0.59} Si _{0.3} B _{0.075}	281	9.8	1.6	0.4

Los materiales magnetocalóricos presentan grandes cambios de entropía y de temperatura, pero estos materiales requieren campos magnéticos muy grandes (5 T) para generar dicho efecto. Para ponerlo en contexto, se requieren materiales superconductores que tienen que estar refrigerados con helio líquido para generar estos campos magnéticos tan grandes. Debido a esto, los materiales magnetocalóricos no son una buena alternativa para implementarlos en sistemas de refrigeración, ya que es prácticamente imposible comercializar esos sistemas necesitando campos magnéticos tan grandes.

Materiales electrocalóricos

En el caso de los materiales electrocalóricos (EC) estos presentan efectos calóricos bajo la aplicación de un campo eléctrico externo, que en este caso produce un cambio en la polarización del material.²⁰

Los cambios térmicos que ocurren en los materiales ferroeléctricos al aplicar o eliminar campos eléctricos se conocen como efecto electrocalórico. El efecto electrocalórico fue reportado por primera vez en 1930 en la sal de Rochelle (tartrato de potasio y sodio). Este reporte inició las investigaciones en este campo a pesar de que el efecto electrocalórico en este material es muy bajo ($|\Delta T| = 0.003$ K).²⁷ En 1962, se informó un gran efecto electrocalórico en el compuesto BaTiO₃.^{24,28}

Cuando se aplica un campo eléctrico a un material ferroeléctrico, inducirá un cambio en la polarización y, en consecuencia, un cambio en la entropía y temperatura del

material. Tal cambio de temperatura y entropía inducido por campo eléctrico en un material dieléctrico genera el conocido efecto electrocalórico. El efecto electrocalórico se origina en el cambio de fase entre un estado polar ordenado y un estado apolar desordenado.

Las principales ventajas de los materiales electrocalóricos se deben a que muchos de los materiales ferroeléctricos son cerámicas o polímeros, y que estos son baratos y se estimulan con campos eléctricos que son fáciles de generar.²⁹

La siguiente tabla muestra los materiales electrocalóricos más estudiados informados con sus parámetros respectivamente, los cuales son temperatura de transición (T), cambio de entropía isotérmica ($|\Delta S|$), cambio de temperatura adiabático ($|\Delta T|$) al someter al material a un campo eléctrico y campo eléctrico ($|\Delta E|$).

Tabla 7. Materiales EC más estudiados.²⁰

EC material	T (K)	$ \Delta S $ ($\text{J K}^{-1} \text{Kg}^{-1}$)	$ \Delta T $ (K)	$ \Delta E $ (kV cm^{-1})
Bulk				
KH_2PO_4	123	3.5	1.0	10
BaTiO_3	397	2.1	0.9	4
Film				
$\text{PbZr}_{0.95}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_3$	499	8.0	12	480
(r) $\text{Pb}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{ZrO}_3$	290	47	45	598
**P(VDF-TrFE)	390	87	21	3000
***P(VDF-TrFE)	323	130	28	1800
(r)**P(VDF-TrFE-CFE)	350	85	22	3500
Relaxor ferroelectrics, denoted as (r), display transitions that are broad in temperature and resemble ferroelectric phase transitions. **P(VDF-TrFE), poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene) 70/30 mol%. ***P(VDF-TrFE), poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene) 65/35 mol%.**P(VDF-TrFE-CFE), poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene-chlorofluoroethylene) 56.2/36.3/7.6 mol%.				

A pesar de lo anteriormente mencionado, los materiales electrocalóricos también tienen sus propias limitaciones, estos materiales también necesitan campos eléctricos muy grandes para operar, es por esa razón que se utilizan películas delgadas para reducir el campo eléctrico necesario para generar el efecto. A pesar de esto, no son una buena alternativa debido a que la masa térmica de las películas delgadas es muy pequeña para ser de interés para las tecnologías de refrigeración

tradicionales. Además, en el caso de utilizar materiales en “bulk”, los grandes campos eléctricos que se aplican a los materiales tienden a provocar una falla eléctrica.

Materiales elastocalóricos

Los materiales elastocalóricos (eC) muestran efectos calóricos bajo la aplicación de estrés o presión uniaxial. En este caso, la tensión o presión uniaxial produce un alargamiento o deformación elástica en el material elastocalórico.

Los materiales elastocalóricos no fueron muy relevantes hasta 2008, cuando E. Bonnot et al., informaron un gran cambio de entropía inducido por el estrés uniaxial en Cu-Zn-Al.³⁰ Este informe generó un impulso en las investigaciones sobre materiales elastocalóricos.²⁴

La siguiente tabla enumera los materiales elastocalóricos más estudiados con su temperatura de transición (T), cambio de entropía isotérmica ($|\Delta S|$), cambio de temperatura adiabático ($|\Delta T|$) al aplicar tensión uniaxial sobre el material y tensión uniaxial ($|\Delta \sigma|$).

Tabla 8. Materiales eC más estudiados.²⁰

eC material	T (K)	$ \Delta S $ ($\text{J K}^{-1} \text{kg}^{-1}$)	$ \Delta T $ (K)	$ \Delta \sigma $ (GPa)
$\text{Cu}_{69.6}\text{Al}_{27.7}\text{Ni}_{2.7}$	308	22	14	0.15
NiTi	295	32	17	0.65
$\text{Ni}_{50.1}\text{Ti}_{49.9}$	343	45	28	0.90
$\text{Ni}_{50.2}\text{Ti}_{49.8}$	296	74	40	0.80

Los materiales elastocalóricos tienen una limitación importante en su aplicación, que es la fatiga mecánica se genera en el material como consecuencia de la aplicación repetida de una tensión o presión uniaxial y se produce la fractura del material.

Materiales barocalóricos

Los materiales barocalóricos (BC) tienen muchas similitudes con los materiales elastocalóricos, si bien en lugar de presión uniaxial, los materiales BC presentan efectos calóricos bajo la aplicación de presión hidrostática. El volumen es el

parámetro físico que cambia como consecuencia de la aplicación de presión hidrostática en materiales BC.

El estudio del efecto BC comienza a principios de la década de los 2000, pero no fue sino hasta 2010, debido a la publicación por el grupo de L. Mañosa de un efecto barocalórico gigante en Ni-Mn-In³¹, que generó un impulso en las investigaciones de materiales con este efecto. Otra contribución importante a este campo fue en 2017 cuando J.M. Bermúdez García et al. informó un efecto barocalórico gigante en la perovskita [TPrA][Mn(dca)₃] muy cerca de la temperatura ambiente^{32,33}. Este descubrimiento permitió el estudio de nuevas familias de materiales con efecto BC y propiedades prometedoras.²⁴

Uno de los requisitos más importantes para poder utilizar materiales BC como refrigerantes en estado sólido, es que se debe poder obtener el efecto BC aplicando presiones bajas mediante los compresores que se usan actualmente en la tecnología de compresión-descompresión de gases.

La siguiente tabla enumera los parámetros calóricos de los materiales BC más relevantes, tanto los más estudiados como los más prometedores, que son la temperatura de transición (T_t), el cambio de entropía isotérmica ($|\Delta S|$), el cambio de temperatura adiabático ($|\Delta T|$) al aplicar presión hidrostática al material y la presión hidrostática (p).

Tabla 9. Materiales BC más estudiados.^{20,33,34,35}

BC material	T (K)	$ \Delta S $ (J K ⁻¹ kg ⁻¹)	$ \Delta T $ (K)	p (GPa)
Ni _{49.26} Mn _{36.08} In _{14.66}	293	24	4.5	0.26
LaFe _{11.33} Co _{0.47} Si _{1.2}	237	8.7	2.2	0.20
Gd ₅ Si ₂ Ge ₂	270	11	1.1	0.20
Fe ₄₉ Rh ₅₁	308	12.5	8.1	0.11
Mn ₃ GaN	285	21.6	4.8	0.09
(NH ₄) ₂ SO ₄	219	60	8	0.1
[TPrA][Mn(dca) ₃]	330	35.1	4.8	0.00689
Neopentylglycol	320	500	30	0.52
AgI	420	60	18	0.25

El principal inconveniente de los materiales elastocalóricos es la fatiga mecánica producida por la aplicación de tensión uniaxial, mientras que en el caso de los materiales BC, esto es una ventaja pues la presión hidrostática minimiza dicha fatiga mecánica. En particular, estos materiales tienen el potencial de ser una nueva opción de refrigeración. La mayoría de ellos aún son desconocidos y necesitan ser estudiados, pero algunos de los que ya han sido estudiados han mostrado propiedades prometedoras para dicha aplicación. Algunos ejemplos de materiales prometedores en el campos son los materiales híbridos orgánicos-inorgánicos, de los que se hablará en el siguiente apartado, y los cristales plásticos.^{33,34}

2.3 Materiales híbridos orgánicos-inorgánicos

Los materiales híbridos orgánicos-inorgánicos se pueden definir como materiales que incorporan componentes orgánicos e inorgánicos como bloques de construcción en la misma estructura cristalina. Dichos bloques de construcción consisten en cationes metálicos o grupos metálicos unidos normalmente por ligandos orgánicos o inorgánicos, que forman estructuras con diferentes dimensionalidades (1D, 2D, 3D) que pueden ubicar moléculas huésped (típicamente cationes orgánicos o moléculas de solvente) dentro de sus cavidades.^{36,37}

Estos materiales pueden clasificarse en función de su porosidad en materiales híbridos densos y porosos. Los conocidos como híbridos porosos están compuestos por ligandos orgánicos grandes y flexibles que forman grandes cavidades o canales abiertos que facilitan la difusión, intercambio y liberación de moléculas huésped. Estos materiales, también llamados “*metal-organic framework*” (MOF) han recibido mucha atención desde los años 90 debido a sus potenciales aplicaciones en catálisis, separación molecular, almacenamiento de gases o remoción de contaminantes, entre otros. Por otro lado, los híbridos densos contienen ligandos más cortos que forman cavidades más pequeñas donde las moléculas huéspedes están confinadas con una movilidad mucho más limitada. Como resultado, se ha descubierto recientemente que los híbridos densos, con estructuras que recuerdan a las de algunos sólidos inorgánicos clásicos, también presentan propiedades

funcionales y multifuncionales, como propiedades ópticas, magnéticas o eléctricas.³⁸

La ventaja más obvia de los híbridos orgánico-inorgánicos es que pueden combinar favorablemente las propiedades, a menudo diferentes, de los componentes orgánicos e inorgánicos en un solo material. Debido a las muchas combinaciones posibles de componentes, este campo es muy creativo, ya que brinda la oportunidad de crear materiales multifuncionales y materiales sensibles a múltiples estímulos, en los que la aplicación de estímulos externos únicos o múltiples es capaz de inducir funcionalidades específicas.

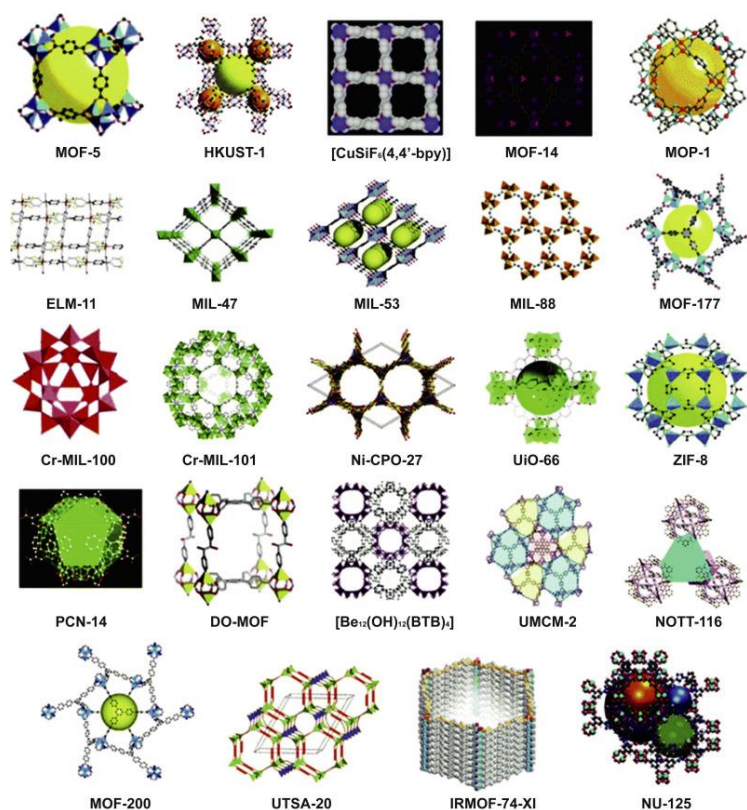


Figura 2. Imagen con algunos ejemplos de MOFs.⁵⁰

Probablemente la característica más peculiar de los materiales híbridos, que hace que esta clase de materiales sea interesante para muchas aplicaciones, es su procesamiento. A diferencia de los materiales inorgánicos puros en estado sólido, que a menudo requieren un tratamiento a alta temperatura para su procesamiento, los materiales híbridos muestran un manejo más parecido al polímero. Por tanto,

estos materiales pueden conformarse de cualquier forma a granel y nanoestructurados, como películas delgadas o nanopartículas, mediante un simple proceso de solución, lo que lleva a un conformado fácil y económico mediante un simple tratamiento químico. Por lo tanto, la combinación de propiedades multifuncionales interesantes aunado a el procesamiento de bajo costo, prevé un futuro prometedor para los materiales híbridos orgánicos-inorgánicos densos en la próxima generación de dispositivos tecnológicos y aplicaciones energéticas y ambientales. En este contexto, una clase de materiales híbridos orgánicos-inorgánicos densos en los que se han dedicado importantes esfuerzos en los últimos años, son las llamadas perovskitas híbridas, basadas en la estructura de perovskita tridimensional (3D) ABX_3 , donde los sitios A y/o X se convierten en bloques de construcción orgánicos. Cabe destacar que las novedades en este campo aún están creciendo y muy recientemente se han reportado nuevas propiedades en las perovskitas híbridas, como el colosal efecto barocalórico, la gran respuesta piezoeléctrica y su uso como emisores de luz blanca.

Efecto barocalórico en perovskitas híbridas

Las perovskitas son sólidos con fórmula general ABX_3 y en su estructura cristalina, los cationes B se sitúan en un entorno octaédrico rodeados por seis aniones X. Estos octaedros comparten todos sus vértices y, forman una cavidad cuboctaédrica que es ocupada por los cationes A como se puede observar en la Fig. 3.³⁹

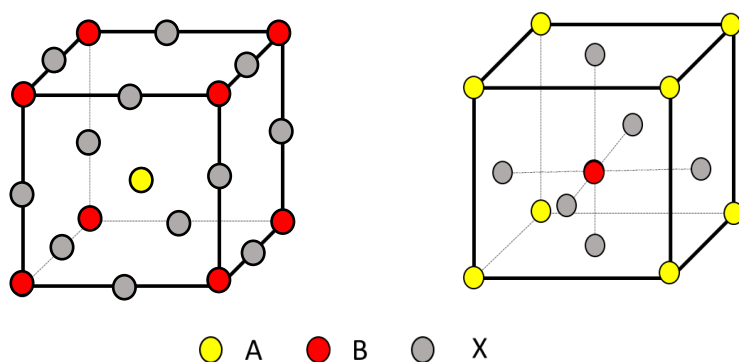


Figura 3. Dos visiones alternativas de la celda unidad de los sólidos con estructura perovskita ABX_3 .

Cuando se sustituyen los aniones monoatómicos X por aniones orgánicos o inorgánicos poliatómicos como HCO_2^- , CN^- , $(\text{N}(\text{CN}_2)^-)$, etc., esta cavidad se amplía, permitiendo la entrada a cationes más grandes. Los cationes introducidos en la posición A también pueden ser cationes orgánicos como dimetilamonio, tetrapropilamonio, etc.

Cuando inició el estudio de este tipo de materiales, se descubrió que varios de estos híbridos con estructuras de tipo perovskita experimentaban transiciones de fase estructurales. Tal es el caso del compuesto $[\text{TPrA}][\text{Mn}(\text{dca})_3]$ (TPrA = tetrapropilamonio, dca = dicianamida), en el que se produce una transición desde una fase ordenada (polimorfo I de baja temperatura) a una fase desordenada (polimorfo II de alta temperatura) en la que los aniones dca y los cationes TPrA se encuentran totalmente desordenados, lo que produce una distorsión de la estructura como se observa en la Fig. 4.³²

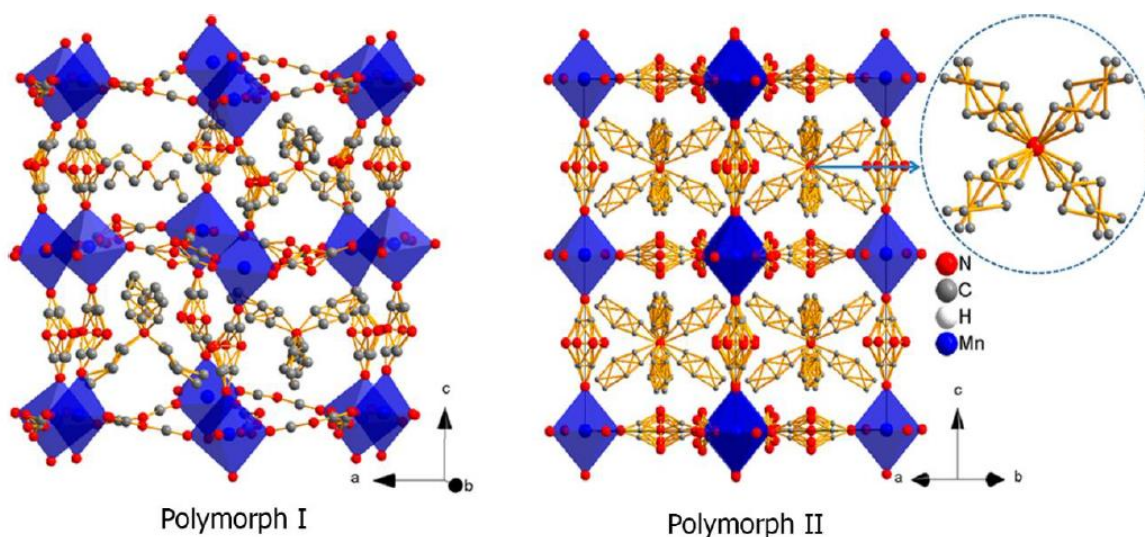


Figura 4. Estructura del $[\text{TPrA}][\text{Mn}(\text{dca})_3]$, un híbrido orgánico-inorgánico denso de estructura tipo perovskita. Se observan el polimorfo I tanto el polimorfo II.³²

Esta transición de fase lleva asociada una elevada variación entálpica y entrópica, lo que conlleva a que en los cambios de fase se absorba o emita calor. Además, se encontró que temperatura de la transición de fase podía desplazarse a mayores temperaturas al aplicar presión hidrostática.

Estudios recientes en el grupo de investigación en el que estoy trabajando, han informado efectos barocalóricos gigantes bajo presiones fácilmente accesibles en la dicha perovskita híbrida [TPrA][Mn(dca)₃] y en [TPrA][Cd(dca)₃].³³

Además, este grupo de investigación ha identificado recientemente los requisitos principales que los materiales BC deben reunir para mostrar efectos barocalóricos gigantes para aplicaciones de enfriamiento de interés: (i) una entropía grande y reversible relacionada con el cambio de una transición de fase sólido a sólido, (ii) una gran dependencia de la presión de la temperatura de transición, $\delta T_t/\delta P$, el cual es llamado coeficiente barocalórico, y (iii) una temperatura de transición adecuada, abreviada T_t , que debe de coincidir bien con la de la aplicación en la que se desee utilizar, por practicidad esto debe de ser preferentemente cerca a la de la temperatura ambiente para que sea viable.⁴⁰

Y se espera que otras perovskitas híbridas exhiban también grandes efectos calóricos, bajo la aplicación de presión hidrostática debido a sus estructuras cristalinas bastantes flexibles.

En este contexto, el grupo se ha dado a la tarea de examinar la literatura en la búsqueda de perovskitas híbridas, que muestren los requisitos adecuados para presentar las propiedades BC y ser utilizadas en aplicaciones de este tipo como se resume en la Fig. 5 y en la tabla 10. Informaron, por ejemplo, que los compuestos MAPbX₃ se han estudiado intensamente debido a sus grandes propiedades fotovoltaicas y optoelectrónicas sin precedentes, pero también muestran requisitos adecuados para exhibir un efecto BC asociado a la transición de fase de orden-desorden.

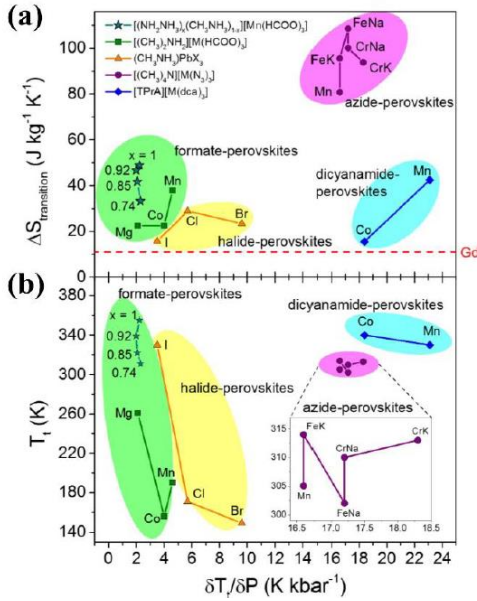


Figura 5. Gráfica comparativa con coeficientes barocalóricos contra (a) cambio de entropía de transición y (b) temperatura de transición de diferentes familias de perovskitas híbridas.⁴¹

Por lo tanto, gracias a la gráfica de la Fig. 5. se puede observar que a pesar de que a lo largo de los últimos años las perovskitas híbridas de haluro de plomo han sido estudiadas, este efecto BC es una propiedad novedosa y prometedora para esta familia emergente de compuestos.

Tabla 10. Parámetros calóricos de diferentes perovskitas híbridas.⁴⁰

material	T_t (K) exp.	$ \Delta V \times 10^{-5}$ (m ³ kg ⁻¹) exp.	ΔS_l (J kg ⁻¹ K ⁻¹) exp.	$\delta T_t/\delta P_l$ (K kbar ⁻¹) calc.	$\delta T_t/\delta P_l$ (K kbar ⁻¹) exp.
[TPrA][Mn(dca) ₃]	330	0.9937	42.5	23.4	23.1
[TPrA][Co(dca) ₃]	340	0.2482 ^b	15.56	16.0	18.4
[(CH ₃) ₄ N][Mn(N ₃) ₃]	305	1.3381	80.77	16.6	-
[(CH ₃) ₄ N] ₂ [CrNa(N ₃) ₆]	310	1.7175	100.03	17.2	-
[(CH ₃) ₄ N] ₂ [CrK(N ₃) ₆]	313	1.7175	93.78	18.3	-
[(CH ₃) ₄ N] ₂ [FeNa(N ₃) ₆]	302	1.8645	108.59	17.2	-
[(CH ₃) ₄ N] ₂ [FeK(N ₃) ₆]	314	1.5832	95.60	16.6	-
[(NH ₂ NH ₃)] ₃ [Mn(HCOO) ₃]	355	0.1087	48.87	2.2	-
[(NH ₂ NH ₃) _{0.92} (CH ₃ NH ₃) _{0.08}] [Mn(HCOO) ₃]	339	0.0925	46.64	2.0	-
[(NH ₂ NH ₃) _{0.85} (CH ₃ NH ₃) _{0.15}] [Mn(HCOO) ₃]	322	0.0864	41.72	2.1	-
[(NH ₂ NH ₃) _{0.74} (CH ₃ NH ₃) _{0.26}] [Mn(HCOO) ₃]	311	0.0777	33.21	2.3	-
[(CH ₃) ₂ NH ₂] ₂ [Mn(HCOO) ₃]	190	0.1648	37.90	4.3	-
[(CH ₃) ₂ NH ₂] ₂ [Mg(HCOO) ₃]	261	0.0466	22.39	2.1	-
[(CH ₃) ₂ NH ₂] ₂ [Co(HCOO) ₃]	156	0.0902	22.49	4.0	-
(CH ₃ NH ₃) ₃ PbI ₃	330	0.1190	15.65	7.6	3.5
(CH ₃ NH ₃) ₃ PbBr ₃	149	0.2086	23.38	8.9 ^c	9.6
(CH ₃ NH ₃) ₃ PbCl ₃	171	0.3043	28.93	10.5 ^c	5.7

3. Objetivos

A la vista de los antecedentes explicados, los objetivos principales de este trabajo de investigación son:

1. Tratar de mejorar la respuesta barocalórica de perovskitas híbridas orgánicas-inorgánicas
2. Explorar si la nanoestructuración puede ser una alternativa útil en este contexto

Esto es una nueva vía que no se había estudiado con anterioridad en compuestos híbridos, aunque es de esperar que, con la nanoestructuración, al aumentar el área de superficie del material, este tenga un mejor y más rápido intercambio de calor con el medio al aplicar y al quitar el estímulo haciendo que los dispositivos de refrigeración puedan ser más eficientes.

Se trata de un trabajo novedoso ya que nunca se ha logrado realizar la nanoestructuración de este tipo de perovskitas. Debido a esta situación, fue todo un reto tratar de encontrar las condiciones sintéticas necesarias para poder lograr la nanoestructuración. Los parámetros que se intentaron optimizar para lograr la síntesis son la elección de los disolventes utilizados, utilizar las concentraciones correctas de reactivos, elegir el tipo surfactante adecuado, así como la concentración idónea, encontrar la proporción óptima de surfactante-reactivos, entre otros.

Con estos dos objetivos en mente:

1. Se realiza un estudio de casos para analizar cómo puede influir el tamaño de partícula sobre los parámetros barocalóricos de materiales. Por no haber datos disponibles dentro de la familia de híbridos, se revisa la información disponible de AgI debido a que hay estudios en la bibliografía que describen las propiedades barocalóricas en tamaño "bulk", y también estudios donde este compuesto fue preparado mediante nanoestructuración.

2. Se acomete experimentalmente a la nanoestructuración de la perovskita híbrida [TPrA][Mn(dca₃)]. El plan en el laboratorio era intentar sintetizar este compuesto con tamaño de partícula nanométrico y realizar sus estudios de caracterización estructural para posteriormente realizar el estudio de sus propiedades funcionales para su potencial uso como refrigerante debido a su gran efecto barocalórico que se espera. Debido a la desafortunada situación que hemos vivido a causa de la crisis sanitaria y el confinamiento debido a la pandemia de COVID-19, lamentablemente algunas técnicas de caracterización y análisis de propiedades no pudieron realizarse completamente, por lo que este trabajo incluye la parte experimental que se logró realizar hasta ese momento.

4. Estudio de casos

En este apartado se analizarán algunos artículos que estudian un compuesto, en específico el yoduro de plata, con el fin de tratar de hacer una correlación e identificar si existe una tendencia de mejora de las propiedades barocalóricas al disminuir el tamaño de partícula de los materiales.

4.1 AgI en estado "bulk"

La estructura adoptada por el yoduro de plata depende de la temperatura:

- Por debajo de 147 °C, se obtiene la fase β -AgI, con estructura de wurtzita
- Por encima de 147 °C, la fase α -AgI se vuelve más estable

La fase α -AgI es una estructura cúbica centrada en el cuerpo (BCC) que tiene los centros de plata distribuidos aleatoriamente entre tres posibles sitios, seis octaédricos, 12 tetraédricos y 24 trigonales. A esta temperatura, los iones Ag^+ pueden moverse rápidamente a través del sólido, lo que permite una conducción iónica rápida.

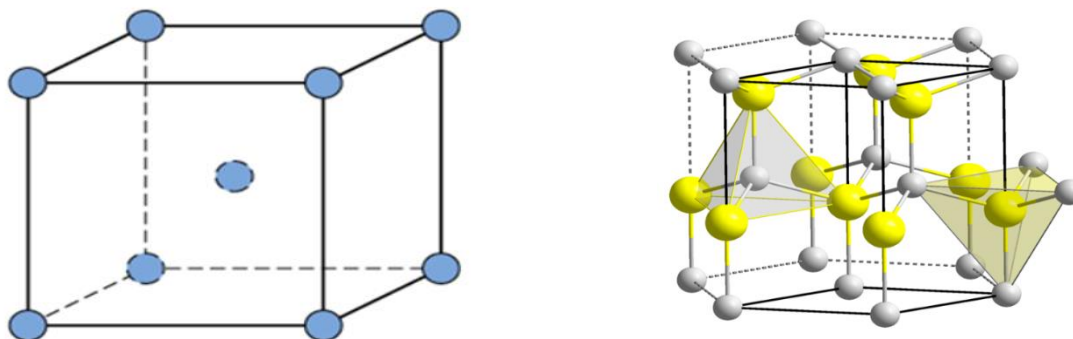


Figura 6. Imágenes de las estructuras BCC y wurtzita.

El yoduro de plata es un conocido conductor iónico en el que la fase α de alta temperatura muestra una conductividad superiónica mayor que $1 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$. Por debajo de 147 °C, α -AgI sufre una transición de fase hacia el polimorfo β que es un mal conductor iónico.

Recientemente, Manosa et al.³⁵ han reportado que el yoduro de plata en estado “bulk” presenta efecto barocalórico gigante a temperaturas próximas a la transición de fase de fase entre los polimorfos alfa y beta, como se observa en la Fig. 7.

Como se puede observar en la gráfica “b” de la Fig. 7, este compuesto a presión ambiente presenta un pico endotérmico a una temperatura de 435 K en calentamiento y el correspondiente pico exotérmico a una temperatura de 410 K en enfriamiento, con una histéresis térmica grande de aproximadamente 25 K. Ambos picos se desplazan a temperaturas inferiores cuando se aplica una presión hidrostática. Por lo tanto, este compuesto presenta un efecto BC inverso, lo cual es poco habitual, ya que el comportamiento de la mayoría de los materiales BC es que aumente la temperatura de la transición de fase estructural con el incremento de la temperatura.

Además, como se puede observar en el “inset” de la gráfica (a) de esta misma Fig. 7, el ΔS asociado a los picos de calentamiento y de enfriamiento es de un rango aproximado de entre 65 y 60 J K⁻¹ kg⁻¹. Este valor es relativamente grande, superior por ejemplo al reportado con la perovskita híbrida de manganeso que tiene un valor de 42.5 J K⁻¹ kg⁻¹.⁴⁰

Por otra parte, en el otro de los “inset” de la gráfica (a) de la Fig. 7 se representan los datos de la temperatura de transición (T_t) vs presión, que tienen un comportamiento lineal, donde la pendiente corresponde con el coeficiente barocalórico del material, que es de |14| K kbar⁻¹ al calentar y de |12.8| K kbar⁻¹ al enfriar. Estos valores son inferiores a los descritos para la perovskita híbrida de manganeso, la cual tiene un coeficiente barocalórico de 23.4 K kbar⁻¹. La elevada histéresis térmica y el bajo valor del coeficiente barocalórico hace que sea necesario aplicar una mayor presión en el AgI que en la perovskita híbrida de manganeso para observar el efecto BC.

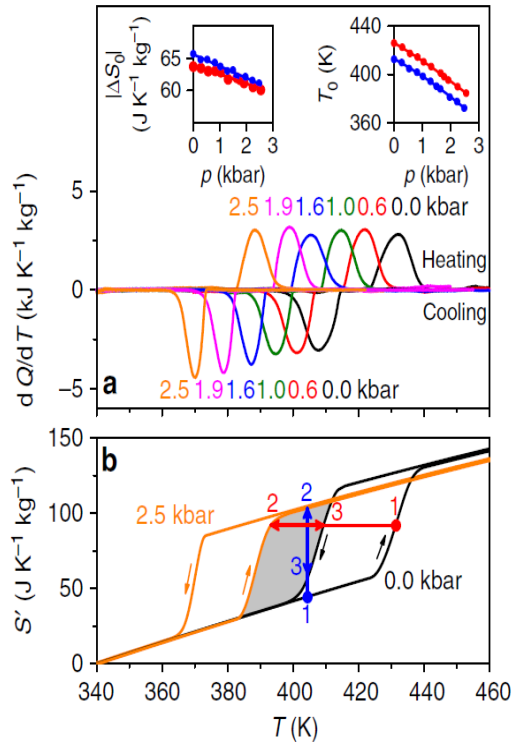


Figura 7. Imagen con gráficas de estudios barocalóricos. Las gráfica (a) representa el flujo de calor en la transición de fase a diferentes valores de incrementos de presión aplicada. El “inset” izquierdo muestra ΔS , mientras que el derecho la temperatura de transición. La gráfica (b) representa una gráfica de la reversibilidad del proceso.³⁵

4.2 AgI nanoestructurado

Maier et al.⁴² ha reportado la influencia de la morfología de las nanopartículas. En este trabajo la utilizan polielectrolitos catiónicos u aniónicos solubles en agua como “capping agents”) en la preparación de nanopartículas de yoduro de plata (AgI), las cuales son formadas por la precipitación de nitrato de plata y una solución de yoduro de potasio. Dependiendo del tipo de polielectrolito utilizado, se obtienen diferentes tipos de morfologías de nanopartículas de AgI monodispersas (nanocilindros, nanotetraedros y nanoplaquetas como se muestra en la Fig.8). Se comentará las características de estos tres tipos distintos de nanopartículas de AgI.

La Fig. 8 muestra las imágenes típicas de SEM de las nanopartículas de AgI obtenidas utilizando diferentes polielectrolitos. La Fig. 8 (a) muestra nanopartículas en forma de nanocilindros al usar PSS como surfactante, dichos nanocilindros tienen un diámetro uniforme de 50 nm y una longitud que varía desde los 0.8 a 1.4 μm . La Fig. 8 (b) muestra nanopartículas con morfología de un tetraedro truncado

al utilizar PAS, el tamaño en este caso está alrededor de los 100 nm. Por último, al usar PDADMAC se observan nanopartículas en forma de plaquetas con una cara poligonal de un diámetro de alrededor de 300 nm y un grosor de 50 nm en la Fig. 8 (c).

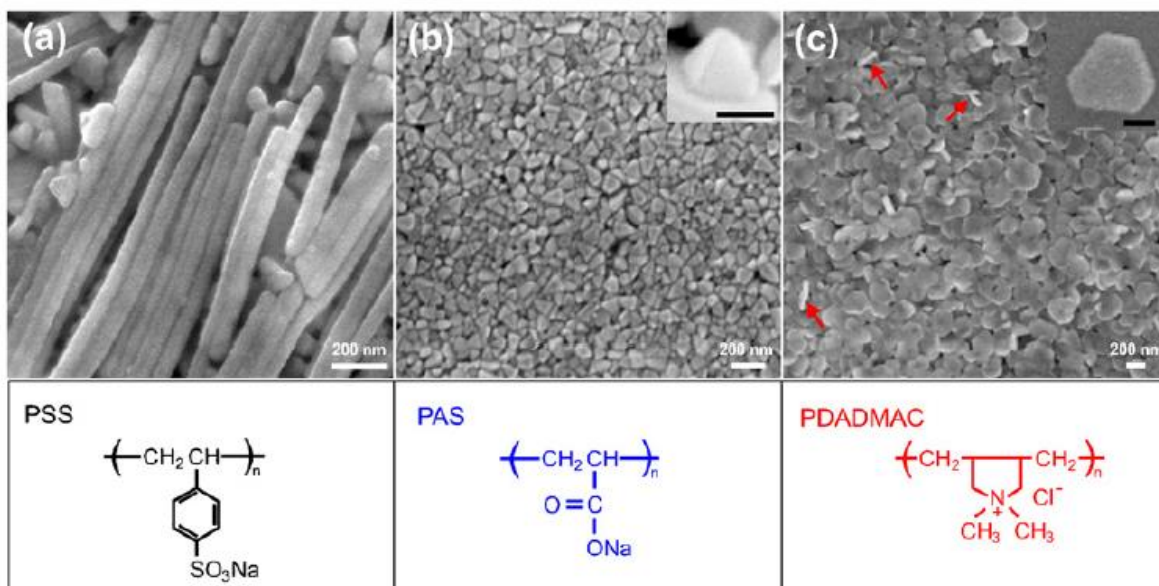


Figura 8. Imágenes SEM de nanopartículas de AgI preparadas obtenidas a partir de tres polielectrolitos diferentes como surfactantes en el proceso de mineralización: (a) PSS, (b) PAS, (c) PDADMAC. Las barras de escala dentro de los recuadros son de 100 nm.

Además, y lo que es de mayor interés para nuestro trabajo, en sus resultados podemos ver que, la morfología de las partículas provoca cambios en las temperaturas de la transición de fase estructural, histéresis térmica y valores de entalpía de transición como se observa en las Fig. 9 y 10.

Así, los datos del DSC de la Fig. 9, indican que los nanocilindros presenta menor temperatura de transición y menor histéresis (incluso menor que el material en estado “bulk”). Así mismo, las nanoplaquetas son la morfología con la mayor temperatura de transición y mayor histéresis térmica.

Por otra parte, también se ve que la morfología afecta a la entalpía de la transición como se puede observar en la Fig. 10, los nanocilindros presentan un valor de 6.3 kJ mol^{-1} , los nanotetraedros de 5.7 kJ mol^{-1} y las nanoplaquetas de 3.8 kJ mol^{-1} . Es

decir, los nanotetraedros como las nanoplaquetas presentan un valor menor que la de los nanocilindros o polvos cristalinos comerciales (6.2 kJ mol^{-1}).

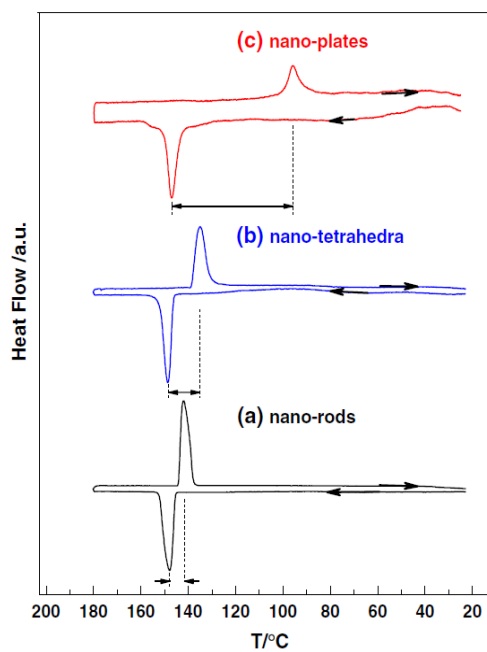


Figura 9. Curvas de DSC observadas para las nanopartículas de AgI con diferentes morfologías: (a) nanocilindros, (b) nanotetraedros y (c) nanoplaquetas.

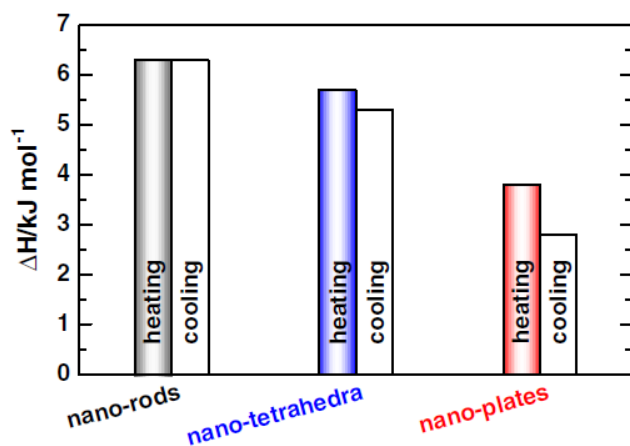


Figura 10. Entalpía de transición por mol de AgI para los tres tipos de morfología de nanopartículas de AgI.

Otros trabajos estudian la influencia del tamaño de partícula^{43,44} y en específico, el estudio de Makiura et. al⁴⁸, como se presenta en la Fig. 11, muestra la influencia del tamaño de partícula con la temperatura de la transición de fase. Como se puede observar en la figura, al reducir el tamaño de partícula, la temperatura de la transición de fase tiene una tendencia a disminuir, acercándose hacia la temperatura ambiente. Pero por el otro lado, al disminuir el tamaño de partícula, también se ve una tendencia en la cual la histéresis aumenta, lo cual es un resultado no deseado para aplicaciones BC.

De los artículos anteriores se hizo la tabla 11 con algunos de los parámetros y propiedades BC que se pueden utilizar para tratar de identificar una tendencia en el comportamiento de los materiales de acuerdo con el tamaño de partícula del material.

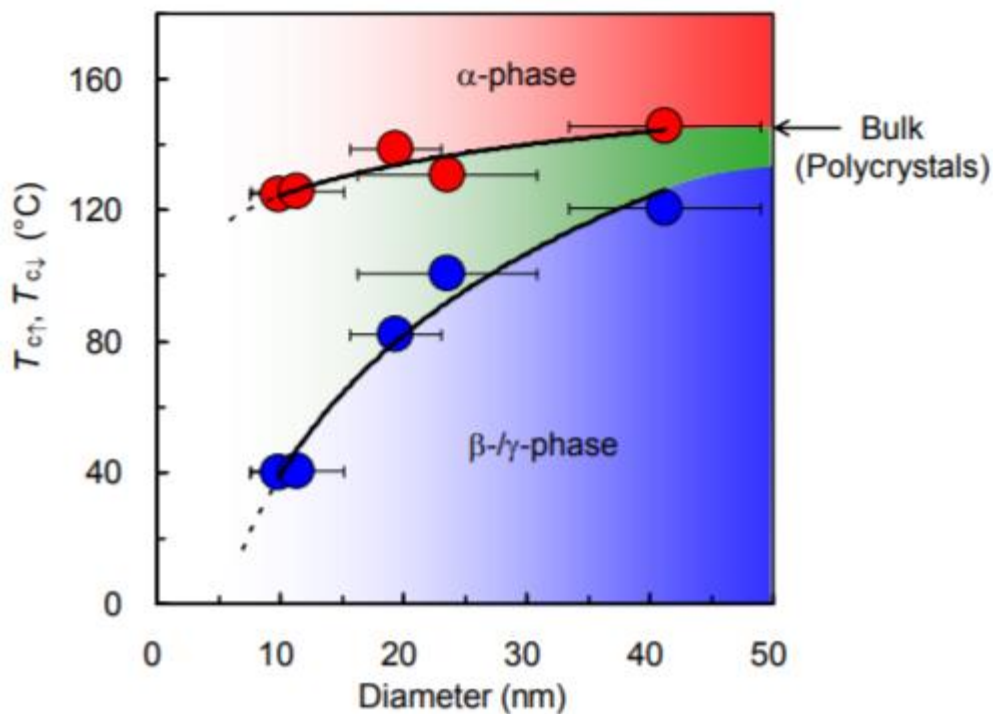


Figura 11. Gráfica de la influencia del tamaño de partícula con temperatura de transición e histéresis de AgI⁴⁸.

Tabla 11. Valores de los parámetros analizados en los artículos de estudio de casos.

Parámetro	Tamaño	ΔS (J/Kkg)	ΔH (kJ/mol)	T_i (K)	Histéresis (K)	dT/dp (K/Pa)	Referencia
Agl	bulk (polvo)	63	6.2	420 443 ⁴³	25	$ 1 \times 10^{-7} $ $ 1.5 \times 10^{-7} ^{43}$	35
Agl	11 nm	39	3.9	435	41	$ 2.2 \times 10^{-7} ^*$ $ 2.9 \times 10^{-7} ^*$	43
Agl	38 nm	42	4.2	423	8	-	44
Agl	nanocilindros	65	6.3	415	5	-	42
Agl	nanotetraedros	58	5.7	420	12	-	42
Agl	nanoplaquetas	43	3.8	373	50	-	42

*Dos métodos distintos de cálculo

Es muy importante estudiar los datos que muestra esta tabla para poder proponer una relación entre las propiedades BC y el tamaño de nanopartícula. De los artículos estudiados se pudieron obtener datos relevantes para este propósito de cuatro de ellos.

El estudio con referencia 35, nos proporciona datos puramente sobre el yoduro de plata en tamaño “bulk”, es decir polvo comercial con tamaño macroscópico. En ese estudio hacen las pruebas de propiedades BC y logran obtener todos los parámetros relevantes para obtener un efecto BC de interés (temperatura de transición, cambio de entropía y coeficiente barocalórico). Estos datos son los que se utilizarán como referencia.

Al analizar la influencia del tamaño de partícula y la morfología de los materiales nanoestructurados extraemos las siguientes conclusiones relevantes en relación con su posible influencia sobre las propiedades BC de este compuesto:

- Tamaño de la nanopartículas. Al disminuir el tamaño de la partículas se observa como disminuye el ΔS , por ello es de esperar que las propiedades BC no mejoren en relación con el material en “bulk”.
- Influencia de la morfología. En el caso del material en forma de nanocilindros, se observa que el ΔS es similar al compuesto en estado “bulk”, la T_i disminuye ligeramente y la histéresis térmica disminuye en relación con el material en estado “bulk”. Esto nos hace suponer que esta nanoestructuración con morfología de nanocilindros presente unas propiedades BC mejores que el compuesto en estado “bulk”.

5. Nanoestructuración de la perovskita híbrida [TPrA][Mn(dca₃)]

5.1 Síntesis

Reactivos y solventes

Reactivos

Nitrato de manganeso tetrahidratado, Mn(NO₃)₂·4H₂O, 97% Aldrich

Dicianamida de sodio, Na(dca), 96% Aldrich

Bromuro de tetrapropil amonio, (TPrA)Br, 98% Aldrich

Solventes

Agua destilada

Etanol

Ciclohexano

1-butanol

Surfactantes

Bromuro de cetiltrimetilamonio, CTAB

Tiocianato de amonio, NH₄SCN

Polivinilpirrolidona, PVP K-90

Brevemente nos referimos a las características destacadas de los tres tipos de surfactantes distintos utilizados:

CTAB

El CTAB es una sal cuaternaria de amonio y una sal orgánico de bromuro que contiene un ion cetiltrimetilamonio. Tiene como característica que uno de sus grupos alquilo tiene una cadena de gran longitud. Es un surfactante catiónico que se usa ampliamente en la síntesis de nanopartículas de oro, nanopartículas de sílice mesoporosa y en productos acondicionadores del cabello. Además, forma micelas

puede actuar como nucleófilo tanto en el azufre como en el nitrógeno. También, puede hacer puente entre dos o incluso tres metales. Se seleccionó este anión como surfactante debido a que es un ligando que coordina al manganeso por el átomo de nitrógeno, lo que evita el crecimiento del esqueleto de la perovskita.

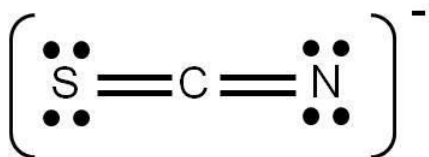


Figura 14. Imagen de la estructura del anión SCN⁻

Para la síntesis del compuesto deseado, [TPrA][Mn(dca)₃], se siguieron dos vías diferentes de metodología y técnica de síntesis. La primera de ellas está basada en la cristalización con agentes moduladores de crecimiento y la segunda en las microemulsiones.

Cristalización con agentes moduladores de crecimiento

La primera síntesis que se realizó se centralizó en la repetición de una síntesis previamente descrita que se llevó a cabo mediante la adición de 1.031 g de Mn(NO₃)₂ y 1.112 g de Na(dca) en un vaso de precipitados de 10 ml que contenía agua. Ambos reactivos se disolvieron y resultó una solución incolora, a la que se le llamó solución “A”.

Posteriormente se preparó otra solución añadiendo 1.087 g de (TPrA)Br en un vaso de precipitados con 10 ml de etanol, se disolvió el reactivo mediante agitación y resultó en una solución con un color un poco amarillento, a la que se le denominó solución “B”.

Por último, se mezclaron ambas soluciones, añadiendo rápidamente la solución “B” a la solución “A”. Al hacerlo se formaron los cristales del producto deseado instantáneamente.

Posteriormente, a partir de la síntesis original se hicieron varios experimentos con el fin de reducir el tamaño de los cristales obtenidos a la escala nanométrica. Para ello, se probó a utilizar diferentes tipos de surfactantes, modificar el tamaño del

volumen de las soluciones individuales sin modificar el volumen total, modificar el volumen combinado total de ambas soluciones y saturando de surfactante alguna de las soluciones.

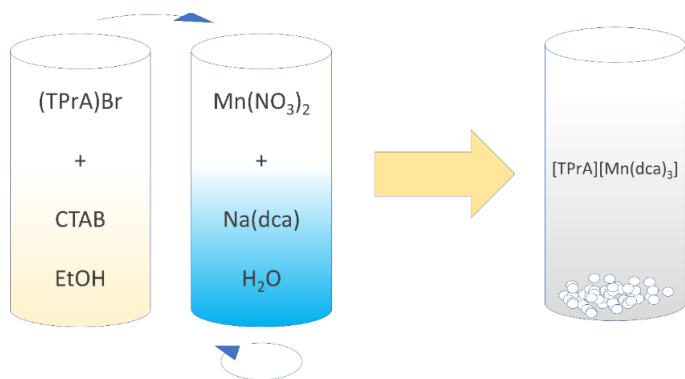


Figura 15. Esquema general de la preparación mediante esta técnica.

Para la preparación de los materiales nanoestructurados se siguió un procedimiento similar excepto que ahora se le añade surfactante.

Para determinar la influencia del modulador de crecimiento tomamos como parámetro el observar visualmente que no se formara inmediatamente el material, y que con el paso unos minutos se observa la formación de un precipitado. Visualmente se observa que el precipitado formado en el caso de los experimentos utilizando CTAB tiene un menor tamaño por lo que se decide continuar realizando más ensayos con este modulador del crecimiento.

Para comprobar la influencia de la concentración del modulador de crecimiento se prepararon diferentes disolución con diferentes cantidades de CTAB. En este caso no se observa que la concentración tenga influencia en el tamaño del producto final. Debido a esto se decide emplear otro método de preparación, las microemulsiones.

En la siguiente tabla se muestran todos los experimentos realizados con los diferentes parámetros que se variaron y las cantidades utilizadas de cada sustancia. A lo largo de este trabajo, se describirán o mencionarán solo algunos de los experimentos que se cree son los más relevantes para lograr la nanoestructuración del [TPrA][Mn(dca)₃] y nos previeron los indicios más importantes para alcanzar el

objetivo. Para referenciarlas se indicará el número del experimento en base a la misma tabla.

Tabla 12. Experimentos realizados con los diferentes parámetros utilizados.

Experimento	Sol. A				Sol. B			Sol. S	
	H ₂ O (ml)	Mn(NO ₃) ₂ (mg)	Na(dca) (mg)	S (g)	EtOH (ml)	(TPrA)Br (mg)	S (mg)	H ₂ O (ml)	S (g)
1	5	511	557	1.041 PVP-K90 1.041	5	543	-	-	-
2	5	517	560	-	10	552	-	5	0.749 CTAB
3	5	516	554	-	10	552	-	10	1.495 CTAB
4	5	517	566	-	5	550	150 CTAB	-	-
5	5	514	555	-	5	557	31 ACS	-	-
6	7.5	517	552	-	7.5	555	599 CTAB	-	-
7	7.5	517	548	-	7.5	544	73 ACS	-	-
8	7.5	520	571	-	2.5	553	154 CTAB	-	-
9	7.5	521	564	-	2.5	560	31 ACS	-	-
10	8	524	568	-	2	557	158 CTAB 34 ACS	-	-
11	8	527	554	-	2	545	23 CTAB	-	-
12	6	518	562	-	4	553	418 CTAB	-	-
13	7.5	526	568	-	2.5	546	160 CTAB	-	-

*Nota: ACS se refiere al tiocianato de amonio, S al surfactante y EtOH al etanol.

Para comprobar si 1) el surfactante utilizado tenía algún efecto en el producto final y 2) reducir la concentración de reactivos y aumentar la de surfactante, eran un factor en el intento de la nanoestructuración, se realizaron los experimentos 6 y 7.

El experimento 8 se llevó a cabo de la misma manera descrita al inicio de esta sección. Además, esta fue la primera síntesis cuyo producto se le realizaron pruebas de PXRD.

En el experimento 9 se realizó la misma metodología que en el experimento 8, solo con un único cambio en la modificación del surfactante utilizado. De igual forma se realizó el difractograma de PXRD del producto obtenido.

En el experimento 10 se intentó observar si hubiese algún efecto positivo el uso de una solución más saturada con dos surfactantes diferentes. Además de hacer pruebas de PXRD, se decidió preparar este y los dos experimentos anteriores para la observación por microscopía electrónica mediante TEM.

Microemulsiones

Como método alternativo a la nanoestructuración del [TPrA][Mn(dca)₃], se intentó realizar la síntesis mediante la vía de micromulsiones ya que se pensó que las micelas permitirían controlar mejor el tamaño de partícula y sería una alternativa más fácil.

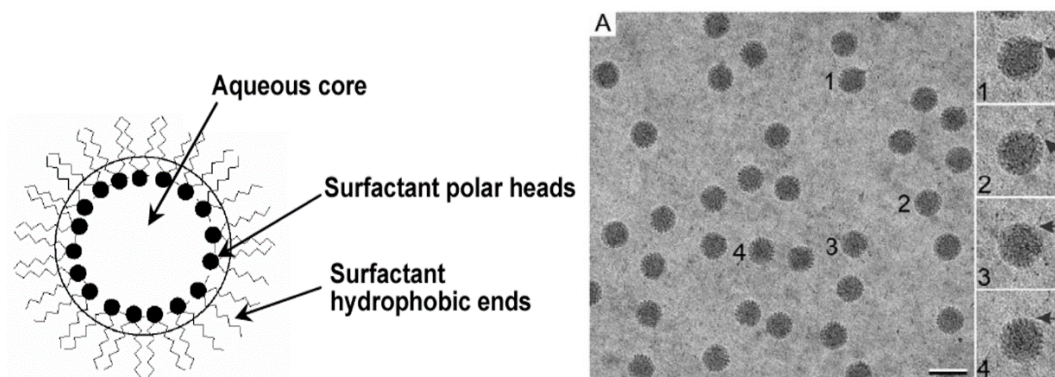


Figura 16. Imagen representando la estructura de las micelas inversas y un ejemplo de su observación mediante microscopios electrónicos.^{51,52}

Para esta síntesis primero se prepararon las soluciones con los reactivos, estas soluciones actuarán como la fase acuosa de las micelas.

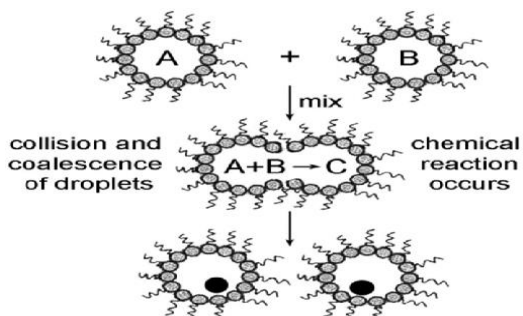


Figura 17. Imagen representando la estructura de las micelas inversas y un ejemplo de su observación mediante microscopios electrónicos.⁵³

La solución “A” se preparó añadiendo y disolviendo 0.324 g de Mn(NO₃)₂ con agitación magnética intensa en un pequeño vial que contenía 3 ml de agua

destilada. La solución “B” de igual forma se preparó en un vial pequeño, pero en este caso, con 5 ml de agua destilada. Primero se agregaron y disolvieron 0.331 g de (TPrA)Br con agitación magnética intensa, después se añadió y disolvió la Na(dca) mediante agitación magnética intensa, la cual fueron 0.344 g. El color de ambas soluciones fue transparente.

Posteriormente se prosiguió a preparar las fases orgánicas, para ello se hicieron dos soluciones completamente iguales de la siguiente manera. Se pesaron y agregaron 5.070 g de CTAB como surfactante en un matraz Erlenmeyer, y se añadieron 10 ml de butanol y 50 ml de ciclohexano, ambos previamente medidos en probetas. Ambas soluciones se dejaron dos horas con agitación magnética muy intensa.

Tabla 13. Cantidades de fases acuosas, orgánicas y surfactante.

Compuesto	Fase acuosa A	Fase acuosa B	Fase orgánica 1	Fase orgánica 2
Agua destilada	3 ml	5 ml	-	-
Ciclohexano	-	-	50 ml	50 ml
Butanol	-	-	10 ml	10 ml
CTAB	-	-	5.070 g	5.071 g
Mn(NO ₃) ₂	0.324 g	-	-	-
(TPrA)Br	-	0.331 g	-	-
Na(dca)	-	0.344 g	-	-

Una vez obtenidas ambas fases orgánicas se debieron haber agregado las soluciones “A” y “B” a cada una de estas fases y disolver, pero esta parte no se pudo terminar por la situación del confinamiento debido a la pandemia del COVID-19.

5.2 Técnicas de caracterización

Difracción de rayos X en polvo (PXRD)

Esta técnica se basa en irradiar una muestra con un haz monocromático de rayos X, las ondas incidentes de rayos X son difractadas por los átomos de la estructura

cristalina obedeciendo la ley de Bragg, lo que genera un patrón característico de difracción único de un compuesto cristalino específico. Para comprobar la pureza de los materiales obtenidos, los patrones experimentales mediante esta técnica son comparados con unos patrones simulados de difracción de rayos X en polvo (PXRD), el cual es generado con apoyo del software “Mercury” utilizando la estructura cristalina reportada en la literatura.

Se utilizó el difractómetro de rayos X “D5000 SIEMENS”, usando radiación Cu K α ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) en los Servicios de Apoyo a la Investigación (SAI) de la Universidad de la Coruña (UDC).

Espectroscopía infrarroja (IR)

Es una técnica óptica basada en la medición de la absorción de la radiación infrarroja. El espectro infrarrojo habría sido recogido en la región media infrarroja, la cual incluye longitudes de onda desde 4000 cm^{-1} hasta 500 cm^{-1} . Esta franja de radiación está en el rango de las vibraciones moleculares y se puede utilizar para identificar diferentes grupos funcionales.

En este caso no se llegó a hacer el análisis mediante esta técnica ya que se previó hacer este análisis una vez que se lograra el tamaño de partícula deseado del compuesto, sin embargo, de haber podido tener el tiempo y haber continuado con la experimentación, se habría utilizado un “*THERMO SCIENTIFIC NICOLET IS10*” el cual está ubicado en el Centro de Investigaciones Científicas Avanzadas (CICA) de la Universidad de la Coruña (UDC).

Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

El microscopio electrónico de transmisión permite obtener imágenes de las muestras en base a los electrones transmitidos a través de las muestras. Para poder ello, el equipo utiliza un fino haz de electrones acelerados, que genera una serie de señales relacionadas con su estructura, al impactar con la muestra.

El equipo que se manejó es un “JEOL JEM-1010” con potencial de 100 kV que permite obtener imágenes de transmisión convencionales, de campo oscuro y campo claro, con una resolución entre puntos de 0.35nm. Este microscopio es útil

para estudiar este compuesto ya que permite el estudio de la morfología de distintas muestras de características nanométricas, revelando su estructura interna, tamaño y dispersión de partículas. El estudio fue realizado con la ayuda de los Servicios de Apoyo a la Investigación (SAI) de la Universidad de la Coruña (UDC).

Microscopía electrónica de barrido (SEM)

El microscopio electrónico de barrido posibilita obtener imágenes de la superficie de las muestras en base a las diferentes interacciones electrón materia. Para obtener estas imágenes, usa un haz de electrones que recorre la superficie de la muestra a analizar, al ocurrir una interacción entre los electrones incidentes con los átomos de la muestra, se generan diversas señales, las cuales son captadas por detectores específicos y proporcionan diferente información, en base al tipo de detector que tenga acoplado, para construir la imagen.

El microscopio SEM que se pretendía utilizar es un “JEOL JSM-6400” ubicado de igual manera en los Servicios de Apoyo a la Investigación (SAI) de la Universidad de la Coruña (UDC), si bien este trabajo que quedó interrumpido por la crisis sanitaria del COVID-19.

Análisis termogravimétrico (TGA)

Es una técnica de análisis térmico, en el que la temperatura es aumentada, y la masa de la muestra es medida a través del tiempo. Este análisis provee bastante información tal como transiciones de fase, descomposición del material, evaporación, oxidación, reducción, etc.

Este análisis lamentablemente tampoco llegó a realizarse, pero en caso de haberlo hecho, se habría utilizado una rampa de temperatura de 10 °C/min en atmósfera de nitrógeno, con el fin de estimular las condiciones del estudio de la calorimetría diferencial de barrido (DSC) para tener mejores comparativas hasta un máximo de 1200 °C. Para este análisis se habría utilizado un analizador simultáneo ATG-ATD de Análisis Térmico “SDT2960” del Centro de Investigaciones Científicas Avanzadas (CICA).

Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Esta técnica es un método de análisis térmico en el que las diferencias de calor entre la muestra y una referencia son medidas en función de la temperatura.

Normalmente en las gráficas, el eje de las X representa el tiempo o la temperatura. En nuestro caso la información más interesante es en función de la temperatura, para poder observar en que temperatura o rangos de temperatura aparece la transición de fase.

En el eje de las Y, se representa el flujo de calor el cual puede ser presentado en diferentes unidades dependiendo de si se toman en cuenta la masa de la muestra y la velocidad de enfriamiento-calentamiento, y algunas de estas son W , $W\ g^{-1}$, $J\ K^{-1}\ g^{-1}$.

Desafortunadamente tampoco se pudo hacer este análisis, pero las condiciones experimentales que se pensaban utilizar son: atmósfera de nitrógeno, con una rampa de calentamiento y enfriamiento de $10\ ^\circ C$, en un Intervalo de $-50\ ^\circ C$ hasta $210\ ^\circ C$.

El equipo que se habría utilizado es un "DSCQ200" y el análisis se habría llevado a cabo en la Escuela Politécnica Superior de Ferrol de la Universidad de la Coruña (UDC).

Calorimetría diferencial de barrido bajo presión (PDSC)

Esta técnica de caracterización se similar a la DSC, pero con la diferencia que, a mayores, se aplica presión en el análisis.

Lamentablemente este estudio tampoco pudo realizarse, pero algunos datos a tener en cuenta al hacer este tipo de estudio son las siguientes consideraciones. La primera es que la rampa de calentamiento debe tener una velocidad muy baja de calentamiento para intentar usar los mismos valores que en la rampa de enfriamiento (los cuales no pueden ser controlados a voluntad), esto genera un decaimiento en la sensibilidad del equipo. La segunda complicación ocurre cuando

la temperatura de trabajo es bastante cercana a la temperatura ambiente, la rampa de enfriamiento no es continua en estos casos y los resultados no son fiables.

En nuestro caso estos estudios de PDSC son importantes ya que puede ayudar a saber qué tipo de efecto BC presenta el material: si efecto BC convencional, que es el más común, y ocurre cuando las transiciones de fase se ven afectadas a causa de presiones más altas y terminan siendo desplazadas hacia temperaturas más altas; o si se trata de efecto BC inverso, en este caso ocurre lo contrario, cuando se tienen presiones más altas las transiciones de fase son desplazadas hacia temperaturas más bajas. Además, el estudio permite obtener el coeficiente barocalórico ($\delta T_i/\delta P$).

El equipo que se habría empleado es el "DSCQ200" con una celda de presión DSC serie Q, y realizado en la Escuela Politécnica Superior de Ferrol de la Universidad de la Coruña (UDC)

5.3 Resultados y discusión

Difracción de rayos X

El difractograma obtenido de la muestra utilizando CTAB como modulador de crecimiento, se comparó con un difractograma de referencia, el cual es un difractograma de la literatura sobre la perovskita híbrida de manganeso. El objetivo era comprobar si se había formado la fase cristalina deseada al utilizar este surfactante. Esto resultó de forma positiva al observar ambos difractogramas, por lo que se concluye que el producto obtenido es en efecto la perovskita [TPrA][Mn(dca₃)].

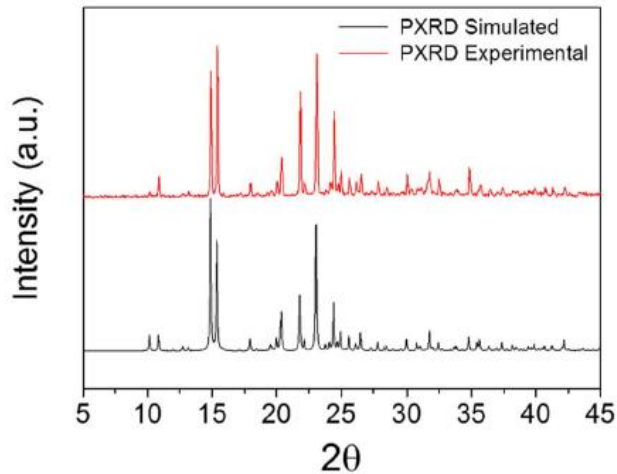


Figura 18. Difractogramas de referencia (negro) y del $[TPrA][Mn(dca3)]$ sintetizado utilizando CTAB como agente modulador de crecimiento (rojo).

Además, a partir de la observación del difractograma de la Fig. 18 se sospecha que el tamaño de las partículas no será nanométrico, debido a la presencia de picos intensos y estrechos.

Es importante mencionar que en caso de haber logrado la nanoestructuración se deberían hacer análisis y cálculos para obtener los parámetros de la celda de la perovskita híbrida nanoestructurada.

Microscopía electrónica de transmisión

Las imágenes obtenidas de la muestra utilizando CTAB como agente modulador de crecimiento con ayuda del microscopio electrónico de transmisión nos indican que los tamaños de partícula son de tamaño microscópico, y a su vez, que su distribución no es uniforme, es decir, tienen distintas formas y tamaños.

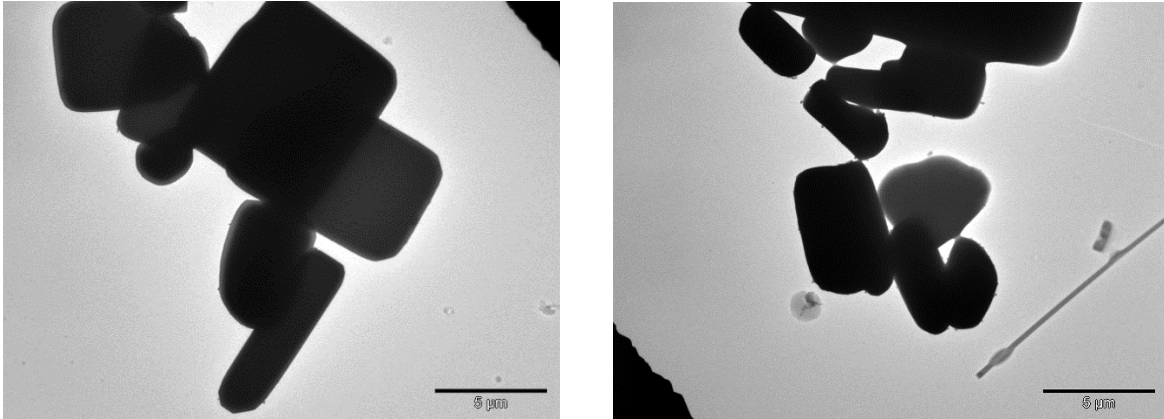


Figura 19. Imágenes obtenidas por TEM de la $[TPrA][Mn(dca_3)]$ utilizando CTAB como agente modulador de crecimiento.

Con ayuda de un software de procesamiento de imágenes se midieron tamaños de partículas y se determinó que el tamaño de partícula es bastante polidisperso, en un rango desde 50 micras hasta 4 micras. Esta polidispersidad se ve directamente afectada a consecuencia de las diferentes morfologías de los cristales de la perovskita híbrida. Teniendo esto en cuenta, se descartan todas estas partículas con formas muy alargadas o aglomerados, para determinar un rango de tamaño de partícula de los cristales deseados. Esta determinación fue de alrededor de 5 micras, lo cual es bastante bueno comparado con la escala macroscópica, pero al mismo tiempo, es muy insuficiente para llegar a ser considerado un tamaño de partícula nanométrico (el rango de los nanomateriales es de 1 a 100 nm).

En las siguientes imágenes se pueden observar fotografías de los cristales tomadas utilizando microscopía óptica.

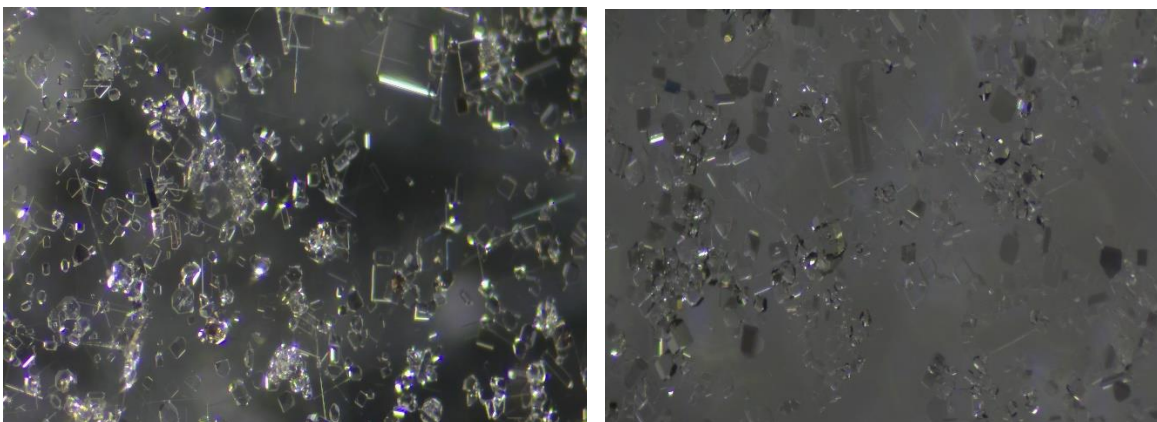


Figura 20. Imágenes de los cristales de $[TPrA][Mn(dca_3)]$ usando CTAB como agente modulador de crecimiento mediante microscopía óptica.

6. Conclusiones

Como principales conclusiones del trabajo experimental realizado, que lamentablemente resultó severamente afectado y truncado por la epidemia del COVID-19, cabe resaltar que:

- Se logró sintetizar la perovskita híbrida ([TPrA][Mn(dca₃))] deseada, utilizando CTAB como surfactante, sin embargo, el tamaño de partícula del material no fue el deseado, siendo este de alrededor de 5 micras.
- El gran reto de encontrar las condiciones y variables de síntesis para la nanoestructuración de esta perovskita sigue en pie, aunque se piensa que un método de síntesis más sencillo que puede ayudar a lograr este objetivo es el de las microemulsiones inversas. Lamentablemente nosotros no pudimos obtener resultados satisfactorios mediante este método debido a la crisis sanitaria.
- El tipo de surfactante y la concentración de este, no son un factor determinante en la nanoestructuración de la perovskita ([TPrA][Mn(dca₃))).

En cuanto al estudio de casos se concluye que:

- El yoduro de plata nanoestructurado presenta importantes variaciones en sus parámetros barocalóricos con respecto al material en “bulk”.
- Las partículas de tamaño nanométrico presentan una gran mejora en el coeficiente barocalórico, de al menos el doble respecto al “bulk”, pero en general no presentan mejoría con respecto a los otros parámetros barocalóricos.
- El caso de los nanocilindros, que son de tamaño de 50 nm, es la excepción. Las nanopartículas con este tipo de morfología presentan una mejoría en todos los parámetros comparados, siendo la más importante la histéresis. Presenta una histéresis de solo 5 K, lo cual se busca para aplicaciones de refrigeración. Los parámetros de entropía, entalpía y temperatura de transición también mejoran un poco, pero no son cambios tan significativos en comparación con las de tamaño “bulk”.

- La conclusión anterior nos lleva a la afirmación de que el tamaño de partícula si tiene una influencia en las propiedades barocalóricas del yoduro de plata, y, por lo tanto, es posible que, la perovskita de manganeso presente el mismo comportamiento y pueda ser una opción real para los dispositivos de enfriamiento por materiales sólidos si se logra su nanoestructuración.

A partir de lo anterior, se puede decir que probablemente el factor más importante a tomar en cuenta, en caso de lograr la nanoestructuración de la perovskita de manganeso, es la morfología de las partículas resultantes, Asumiendo que la perovskita presentaría una tendencia similar a la del caso de los nanocilindros del AgI, esta morfología de partículas podría ser la clave para lograr utilizar este material como refrigerante sólido.

En definitiva, si creo que la nanoestructuración de este tipo de familia de perovskitas híbridas tiene un amplio camino que recorrer para poder lograr su nanoestructuración y poder ser utilizadas en aplicaciones de refrigeración, pero a la vez estoy convencido de que al lograr su nanoestructuración, y encontrar la morfología adecuada, presentarán una amplia mejoría en sus propiedades barocalóricas, lo que se reflejará en aplicaciones de refrigeración más efectivas y amigables con el medio ambiente.

7. Bibliografía

- (1) Calm, J. M. (2008, November). The next generation of refrigerants - Historical review, considerations, and outlook. International Journal of Refrigeration. <https://doi.org/10.1016/j.ijrefrig.2008.01.013>
- (2) Indubel. Capítulo 12 - REFRIGERANTES. 2006, 136–163.
- (3) UNEP. Ozone Depleting Potential (ODP) of Refrigerants: Which Particular Values are Used? http://www.unep.fr/ozonaction/information/mmcfiles/7790-e-ODP_of_Refrigerants_Factsheet.pdf (accesado Sept. 12, 2020)
- (4) EPA. Understanding Global Warming Potentials. <https://www.epa.gov/ghgemissions/understanding-global-warming-potentials> (accesado Sept 12, 2020)
- (5) Theinventors.org. The History of the Refrigerator - and Freezer <http://theinventors.org/library/inventors/blrefrigerator.htm> (accesado Sept. 12, 2020).
- (6) International Panel Climate Change. Global Warming Potential Values. Fifth Assesment. Greenh. Gas Protoc. 2016, 2014 (1995), 2–5.
- (7) Unenvironment.org. GWP-ODP Calculator | Ozonaction <https://www.unenvironment.org/ozonaction/resources/gwp-odp-calculator/gwp-odp-calculator> (accesado Sept. 12, 2020).
- (8) EPA. Ozone Depleting Substances. <https://www.epa.gov/ozone-layer-protection/ozone-depleting-substances> (accesado Sept. 12, 2020)
- (9) Ko, M. K. W.; Newman, P. A.; Reimann, S.; Strahan, S. E. Stratosphere-Troposphere Processes and their role in climate Sparc Sparc Report on the Lifetimes of Stratospheric Ozone-Depleting Substances, Their Replacements, and Related Species. 2013.
- (10) Encyclopedia.com. Hydrochlorofluorocarbons <https://www.encyclopedia.com/history/historians-and-chronicles/historians-miscellaneous-biographies/hydrochlorofluorocarbons> (accesado Sept. 12, 2020).

- (11) Finlayson-Pitts, B. J., & Pitts, J. N. (2000). Rates and Mechanisms of Gas-Phase Reactions in Irradiated Organic – NO_x – Air Mixtures. In *Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere* (pp. 179–263). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/b978-012257060-5/50008-3>
- (12) EPA. Phaseout of Class II Ozone Depleting Substances. <https://www.epa.gov/ods-phaseout/phaseout-class-ii-ozone-depleting-substances#:~:text=Although%2034%20HCFCs%20are%20subject,and%20component%20in%20refrigerant%20blends> (accesado Sept. 12, 2020)
- (13) Caloryfrio. ¿Qué son los gases refrigerantes? Tipos y prohibiciones de la F-GAS <https://www.caloryfrio.com/refrigeracion-frio/los-gases-refrigerantes.html> (accesado, Sept. 12, 2020).
- (14) Fleet, D., Hanlon, J., Osborne, K., La Vedrine, M., & Ashford, P. (2018). Study on environmental and health effects of HFO refrigerants. In *Refrigeration Science and Technology* (Vol. Part F147651, pp. 529–536). International Institute of Refrigeration. <https://doi.org/10.18462/iir.hfo.2018.1187>
- (15) Kungliga Tekniska Högskolan. HFO refrigerants explained | KTH <https://www.kth.se/en/itm/inst/energiteknik/forskning/ett/projekt/koldmedier-med-lag-gwp/low-gwp-news/nagot-om-hfo-koldmedier-1.602602> (accesado Sept 12, 2020).
- (16) Institute of Refrigeration, I. Montreal Protocol Controlled Substances. 2017, 0–3.
- (17) Parliament, T. H. E. E.; Council, T. H. E.; The, O. F.; Union, E. 20.5.2014. 2014, 2014 (517), 195–230.
- (18) A. Kitanovski, Tusek, J, Tomc, U., Plaznik, U., Ozbolt, M., Poredos, A. *Magnetocaloric Energy Conversion From Theory to Applications*. Springer International Publishing, 2015. Plaznik, U., Tomc, U., Poredos, A. *Int. J. Refrig.*
- (19) Bom, N. M., Imamura, W., Usuda, E. O., Paixao, L. S., & Carvalho, A. M. G. (2018). Giant Barocaloric Effects in Natural Rubber: A Relevant Step

- toward Solid-State Cooling. ACS Macro Letters, 7(1), 31–36.
<https://doi.org/10.1021/acsmacrolett.7b00744>
- (20) Moya, X., Kar-Narayan, S., & Mathur, N. D. (2014). Caloric materials near ferroic phase transitions. Nature Materials. Nature Publishing Group.
<https://doi.org/10.1038/nmat3951>
- (21) Weiss, P., & Piccard, A. (1917). Le phénomène magnétocalorique. Journal de Physique Théorique et Appliquée, 7(1), 103–109.
<https://doi.org/10.1051/jphystap:019170070010300>
- (22) Smith, A. (2013). Who discovered the magnetocaloric effect? The European Physical Journal H, 38(4), 507–517.
<https://doi.org/10.1140/epjh/e2013-40001-9>
- (23) Pecharsky, V., & Jr, K. G. (1997). Giant magnetocaloric effect in Gd₅(Si₂Ge₂). Physical Review Letters, 78(23), 3–6. Recuperado de <http://journals.aps.org/prl/abstract/10.1103/PhysRevLett.78.4494>
- (24) Stern i Taulats, E. (2017). Giant caloric effects in the vicinity of first-order phase transitions. TDX (Tesis Doctorals En Xarxa). Recuperado de <http://www.tesisenred.net/handle/10803/403464>
- (25) Peters B. (2016). The magnetocaloric effect. TDX (Tesis Doctorals En Xarxa). Recuperado de <https://silo.tips/download/chapter-1-the-magnetocaloric-effect-11-introduction-12-basic-theory#>
- (26) Lyubina, J. (2017, January 5). Magnetocaloric materials for energy efficient cooling. Journal of Physics D: Applied Physics. Institute of Physics Publishing. <https://doi.org/10.1088/1361-6463/50/5/053002>
- (27) Kobeko, P., & Kurtschatov, J. (1930). Dielektrische Eigenschaften der Seignettesalzkristalle. Zeitschrift Für Physik, 66(3–4), 192–205.
<https://doi.org/10.1007/BF01392900>
- (28) Karchevskii, A. Electrocaloric effect in polycrystalline barium titanate. Soviet Physics- Solid State, 1962, 3 (10), 2249–2254.
- (29) Guzmán-Verri, G. G., & Littlewood, P. B. (2016). Why is the electrocaloric effect so small in ferroelectrics? APL Materials, 4(6).
<https://doi.org/10.1063/1.4950788>

- (30) Bonnot, E., Romero, R., Mañosa, L., Vives, E., & Planes, A. (2008). Elastocaloric effect associated with the martensitic transition in shape-memory alloys. *Physical Review Letters*, 100(12). <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.100.125901>
- (31) Mañosa, L., González-Alonso, D., Planes, A., Bonnot, E., Barrio, M., Tamarit, J. L., ... Acet, M. (2010). Giant solid-state barocaloric effect in the Ni-Mn-In magnetic shape-memory alloy. *Nature Materials*, 9(6), 478–481. <https://doi.org/10.1038/nmat2731>
- (32) Bermúdez-García, J. M., Sánchez-Andújar, M., Yáñez-Vilar, S., Castro-García, S., Artiaga, R., López-Beceiro, J., ... Señarís-Rodríguez, M. A. (2015). Role of Temperature and Pressure on the Multisensitive Multiferroic Dicyanamide Framework [TPrA][Mn(dca)₃] with Perovskite-like Structure. *Inorganic Chemistry*, 54(24), 11680–11687. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.5b01652>
- (33) Bermúdez-García, J. M., Sánchez-Andújar, M., Castro-García, S., López-Beceiro, J., Artiaga, R., & Señarís-Rodríguez, M. A. (2017). Giant barocaloric effect in the ferroic organic-inorganic hybrid [TPrA][Mn(dca)₃] perovskite under easily accessible pressures. *Nature Communications*, 8. <https://doi.org/10.1038/ncomms15715>
- (34) Lloveras, P., Aznar, A., Barrio, M., Negrier, P., Popescu, C., Planes, A., ... Tamarit, J. L. (2019). Colossal barocaloric effects near room temperature in plastic crystals of neopentylglycol. *Nature Communications*, 10(1). <https://doi.org/10.1038/s41467-019-09730-9>
- (35) Aznar, A., Lloveras, P., Romanini, M., Barrio, M., Tamarit, J. L., Cazorla, C., ... Mañosa, L. (2017). Giant barocaloric effects over a wide temperature range in superionic conductor AgI. *Nature Communications*, 8(1). <https://doi.org/10.1038/s41467-017-01898-2>
- (36) Rao, C. N. R., Cheetham, A. K., & Thirumurugan, A. (2008). Hybrid inorganic-organic materials: A new family in condensed matter physics. *Journal of Physics Condensed Matter*, 20(8). <https://doi.org/10.1088/0953-8984/20/8/083202>

- (37) Férey, G. (2008). Hybrid porous solids: Past, present, future. *Chemical Society Reviews*, 37(1), 191–214. <https://doi.org/10.1039/b618320b>
- (38) Cheetham, A. K., & Rao, C. N. R. (2007). There's Room in the Middle. *Science*, 318(5847), 58–59. <https://doi.org/10.1126/science.1147231>
- (39) West, A. (2014). *Solid State Chemistry and its Applications*, 2nd Edition, Student Edition. WILEY
- (40) Bermúdez-García, J. M., Sánchez-Andújar, M., & Señarís-Rodríguez, M. A. (2017). A New Playground for Organic-Inorganic Hybrids: Barocaloric Materials for Pressure-Induced Solid-State Cooling. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 8(18), 4419–4423. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.7b01845>
- (41) García Fernández, A. Design, synthesis and characterization of hybrid organic-inorganic materials for energy and environmental applications. (2018) Doctoral thesis. Recuperada de <http://hdl.handle.net/2183/21273>
- (42) Guo, Y. G., Lee, J. S., & Maier, J. (2006). Preparation and characterization of AgI nanoparticles with controlled size, morphology and crystal structure. *Solid State Ionics*, 177(26-32 SPEC. ISS.), 2467–2471. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2006.02.043>
- (43) Yamamoto, T., Maesato, M., Hirao, N., Kawaguchi, S. I., Kawaguchi, S., Ohishi, Y., ... Kitagawa, H. (2017). The room-temperature superionic conductivity of silver iodide nanoparticles under pressure. *Journal of the American Chemical Society*, 139(4), 1392–1395. <https://doi.org/10.1021/jacs.6b11379>
- (44) Bharathi Mohan, D., & Sunandana, C. S. (2006). Intrinsic paramagnetic defects probe the superionic phase transition in mechanochemically synthesized AgI nanocrystals. *Journal of Physical Chemistry B*, 110(10), 4569–4575. <https://doi.org/10.1021/jp055497j>
- (45) Yot, P. G., Albert, S., Frolet, N., Ribes, M., & Pradel, A. (2010). Anomalous conductivity behavior of AgI-Vycor7930 nanocomposites. *Journal of Physical Chemistry C*, 114(43), 18318–18322. <https://doi.org/10.1021/jp105252k>

- (46) Bragatto, C. B., Rodrigues, A. C. M., & Souquet, J. L. (2017). Dissociation Equilibrium and Charge Carrier Formation in AgI-AgPO₃ Glasses. *Journal of Physical Chemistry C*, 121(25), 13507–13514. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b02477>
- (47) Majumdar, A. J., & Roy, R. (1959). Experimental study of the polymorphism of AgI. *Journal of Physical Chemistry*, 63(11), 1858–1860. <https://doi.org/10.1021/j150581a017>
- (48) Makiura, R., Yonemura, T., Yamada, T., Yamauchi, M., Ikeda, R., Kitagawa, H., ... Takata, M. (2009). Size-controlled stabilization of the superionic phase to room temperature in polymer-coated AgI nanoparticles. *Nature Materials*, 8(6), 476–480. <https://doi.org/10.1038/nmat2449>
- (49) Binner, J. G. P., Dimitrakis, G., Price, D. M., Reading, M., & Vaidhyanathan, B. (2006). Hysteresis in the β - α phase transition in silver iodide. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 84(2), 409–412. <https://doi.org/10.1007/s10973-005-7154-1>
- (50) Yap, M. H., Fow, K. L., & Chen, G. Z. (2017, July 1). Synthesis and applications of MOF-derived porous nanostructures. *Green Energy and Environment*. KeAi Publishing Communications Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.gee.2017.05.003>
- (51) Hosseini Nezhad, E., Ghorbani, M., Zeinalkhani, M., & Heidari, A. (2013). DNA Encapsulation in an Anionic Reverse Micellar Solution of Dioctyl Sodium Sulfosuccinate. *Physical Chemistry*, 3(1), 7–10. <https://doi.org/10.5923/j.pc.20130301.02>
- (52) Dukes, M. J., Thomas, R., Damiano, J., Klein, K. L., Balasubramaniam, S., Kayandan, S., ... Kelly, D. F. (2014). Improved microchip design and application for in situ transmission electron microscopy of macromolecules. *Microscopy and Microanalysis*, 20(2), 338–345. <https://doi.org/10.1017/S1431927613013858>
- (53) Liu, Y., Goebel, J., & Yin, Y. (2013). Templated synthesis of nanostructured materials. *Chemical Society Reviews*, 42(7), 2610–2653. <https://doi.org/10.1039/c2cs35369e>