



UNIVERSIDAD DE OVIEDO

FACULTAD DE QUÍMICA

**Pilas de Combustible de Óxido Sólido:
Modificación de la red catiónica del
 $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ mediante el dopaje con hierro
(Química Física)**

TRABAJO FIN DE GRADO EN QUÍMICA

Pablo García Álvarez

Oviedo, Junio 2022

Agradecimientos

Mis más sinceros agradecimientos a:

El cuerpo docente de la Facultad de Química de la Universidad de Oviedo, en especial a mis tutores Santiago García Granda y Lucía dos Santos Gómez por todo el tiempo dedicado, paciencia y ayuda.

Los Servicios Científico-Técnicos de la Universidad de Oviedo, en especial a Laura Roces Fernández y a Paula Oulengo Blanco por sus servicios en caracterización y liofilización respectivamente.

El Centro de Investigación en Nanomateriales y Nanotecnología (CINN) de El Entrego, en especial a su director Adolfo Fernández y a Marta Suárez por permitirnos utilizar sus instalaciones e instrumentación.

Mi familia y amigos, en especial a mis padres, por el constante apoyo y sus consejos.

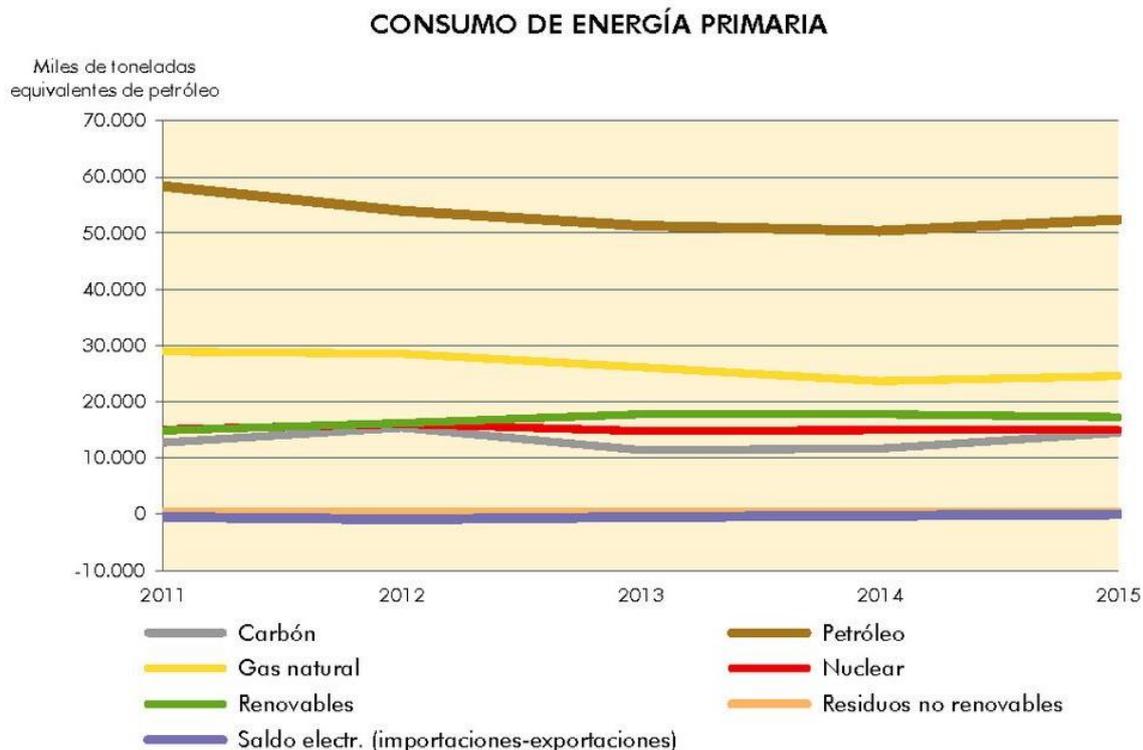
Contenido

1.	Introducción.....	4
1.1.	Motivación medioambiental.....	4
1.2.	Pilas de combustible.....	5
1.2.1.	Tipos de pilas de combustible	5
1.3.	Pilas de combustible de óxido sólido.....	8
1.3.1.	Contexto histórico	8
1.3.2.	Principios operativos.....	9
1.3.3.	Materiales para SOFCs	10
1.4.	Cátodos con estructura tipo perovskita.....	12
2.	Objetivos.....	15
3.	Metodología experimental.....	16
3.1.	Reactivos.....	16
3.2.	Materiales	16
3.3.	Instrumentación	17
3.4.	Software – Programas informáticos.....	17
3.5.	Muestras a sintetizar	17
3.6.	Procedimiento.....	18
4.	Resultados y discusión	21
4.1.	Formación de los compuestos cristalinos.....	21
4.2.	Estudio estructural mediante el método de Rietveld.....	22
5.	Conclusiones.....	24
6.	Bibliografía.....	26
7.	Anexos	28

1. Introducción

1.1. Motivación medioambiental

La producción y el consumo de energía generan un importante impacto en el medio ambiente, este impacto se manifiesta en forma de calentamiento global, lluvia ácida, vertidos de hidrocarburos o contaminación atmosférica, entre otros. En España, la fuente de energía más utilizada es el petróleo (42%), seguida por el gas natural (20%), la energía nuclear (12%) y el carbón (12%) (Figura 1) (1). El hecho de que las cuatro principales fuentes de energía de España provoquen altos estragos en el medio ambiente, como altas emisiones de CO₂ y residuos nucleares, produce una gran motivación hacia la investigación de otras fuentes de energía menos contaminantes.



Fuente: Corporación de Reservas Estratégicas de Productos Petrolíferos (CORES)

Figura 1: Consumo de energía primaria en España

La problemática de estas cuatro fuentes de energía principales no solo reside en su alta contaminación, la escasez de materia prima, sobre todo de combustibles fósiles, es un gran aliciente para la búsqueda de fuentes de energía renovables. Por estas dos razones expuestas, hoy en día, se presta especial atención en la investigación de medios para generar energía de manera renovable y poco contaminante.

1.2. Pilas de combustible

Actualmente, las pilas de combustible están atrayendo un gran interés debido a su enorme potencial para la generación de energía en aplicaciones estacionarias, portátiles y de transporte, y la creciente necesidad de recursos energéticos sostenibles (2). Las pilas de combustible son dispositivos que pueden transformar la energía química directamente en energía eléctrica, alcanzando eficiencias más altas que los dispositivos de combustión ordinaria, ya que se evitan las pérdidas asociadas a la transformación de calor en trabajo (ciclo de Carnot). Un generador convencional alcanza una eficiencia de conversión inferior al 30%, mientras que en una pila de combustible pueden alcanzarse eficiencias del 80%, lo cual disminuye el consumo de combustible necesario para obtener la misma cantidad de energía eléctrica. La combinación de la alta eficiencia con la que la energía química se convierte directamente en energía eléctrica, las emisiones mucho más bajas de azufre, óxidos de nitrógeno y contaminantes de hidrocarburos, y las emisiones de CO₂ significativamente reducidas son importantes ventajas ambientales de las pilas de combustible frente a la generación de energía convencional, especialmente la proveniente de combustibles fósiles.

A pesar de que la pila de combustible se descubrió hace más de 160 años y de las altas eficiencias y ventajas medioambientales que ofrece, solo ahora se acerca a la realidad comercial. El factor principal que explica este hecho es el coste de la tecnología de celdas de combustible. Sin embargo, los importantes avances tanto en el desarrollo de materiales con propiedades mejoradas como en los procesos de fabricación en las últimas dos décadas han hecho de las pilas de combustible una propuesta realista para competir comercialmente con la generación de energía convencional.

1.2.1. Tipos de pilas de combustible

Hoy en día existen diferentes tipos de pilas de combustible que difieren entre ellas en la naturaleza del electrolito. Sin embargo, el principio de funcionamiento básico de todos los tipos de pilas de combustible es el mismo, y se muestra en la Figura 2. (3)

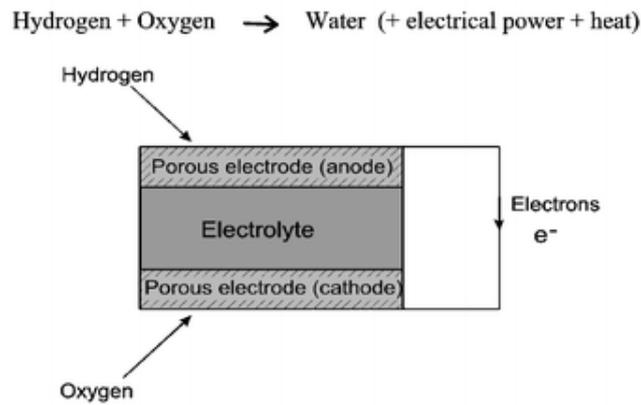


Figura 2: Diagrama esquemático del funcionamiento general de una pila de combustible

En el ánodo, un combustible, como por ejemplo el hidrógeno, se oxida generando protones y electrones, mientras que, en el cátodo, el oxígeno se reduce a iones óxido, que luego reaccionan con los protones para formar agua. Dependiendo de la naturaleza del electrolito, los protones o los iones óxido se transportan a través de él. Por este motivo el electrolito debe ser conductor de iones óxido o protones y, a su vez, aislante eléctrico para forzar a los electrones a viajar a través de un circuito externo y así generar la energía eléctrica.

Los cinco tipos principales de pilas de combustible se detallan a continuación:

- Pilas de combustible alcalino, Alkaline Fuel-Cells (AFC)

Las pilas de combustible alcalino utilizan una disolución acuosa de hidróxido de potasio o sodio como electrolito, con hidrógeno como combustible y aire u oxígeno como oxidante. Estas pilas operan alrededor de los 80-200 °C. Los electrodos son de carbono con un electrocatalizador de platino. Son las pilas de combustible más antiguas.

- Pilas de combustible de ácido fosfórico, Phosphoric Acid Fuel-Cells (PAFC)

Las pilas de combustible de ácido fosfórico cuentan con un electrolito de ácido fosfórico, con hidrógeno como combustible y oxígeno como oxidante. Estas pilas operan alrededor de los 200 °C. Pueden operar en hidrógeno contaminado con CO₂ al contrario que las anteriores.

- Pilas de combustible de membrana polimérica, Polymer Electrolyte Membrane Fuel-Cells (PEM)

Las pilas de combustible de membrana polimérica usan una membrana de polímero conductor de protones como electrolito, hidrógeno como combustible y oxígeno como oxidante. Estas pilas operan alrededor de los 80-120 °C.

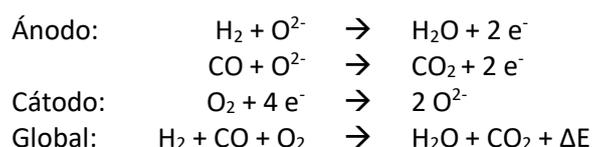
- Pilas de combustible de carbonato fundido, Molten Carbonate Fuel-Cells (MCFC)

Las pilas de combustible de carbonato fundido utilizan un electrolito de carbonato de litio y potasio fundido que requiere una temperatura de operación de unos 650 °C. Utilizan como combustible una mezcla de hidrógeno y monóxido de carbono, por ejemplo, gas de síntesis.

- Pilas de combustible de óxido sólido, Solid Oxide Fuel-Cells (SOFC)

Las pilas de combustible de óxido sólido, el tipo de pila de combustible objeto de este trabajo, utilizan como electrolito un óxido inorgánico de cerámica sólida en lugar de un electrolito líquido. Requieren temperaturas de operación elevadas, generalmente ente 750 y 1000 °C. Las SOFC pueden usar diferentes tipos de hidrocarburos como combustible, pero para solucionar los problemas de contaminación y de agotamiento de los mismos, estos dispositivos pueden usar H₂ y generar agua como producto de reacción, reduciendo a cero las emisiones contaminantes (Tabla 1).

Tabla 1: Reacciones en los electrodos y reacción global de la pila SOFC



Estas pilas de combustible también pueden operar en sentido inverso, es decir, como electrolizador para producir H₂ a partir de agua. De esta forma, se puede almacenar en forma de H₂ el excedente de energía eléctrica que se obtengan de fuentes de energías renovables y utilizarlo para generar electricidad cuando no se pueda obtener energía a partir de fuentes renovables. Así se mejoraría el carácter intermitente de fuentes de energía como la solar o la eólica.

La flexibilidad en la elección del combustible, la capacidad de operar directamente con combustibles de hidrocarburos prácticos y la mayor eficiencia general son tres de las ventajas potenciales de las SOFC sobre otros tipos de pilas de combustible. Otra ventaja particular es su

tolerancia al monóxido de carbono, que se oxida electroquímicamente a CO_2 en el ánodo. Las SOFC también muestran una mayor tolerancia a las impurezas del combustible (que envenenan a otras pilas de combustible) y a las variaciones en la composición del combustible, de modo que los requisitos de procesamiento del combustible son menos exigentes. Otra ventaja es que no contienen metales preciosos (lo que reduce significativamente el coste) y que la ausencia de líquidos en la celda elimina los problemas potenciales debidos a la corrosión y también la pérdida de electrolito. Además, los sistemas SOFC se pueden unir de varias formas, algunas de las cuales son considerablemente más sencillas que en las pilas de combustible como las PEM.

Una de las desventajas de las SOFC para ciertas aplicaciones es el tiempo que generalmente se requiere para calentar y enfriar el sistema. Esto es una consecuencia de la necesidad de utilizar un componente cerámico como material de sustrato y debido a problemas asociados con desajustes de expansión térmica. Si los coeficientes de expansión térmica entre el cátodo, el electrolito y el ánodo no son lo suficientemente similares se podría producir un alto estrés entre sus interfaces durante los ciclos térmicos (4; 5). Con el fin de solucionar estas incompatibilidades mecánicas se realizan dopajes que reducen los coeficientes de expansión térmica de los materiales utilizados.

Este tipo de pilas se describirán en mayor profundidad en el apartado 1.3.

1.3. Pilas de combustible de óxido sólido

1.3.1. Contexto histórico

La pila de combustible de óxido sólido se concibió por primera vez tras el descubrimiento de los electrolitos de óxido sólido en 1899 por Walther Nernst, quien comprobó que al calentar a alta temperatura ciertos óxidos, por ejemplo, la zircona (ZrO_2), conducían la corriente eléctrica. (3)

En 1905, Fritz Haber presentó la primera patente sobre celdas de combustible con un electrolito sólido, utilizando vidrio o porcelana como materiales electrolíticos, dependiendo de la temperatura de operación, y platino u oro como materiales del electrodo. (6)

En 1916, Adolf Emil Baur y William Dupré Treadwell presentaron una patente sobre pilas de combustible con óxidos metálicos como electrodos y sólidos cerámicos con sales fundidas en los poros como electrolito. (6)

En 1935, Walter Hermann Schottky sugirió que el zirconio estabilizado con itrio podría usarse como un electrolito de celda de combustible sólido. (6)

Posteriormente, Baur y Preis pasaron a demostrar la celda de combustible de óxido sólido (o cerámica) con un electrolito de zirconio estabilizado con itrio que hizo funcionar con éxito su celda a 1000 °C. Desafortunadamente, la alta temperatura de funcionamiento y la naturaleza reductora del gas combustible llevaron a problemas de materiales graves y, a pesar de una búsqueda muy significativa por parte de Baur y otros investigadores de materiales adecuados, esto no tuvo éxito. Esto obstaculizó el desarrollo de la pila de combustible de óxido sólido hasta la década de 1960. (6)

En los años 60, se produjo gran interés en la tecnología de las pilas de combustible debido a los avances en la preparación y producción de materiales cerámicos. Debido a este interés se presentaron un número cada vez mayor de patentes relacionadas con el desarrollo de la tecnología SOFC. Uno de los problemas con las SOFC en este momento era su baja eficiencia, ya que tenían capas gruesas de electrolitos y sufrían altas pérdidas debido a su resistencia interna.

Los continuos avances en los métodos de preparación y producción durante la década de 1970 llevaron al desarrollo de electrolitos considerablemente más delgados, lo que dio una mejora significativa en el rendimiento. (3)

En las últimas dos décadas se han investigado numerosos diseños de SOFC, incluidos varios diseños tubulares y planos, que han permitido mejorar su eficiencia de forma considerable. (3)

1.3.2. Principios operativos

La pila de combustible de óxido sólido (SOFC) se caracteriza por tener un electrolito de cerámica sólida, que es un óxido metálico. Los componentes básicos de la SOFC son el cátodo, en el cual el O_2 se reduce a O^{2-} , que luego pasa a través del electrolito sólido, y llega al ánodo, donde reaccionan con el combustible, generalmente hidrógeno, produciendo agua, electricidad y calor. Esto se muestra esquemáticamente en la Figura 3. La eficiencia máxima teórica es muy alta, superior al 80%. (3)

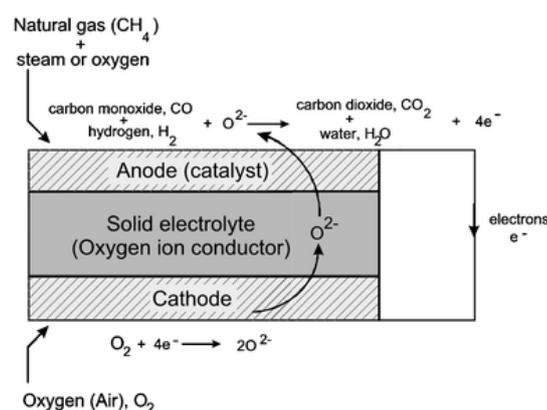


Figura 3: Diagrama esquemático que muestra los principios operativos de una celda de combustible de óxido sólido que funciona con gas natural.

Las SOFCs operan a temperaturas elevadas, convencionalmente entre 800-1000 °C, aunque existe un interés considerable en reducir esta temperatura de operación para disminuir los costes en interconexión, colectores y materiales de sellado). La temperatura de funcionamiento elevada de la SOFC tiene una serie de ventajas, la más importante es la posibilidad de hacer funcionar la SOFC directamente con combustibles de hidrocarburos prácticos sin la necesidad de un reformador externo de combustible complejo y costoso como el que se utiliza en las pilas de combustible PEM. El combustible de hidrocarburo se convierte catalíticamente (reformado internamente) en monóxido de carbono e hidrógeno (gas de síntesis) dentro de la SOFC real, luego el CO y el H₂ se oxidan electroquímicamente a CO₂ y agua en el ánodo con producción de energía eléctrica y calor de alto grado.

1.3.3. Materiales para SOFCs

1.3.3.1. Electrolitos sólidos

Casi todos los sistemas SOFC que se están desarrollando actualmente emplean un electrolito de óxido de zirconio estabilizado con itrio (YSZ). Esto se debe a que, además de tener una buena conductividad de iones óxido, muestra una buena estabilidad tanto en atmósferas oxidantes como reductoras y no reacciona con muchos de los componentes utilizados en la SOFC. Es un material abundante, de coste relativamente bajo, resistente y fácil de fabricar.

Las SOFCs convencionales basadas en zirconio generalmente operan a una temperatura superior a 850 °C. Esta alta temperatura de operación impone severas exigencias a los materiales utilizados como interconectores, al colector y al sellado, que requieren el uso de costosos materiales cerámicos y aleaciones metálicas especializadas. Por lo tanto, existe un interés considerable en reducir la temperatura de funcionamiento de las SOFC por debajo de 700 °C para permitir el uso de materiales más baratos, como el acero inoxidable, y así reducir los costes de fabricación, manteniendo al mismo tiempo una alta eficiencia del dispositivo.

La temperatura de funcionamiento se rige principalmente por la naturaleza del electrolito, es decir, su conductividad iónica y su espesor. Por tanto, existen dos enfoques posibles para reducir la temperatura de funcionamiento. El primero es reducir el grosor de la capa de electrolito, mientras que el segundo es buscar materiales alternativos con conductividades de iones óxido más altas.

La búsqueda y el estudio de materiales de electrolitos sólidos alternativos ha sido un área de investigación activa durante muchos años. En la actualidad, los dos electrolitos alternativos más

prometedores al óxido de zirconio estabilizado con itrio son el cerio dopado con gadolinio (7; 8) y las estructuras a base de galato de lantano (9). Ambos electrolitos ofrecen la posibilidad de un funcionamiento a temperaturas más bajas de las SOFC, entre 500 °C y 700 °C. El óxido de zirconio dopado con escandio también se está investigando como material alternativo ya que tiene propiedades similares, y exhibe conductividades iónicas más altas, pero es más caro. La Figura 4 muestra un gráfico de las conductividades iónicas de diferentes materiales electrolíticos sólidos.

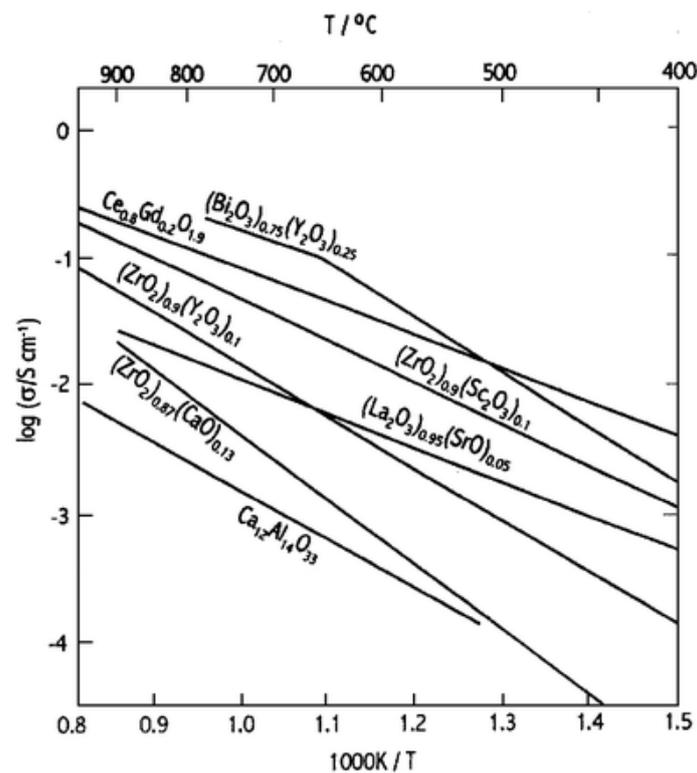


Figura 4: Conductividades iónicas específicas de electrolitos de los óxidos sólidos seleccionados.

1.3.3.2. Ánodos

A diferencia del electrolito, el ánodo debe tener una estructura porosa que se mantenga estable a las altas temperaturas de operación. En la SOFC, el combustible que llega al ánodo es de naturaleza reductora, por tanto, se pueden utilizar metales como material de ánodo. Sin embargo, el metal no debe oxidarse en las condiciones de funcionamiento de la SOFC, en particular en la salida del combustible donde la composición del gas es más oxidante. Esto limita la elección a níquel, cobalto o metales nobles. Los materiales de ánodos para SOFCs suelen ser composites; es decir, una mezcla de dos materiales, uno conductor iónico y el otro electrónico, con el fin de combinar sus propiedades. El composite Ni-YSZ es el más utilizado ya que presenta buena conductividad electrónica y actividad catalítica para la oxidación del combustible (debidas al Ni) y es muy barato en comparación a metales nobles (Pt, Rh, Pd, etc.).

1.3.3.3. Cátodos

El cátodo debe ser estable en una atmósfera oxidante y, al igual que el ánodo, debe ser eléctricamente conductor y tener una estructura porosa, que debe mantenerse a las altas temperaturas de funcionamiento. Esto limita la elección a metales nobles u óxidos que posean una conductividad electrónica suficientemente alta. En la práctica, los metales nobles se excluyen por razones económicas y, por lo tanto, se utilizan óxidos mixtos con alta conductividad iónica y electrónica. Además, el óxido debe tener un coeficiente de expansión térmica comparable al del electrolito sólido y ser químicamente compatible con él (10; 11). La manganita de lantano dopada con estroncio, $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ (LSM), es el material de cátodo más utilizado para las SOFCs que emplean YSZ como electrolito.

La elevada energía de activación asociada al proceso de reducción del oxígeno hace que la resistencia de polarización del material de cátodo sea un factor dominante en la pérdida de rendimiento de la SOFC y se considera el principal inconveniente para conseguir un dispositivo con alta eficiencia a baja temperatura.

1.3.3.4. Interconectores

Los interconectores en una pila de combustible de óxido sólido son componentes muy importantes que tienen dos funciones: en primer lugar, proporcionar el contacto eléctrico entre celdas adyacentes y, en segundo lugar, distribuir el combustible al ánodo y el aire al cátodo. Esto requiere que el material utilizado para este fin tenga una alta conductividad electrónica tanto en atmósfera oxidante como reductora, sea estable en ambas atmósferas a altas temperaturas, no reaccione con ningún ánodo o cátodo a las altas temperaturas de funcionamiento, y sea impermeable. Estos requisitos restringen severamente la elección de materiales. Los interconectores más utilizados son perovskitas de composición $(\text{La,Sr})\text{CrO}_3$. (3)

1.4. Cátodos con estructura tipo perovskita

En la actualidad, los materiales de cátodo más utilizados en SOFC que operan a temperaturas intermedias son tres familias de compuestos derivados de las perovskitas: las perovskitas simples (ABO_3), las dobles perovskitas ($\text{A}_2\text{BB}'\text{O}_6$) y las fases Ruddlesden-Popper ($\text{A}_{n+1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$).

Las perovskitas simples (ABO_3) poseen una estructura relacionada con la del trióxido de renio, pero con un catión divalente (A) en el centro de la celda unidad. El átomo situado en la posición B tendrá una coordinación octaédrica y el A estará rodeado de 12 oxígenos. Esta estructura está muy favorecida cuando el radio iónico de A es significativamente mayor que el de B (12; 13). El ion A se corresponde con un elemento alcalinotérreo o un lantánido y el B con un metal de transición. La familia de compuestos $La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3+\delta}$ (LSCF) ha sido la más estudiada y aplicada en las SOFCs por tener una estructura cúbica estable en todo su rango de composiciones, esto se debe a la similitud de radios iónicos entre La y Sr y entre Co y Fe (14). Esta estructura se representa en la Figura 5a.

Las dobles perovskitas o perovskitas en capas ($A_2BB'O_6$), representadas en la Figura 5b, tiene la estructura de la perovskita simple alternando los iones A y A' en cada capa. El ion A se corresponde con un elemento alcalinotérreo de alto radio iónico (como podría ser el bario), A' con un lantánido de bajo radio iónico y B con un metal de transición. La familia de compuestos $LnBaCo_2O_{5+\delta}$ son muy atractivos para el estudio y uso en las SOFCs, ya que tienen una alta conductividad eléctrica, altas tasas de intercambio superficial de oxígeno y alta difusión de iones O^{2-} (14).

Las fases Ruddlesden-Popper ($A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ o $(AO)(ABO_3)_m$) se representan en la Figura 5c. La posición A está ocupada por La, Nd o Pr y la B por Cu, Ni o Co. Pese a tener una conductividad eléctrica menor al resto de perovskitas, el estudio de estos materiales es importante ya que tienen un coeficiente de expansión muy cercano a los materiales que se usan comúnmente como electrolitos en las SOFCs. (14)

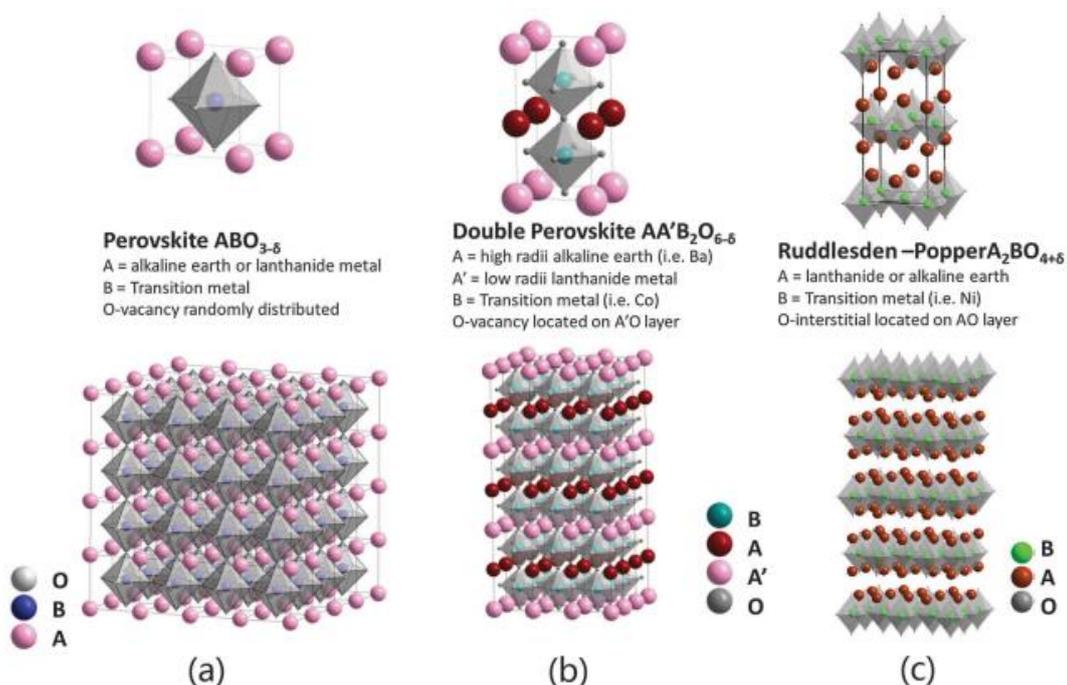


Figura 5: Estructuras cristalinas de: perovskita simple (a), doble perovskita (b) y fases Ruddlesden-Popper (c)

Los materiales derivados del $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$, por ejemplo, el $\text{LaBaCo}_2\text{O}_6$, en el cual los sitios A están ocupados de forma aleatoria por los iones Ba y La, son los materiales de cátodo más utilizados debido a su alta conductividad eléctrica y a los altos coeficientes de intercambio superficial de oxígeno y difusividad de ion óxido. La conductividad electrónica de estos compuestos se mejora al sustituir parte del Ba por Sr, ya que este último tiene menor radio iónico que reduce el tamaño de celda y la tensión del enlace O-Co-O, mejorándose el solapamiento orbital. La ventaja que presentan las dobles perovskitas de cobalto/bario en comparación a las perovskitas simples es su mayor estabilidad. Las perovskitas dobles más estudiadas como materiales de cátodo para SOFCs son el $\text{GdBaCo}_2\text{O}_5$ (GBC) y el $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ (PBC) que presentan altos valores de conductividad electrónica, alta eficiencia y gran estabilidad a largo plazo.

Los materiales a base de cobalto tienen coeficientes de expansión térmica mucho mayores que los basados en óxidos de zirconio estabilizado con itrio (YSZ, $\sim 10.8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (15)) y cerio dopado con samario (SDC, $\sim 11.0 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (16)). Para mejorar la compatibilidad mecánica con los electrolitos, el cobalto generalmente se reemplaza con otros metales de transición como el hierro y el cobre para disminuir los coeficientes de expansión térmica. Zhao et al. (5) investigaron los efectos del dopaje con Fe en las propiedades estructurales y electroquímicas de perovskitas dobles $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$ ($x = 0, 0.5, 1.0, 1.5$ y 2.0) y concluyeron que el dopaje con hierro disminuye la conductividad electrónica; sin embargo, Zou et al. (17) determinaron en su artículo que el dopaje con hierro tiene un punto de salto alrededor de $y = 0,4$ que muestra un mayor rendimiento de la pila de combustible debido al cambio de estructura.

Park et al. (18) investigaron acerca del dopaje de PBC con estroncio, observando que el aumento de porcentaje del alcalinotérreo produce una disminución en la resistencia específica del material, la cual aumenta bruscamente al alcanzar el valor $x = 1$ debido a un cambio estructural a perovskita simple. El rendimiento electroquímico de estos dopajes, estudiado en base a la densidad de potencia frente a una celda de GDC, resultó ser máximo en $x = 0,5$ y mínimo en $x = 1$.

Choi et al. (19) observaron que, al incluir hierro en un material $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ dopado con Sr, el coeficiente de dilatación térmica y la conductividad electrónica disminuían; sin embargo, la difusividad de los iones de oxígeno, la actividad de la reacción de reducción del oxígeno y la estabilidad aumentaron. Llegando a la conclusión de que las propiedades del material co-dopado dependen del tipo y la cantidad de dopajes.

En el co-dopaje de Sr y Fe en PBC, idealmente, Sr reemplaza a Ba, y Fe al Co (Figura 6) (20). Dado que, en esta perovskita, el radio iónico de Sr^{2+} ($1,44 \text{ \AA}$) no es mucho mayor que la de Pr^{3+} ($1,31 \text{ \AA}$) en comparación con Ba^{2+} ($1,61 \text{ \AA}$), la estructura cambiará un poco por el exceso de dopaje Sr. Cuando Ba

se reemplaza por completo por Sr, la estructura cambia a perovskita simple. Zhao et al. (20) demostraron que, en el co-dopaje de PBC, la sustitución de la mitad de los átomos de Ba por Sr supone una gran mejora en el rendimiento electroquímico, que el dopaje con Sr o Fe cambiará la conductividad eléctrica, contenido de oxígeno y coeficientes de expansión térmica e informaron de que el efecto sinérgico del dopaje con Sr y Fe crea poro canales que mejoran notablemente la difusión de iones oxígeno y el intercambio de oxígeno superficial.

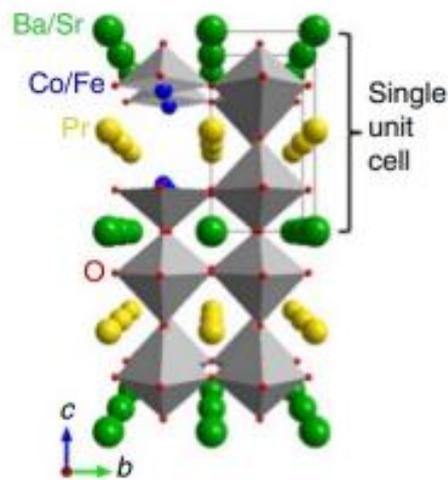


Figura 6: Celdilla unidad de la perovskita de doble capa en estudio con sus respectivos dopajes

2. Objetivos

Los objetivos de este Trabajo Fin de Grado son:

- Sintetizar y evaluar el efecto estructural del dopaje con hierro de la doble perovskita $\text{PrBaCo}_{1,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_{5+\delta}$ (PBCF).
- Comparar la estructura del PBCF con la del material sin dopar (PBC).
- Caracterizar los materiales obtenidos por difracción de rayos X en polvo.
- Realizar el afinamiento Rietveld de los difractogramas obtenidos.

3. Metodología experimental

Para la preparación de estos óxidos se han investigado en bibliografía tres propuestas de ruta sintética:

- Combustión con ácido cítrico como agente complejante (5)
- Polimerización de acrilamida (17)
- Liofilización de los precursores usando ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) como agente complejante (21)

En todas las rutas sintéticas se utilizan nitratos como precursores.

En el presente trabajo, se ha utilizado la técnica del precursor liofilizado ya que es la más simple de las tres y tenemos acceso a las infraestructuras adecuadas para la realización de esta ruta sintética.

3.1. Reactivos

- $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (99,9%). M = 435,01 g/mol.
- $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ (99,9%). M = 261,34 g/mol.
- $\text{Co}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (99,9%). M = 291,03 g/mol.
- $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ (99,9%). M = 404,00 g/mol.
- EDTA (ácido etilendiaminotetraacético, agente quelante). M = 292,24 g/mol.
- N_2 (líquido)
- NH_3 25% en disolución acuosa
- Agua destilada

3.2. Materiales

- Vasos de precipitados de Pyrex® 100 mL, 250 mL y 400 mL
- Pipetas Pasteur
- Espátula
- Varilla de vidrio
- Matraz Erlenmeyer 250 mL
- Pinzas metálicas
- Vaso Dewar 2 L
- Tanque Dewar 20 L

- Mortero de Ágata
- Viales de 5 mL
- Crisoles de alúmina
- Tapones de caucho endurecido de 14 mm y 16 mm de diámetro
- Prensa y troquel

3.3. Instrumentación

- Liofilizador Telstar Cryodos-80
- Mufla con controlador Eurotherm
- Difractómetro de rayos X en polvo PANalytical X'Pert Pro
- Balanza Gram FC ($\pm 0,001$ g)

3.4. Software – Programas informáticos

- X'Pert HighScore Plus, Version 3.0e, PANalytical BV, Amelo, The Netherlands, 2012.
- A.C. Larson, R.B. von Dreele, Program GSAS Los Alamos National Lab, (1994) (Rep. No. LA-UR-86748).

3.5. Muestras a sintetizar

Para poder evaluar el efecto del dopaje con hierro en el PBC, se sintetizaron los siguientes óxidos mixtos:

- a) $\text{PrBa}_{0,98}\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$ (PBC)
- b) $\text{PrBa}_{0,98}\text{Co}_{1,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_{5+\delta}$ (PBCF)

Las cantidades de cada reactivo inicial para cada dopaje descrito serían:

- a) 0,691 g de $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (99,9%); 0,547 g de $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ (99,9%); 1,281 g de $\text{Co}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (99,9%) y 0,621 g de EDTA.
- b) 0,693 g de $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (99,9%); 0,548 g de $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ (99,9%); 1,027 g de $\text{Co}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (99,9%); 0,342 g de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ (99,9%) y 0,662 g de EDTA.

Se indican los cálculos realizados en el Anexo 1: Cálculos de pesadas de reactivos.

3.6. Procedimiento

En primer lugar, se pesaron las cantidades estequiométricas de cada nitrato y EDTA (proporciones indicadas en el apartado 3.5). Seguidamente, se disolvieron los nitratos y el EDTA en agua (se añadieron unas gotas de NH_3 25% al EDTA hasta disolución) (Figura 7).



Figura 7: Nitratos de los metales y EDTA disueltos en agua

A continuación, se añadió una porción de la disolución de EDTA a cada disolución de nitrato con el fin de complejar los diferentes cationes por separado; y luego se vertieron todas las disoluciones en un único vaso para formar la disolución precursora.

Los siguientes pasos del proceso sintético se realizaron en el Centro de Investigación en Nanomateriales y Nanotecnología (CINN) de El Entrego por motivos que se aclaran en el Anexo 2: Incidente con la liofilización.

Se vertió N_2 líquido en un vaso de precipitados de 400 mL sobre el que se goteó la disolución precursora para congelarla en pequeñas gotas, mientras se agitaba con una varilla de vidrio para evitar que no se aglomerasen las gotas (Figura 8).



Figura 8: Formación de las gotas de PBCF usando N_2 (l)



Figura 9: Matraz Erlenmeyer con las gotas congeladas de PBCF ensamblado en el liofilizador

Una vez congeladas todas las gotas de la disolución precursora, se trasladaron a un matraz Erlenmeyer de 250 mL y se introdujeron en el liofilizador (Figura 9). Se ha de tener precaución en el manejo y transporte de N_2 (l) para evitar quemaduras.

Las muestras precursoras se mantuvieron en el liofilizador durante 48 horas para eliminar todo el agua que se utilizó como disolvente.



Figura 11: PBC liofilizado



Figura 10: PBCF liofilizado

Una vez obtenidos los precursores secos (Figura 10 y Figura 11), se vertieron equitativamente en 4 vasos de precipitados Pyrex y se introdujeron en un horno a $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 30 minutos. Este paso se realizó rápidamente para evitar que el precursor seco pudiera absorber humedad. En este proceso se produjo la descomposición de la mayor parte de la materia orgánica de las muestras, y se obtuvo un sólido poroso negro (Figura 12).



Figura 12: PBCF tras el tratamiento térmico a $300\text{ }^{\circ}\text{C}$

Posteriormente, el sólido poroso se molturó en un mortero de Ágata hasta obtener un polvo muy fino que se vertió en un crisol de alúmina y se introdujo en un horno a 800 °C durante 1 h con el programa descrito en la Figura 13 para dejar al precursor libre de restos carbonosos.

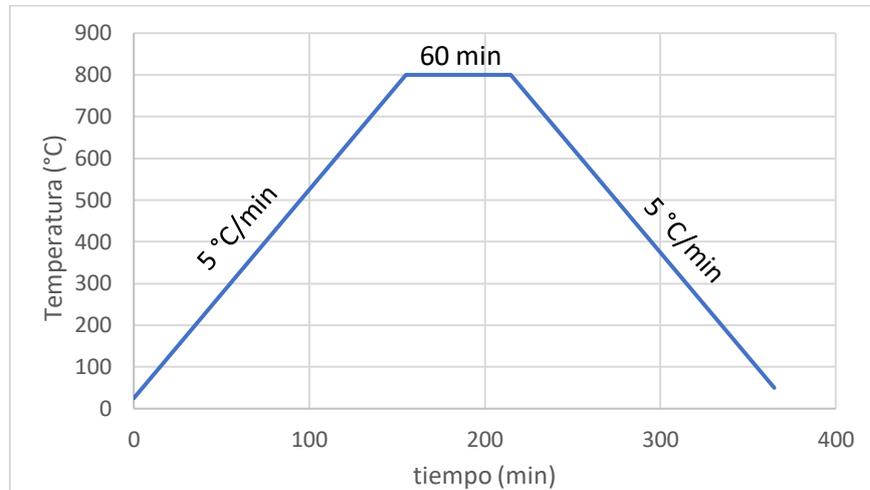


Figura 13: Programa mufla (1)

El material obtenido tras el tratamiento térmico se molturó en un mortero de Ágata para obtener un polvo muy fino. Este material se analizó mediante difracción de rayos X de polvo en los Servicios Científico-Técnicos de la Universidad de Oviedo.

Por último, se realizó una pastilla de dicho material con ayuda de un troquel y se introdujo en el horno a 1100 °C con el programa descrito en la Figura 14 para que se formara la fase cristalina del material deseado.

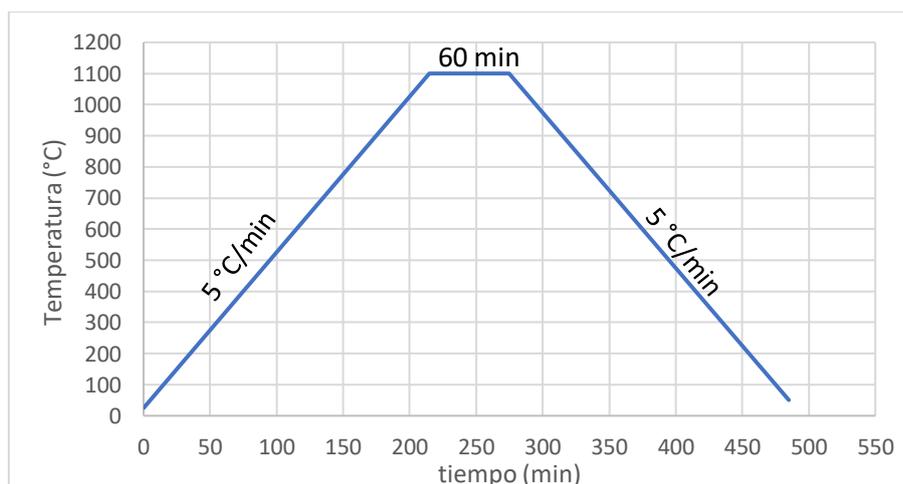


Figura 14: Programa mufla (2)

Tras el tratamiento térmico se obtuvo una pastilla negra muy resistente. La pastilla se molturó en un mortero de Ágata para obtener un polvo muy fino que se analizó mediante difracción de rayos X de polvo.

4. Resultados y discusión

En este apartado se expondrán los resultados obtenidos de la caracterización de las muestras analizadas mediante la difracción de rayos X en polvo. La muestra etiquetada como PBC corresponde al $\text{PrBa}_{0,98}\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$ y la etiquetada como PBCF es el $\text{PrBa}_{0,98}\text{Co}_{1,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_{5+\delta}$.

4.1. Formación de los compuestos cristalinos

Para obtener los materiales cristalinos, los precursores cerámicos se prensaron en forma de pastillas de 15 mm de diámetro y se calcinaron a 1100 °C durante 4 horas. En la Figura 15 se muestra la evolución con la temperatura de los difractogramas de rayos-X de los compuestos PBC y PBCF tratados a 800 y 1100 °C. En ambos compuestos se obtiene una estructura tipo doble perovskita. A 800 °C se observan los picos de difracción correspondientes a la doble perovskita, pero también aparecen picos adicionales asociados a los reactivos iniciales o a fases intermedias. Estas fases desaparecen cuando las muestras se calcinan a 1100 °C durante 4 h y también se observa un incremento del grado de cristalinidad de la fase principal. Sin embargo, en ambos compuestos, se observa un pequeño pico asociado al BaO que podría deberse a segregaciones superficiales.

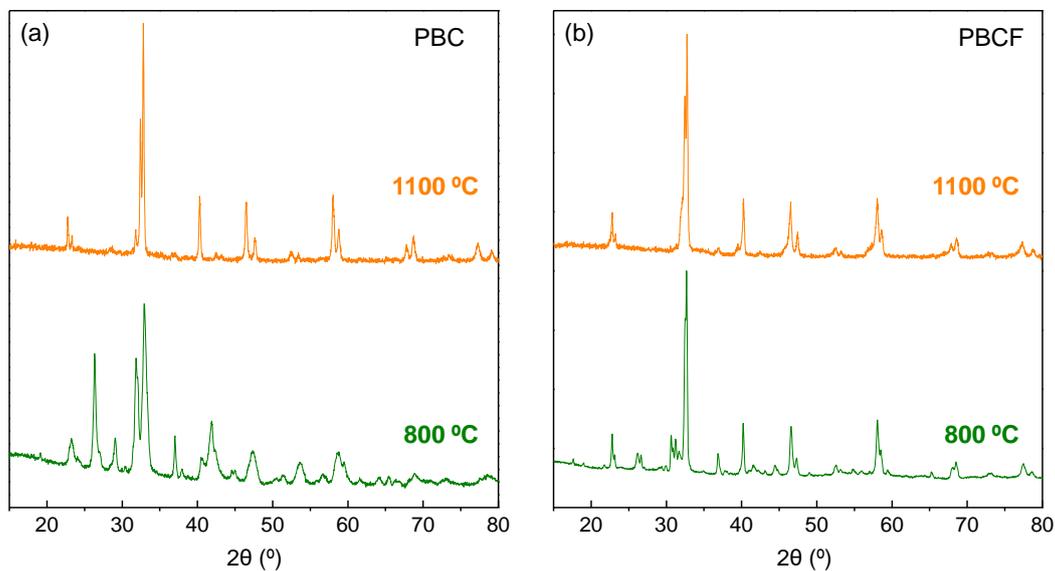


Figura 15: Difractogramas de rayos X del (a) PBC (b) PBCF tratados térmicamente a 800 y 1100 °C.

Si comparamos los difractogramas del PBC y PBCF a 1100 °C se observa un ligero desplazamiento de los picos de difracción cuando el compuesto se encuentra dopado con hierro (Figura 16). Este desplazamiento nos indica que el tamaño de la celda de PBCF ha aumentado respecto a la de material sin dopar. Este fenómeno se puede explicar por la diferencia de radios iónicos del hierro y el cobalto

(radios iónicos de Shannon: $\text{Fe}^{4+} = 0.585 \text{ \AA}$; $\text{Co}^{4+} = 0.400 \text{ \AA}$), al ser mayor el radio iónico del hierro, también será mayor la celda del compuesto dopado con el mismo. En la Figura 16 también se puede observar el desdoblamiento de los picos de difracción tanto para el PBC como para el PBCF, lo cual confirma que ambos compuestos cristalizan con una estructura tipo doble perovskita tal y como se indica en la bibliografía.

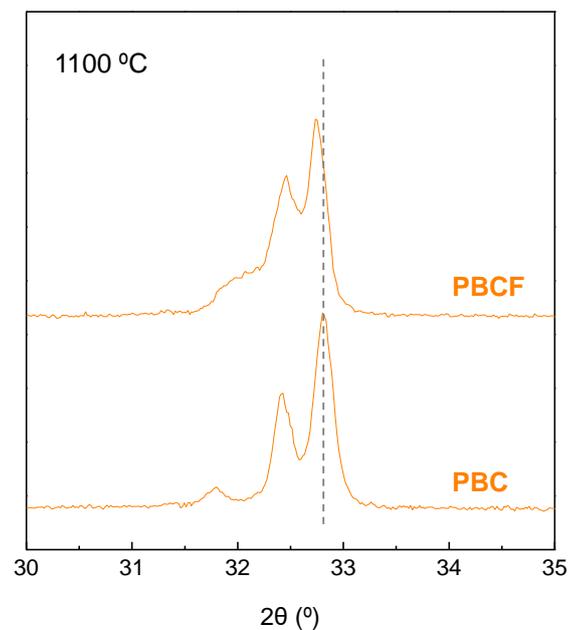


Figura 16: Ampliación a 30-35° de los difractogramas de rayos X del PBC y PBCF tratados a 1100 °C

4.2. Estudio estructural mediante el método de Rietveld

Las estructuras cristalinas de las dos muestras preparadas se han refinado por el método de Rietveld utilizando datos de difracción de rayos X de polvo. Este método consiste en ajustar el difractograma experimental con un difractograma calculado. Cada punto (2θ) es un dato observado. Durante el afinamiento, los parámetros atómicos y los globales, se afinan en un procedimiento de mínimos cuadrados no lineales hasta que el difractograma calculado, basándose en el modelo estructural, consiga el mejor ajuste. La calidad del afinamiento realizado se evalúa a partir de los residuos en las intensidades usando el factor R_{WP} o factor del difractograma ponderado (weight profile R-factor), donde el cómputo se realiza para todos y cada uno de los puntos del difractograma. Si el ajuste es bueno, R_{WP} sería bajo (inferior a un 10%, idealmente incluso a un 5-6%). Hay que tener muy en cuenta la evolución de R_{WP} mientras progresa el afinamiento porque su variación nos puede indicar si las mejoras producidas al introducir nuevos parámetros globales son significativas.

En la Figura 17 se muestra el difractograma experimental (color rojo), el calculado (color negro) y la curva de diferencia (color azul) obtenido en el afinamiento Rietveld.

Para realizar el afinamiento Rietveld, primero se ajustaron los parámetros globales: factor de escala, fondo, celdilla unidad, desplazamiento del cero del goniómetro y los parámetros que describen la forma de los picos. A continuación, se afinaron los parámetros atómicos posicionales y, por último, los factores de agitación térmica isotrópicos hasta alcanzar convergencia.

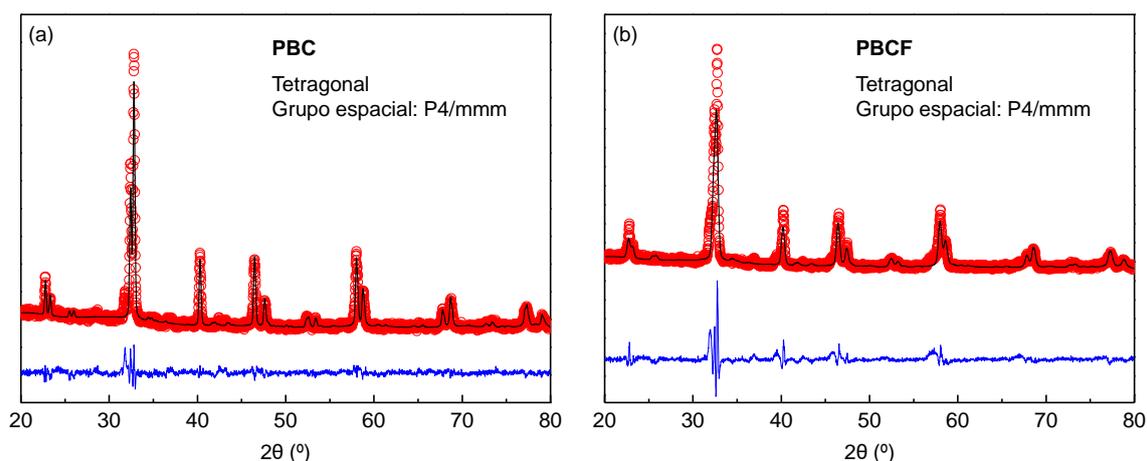


Figura 17: Afinamiento por el método de Rietveld de (a) PBC (b) PBCF

El ajuste de Rietveld se realizó en el grupo espacial P4/mmm tetragonal, el cual condujo a unos buenos factores de acuerdo: $R_{WP}^{PBC} = 8,19\%$, $R_F^{PBC} = 6,22\%$, $R_{WP}^{PBCF} = 13,24\%$ y $R_F^{PBCF} = 9,70\%$. De estos afinamientos se obtuvieron los parámetros de la celda unitaria que se recogen en la Tabla 2.

Tabla 2: Parámetros de las celdas unitarias de PBC y PBCF.

	PBC	PBCF
R_{WP} (%)	8.19	13.24
R_F (%)	6.22	9.70
a (Å)	7.821177	7.812794
b (Å)	7.821177	7.812794
c (Å)	7.642742	7.660700
V (Å ³)	467.513	467.607

El volumen de la celda unidad del PBCF es 467.607 \AA^3 superior al del PBC sin dopar (467.513 \AA^3). Estos resultados coinciden con el comportamiento esperado y con el desplazamiento de los picos de difracción observados en la Figura 16, y se deben a que el radio iónico del hierro es superior al del cobalto y, al sustituir parte del cobalto de la estructura por hierro, se produce un cambio en los parámetros de la celda unidad que conlleva a un aumento del volumen de la misma.

5. Conclusiones

- Se han preparado dos fases de composición $\text{PrBa}_{0,98}\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$ y $\text{PrBa}_{0,98}\text{Co}_{1,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_{5+\delta}$ por el método del precursor liofilizado.
- Se han obtenido las fases cristalinas de las dos muestras preparadas realizando un tratamiento térmico de las mismas a 1100 °C durante 4 horas.
- Los compuestos cristalizan en una estructura tipo doble perovskita y grupo espacial P4/mmm, tanto la muestra dopada con hierro como la muestra sin dopar.
- Al sustituir parte del cobalto de la estructura de $\text{PrBa}_{0,98}\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$ por hierro, se produce un cambio en los parámetros de la celda unidad que conlleva un aumento del volumen de la misma.
- Durante el desarrollo de este trabajo autónomo, se cumple el objetivo de demostrar las habilidades y aptitudes obtenidas a lo largo de los cursos de grado. Esto ha permitido su planificación y desarrollo y, al mismo tiempo, adquirir una experiencia nueva de trabajo personal más cercano a la investigación o al desempeño profesional.

6. Bibliografía

Recursos WEB:

1. **Espejo Marín, Cayetano.** Atlas Nacional de España: Energía. *Instituto Geográfico Nacional*. [En línea] Gobierno de España, Marzo de 2019. <http://atlasnacional.ign.es/wane/Energ%C3%ADa>.

Bibliografía clásica:

2. *Replacing the Battery in Portable Electronics*. **Dyer, Christopher K.** 1, Julio de 1999, Scientific American, a division of Nature America, Inc., Vol. 281, págs. 88-93.

3. *Solid oxide fuel cells*. **Ormerod, R. Mark.** 1, 2003, Chemical Society Reviews, Vol. 32, págs. 17-28.

4. *Phase equilibria, crystal structure and oxygen nonstoichiometry of the complex oxides in the Sm – (Sr, Ba) – (Co, Fe) – O systems*. **N. E. Volkova, L. V. Khvostova, A. P. Galaida, L. Ya. Gavrilova, V. A. Cherepanov.** 1, 2018, Chimica Techno Acta, Vol. 5. ISSN 2411-1414 (Online).

5. *Synthesis, characterization and evaluation of PrBaCo₂LxFexO₅Dd as cathodes for intermediate-temperature solid oxide fuel cells*. **Zhao, Ling, y otros.** Hefei : s.n., 2011, Vol. 36, págs. 3658-3665.

6. *On the history of solid electrolyte fuel cells*. **Möbius, Hans-Heinrich.** 1, 1997, Journal of solid state electrochemistry, Vol. 1, págs. 2-16.

7. *Physical, chemical and electrochemical properties of pure and doped ceria*. **Mogensen, Mogens, Sammes, Nigel M. y Tompsett, Geof A.** 1-4, Abril de 2000, Solid State Ionics, Vol. 129, págs. 63-94.

8. *Appraisal of Ce_{1-y}Gd_yO_{2-y/2} electrolytes for IT-SOFC operation at 500°C*. **Steele, Brian C. H.** 1-4, Londres : s.n., Abril de 2000, Solid State Ionics, Vol. 129, págs. 95-110.

9. *Materials for fuel-cell technologies*. **Steele, Brian C. H. y Heinzl, Angelika.** 2001, Nature, Vol. 414, págs. 345-352.

10. *Ceramic Fuel Cells*. **Minh, Nguyen Q.** 3, 1993, Journal of the American Ceramic Society, Vol. 76, págs. 563-588.

11. *Electrical properties of novel mixed-conducting oxides*. **Lion, S. S. y Worrell, W. L.** Julio de 1989, Solid-state Ionics, Vol. 49, págs. 25-31.

12. **Carriedo Ule, Gabino Alejandro.** *Química Inorgánica Volumen II: Elementos de transición*. Madrid : Sintesis, 2015. págs. 68-71. Vol. II. 978-84-9077-246-1.

13. **Gutiérrez Ríos, Enrique.** *Química Inorgánica*. Tercera revisada. Barcelona : Reverté, S.A., 1989. pág. 738. 84-291-7215-7.

14. *A perspective on low-temperature solid oxide fuel cells*. **Zhan Gao, Liliana V. Mogni, Elizabeth C. Miller, Justin G. Railsback and Scott A. Barnett.** Florida : s.n., 2016, Energy and Environmental Science, Vol. 9, págs. 1602-1644.

15. *Synthesis, electrical and electrochemical properties of Ba_{0.5}Sr_{0.5}Zn_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-delta} perovskite oxide for IT-SOFC cathode*. **Wei B, Lu Z, Huang XQ, Liu ML, Li N, Su WH.** 1, 2008, Journal of Power Sources, Vol. 176, págs. 1-8.

16. *Thermal expansion of Gd-doped ceria and reduced ceria.* **Hideko Hayashi, Mariko Kanoh, Chang Ji Quan, Hideaki Inaba, Shaorong Wang, Masayuki Dokiya, Hiroaki Tagawa.** 3-4, 2000, Solid State Ionics, Vol. 132, págs. 227-233. ISSN: 0167-2738.
17. *Effect of Fe doping on PrBaCo₂O_{5+δ} as cathode for intermediate-temperature solid.* **Zou, Jing, y otros.** Pohang : s.n., 2012, Solid State Ionics, Vol. 206, págs. 112-119. 0167-2738.
18. *Strontium Doping Effect on High-Performance PrBa_{1-x}Sr_xCo₂O_{5+δ}.* **Seonhye Park, Sihyuk Choi, Junyoung Kim, Jeeyoung Shin, and Guntae Kima.** 5, 2012, ECS Electrochemistry Letters, Vol. 1, págs. F29-F32.
19. *Highly efficient and robust cathode materials for low-temperature solid oxide fuel cells: PrBa_{0.5}Sr_{0.5}Co_{2-x}Fe_xO_{5+δ}.* **Choi, S., Yoo, S., Kim, J. et al.** 2426, 2013, Scientific Reports, Vol. 3.
20. *A tailored double perovskite nanofiber catalyst enables ultrafast oxygen evolution.* **Zhao, B., Zhang, L., Zhen, D. et al.** 14586, 2017, Nature Communications, Vol. 8.
21. *Improving the efficiency of layered perovskite.* **dos Santos-Gómez, L., y otros.** 17, Málaga : s.n., 2017, Journal of Materials Chemistry A, Vol. 5. 7896-7904.

7. Anexos

Anexo 1: Cálculos de pesadas de reactivos

Se preparó 1 gramo de cada muestra. Las muestras se prepararon con un ligero déficit en bario para evitar segregaciones superficiales de este elemento, por lo que sus fórmulas químicas reales fueron: $\text{PrBa}_{0,98}\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$ y $\text{PrBa}_{0,98}\text{Co}_{1,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_{5+\delta}$.

- $\text{PrBa}_{0,98}\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$

1) Se calcula la masa molecular del óxido

$$\begin{aligned}M_{\text{PrBa}_{0,98}\text{Co}_2\text{O}_5} &= M_{\text{Pr}} + 0,98 \times M_{\text{Ba}} + 2 \times M_{\text{Co}} + 5 \times M_{\text{O}} = \\&= (140,908 + 0,98 \times 137,327 + 2 \times 58,933 + 5 \times 15,999) \text{ g/mol} = \\&= \mathbf{473,349 \text{ g/mol}}\end{aligned}$$

2) Se calculan los moles necesarios para preparar un gramo

$$1 \text{ g PrBa}_{0,98}\text{Co}_2\text{O}_5 \times \frac{1 \text{ mol PrBa}_{0,98}\text{Co}_2\text{O}_5}{473,349 \text{ g PrBa}_{0,98}\text{Co}_2\text{O}_5} = \mathbf{0,002113 \text{ mol PrBa}_{0,98}\text{Co}_2\text{O}_5}$$

3) Se calculan las cantidades necesarias de cada reactivo por su estequiometría y pureza

$$\begin{aligned}0,002113 \text{ mol PrBa}_{0,98}\text{Co}_2\text{O}_5 \times \frac{1 \text{ mol Pr}}{1 \text{ mol PrBa}_{0,98}\text{Co}_2\text{O}_5} \times \frac{1 \text{ mol Pr(NO}_3)_3}{1 \text{ mol Pr}} \times \frac{326,92 \text{ g Pr(NO}_3)_3}{1 \text{ mol Pr(NO}_3)_3} \\ \times \frac{100}{99,9} = \mathbf{0,691 \text{ g Pr(NO}_3)_3}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}0,002113 \text{ mol PrBa}_{0,98}\text{Co}_2\text{O}_5 \times \frac{0,98 \text{ mol Ba}}{1 \text{ mol PrBa}_{0,98}\text{Co}_2\text{O}_5} \times \frac{1 \text{ mol Ba(NO}_3)_2}{1 \text{ mol Ba}} \times \frac{261,35 \text{ g Ba(NO}_3)_2}{1 \text{ mol Ba(NO}_3)_2} \\ \times \frac{100}{99} = \mathbf{0,547 \text{ g Ba(NO}_3)_2}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}0,002113 \text{ mol PrBa}_{0,98}\text{Co}_2\text{O}_5 \times \frac{2 \text{ mol Co}}{1 \text{ mol PrBa}_{0,98}\text{Co}_2\text{O}_5} \times \frac{1 \text{ mol Co(NO}_3)_2}{1 \text{ mol Co}} \times \frac{291,03 \text{ g Co(NO}_3)_2}{1 \text{ mol Co(NO}_3)_2} \\ \times \frac{100}{96} = \mathbf{1,281 \text{ g Co(NO}_3)_2}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}0,002113 \text{ mol PrBa}_{0,98}\text{Co}_2\text{O}_5 \times \frac{1 \text{ mol EDTA}}{1 \text{ mol PrBa}_{0,98}\text{Co}_2\text{O}_5} \times \frac{292,25 \text{ g EDTA}}{1 \text{ mol EDTA}} \times \frac{100}{99,5} \\ = \mathbf{0,621 \text{ g EDTA}}\end{aligned}$$

- $\text{PrBa}_{0,98}\text{Co}_{1,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_{5+\delta}$

1) Se calcula la masa molecular del óxido

$$\begin{aligned} M_{\text{PrBa}_{0,98}\text{Co}_{1,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_5} &= M_{\text{Pr}} + 0,98 \times M_{\text{Ba}} + 1,6 \times M_{\text{Co}} + 0,4 \times M_{\text{Fe}} + 5 \times M_{\text{O}} = \\ &= (140,908 + 0,98 \times 137,327 + 1,6 \times 58,933 + 0,4 \times 55,845 + 5 \\ &\times 15,999) \text{ g/mol} = \mathbf{472,114 \text{ g/mol}} \end{aligned}$$

2) Se calculan los moles necesarios para preparar un gramo

$$\begin{aligned} 1 \text{ g PrBa}_{0,98}\text{Co}_{1,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_5 &\times \frac{1 \text{ mol PrBa}_{0,98}\text{Co}_{1,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_5}{472,114 \text{ g PrBa}_{0,98}\text{Co}_{1,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_5} \\ &= \mathbf{0,002118 \text{ mol PrBa}_{0,98}\text{Co}_{1,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_5} \end{aligned}$$

3) Se calculan las cantidades necesarias de cada reactivo por su estequiometría y pureza

$$\begin{aligned} 0,002118 \text{ mol PrBa}_{0,98}\text{Co}_{1,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_5 &\times \frac{1 \text{ mol Pr}}{1 \text{ mol PrBa}_{0,98}\text{Co}_{1,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_5} \times \frac{1 \text{ mol Pr(NO}_3)_3}{1 \text{ mol Pr}} \\ &\times \frac{326,92 \text{ g Pr(NO}_3)_3}{1 \text{ mol Pr(NO}_3)_3} \times \frac{100}{99,9} = \mathbf{0,693 \text{ g Pr(NO}_3)_3} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} 0,002118 \text{ mol PrBa}_{0,98}\text{Co}_{1,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_5 &\times \frac{0,98 \text{ mol Ba}}{1 \text{ mol PrBa}_{0,98}\text{Co}_{1,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_5} \times \frac{1 \text{ mol Ba(NO}_3)_2}{1 \text{ mol Ba}} \\ &\times \frac{261,35 \text{ g Ba(NO}_3)_2}{1 \text{ mol Ba(NO}_3)_2} \times \frac{100}{99} = \mathbf{0,548 \text{ g Ba(NO}_3)_2} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} 0,002118 \text{ mol PrBa}_{0,98}\text{Co}_{1,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_5 &\times \frac{1,6 \text{ mol Co}}{1 \text{ mol PrBa}_{0,98}\text{Co}_{1,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_5} \times \frac{1 \text{ mol Co(NO}_3)_2}{1 \text{ mol Co}} \\ &\times \frac{291,03 \text{ g Co(NO}_3)_2}{1 \text{ mol Co(NO}_3)_2} \times \frac{100}{96} = \mathbf{1,027 \text{ g Co(NO}_3)_2} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} 0,002118 \text{ mol PrBa}_{0,98}\text{Co}_{1,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_5 &\times \frac{0,4 \text{ mol Fe}}{1 \text{ mol PrBa}_{0,98}\text{Co}_{1,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_5} \times \frac{1 \text{ mol Fe(NO}_3)_3}{1 \text{ mol Fe}} \\ &\times \frac{291,03 \text{ g Fe(NO}_3)_3}{1 \text{ mol Fe(NO}_3)_3} \times \frac{100}{96} = \mathbf{0,342 \text{ g Fe(NO}_3)_3} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} 0,002118 \text{ mol PrBa}_{0,98}\text{Co}_{1,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_5 &\times \frac{1 \text{ mol EDTA}}{1 \text{ mol PrBa}_{0,98}\text{Co}_{1,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_5} \times \frac{292,25 \text{ g EDTA}}{1 \text{ mol EDTA}} \times \frac{100}{99,5} \\ &= \mathbf{0,622 \text{ g EDTA}} \end{aligned}$$

Anexo 2: Incidente con la liofilización

El proceso de liofilización se realizó inicialmente en los Servicios Científico Técnico de la Universidad de Oviedo. No obstante, debido a una avería en la bomba de vacío, las 4 primeras muestras no resultaron satisfactorias (Figura 18) ya que, tras caracterizarlas, se determinó que la composición no era la esperada.



Figura 18: Muestra de PBC descartada tras una mala liofilización.

Como alternativa, pudimos utilizar el liofilizador perteneciente al Centro de Investigación en Nanomateriales y Nanotecnología (CINN) de El Entrego (Figura 19).



Figura 19: Liofilizador del CINN de El Entrego