



**MÀSTER UNIVERSITARI EN QUÍMICA APLICADA I
FARMACOLÒGICA**

**“SMART COATINGS” SOBRE
SUPERFÍCIES VITROCERÀMIQUES
ECOLÒGIQUES**

TREBALL DE FINAL DE MÀSTER

AUTOR

Joan Montoro i Blasco

DIRECTOR

Prof. Juan B. Carda Castelló

JULIOL 2019

DEPARTAMENT DE QUÍMICA INORGÀNICA I ORGÀNICA
Universitat Jaume I

RESUM

El sistema productiu mundial actual és incapaç de garantir la continuïtat de l'existència de les matèries primeres de nova extracció en un futur llunyà. És per això, que cada volta és més necessària la reintroducció dels residus materials de nou en la cadena de producció i evolucionar cap a un sistema d'economia circular. Els materials vitroceràmics reciclats són materials d'alt valor afegit que resulten idonis per a la immobilització de residus, que no només suposen un rebuig industrial que cal gestionar sinó que, a més, representen uns importants agents contaminants del medi ambient que poden resultar tòxics o perillosos per a la salut. A part, la reintroducció de residus permet un abaratiment dels costos de producció. En segon lloc, degut a la sempre constant evolució de la indústria s'ha proposat l'aplicació de recobriments intel·ligents sobre els suports vitroceràmics amb la finalitat d'aconseguir materials amb noves funcionalitats que es troben a l'avantguarda de l'evolució tecnològica. Així, en aquest treball es proposa la síntesi de materials vitroceràmics a partir de matèries primeres basades en el vidre reciclat i en residus industrials com les cendres volants de centrals tèrmiques o els residus de polidora, mitjançant un procés de sinter-cristal·lització, i la seua posterior caracterització. A més, s'ha sintetitzat i aplicat un pigment fosforescent d'aluminat d'estronci dopat amb europi i disprosi i s'ha recobert el suport vitroceràmic amb diferents recobriments per generar una cèl·lula solar de calcogenurs.

Paraules clau: Economia circular, materials reciclats, suports vitroceràmics, sinter-cristal·lització, noves funcionalitats, recobriments intel·ligents, pigment fosforescent, europi i disprosi.

Agraïments

Al Dr. Juan Carda i el Dr. Diego Fraga per introduir-me en la química de l'estat sòlid,
la seua supervisió en aquest treball i la seua ajuda constant.

Als membres del Grup de Química de l'Estat Sòlid de la Universitat Jaume I, en especial
als meus companys Jaime i Pablo.

A l'Escola Superior de Ceràmica de l'Alcora (ESCAL) i a la Dra. Ester Barrachina per la
seua ajuda.

A l'Institut de Recerca en Energia de Catalunya (IREC) de Barcelona.

Als Serveis Centrals d'Instrumentació Científica de la Universitat Jaume I (SCIC).

Als meus pares.

ÍNDIX

1.	INTRODUCCIÓ.....	1
1.1	Evolució de la indústria ceràmica	1
1.2	El sector ceràmic.....	3
1.2.1	Indústria de revestiments ceràmics	4
1.2.2	Indústria de frites, esmalts i pigments ceràmics.....	6
1.3	Economia circular.....	9
1.4	Materials vitroceràmics	12
1.4.1	El vidre	12
1.4.2	Procés de desvitrificació	13
1.4.3	Potencialitat dels residus com precursors vitroceràmics.....	15
1.5	Noves funcionalitats	16
1.5.1	Pigment fosforescent SrAl_2O_4 : Eu, Dy.....	17
1.5.2	Cèl·lules solars de calcogenurs, $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$ o CIGS	19
2	OBJECTIUS	22
3	METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....	23
3.1	Tècniques de caracterització	23
3.1.1	Difracció de raigs X (DRX)	23
3.1.2	Microscòpia electrònica de rastreig (SEM).....	23
3.1.3	Espectroscòpia de fluorescència de raigs X (FRX)	23
3.1.4	Mesura de la resistència mecànica (Flexotracció)	24
3.1.5	Espectroscòpia Infraroja (NIR).....	24
3.2	Tècniques complementàries d'estudi dels suports	24
3.2.1	Determinació del coeficient d'absorció d'aigua (% A.a.)	24
3.2.2	Determinació de la contracció lineal (% C.L.)	25
3.3	Desenvolupament del suport vitroceràmic	25
3.3.1	Fusió.....	25
3.3.2	Desvitrificació	26
3.4	Pigment fosforescent.....	27
3.4.1	Síntesi	27
3.4.2	Aplicació.....	28
3.5	Generació cèl·lula solar de CIGS	29

4	RESULTATS I DISCUSSIÓ	32
4.1	Suport vitroceràmic	32
4.1.1	Anàlisi químic per FRX	32
4.1.2	Difracció de raigs X	33
4.1.3	Propietats físiques dels suports.....	36
4.1.4	Microscòpia electrònica de rastreig	37
4.2	Pigment fosforescent.....	39
4.2.1	Difracció de raigs X (DRX)	39
4.2.2	Espectroscòpia IR.....	40
4.2.3	Aplicació del pigment fosforescent	40
4.3	Cèl·lula solar de CIGS	41
4.3.1	Caracterització del dispositiu fotovoltaic	41
4.3.2	Caracterització optoelectrònica	42
5	CONCLUSIONS	43
6	BIBLIOGRAFIA	44

1. INTRODUCCIÓ

1.1 Evolució de la indústria ceràmica

La indústria ceràmica present en la província de Castelló conforma més del 90% de la indústria nacional de paviments i revestiments ceràmics i un 78% de la indústria de les frites i esmalts, convertint-se en el motor principal de la indústria castellonenca. En les darreres dècades s’ha experimentat un creixement molt elevat d’aquesta indústria, fet que ve justificat per la capacitat innovadora, l’obertura de mercats internacionals, el medi natural i el “know-how”, imposant-se així, juntament amb la regió italiana de Sassuolo, a l’avantguarda del mercat internacional. [1]

És en les primeres dècades del segle XIX quan s’estableixen les primeres fàbriques de ceràmica, moltes d’elles continuen operatives encara en l’actualitat, començant a definir el clúster ceràmic de Castelló (Figura 1) el qual està delimitat al nord per l’Alcora i Borriol, a l’oest per Onda, al sud per Nules i a l’est per Castelló de la Plana, on s’inclou la Universitat Jaume I.

Aquestes primeres indústries, els primers anys del segle XX, comencen a augmentar el seu nivell d’exportació nacional i donen els primers passos cap a un mercat internacional i és, en finalitzar la primera guerra mundial, quan creix significativament el nombre d’indústries ceràmiques o fàbriques, però compten amb molt poca modernització i un escàs nivell tecnològic, fent de forma manual alguns processos com l’esmaltat i el premsat. Així, un dels principals objectius de la indústria ceràmica al segle XXI serà l’actualització i modernització de les fàbriques aconseguint una automatització i donant pas al que es coneix com la indústria 4.0 [2].

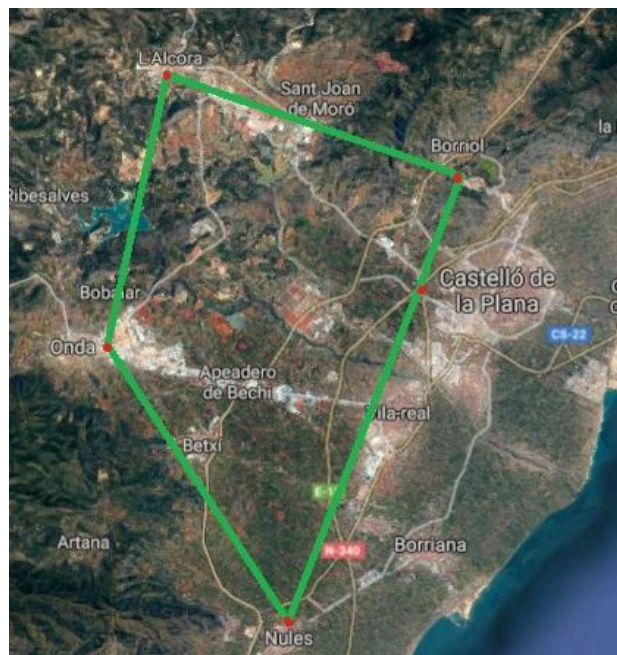


Figura 1: Clúster de ceràmica de la província de Castelló

Durant els últims anys, es pot observar a la figura 2 l'evolució del sector ceràmic espanyol on queda reflectit com tant la exportació com les vendes nacionals i la producció es troba a nivells elevats fins tindre una baixada molt notable en 2009, any on la crisi econòmica paralitza notablement el sector ceràmic. Després d'aquest any crític les exportacions comencen a remuntar de forma significativa mentre que les vendes nacionals continuen reduint-se a causa de la paralització del sector de la construcció espanyol, tornant a augmentar les vendes a partir de 2014 [3].

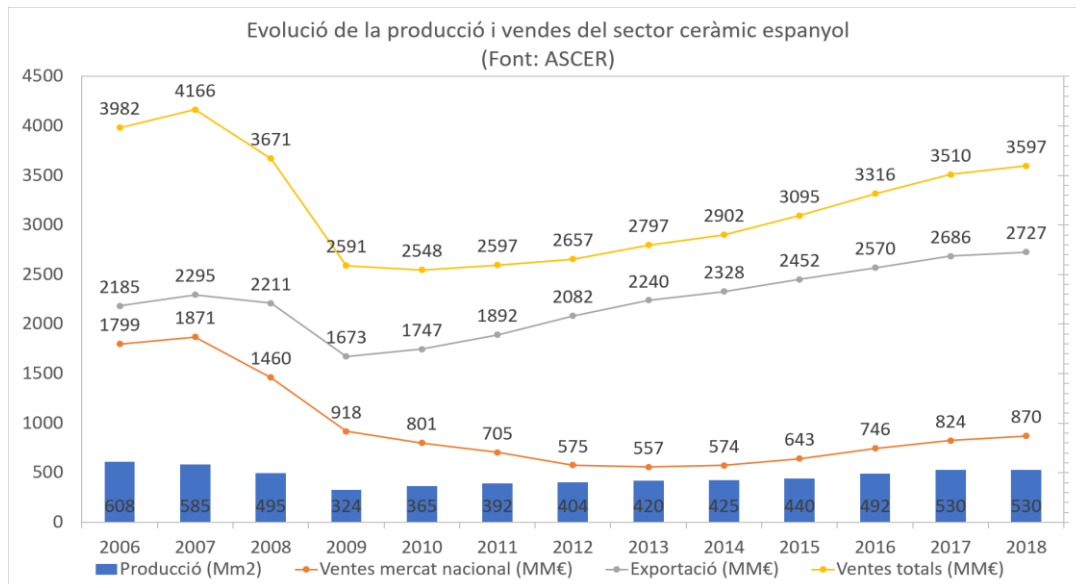


Figura 2: Evolució de producció i vendes del sector ceràmic espanyol

La indústria ceràmica engloba un ampli conjunt d'activitats de subministrament de sectors industrials bàsics com pot ser l'habitatge, les infraestructures, metal·lúrgia, cement o indústria química, entre altres. La ceràmica resulta un material fonamental i molt versàtil que es indispensable per a la societat. A més, les ceràmiques avançades presenten un gran camp d'investigació actualment, així com les ceràmiques tradicionals, que resulten d'interès entre la comunitat científica juntament amb l'estudi dels seus recobriments i els processos d'unió metall-ceràmica. És per això que el volum d'exportacions del sector és alt. A més, a la figura 3 podem observar els principals països on s'exporta la ceràmica espanyola [4].

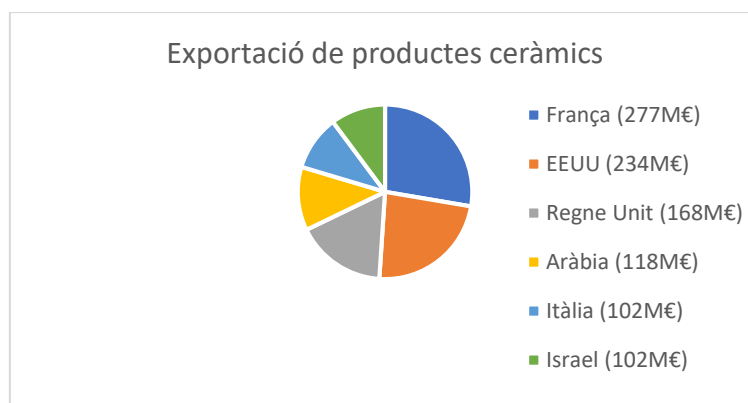


Figura 3: Exportació de la ceràmica espanyola [4]

1.2 El sector ceràmic

El sector ceràmic espanyol és un dels sectors industrials més dinàmics del país, ja que en ell s’engloben un ampli conjunt de subsectors com poden ser els paviments i revestiments, esmalts, porcellana artística, sanitaris, lloses i artesanía, taulells, materials refractaris i ceràmica tècnica o avançada on el nivell tecnològic i la seua competitivitat és molt heterogènia dins de cada subsector. Els subsectors més rellevants tant quantitativament com qualitativa són els de paviments i esmalts, el seu èxit a nivell mundial ve justificat per la existència de matèries primeres d’excel·lent qualitat i una gran inversió en investigació i desenvolupament. L’estructura productiva, el nivell tecnològic, la capacitat exportadora i les perspectives de futur estan molt diferenciades en cada subsector [5].

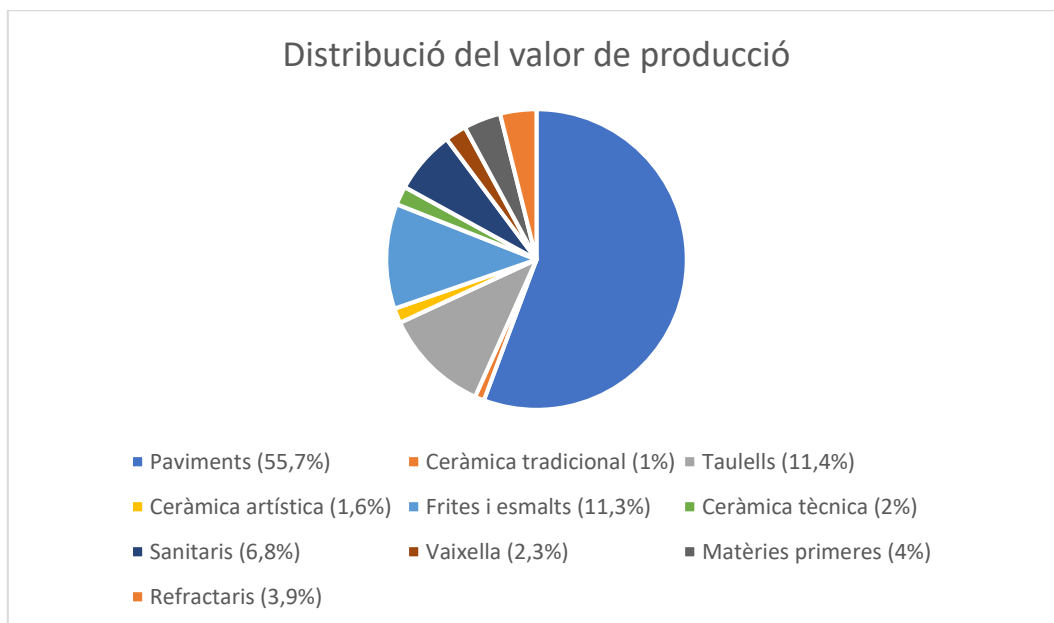


Figura 4: Distribució del valor de producció segons els subsectors [5]

Com es pot observar a la figura 4, el mercat ceràmic està liderat principalment pels paviments i revestiments (taulells), on un factor clau per al lideratge del producte espanyol en el mercat internacional és la capacitat tecnològica de produir peces en formats grans, superiors a 50 cm x 50 cm. La producció de paviments i revestiments està seguida per la fabricació de taulells i per la de frites i esmalts.

Seguidament, es comentarà alguns dels subsectors més importants i que més relació poden presentar amb aquest treball. Es comentarà el procés ceràmic tradicional i les etapes que generalment són seguides per produir materials ceràmics tradicionals com poden ser els paviments. També és interessant comentar aspectes generals sobre frites, esmalts i pigments i una breu introducció als materials vitroceràmics i la seua obtenció.

1.2.1 Indústria de revestiments ceràmics

La gran part dels materials ceràmics són produïts mitjançant el mètode ceràmic tradicional, també anomenat mètode de les altes temperatures. En aquest mètode de reactivitat en estat sòlid s’involucra la reacció dels components sòlids en les proporcions estequiomètriques desitjades i es sotmeten a un tractament tèrmic d’altes temperatures i elevat temps [6].

Tot i què la química d’estat sòlid ha evolucionat molt en els últims anys i compta amb molts processos de síntesi alternativa com la química suau (tècniques sol-gel, coprecipitació, hidrotermal, etc.), la química verda o química ràpida (síntesi per microones, etc.) El procediment més utilitzat pel que fa al volum de producció, degut a la seua simplicitat i efectivitat, per a la producció de materials ceràmics simples és el mètode d’altes temperatures.

Aquest mètode ceràmic pot variar en funció del tipus de material a tractar i de la tipologia del material que es desitge obtenir però, generalment, consta d’unes etapes comuns a tots ells. A la figura 5, es mostra un esquema del mètode seguit en la indústria ceràmica.

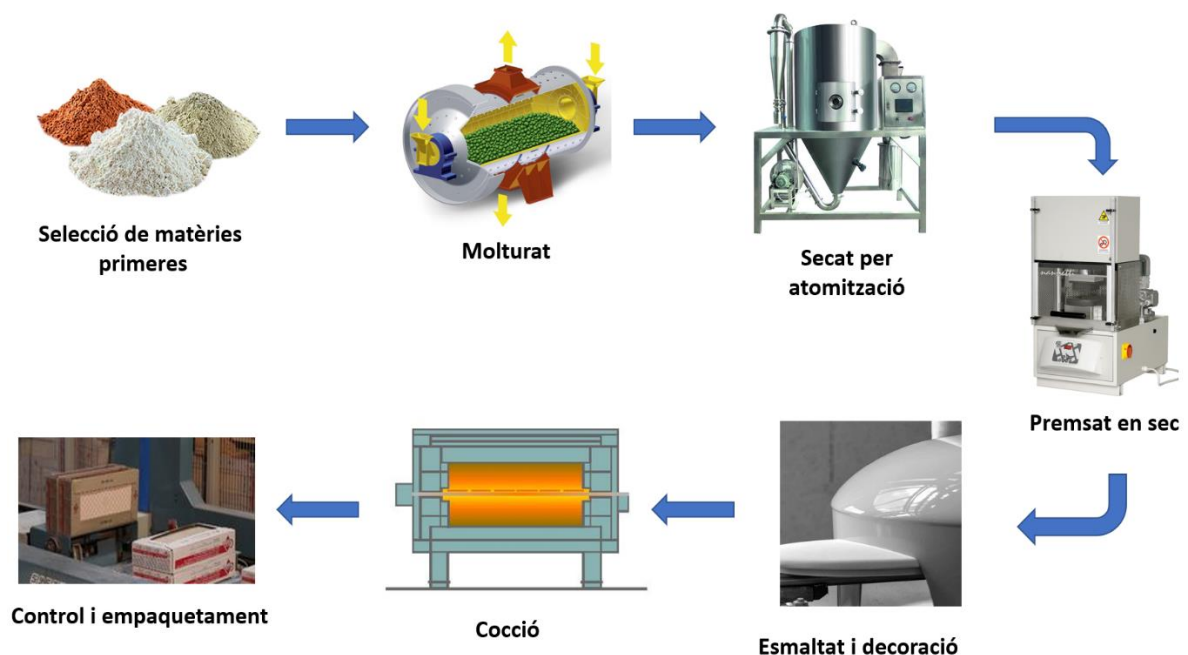


Figura 5: Esquema general seguit en la producció de revestiments ceràmics

La primera etapa consisteix en la selecció de les matèries primeres, on es selecciona les matèries que conformaran la pasta. Fonamentalment són argiles, feldespat, arenas, carbonats i caolins de diferents composicions que en funció de les propietats que es desitge tindre al material final es combinaran amb unes proporcions o altres.

En la segona etapa, consistent en la preparació de les matèries primeres, s’adequa aquestes al tractament posterior, reduint el seu tamany de partícula amb

tritadors i molins, garbellant el material per tindre una distribució de tamany homogènia, així com, el mesclat de les matèries primes de forma uniforme. A més, es realitza un procés de secat previ mitjançant atomitzadors per obtenir la matèria prima en forma de pols d’una humitat controlada.

Seguidament, la pols humidificada obtinguda en la segona etapa es sotmet a un premsat i conformat en verd, és a dir abans de sotmetre la peça al tractament tèrmic. En aquesta etapa la resistència mecànica en verd es un factor clau per evitar la fractura prematura de la peça. La peça, una volta premsada, es seca i pot ser sotmesa a l’esmaltat tant abans com després de la cocció, sent més usual l’aplicació de l’esmalt abans del tractament de cocció. També s’afegeix en aquesta etapa gran part de la decoració final, com per exemple la pigmentació on un mètode molt prometedora resulta ser la tecnologia “ink-jet” de coloració [7].

Seguint amb el procés, la peça es sotmet a un tractament tèrmic més elevat anomenat la cocció, on a altes temperatures, els components sinteritzen, produint-se una contracció de les partícules que el componen. Aquesta etapa és fonamental per aconseguir unes propietats adequades del material, com per exemple una resistència mecànica adequada [8]. A la figura 6 podem observar un esquema de la sinterització de les partícules durant l’etapa de cocció.

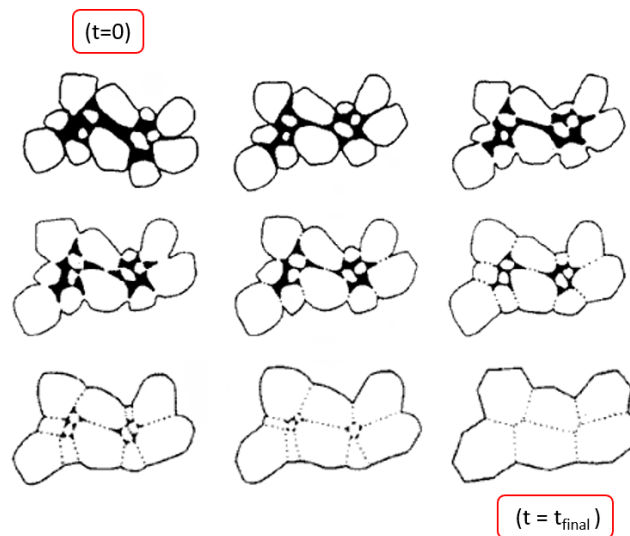


Figura 6: Esquema de sinterització de les partícules a la cocció

El procés ceràmic finalitza, després del refredament del material, amb una etapa de control del producte acabat i el seu empaquetament que facilitarà després la seua distribució i venda. Així mateix, els residus de les rajoles trencades durant el procés industrial de la seua fabricació que no es poden comercialitzar, formen un residu valuós que es re-aprofitat altra volta com a matèria primera. Aquest residu és conegut com xamota, que també pot ser inclòs en la producció de nous productes ceràmics.

1.2.2 Indústria de frites, esmalts i pigments ceràmics

Paral·lelament a la producció de paviments, revestiments i rajoles, altra branca de producció important del sector ceràmic és la producció de frites, esmalts, pigments i additius, els quals atorguen a les rajoles unes qualitats físiques i estètiques molt valorades. Aquest subsector, íntimament lligat al col·lectiu ceràmic, és molt jove en l'estat espanyol, ja que es separa del subsector ceràmic fa uns cinquanta anys d'una forma progressiva. La indústria de frites, esmalts i pigments juga un doble paper dins de la comunitat ceràmica, per una banda, actua de proveïdor de les matèries primeres de l'esmalt. Per altra banda, proporciona uns serveis i solucions tecnològiques que han sigut un factor clau per a l'evolució i el dinamisme del producte ceràmic, i consegüentment, de la integritat de la indústria ceràmica [9].

- **Frites**

Les frites estan definides com compostos vitris, insolubles en aigua, que s'obtenen per fusió i un posterior refredament ràpid de mescles de matèries primeres controlades estequiomètricament. El procés de fritat és tot aquell procés que implique la insolubilització dels components solubles en aigua després d'un tractament tèrmic, generalment a altes temperatures, i que dona com a resultat la fosa de les matèries primeres i la obtenció d'un vidre.

Tots els esmalts ceràmics utilitzats en la fabricació de paviments i revestiments ceràmics consten d'una part de frita, en major o menor proporció, la qual dependrà del tipus de producte i del cicle de cocció al que es sotmetrà el producte. La utilització de les frites en totes les formulacions dels esmalts ve justificada per una sèrie de raons que fan necessària la seua presència, com ara [10], [2]:

- Possibilitat d'utilitzar matèries primeres tòxiques, com l'òxid de plom, que després del procés de fritat deixen de ser tòxiques a causa de la seua insolubilitat adquirida.
- Reducció de la temperatura i el temps de cocció dels esmalts que tenen matèries primeres fritades.
- Reducció de la tendència a la sedimentació que presenten les suspensions de matèries primeres dels esmalts.
- Reducció de la aparició de defectes superficials.

El procés d'obtenció de les frites és molt senzill i consta de la dosificació i el mesclat de les matèries primeres, la fusió d'aquestes, un refredament ràpid per aire o

per aigua i un secat en el cas del refredament per aigua. A més, l'aigua juga la doble funció de dissoldre els components solubles que no han pogut ser insolubilitzats.

El procés de refredament ràpid del vidre, també anomenat “*quenching*” és fonamental en el procés de fritat, ja que degut a aquest procés, s'obté una fase metaestable del vidre i s'eviten processos no desitjats relacionats en la temperatura com ara la cristallització. El procés de “*quenching*” garanteix un control cinètic que produeix una estructura amorfa pròpia dels vidres, lliure de nucleacions i creixements cristal·lins descontrolats [11].

- **Esmalts**

Els esmalts ceràmics són capes fines i contínues, fonamentalment vítries, preparades a partir de mesclades que fonen sobre superfícies ceràmiques i sobre materials metàl·lics. Els esmalts presenten una naturalesa fisicoquímica de compostos vitris durs, insolubles i impermeables a líquids i gasos. La principal diferència entre els esmalts i els vidres és que en el primer cas, es parla d'una superfície que s'addiciona com recobriments d'un segon material o suport mentre que el vidre no requereix de cap suport sinó que constitueix un material en la seua integritat.

Tots els esmalts tenen una part de la seua composició que correspon a la frita, i com ja s'ha comentat anteriorment, aquest percentatge de material fritat varia en funció del tipus de producte i del cicle de cocció al que posteriorment es sotmetrà. Generalment, a major percentatge de material fritat, menor és la temperatura de cocció de l'esmalt, ja que les frites són la principal font d'aportació dels materials que actuen com a fundents [12].

Els esmalts han de reunir una sèrie de característiques principals per poder ser utilitzats sobre un suport, com ara: ser insoluble en aigua, presentar una resistència química adequada als àcids i bases als que va a estar exposat, alta duresa, impermeabilitat, bona resistència mecànica a l'ús, punt de fusió viable per ser aplicat, absència de defectes, estabilitzar gran quantitat de pigments i additius, etc. [13].

La producció d'esmalts ceràmics és també un procés molt senzill que tracta d'adequar reològicament d'una sèrie de matèries primeres (frites, argiles, pigments, additius, etc.) dispersades en un medi d'aplicació que generalment és aigua. El procés de preparació de l'esmalt es pot dividir en quatre etapes que són: dosificació de les matèries primeres, molturat i homogeneïtzació, emmagatzemament i transport. Dins de la classificació dels esmalts trobem moltes variants, sent les més usuals la classificació en funció de la temperatura de maduració, l'efecte aportat al producte final o en funció del suport sobre el què s'apliquen [14].

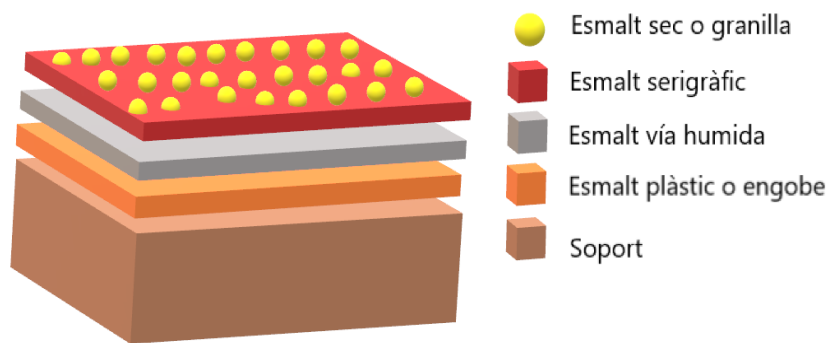


Figura 7: Esquema de diferents aplicacions d'esmalts

- **Pigments ceràmics**

Els pigments ceràmics es poden definir com compostos cristal·lins que aporten propietats òptiques als materials ceràmics que no presenten per sí mateixos. Els pigments ceràmics poden utilitzar-se per donar color al cos ceràmic, anomenat coloració en massa, o per aportar el color a l'esmalt donant lloc a un esmalt vitrocrystal·lí amb propietats òptiques. A diferència dels òxids colorants simples, els pigments ceràmics són capaços d'estabilitzar i produir el color a causa de la seua estructura de caràcter inorgànic, sent també més estables contra agents químics i condicions adverses, degut a què presenten una solubilitat en la matriu vítria baixa o nul·la.

Les classificacions dels pigments són molt nombroses podent diferenciar-los en funció de la temperatura d'aplicació de l'esmalt corresponent (alta, mitja o baixa temperatura) i també, entre altres, en funció del tipus de pigment.

Dins del tipus de pigments, trobem els pigments estructurals, on l'agent cromòfor forma part d'una estructura cristal·lina ben definida, un exemple seria l'espinel·la de cobalt, CoAl_2O_4 .

Altre tipus són les dissolucions sòlides on l'ió cromòfor es troba dissolt sobre la xarxa cristal·lina hoste, per exemple, trobem el blau de vanadi i zircó on el V(IV) substitueix al Zr(IV) en l'estructura ZrSiO_4 [15].

Estructuralment, també diferenciem els pigments encapsulats, on l'agent cromòfor s'oclou a l'interior d'una partícula cristal·lina protectora. Un exemple seria el roig de sulfoselenur de cadmi dins d'una estructura de zircó [10].

Els materials, per poder ser considerats pigments, han de complir una sèrie de requisits, com ara:

- *Propietats físiques:* Punt de fusió superior a la temperatura de maduració de l'esmalt i estabilitat tèrmica fins dita temperatura.

- *Propietats cristal·logràfiques:* El pigment ceràmic deu presentar una estructura cristal·lina ben definida.
- *Propietats químiques:* Deu presentar estabilitat química front processos Redox que puguen tindre lloc durant la cocció de l’esmalt.
- *Propietats òptiques:* La diferència energètica entre les bandes GAP deuen estar dins del rang visible per poder apreciar la coloració.

Així, les estructures cristal·lines més utilitzades per a la preparació de pigments ceràmics són l’espinel·la i el zircó [16].



Figura 8: Alguns pigments ceràmics i la seua fórmula

1.3 Economia circular

En els darrers anys, ha augmentat la preocupació per la sostenibilitat del planeta i el conseqüent augment de l’interès per desenvolupar i establir un sistema d’economia circular per part de la societat. Des del començament del segle XXI, el consum de matèries primeres ha assolit un ritme que posa en entredit la capacitat del planeta si no s’aconsegueix frenar o canviar l’actual model de producció.

Aquesta preocupació per la repercussió directa entre producció i medi ambient no és absolutament recent, sinó que des dels anys 60 existeix per part d’ambientalistes la reflexió sobre la disponibilitat dels recursos naturals i la qualitat del medi ambient, la qual aconsegueix involucrar als caps de govern cap a finals dels anys 80 tenint com a resultat el report de Brundtland on es va definir per primera volta el concepte de desenvolupament sostenible [17] com el fet de “satisfer les necessitats de les generacions presents sense comprometre les possibilitats de les generacions del futur per atendre les seues pròpies necessitats”.

Així, el sistema d’economia circular té com a objectiu generar prosperitat econòmica, protegir el medi ambient i prevenir la contaminació ambiental per garantir un sistema sostenible i una gestió dels recursos naturals que no presente data de caducitat, unint en un mateix objectiu a la societat, les empreses i els governs. Així, el

que abans eren tres conceptes completament independents, economia, societat i medi ambient, ara evolucionen fins ser parts complementàries d'un equilibri d'economia verda. (Figura 9). [17].

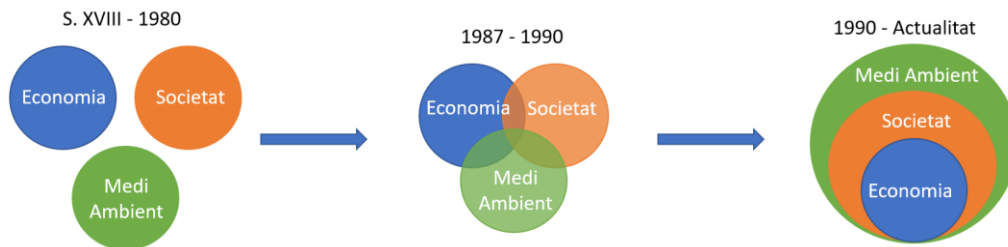


Figura 9: Evolució del concepte de desenvolupament sostenible

Des de la revolució industrial de la segona meitat del segle XVIII, el sistema de producció està basat principalment en la extracció de matèries primeres, la producció de béns, el consum i la generació de residus. Aquest sistema anomenat sistema lineal de producció ha sigut un factor clau en quant al desenvolupament i el benestar, no obstant, a causa del creixement industrial actual i els alts valors de producció i consum que s'ha assolit a hores d'ara, aquest sistema resulta insostenible a causa de la gran intensitat d'energia i matèria que requereix, incompatible amb un planeta de recursos finits.

Com una alternativa viable a aquest sistema lineal es proposa l'economia circular, sistema regeneratiu que manté el valor dels recursos materials, aigua, sòls i energia dels productes una volta esgotada la seua vida útil, enfortint el desenvolupament socio-econòmic sense comprometre les funcionalitats de l'ecosistema i preservant els recursos naturals tant per a les generacions actuals com per a les futures i poder garantir una qualitat de vida perenne en el temps [18].

Així, en 1990 a causa de les aportacions de Pearce i Turner, es postula que el planeta podria funcionar com un sistema tancat, ecològic i cíclic que amb la recirculació dels recursos finits, es passa del sistema de producció lineal (extracció, producció, consum i rebuig) a un sistema circular que tanca el flux d'energia i materials, basat en la disminució de l'extracció de recursos naturals i l'establiment de la transformació i la recuperació dels recursos ja extrets, sistema basat en el model ja conegut de les tres R's: reduir, reutilitzar i reciclar [19].

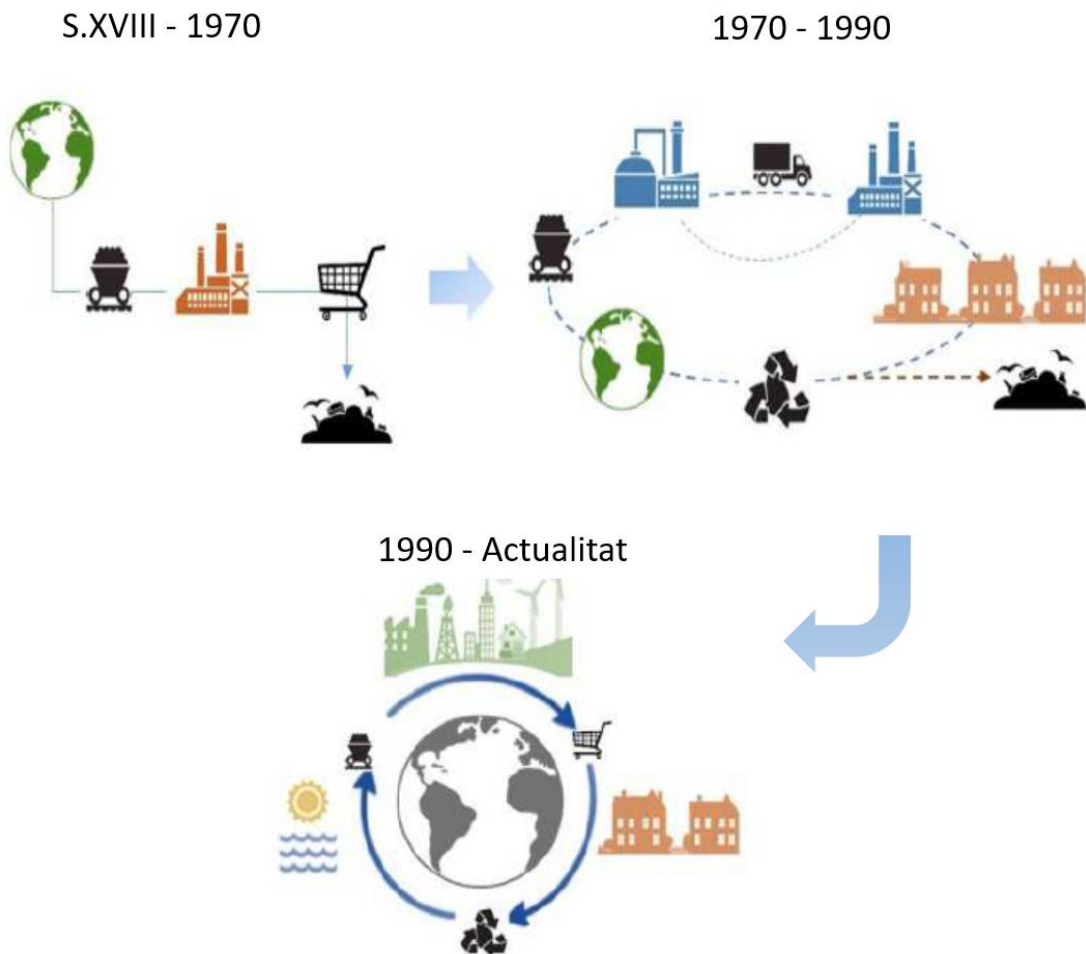


Figura 10: Evolució del sistema de producció lineal cap al circular

L'economia circular també presenta avantatges econòmics per a les indústries degut a l'abaratiment de les matèries primeres que s'utilitza en el procés industrial, no requerint materials de nova extracció de forma íntegra, introduint residus com a material de partida que no tenen valor econòmic més enllà del tractament de reciclatge. És per això que un dels reptes més importants actuals és l'abaratiment del procés d'adequació de residus.

Aquest treball d'investigació es troba dins del marc europeu d'economia circular i té com a un dels objectius la producció de materials d'alt valor afegit generats a partir de residus industrials com vidre reciclat, xamota, residus de polidora i cendres volants de centrals tèrmiques que, a més de ser rebutjades (no transformades en altre producte), conformen una part dels agents contaminants atmosfèrics més importants, com són les partícules sòlides en suspensió que afecten a les vies respiratòries.

1.4 Materials vitroceràmics

1.4.1 El vidre

El vidre és un material històricament molt important que des de fa milers d’anys i que continua sent imprescindible en l’actualitat, formant part de la vida quotidiana. El seu descobriment data de l’any 3000 aC. Quan els egipcis i els fenicis començaven a fabricar-lo expandint el seu abast arreu del món.

Les definicions del vidre són nombroses i varien segons l’àmbit d’aplicació, ja que el comportament dels vidres permet establir analogies tant amb els sòlids cristal·lins com amb els líquids. A més, composicionalment també resulta complicat establir una definició a causa del gran interval de composicions diferents que poden presentar els vidres. Aquests factors fan difícil establir una definició única i viable dels vidres.

No obstant, una definició podria ser que el vidre és el nom donat a tots els cossos amorfs que s’obtenen mitjançant la reducció de la temperatura d’una massa fosa independentment de la seua composició química i del rang de temperatura de solidificació, que com a resultat de l’augment de la viscositat adopta les propietats mecàniques d’un cos sòlid. Generalment fon a una temperatura dins l’interval de 1000-1200 °C i la seua estructura microscòpica és comparable a la d’un líquid on els constituents formen una xarxa irregular sense cap ordre a llarg abast, a diferència dels materials cristal·lins que són sòlids on la seua estructura cristal·lina és ordenada i periòdica en les tres dimensions de l’espai [20].

Es pot dir que els vidres o les substàncies vítries es troben “congelades” en un estat de subrefredament amb un contingut energètic superior al de l’equilibri termodinàmic. Degut a aquesta condició els sistemes vitris en condicions favorables poden evolucionar per formar espècies cristal·lines estables si s’aplica un tractament tèrmic adequat. Aquest fenomen s’anomena procés de desvitrificació[21].

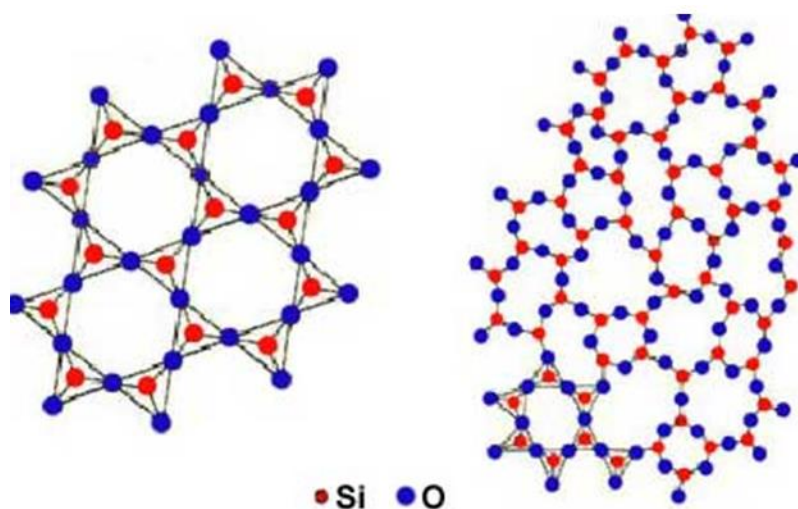


Figura 11: Comparativa estructura cristal·lina i amorfa

1.4.2 Procés de desvitrificació

El procés de desvitrificació o cristal·lització, com ja s’ha comentat anteriorment, és el procés pel qual un material amorf evoluciona formant cristalls en el seu sinus. Va ser el químic i físic d’origen rus Gustav Tamman que en 1926 ja va establir les bases científiques sobre la cristal·lització dels líquids subrefredats conclouent que el procés de cristal·lització dels vidres comptava amb dos etapes principals, la nucleació i la cristal·lització, que poden definir-se com els processos tèrmics i cinètics pels quals a partir d’una fase estructuralment desordenada, es forma una fase sòlida estable amb ordenació geomètrica regular a causa d’una disminució de l’energia lliure del sistema que es troba “congelat” amb energia superior degut a un refredament ràpid.

El procés de nucleació es defineix com el procés de formació de gèrmen cristal·lins i pot ser homogeni (si es dona a partir dels mateixos constituents de la massa fosa) o heterogeni (si la nucleació té lloc sobre partícules amb diferent composició química o sobre les interfases de les superfícies que limiten el fos). La cristal·lització es defineix com el creixement cristal·lí sobre els nuclis formats. Cinèticament parlant, les velocitats de nucleació i cristal·lització presenten respectius intervals màxims de desenvolupament front la temperatura (figura 12) que a més de dependre de la probabilitat de formació de nuclis estables (etapa de nucleació) depenen també de la velocitat de difusió dels components químics necessaris per al desenvolupament d’aquests[22].

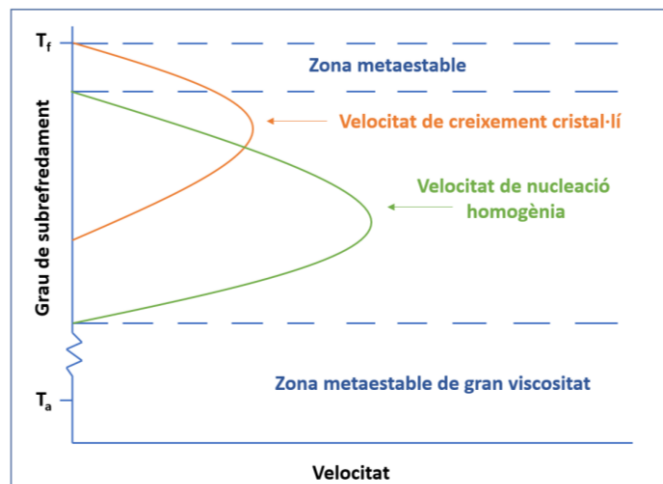


Figura 12: Velocitats de desvitrificació en funció del grau de refredament

L’etapa més delicada del procés de formació d’un material vitroceràmic és el control de la desvitrificació, és a dir, el control de la nucleació i la cristal·lització del vidre de partida, que a més de dependre de diversos factors estructurals i composicionals, depèn també del seu comportament cinètic i termodinàmic, els quals determinaran els cicles tèrmics que serà convenient aplicar per a cada material per obtenir el material desitjat. Així, el cicle de temperatura i temps que s’aplicarà al material vitri, tant com la

composició química de les matèries primeres de partida, seran transcendents per definir el grau de nucleació i l’avanç de la cristal·lització del material, i per tant les propietats finals del producte vitroceràmic obtingut.

La capacitat de desvitrificació dels materials vitris pot ser estudiada de forma teòrica abans de desenvolupar el treball experimental. Els materials vitroceràmics finalment obtinguts deuen presentar una alta i homogènia cristal·lització per ser uns bons candidats del procés de sinter-cristal·lització. Els materials que presenten millors propietats mecàniques són aquells que presenten una fase cristal·lina d’una fracció en volum al voltant del 90% i uns cristalls homogèniament dispersats d’un tamany menor d’un micròmetre. Per aconseguir un tamany del cristall d’aquestes dimensions és freqüent l’ús d’additius[23].

Una bona eina per predir teòricament la predisposició a formar cristalls a partir d’un vidre, són els diagrames ternaris de Ginsberg i les seues posteriors actualitzacions i millores, els diagrames de Raschin-Tschetveritkov i Lebedeva (figura 14). Aquests diagrames informen de la capacitat teòrica que tindrà un vidre concret per desvitrificar de forma controlada en funció dels components químics que el conformen. Així, representant el percentatge dels components del vidre de partida, es pot obtenir informació sobre si aquest serà més o menys propens a desvitrificar[24].

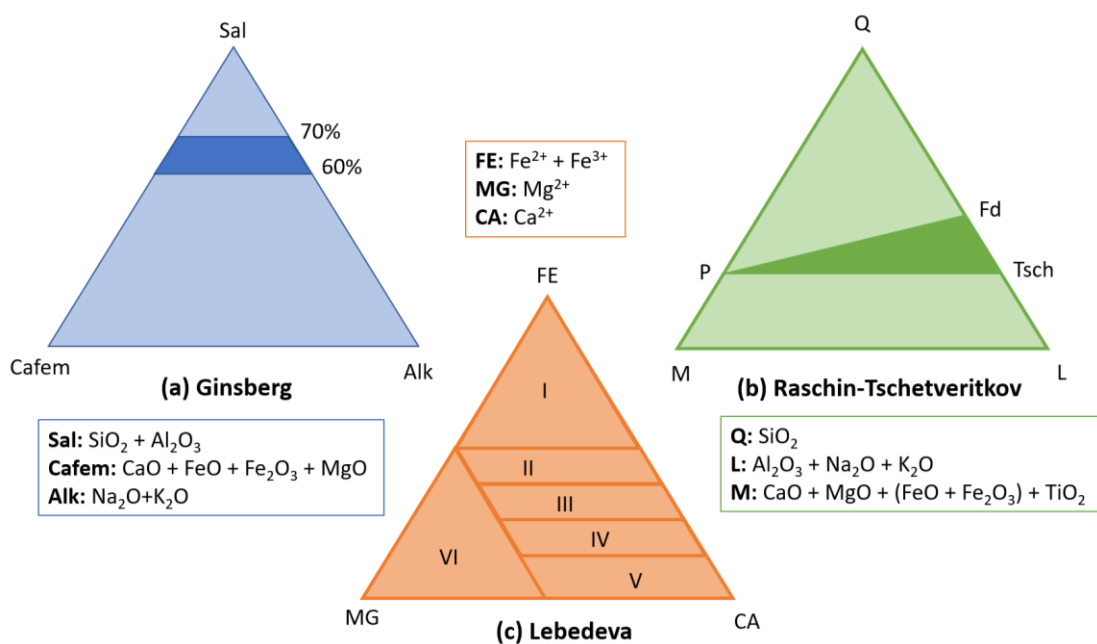


Figura 13: Diagrames ternaris de desvitrificació teòrica

Al diagrama de Ginsberg es diferencien tres zones, entre el 60-70% de “Sal” (zona obscura) el vidre tindrà tendència a desvitrificar, per dalt d’aquesta zona el material serà

massa rígid per ser processat i per sota l'excés de modificadors desestabilitzen l'estructura.

En el cas del diagrama b, la zona on més tendència presenta el vidre a desvitrificar serà la delimitada per les línies P (piroxè) – Fd (feldespat) i P – Tsch (molècula de Tschermak, $(Ca_2)(Mg_3Al_2)(Al_2Si_6O_{22})(OH)_2$), sent aquestes línies les composicions teòriques del piroxè, feldespat i Tschermakita). Per dalt d'aquesta zona, el excés de quars produeix un augment de la viscositat que dificultarà la formació dels cristalls, i per baix de la zona idònia, la formulació serà inadequada perquè apareix una gran tendència a la precipitació de olivina.

El tercer és un cas més complicat dividit en 6 zones diferents, on la tendència a desvitrificar es troba en les zones II-III-IV i predominen fases diferents. Aquest diagrama és una modificació dels diagrames ternaris anteriors que inclou els efectes associats a la presència dels modificadors estructurals, és a dir, els cations divalents de ferro, calci i magnesi.

Aquests diagrames mostren una visió teòrica sobre quins vidres tindran més tendència a desvitrificar segons la composició química del vidre precursor. No obstant, són simplificacions que deixen de banda una gran quantitat de factors i no són, ni molt menys, una eina exacta de predicció. Els tres diagrames es complementen entre si, mentre que el diagrama de Ginsberg dona una idea sobre el paper dels cations sobre la cristal·lització, els altres dos diagrames donen informació sobre la natura i la seqüència de la cristal·lització.

1.4.3 Potencialitat dels residus com precursors vitroceràmics

Recuperant el tema de l'economia circular i la reinserció de residus, la tècnica de desvitrificació resulta molt apropiada per a la reutilització de residus inorgànics, especialment els residus tòxics i industrials. Després del tractament vitroceràmic s'obté un material d'alt valor afegit i els components residuals o tòxics queden inertitzats formant part de l'estructura vitroceràmica. El disseny de materials vitroceràmics formulats a partir de residus industrials va començar fa 50 anys en la antiga unió soviètica on els productes eren comercialitzats principalment com a resistents a la abrasió per produir cobertes de naus industrials, façanes, paviments i revestiments, aïllants, etc. El baix cost i la alta disponibilitat d'aquestes matèries primeres de caràcter residual fan aquests materials molt atractius des del punt de vista econòmic [25].

El procés de desvitrificació és capaç de augmentar la homogeneïtat de mesclades químiques molt disperses, incloent aquelles que contenen metalls pesats, tòxics i perillosos, assolint una estabilitat composicional adequada i modulant les propietats finals que garanteixen la idoneïtat dels residus utilitzats com matèria primera. Per exemple, és conegut l'ús dels materials vitroceràmics per emmagatzemar residus radioactius (RR).

S’han obtingut materials vitroceràmics a partir de desvitrificació controlada de matèries primeres procedents de mescles de cendres volants d’origen industrial i residus urbans com casc de vidre i dolomita flotada residual, també residus generats d’alts forns i residus inorgànics d’incineradores donant productes molt prometedors i que contribueixen a la generació de nous materials, l’eliminació de residus ambientals perillosos i contaminants i l’estalvi de matèria primera de nova extracció [26].

Seguint en aquesta línia d’investigació, un dels objectius d’aquest treball és donar viabilitat a la síntesi de materials vitroceràmics produïts a partir de recursos com el vidre reciclat, les cendres de centrals tèrmiques i residus de polidora.

1.5 Noves funcionalitats

En els últims anys, ha augmentat l’interès industrial en la investigació i desenvolupament de nous materials amb noves funcionalitats que són utilitzats per acomplir una aplicació necessària o una funció intel·ligent degut a les funcions específiques que presenta el material a causa del disseny particular de la seua estructura.

El vidre és un material conegut des de fa milers d’anys, present en la vida personal i professional que presenta unes propietats i aplicacions ben conegudes i estudiades, sent aquest material aplicat en camps molt variats que van des de l’òptica fins a la medicina passant per l’electricitat, l’electrònica, els semiconductors, la biotecnologia, la aviació i l’astronomia. No obstant, amb l’avanç de la ciència i la tecnologia, la demanda actual recau sobre la formulació i producció de nous materials amb propietats específiques impròpies dels vidres convencionals que han sigut dissenyats de forma meticulosa i motivats per un objectiu a complir o una necessitat que solucionar. Aquests materials funcionalitzats poden ser-ho en la seua integritat “Smart Materials” o ser un recobriment superficial el que aporta la nova funció intel·ligent “Smart Coatings”. És el cas de molts materials, entre ells els vidres i materials vitroceràmics funcionalitzats [27].

En la figura següent, es mostra un exemple de recobriment intel·ligent, on es tracta un vidre amb un recobriment superhidrofílic que fomenta l’adsorció d’aigua sobre la seua superfície creant una capa fina d’aigua més uniforme i homogènia que facilita la nitidesa del pas de la llum i elimina els problemes de la formació de gotes disperses d’aigua dels vidres no tractats.

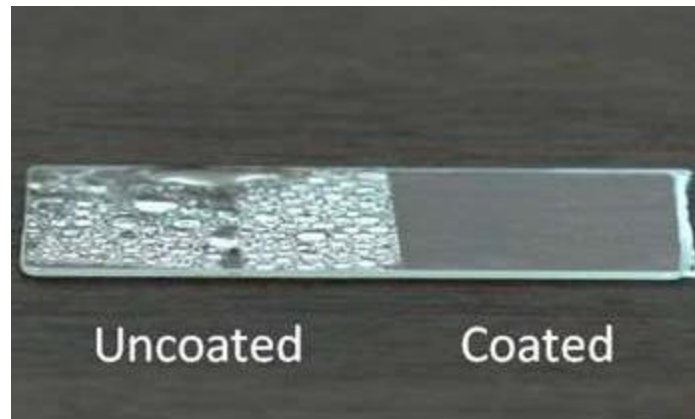


Figura 14: Exemple de vidre amb recobriment intel·ligent superhidrofílic

El concepte de recobriments intel·ligents té el seu origen en 1990 i promet el desenvolupament de diverses noves tecnologies molt interessants com ara materials de memòria de forma, músculs artificials, motors nano-escalats, biosensors, sistemes d'alliberament de fàrmacs, etc. Aquests materials presenten innumerables aplicacions ja que poden ser dissenyats introduint una o més propietats que poden variar de forma controlada degut a un impuls extern com per exemple un estrès mecànic, la temperatura, la humitat, el pH, camps elèctrics i magnètics, etc. [28].

Seguint amb els estudis del grup d'estat sòlid, en aquest treball s'ha estudiat l'aplicació de dos tipus de recobriments intel·ligents: Un pigment fosforescent i un sistema de cèl·lules solars de tipus CIGS sobre els suports vitroceràmics sostenibles prèviament sintetitzats a partir de materials reciclats i residus industrials [29].

1.5.1 Pigment fosforescent SrAl_2O_4 : Eu, Dy

Dins de l'estudi de les noves funcionalitats sobre els suports vitroceràmics sostenibles prèviament sintetitzats, s'ha estudiat l'aplicació d'un esmalt compost per un pigment fosforescent, el qual, és capaç d'emetre llum després d'haver sigut irradiat amb radiació electromagnètica per una font externa.

Aquest pigment fosforescent presenta una estructura basada en l'aluminat d'estronci, SrAl_2O_4 dopat amb europi i disprosi, composició pròpia de les estructures tipus espinel·la, AB_2X_4 , on A és un catió divalent, B un catió trivalent i X un anió amb càrrega divalent negativa. No obstant, com passa en altres estructures com les de calci i bari, el gran tamany del estronci no permet la formació de l'estructura cristal·lina tipus espinel·la tot i tindre la composició típica. En contraposició, l'estructura formada està íntimament lligada amb l'estructura tridimita, forma polimòrfica de l'òxid de silici. La tridimita presenta una simetria hexagonal i pertany al grup espacial $\text{P6}_3/\text{mmc}$. La seua estructura està formada per capes de tetraedres alternats de $[\text{SiO}_4]$ units pel vèrtex i formant anells de 6 tetraedres (Figura 16).

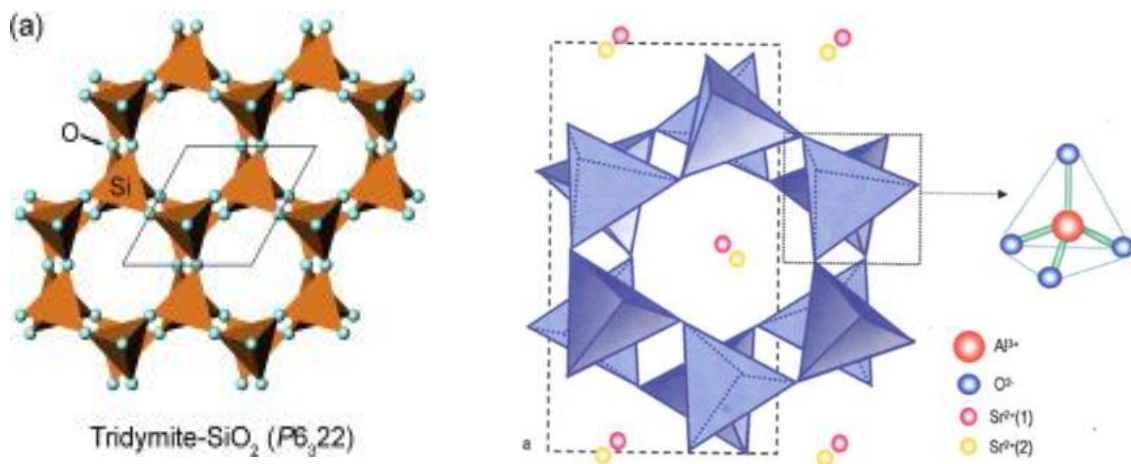


Figura 15: Estructura de la tridimita i de l'aluminat d'estronci distorsionat

En el cas de l'aluminat d'estronci, les posicions tetraèdriques estan ocupades pels cations d'Al (III) que substitueix al Si (IV) originant una descompensació de càrregues que es contraresta mitjançant la introducció dels cations Sr (II) en les cavitats hexagonals, creant una xicoteta distorsió respecte l'estructura tridimita original [30].

Per obtenir aquesta estructura cristal·lina es requereix una temperatura molt elevada, d'uns 1960°C que resulta ser un inconvenient a l'hora de realitzar la seua síntesi. Per poder rebaixar la temperatura i fer més viable tant energèticament com econòmica, s'utilitza una important quantitat de mineralitzador per baixar la temperatura de calcinació. El més adequat és el bor ja que és fàcil i barat d'aconseguir, actua com a fundent millorant la difusió dels ions i estabilitza la fase monocílica de l'aluminat d'estronci per substitució dels ions Al (III) per B (III) [31].

Quan l'estructura cristal·lina de l'aluminat d'estronci és dopada amb elements de les terres rares com l'europi (II) i el disprosi (III), es pot obtenir el pigment fosforescent objecte d'estudi d'estructura $Sr_{(1-x-y)}Eu_xDy_yAl_{(1-z)}B_zO_4$. Aquest sistema cristal·lí és un dels pocs que presenten característiques estructurals i ambientals que afavoreixen que els processos de relaxació o desactivació energètica no radiatius, com la relaxació vibracional o les conversions internes o externes, presenten una velocitat inusualment baixa aconseguint així que el creuament entre sistemes excitats (relaxació radiativa) i per tant, el fenomen de la fosforescència, siga capaç de competir cinèticament. Així, aquests sistemes i els seus derivats han sigut molt estudiats per la comunitat científica ja que presenten una inusual fosforescència de llarga duració i alta intensitat [32].

El responsable de la fosforescència d'aquest pigment és l'europi (II), amb un temps de vida de la luminescència relativament llarg per a una transició. Això es deu a què en l'europi (II) en aquest sistema, la transició produïda és la $4f^7 \rightarrow 4f^65d^1$, que està permesa per la regla de selecció de la paritat, però està prohibida per la regla de selecció de l'espín, ja que en alguns casos la multiplicitat varia de l'estat excitat (6P) a l'estat

fonamental, (⁸S). Per altra banda, la introducció d'altra terra rara, com és el disprosi (III), té la funció d'activador auxiliar, ja que produeix un augment important de la intensitat i duració de la fosforescència sense actuar com a centre luminescent ni absorbir energia d'aquest.

El mecanisme de fosforescència seguit pel sistema, a grans trets, consisteix en què quan la radiació UV excita l'europi (II) del $4f^7 \rightarrow 4f^6 5d^1$, l'electró excitat de l'europi és reemplaçat per un electró del disprosi (III) fent que aquest s'oxide a Dy(IV) i el Eu(II) passe a Eu(I). Quan la font externa d'excitació s'atura, el Dy(IV) recupera el seu electró, tornant a l'estat d'oxidació inicial i conseqüentment, l'Eu(I) passa a Eu(II) fent que es porte a terme la relaxació radiativa responsable de la fosforescència. Una aplicació d'aquests sistemes pot ser la seua incorporació com a pigment sobre taulells per a la indicació en cas d'emergència [33].

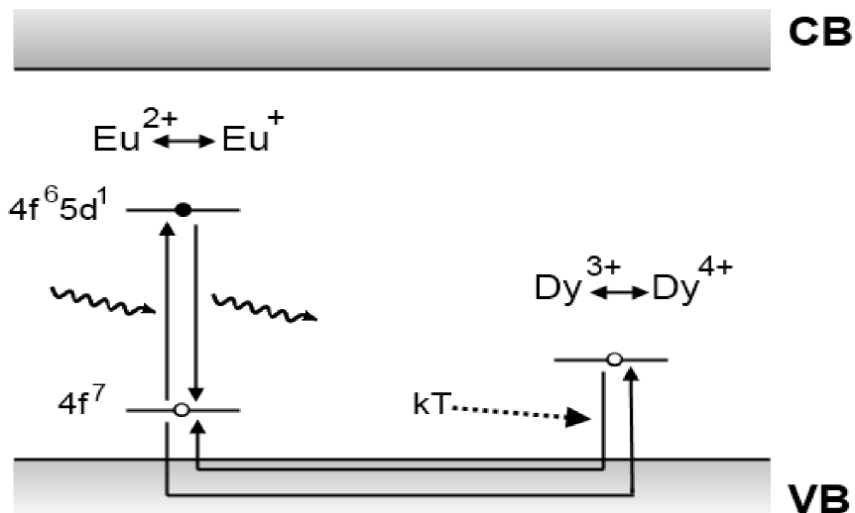


Figura 16: Esquema del mecanisme de fosforescència del sistema $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu(II),Dy(III)}$

1.5.2 Cèl·lules solars de calcogenurs, $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$ o CIGS

L'energia fotovoltaica és una opció a tindre en compte davant del creixement global de la demanda energètica degut a què és un recurs energètic renovable i una font d'energia neta i sostenible, la implementació de la qual suposa una significativa disminució de l'emissió de diòxid de carboni i de contaminació atmosfèrica [34]. A més, aquest tipus d'energia pot suplir la demanda energètica de la població mundial ja que el 1% de l'energia solar que arriba al planeta en un any és equivalent a tots els recursos no renovables dels que disposem. L'energia solar total que arriba al planeta en un any és aproximadament vuit mil voltes superior al consum energètic mundial anual. No obstant, només el 0,1% de la demanda energètica mundial està coberta per l'energia fotovoltaica tot i el seu elevat potencial, açò és degut a la gran diferència entre el cost i

la inversió que suposa l’energia fotovoltaica en contraposició de les energies basades en els combustibles fòssils convencionals [34].

No és d’estranyar que un objectiu de la comunitat científica és millorar l’eficiència de les cèl·lules fotovoltaïques per poder fer més viable l’aprofitament de l’energia solar. El mercat fotovoltaic actual esta dominat per la tecnologia del silici cristal·lí, el qual proporciona unes eficiències al voltant del 25% [34]. Aquestes cèl·lules dominen el mercat degut a la gran abundància del seu element principal, el silici. No obstant, presenten un gran desavantatge que és l’elevat temps i preu de producció. Una alternativa viable a les cèl·lules basades en silici són les cèl·lules basades en les capes fines, on s’inclouen, entre altres, les basades en calcogenurs o CIGS, que presenten unes eficiències del 21,7% [34] i són considerades com una de les tecnologies més prometedores per a la generació d’energia fotovoltaica ja que presenten una bona eficiència, una alta estabilitat físico-química i el seu processat en pel·lícules fines d’uns 2 µm de grossor permet una ràpida transferència de deposició i una significativa reducció de matèries i reactius, fent reduir significativament el preu i la complexitat de producció d’aquestes capes.

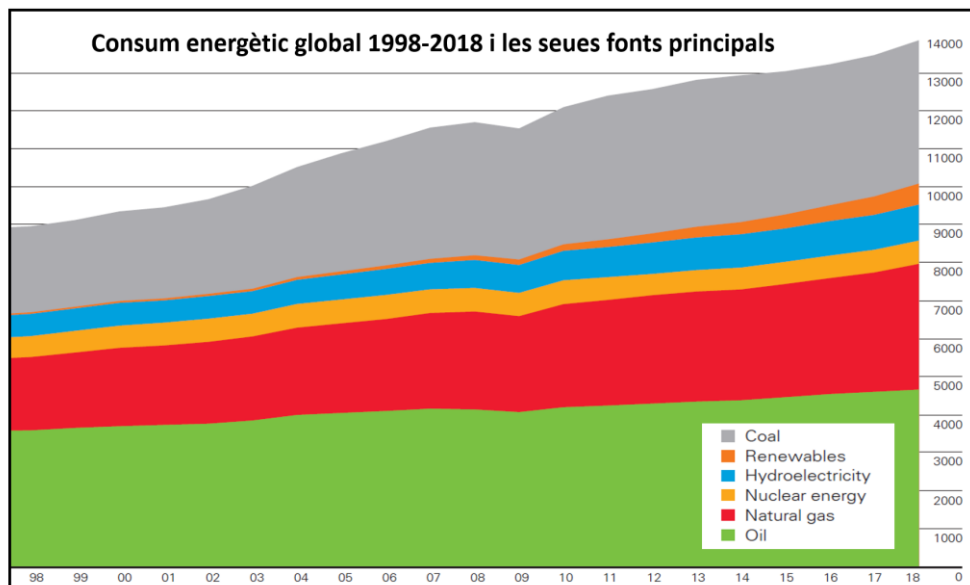


Figura 17: Fonts energètiques mundials utilitzades a l’any 2018 [35].

Les cèl·lules fotovoltaïques basades en calcogenurs presenten una gran varietat de processos i materials utilitzats per a la seua fabricació, no obstant, les seues característiques principals són similars i segueixen l’esquema de la figura 19. Els components principals de les cèl·lules solars de CIGS són:

- **Un substrat:** Pot ser vítric, ceràmic, vitroceràmic, polimèric, etc. I que ha de presentar un baix cost i una adequada inèrcia química, així com un coeficient

d'expansió tèrmica similar al de la capa absorbent i una baixa porositat i rugositat [36]. És per això que resulta molt interessant la utilització de suports vitroceràmics sostenibles sintetitzats en aquest treball.

- **Capa de contacte inferior:** Material conductor que ha de permetre la màxima extracció de càrrega i ser químicament inert, presentar una superfície llisa, bones propietats elèctriques, estabilitat tèrmica i actuar com a barrera de difusió. El material conductor més utilitzat com contacte inferior és el molibdè [37].
- **Capa absorbent (Semiconductor de tipus p):** Capa de CIGS que representa el cor de la cèl·lula, pot variar la proporció de In, Ga i Se, sent la més eficient la dissolució sòlida $\text{Cu}(\text{In}_{0,7}\text{Ga}_{0,3})\text{Se}_2$ [38].
- **Capa Buffer (Semiconductor de tipo n):** Capa usualment de CdS que genera una hetero-unió de semiconductors p-n amb les mínimes pèrdues per absorció [39].
- **Contacte transparent frontal:** Capa òpticament transparent i bona conductivitat elèctrica que recollisca el major nombre de càrregues produïdes pel dispositiu i augmenta la seua eficiència [40].

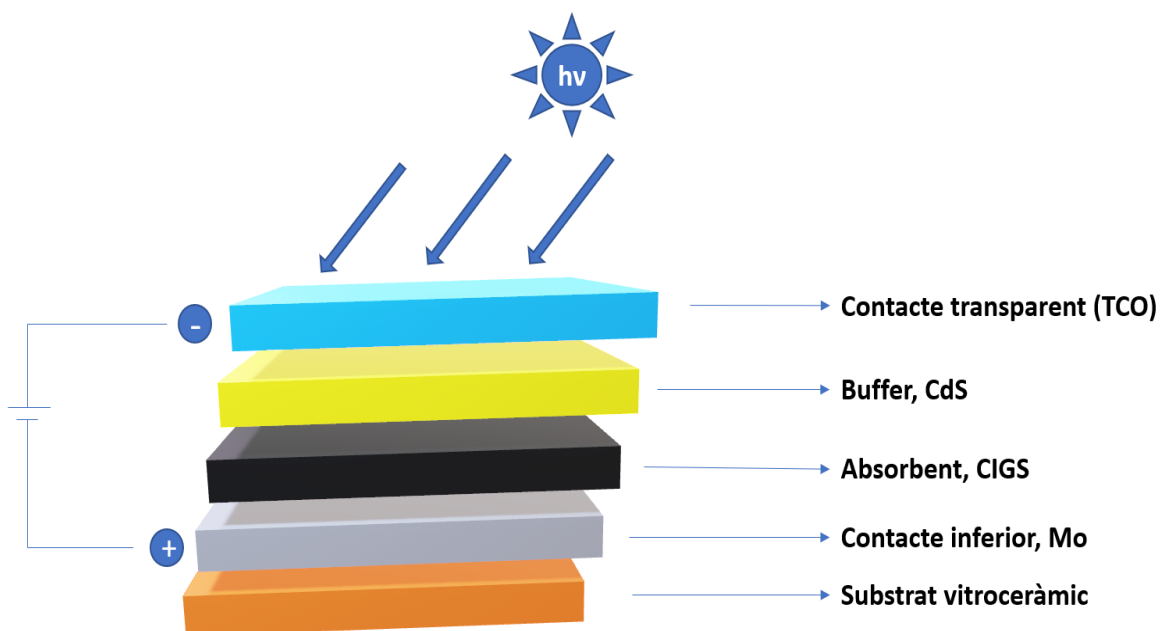


Figura 18: Representació esquemàtica d'una cèl·lula solar CIGS [41]

2 OBJECTIUS

En el present treball de final de màster s’ha intentat donar viabilitat a la reintroducció de materials reciclats i de residus sòlids de caràcter industrial, els quals es consideren potencials agents de contaminació mediambiental, de nou en la cadena de producció. Aquesta reutilització ve donada mitjançant el seu ús com a possibles matèries primeres per a la producció de materials vitroceràmics d’alt valor afegit dins del marc de l’economia circular.

A més, amb la finalitat de desenvolupar materials avançats que s’ajusten a la creixent evolució tecnològica, s’ha estudiat una sèrie de noves funcionalitats o “Smart Coatings” per donar més valor als suports vitroceràmics sostenibles desenvolupats en la primera fase del treball.

Amb la finalitat d’aconseguir aquest objectiu general descrit anteriorment s’ha definit una sèrie d’objectius específics a desenvolupar que són els següents:

- Desenvolupament i caracterització de materials vitroceràmics, sota el marc europeu d’economia circular, utilitzant com a matèries primeres vidre reciclat i diferents residus sòlids industrials mitjançant un procés de sinter-cristal·lització.
- Síntesi i caracterització del pigment ceràmic fosforescent d’aluminat d’estronci dopat amb elements de les terres rares com l’europi i el disprosi i aplicació sobre el suport vitroceràmic.
- Preparació de cèl·lules solars de CIGS a través d’una metodologia de baix cost i menor impacte mediambiental i aplicació sobre el suport vitroceràmic prèviament desenvolupat.

3 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

3.1 Tècniques de caracterització

Per dur a terme els estudis experimentals que consoliden aquest treball s’ha utilitzat una sèrie de tècniques i metodologies que es detallen a continuació:

3.1.1 Difracció de raigs X (DRX)

Els difractograms referents a la caracterització estructural tant de la cristallització del suport vitroceràmic com del pigment fosforescent s’han obtingut als Serveis Centrals d’Instrumentació científica (SCIC) de la Universitat Jaume I de Castelló amb un difractòmetre de mostres en pols, D4 Endeavor, Bruker-AXS. Difractòmetre de geometria Bragg-Brentano $\theta/2\theta$, amb tub de raigs X de coure, monocromador de feix difractat i detector de centelleig. Les mesures s’han realitzat amb un voltatge de 40 kV i 20 mA d’intensitat de corrent, en l’interval de 10 a $80/2\theta$ amb un pas de $0,05^\circ/2\theta$ i amb un temps de recollida dels impulsos de 3 s. El programa utilitzat per al tractament dels difractograms ha sigut el X’Pert HighScore Plus.

3.1.2 Microscòpia electrònica de rastreig (SEM)

L’anàlisi morfològic i microanalític de les diferents fases presents als suports vitroceràmics s’ha realitzat mitjançant microscòpia electrònica de rastreig (SEM, *Scanning Electron Microscopy*), utilitzant un microscopi JEOL 7001F d’emissió de camp (*Field emission*), equipat amb un espectròmetre EDX (anàlisi per energia dispersiva de raigs X o *Energy Dispersive X-ray spectroscopy*) i amb un detector de dispersió de longituds d’ona. Per a l’anàlisi dels resultats s’ha utilitzat el software INCA 350 Oxford. Les mostres s’han col·locat sobre un adhesiu de grafit adherit a un portamostres d’alumini i s’han recobert amb platí amb un equip de *Sputtering Pt* (BALTEC SCD500).

3.1.3 Espectroscòpia de fluorescència de raigs X (FRX)

Mitjançant espectroscòpia de fluorescència de raig X s’ha realitzat l’anàlisi químic de les matèries primeres dels suports vitroceràmics per conèixer en exactitud la composició química de cadascuna d’elles. L’aparell utilitzat ha sigut un espectròmetre FRX de Bruker, model S4 Pioneer, prèviament calibrat amb el patró corresponent. Les mostres a analitzar s’han preparat en forma de perles, utilitzant com material fonent el tetraborat de liti.

3.1.4 Mesura de la resistència mecànica (Flexotracció)

Per mesurar la resistència mecànica dels suports vitroceràmics s’ha utilitzat un flexòmetre de tres recolzaments. El valor de la resistència mecànica s’obté com a resultat d’aplicar la següent fórmula:

$$RMCA \left(\frac{N}{mm^2} \right) = \frac{3}{2} \times \frac{F_{m\grave{a}x}(N) \times L_{rec}(mm)}{L_z^2(mm)^2 \times L_y(mm)} \quad (1)$$

$$\left[\frac{N}{mm^2} = 10,1972 \frac{Kg}{cm^2} \right]$$

3.1.5 Espectroscòpia Infraroja (NIR)

El pigment fosforescent d’aluminat d’estronci dopat amb europi i disprosi s’ha analitzat mitjançant aquesta tècnica espectrofotomètrica a l’infraroig mitjançant un espectrofotòmetre Agilent technologies Cary 630 FTIR, i el rang de freqüències estudiat ha sigut entre 600 i 4000 cm^{-1} .

3.1.6 Mesures dels paràmetres elèctrics

Per mesurar les propietats elèctriques de les cèl·lules fotovoltaïques s’ha utilitzat un simulador solar model Sun 3000 Class AAA, Abet Technology en condicions estàndard d’il·luminació AM 1.5 i 100 mW/cm^2 , present als laboratoris de l’IREC en Barcelona.

Els paràmetres elèctrics s’obtenen a partir de les mesures sobre cel·les de 3x3 mm^2 marcades manualment sobre la capa del material absorbent (CIGS) obtingut.

Els paràmetres d’intensitat i voltatge són tractats mitjançant el software corresponent per extreure valors d’eficàcia, voltatge de circuit obert, densitat de corrent de curtcircuit i fill factor.

3.2 Tècniques complementàries d’estudi dels suports

3.2.1 Determinació del coeficient d’absorció d’aigua (% A.a.)

Per determinar el coeficient d’absorció d’aigua les peces vitroceràmiques cuites han sigut pesades en sec (massa inicial). Seguidament, han sigut introduïdes en un medi aquós durant un mínim de 48 hores, s’ha retirat l’aigua adsorbida sobre la superfície i

ha sigut pesada de nou (massa final) amb l'objectiu de pesar el suport vitroceràmic i l'aigua absorbida al seu interior. El % A.a. ve donat segons l'equació:

$$\% A. a. = \frac{M_{inicial} - M_{final}}{M_{inicial}} \times 100 \quad (2)$$

3.2.2 Determinació de la contracció lineal (% C.L.)

La frita homogèniament mesclada i humidificada s'ha premsat en plaques de 70 mm de costat (L inicial) mitjançant una premsa Nannetti aplicant una força de 300 kg/cm². Després del tractament tèrmic de sinter-cristal·lització, s'ha mesurat la longitud del costat de la placa (L final) i s'ha calculat la contracció lineal segons l'expressió:

$$\% C. L. = \frac{L_{inicial} - L_{final}}{L_{inicial}} \times 100 \quad (3)$$

3.3 Desenvolupament del suport vitroceràmic

3.3.1 Fusió

El primer pas per dur a terme la preparació dels suports vitroceràmics ha sigut fer l'anàlisi composicional de les matèries primeres a utilitzar: vidre reciclat, els residus de polidora i les cendres volants provinents de les centrals tèrmiques. Una volta coneguda la composició química exacta s'ha formulat quatre composicions distintes tenint en compte els diagrames ternaris de la tendència a desvitrificar, amb la finalitat d'aconseguir diversos suports vitroceràmics i estudiar la composició òptima. Les quatre formulacions de matèries primeres es recullen a la taula 1:

Mostra	Vidre (%)	Cendres (%)	CaCO ₃ (%)	residus de polidora (%)
A	50	0	30	20
B	40	30	20	10
C	50	40	10	0
D	50	30	10	10

Seguidament, es va procedir a la adequació de les matèries primeres, on el vidre reciclat va ser molturat a un molí de boles Nannetti model *Speedy1* durant 5 minuts i amb aproximadament 500g de boles d'alúmina. Les altres matèries ja es trobaven molturades. Es va preparar uns 300 grams de massa de càrrega per a cada mostra seguint els percentatges descrits a la taula 1. De forma consecutiva, cada mostra es va fondre per obtenir el vidre en forma de frita. Per fer això, cada mostra de 300 grams va

ser introduïda en un gresol de mullita i sotmesos al tractament tèrmic següent descrit (figura 19). Es fa el “Quenching” o refredament ràpid sobre aigua per aconseguir el vidre metaestable. La fosa del material es realitza amb una crisolera Nannetti TT117 amb temperatura màxima de 1700°C utilitzant els EPI corresponents.

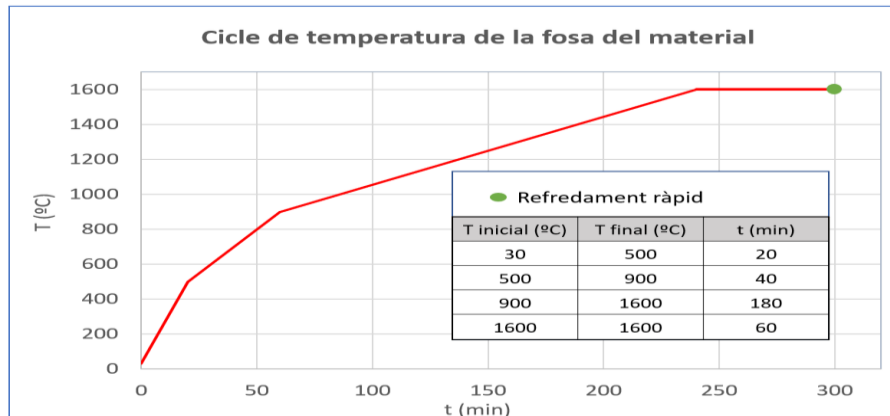


Figura 19: Cicle de temperatura aplicat per produir la frita

Una volta va ser obtinguda la frita, avocant el vidre fos sobre un recipient amb aigua, aquesta es va extraure i es va posar a assecar a l'estufa. Posteriorment, la frita seca es va molturar amb un molí d'anells de tungstè Nannetti fins un tamany de partícula inferior a 100 µm, fent passar la mostra per un garbell de dit tamany.

3.3.2 Desvitrificació

Després de molturar la frita, es varen preparar 10 botons de cadascuna i es van sotmetre a diferents tractaments tèrmics de sinter-cristal·lització, molturant-los i caracteritzant-los per DRX, un per un, amb la finalitat de determinar la temperatura òptima on la cristal·lització és major, la qual va ser aplicada posteriorment als suports vitroceràmics.

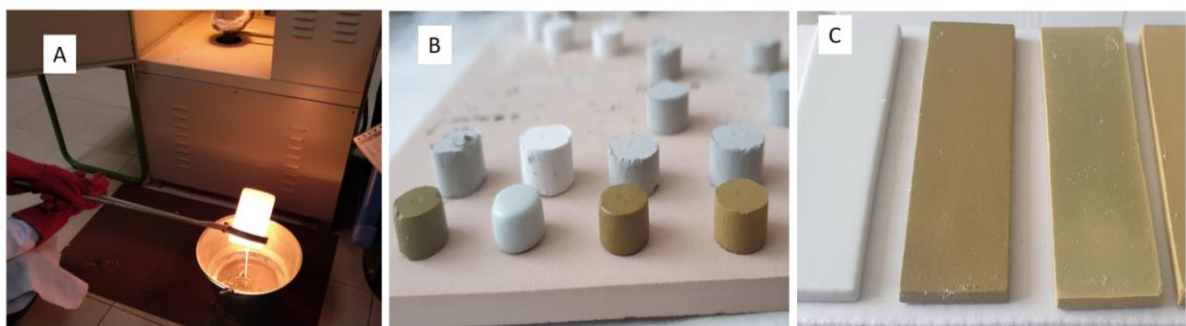


Figura 20: A) Refredament ràpid del vidre fos. B) Comparativa dels botons abans (fons) i després (front) del tractament tèrmic. C) Plaques vitroceràmiques ja cuites

Després de determinar el tractament tèrmic més adient mitjançant la DRX dels botons on la desvitrificació del material era màxima, les mostres es van humidificar al 10% i es van premsar amb una premsa Nannetti a l'escola superior de ceràmica de l'Alcora (ESCAL) fent diverses plaques de 70 mm de llarg i es van sotmetre al tractament tèrmic de desvitrificació descrit a continuació i a la seua posterior caracterització.

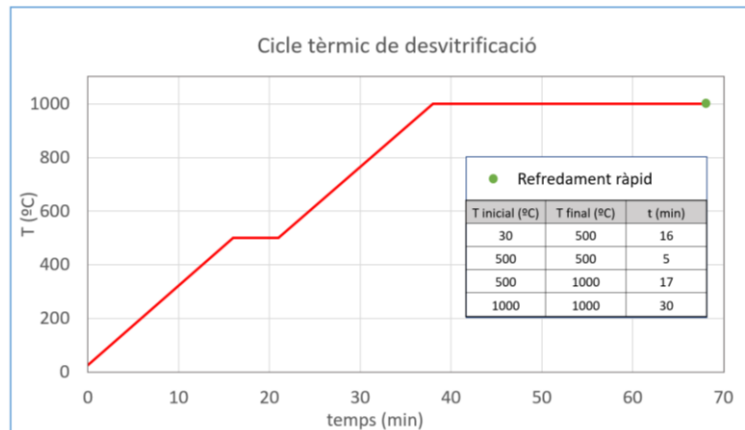


Figura 21: Cicle tèrmic aplicat als suports vitroceràmics

3.4 Pigment fosforescent

3.4.1 Síntesi

Per sintetitzar el pigment fosforescent d'aluminat d'estronci dopat amb elements de les terres rares com l'europi i el disprosi s'ha utilitzat una ruta sintètica d'estat sòlid amb òxids precursors i alta temperatura. Per aconseguir 4 grams del pigment fosforescent de fórmula $Sr_{0,97}Eu_{0,01}Dy_{0,02}Al_{1,7}B_{0,3}O_4$ s'ha utilitzat els següents reactius, la seua quantitat requerida per a la síntesi es detalla a continuació en la taula 2.

Taula 2.- Reactius utilitzats en la síntesi del pigment fosforescent		
Reactiu	Mr (g/mol)	Massa requerida (g)
$SrCO_3$	147,620	2,820
Eu_2O_3	351,926	0,036
Dy_2O_3	372,998	0,074
Al_2O_3	101,960	1,740
$B(OH)_3$	61,830	0,360

En quant al procediment seguit en la síntesi, es va pesar les quantitats de reactius requerits i es va homogeneïtzar amb un morter amb l'ajuda d'acetona. Es va assecar a

l'estufa durant 15 minuts i la pols obtinguda es va transvasar a un cresol de tamany adequat. Seguidament, el cresol amb el material es cobreix amb serradura fins cobrir tres quartes parts del volum, s'introdueix una capa fina de fructosa i sobre aquesta una de grafit per crear una atmosfera reductora. Per segellar el cresol s'aplica una frita de baixa temperatura a la superfície superior del cresol i es tanca amb una tapa de porcellana. Per últim, s'aplica el tractament tèrmic descrit a continuació en un forn mufla.

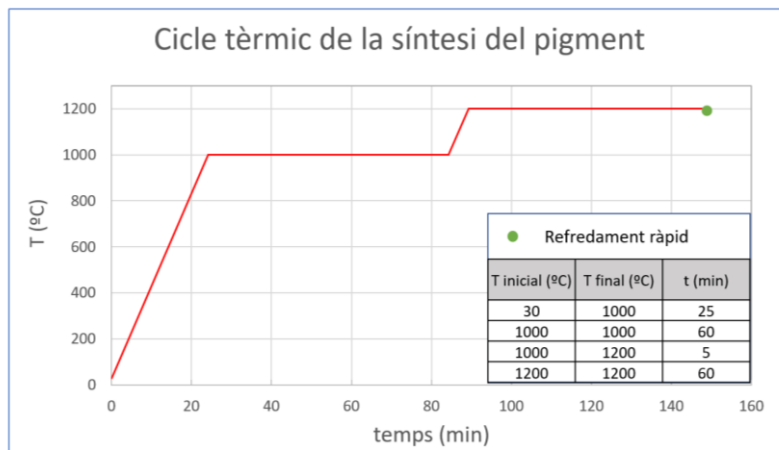


Figura 22: Cicle de calcinació del pigment fosforescent

3.4.2 Aplicació

Seguidament es prepara un esmalt per aplicar-lo sobre el suport vitroceràmic obtingut en la primera part d'aquest treball.

L'esmalt es formula amb els següents percentatges en pes, per a una quantitat de pigment de 0,5 grams:

- Base serigràfica: 25% (0,83 grams)
- Pigment fosforescent: 15% (0,5 grams)
- Vehicle de polietilenglicol: 60% (2 grams)

L'esmalt s'homogeneïtza fins apreciar visualment la seua perfecta dispersió sobre el vehicle i s'aplica sobre el suport vitroceràmic mitjançant la tècnica del patinet, dipositant una fina capa d'esmalt i posteriorment es deixa assecar durant 15 minuts a l'estufa. Passat aquest temps, el material es sotmet al tractament tèrmic següent:

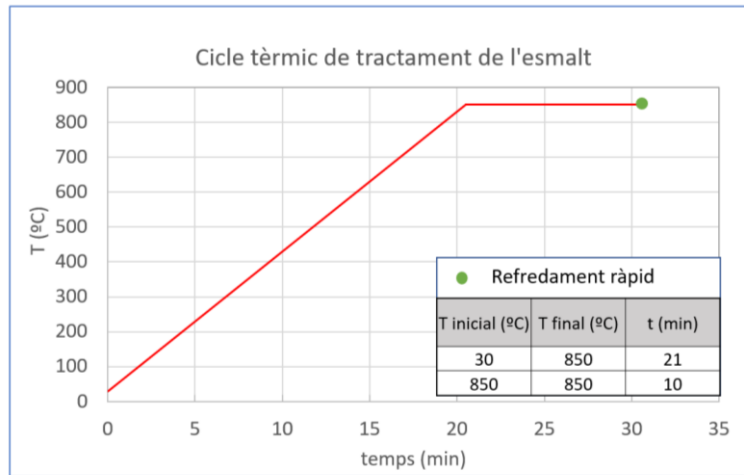


Figura 23: Cicle tèrmic de tractament de l'esmalt

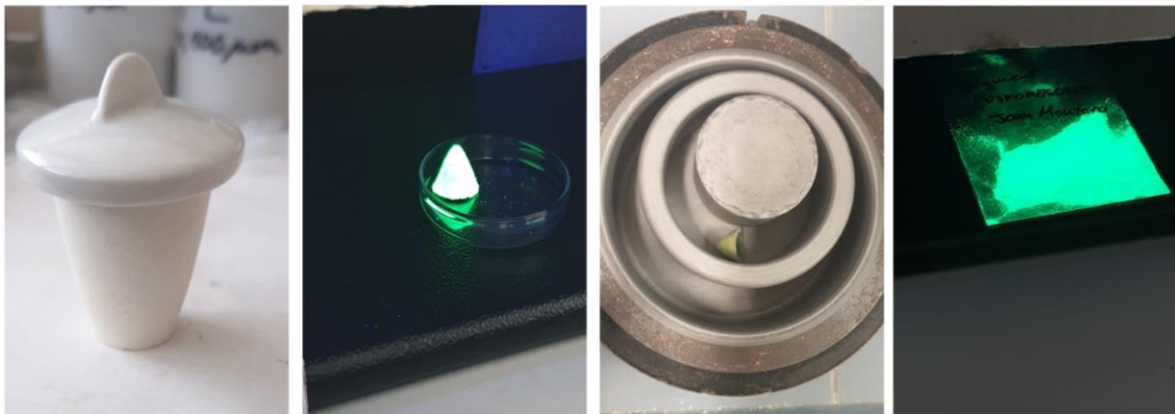


Figura 24: Imatges de la síntesi del pigment fosforescent

3.5 Generació cèl·lula solar de CIGS

En aquest apartat, s'indica l'estudi realitzat per a la síntesi del compost CIGS, la composició nominal de la qual és: $\text{Cu}(\text{In}_{0,7}\text{Ga}_{0,3})\text{Se}_2$. El procediment experimental a seguir és el desenvolupat pel nostre grup d'investigació, denominat co-precipitació aquosa de selenits metàl·lics [42][43]. Les reaccions produïdes durant la síntesi s'indiquen en la següent figura.

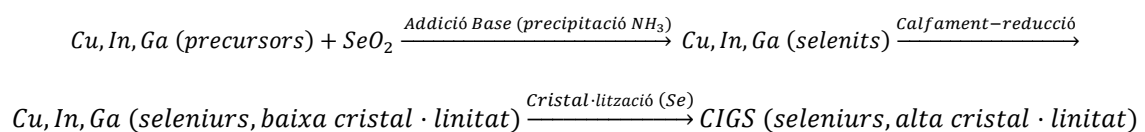


Figura 25: Reaccions que tenen lloc a la síntesi del compost CIGS

En la taula següent es mostren els materials precursors dels quals s’ha partit per obtenir el compost.

Taula 3.- Materials precursors utilitzats		
Precursor	Proveïdor	Puresa (%)
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Nitrat de coure trihidratat)	Fluka	99
$\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ (Nitrat de indi hidratat)	Aldrich	99,99
$\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ (Nitrat de gal·li hidratat)	Aldrich	99,99
$\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3$ (Trietanolamina)	Riedel-deHaën	Puriss.
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (Etanol)	Scharlau	Abs.
SeO_2 (Diòxid de seleni)	Aldrich	99,8
NH_4OH (Amoníac en dissolució)	Labkem	25
Se (Seleni)	Aldrich	99,5

Per a la precipitació dels selenits metàl·lics s’ha preparat dos dissolucions inicials distintes. La dissolució precursora s’ha obtingut dissolent les quantitats corresponents de les sals metàl·liques en 125 mL d’aigua destil·lada, formant una dissolució transparent de color blau clar. La relació molar de partida entre els dos metalls és la següent: $\text{Cu}/\text{In}+\text{Ga}=0,9$ i $\text{Ga}/\text{In}+\text{Ga}=0,3$. Per altra banda, s’han dissolt 1,1g (10mmol) de diòxid de seleni en 25 mL d’aigua destil·lada, formant una dissolució transparent incolora. Després de ser homogeneïtzades, s’han mesclat les dos dissolucions per obtenir la dissolució de reacció. Després, s’augmenta el pH a 7 amb amoníac, desencadenant un precipitat blau-verdós. Es filtren els selenits precipitats i es llaven amb aigua:etanol 1:1 en volum i s’asseca a l’estufa a 60°C. A la figura següent es mostra el diagrama de flux de la síntesi. El precipitat s’aplica sobre els substrats en forma de tinta.

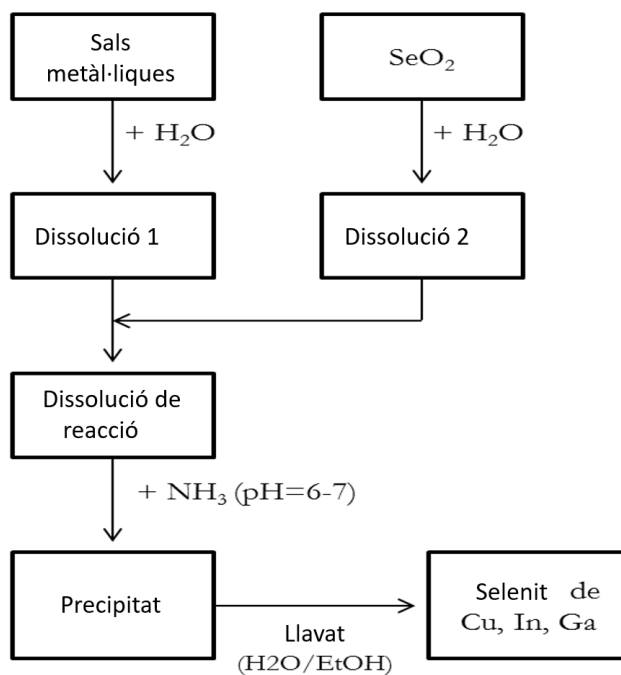


Figura 26: Diagrama de flux de la síntesi per co-precipitació

Per a l’elaboració de les tintes s’ha utilitzat etanol com medi dispersant i trietanolamina (TEA) com agent complexant i per ajudar la integració del substrat a la tinta. La constitució de les tintes és 0,1g de precursor, 0,08g de TEA i 0,25g d’EtOH.

La tinta s’ha dipositat mitjançant el mètode doctor Blade sobre els substrats vitroceràmics als que prèviament se’ls ha depositat una capa de molibdè metàl·lic. Després de la deposició de la capa CIGS, es realitza un pre-tractament tèrmic a 400°C durant dos minuts en la placa calefactors. Aquest procés es realitza per duplicat per obtenir una homogeneïtzació adequada i un espessor òptim.

Durant aquest procés s’elimina part del dissolvent i es redueix parcialment el selenit de Cu-In-Ga a seleniür de Cu-In-Ga. El mètode utilitzat al nostre laboratori permet controlar l’espessor de les capes desenvolupades mitjançant cinta adhesiva (espessor de 20 µm) pegada paral·lelament sobre el substrat. Sobre aquest es desplaça una vareta donant lloc a la capa desitjada.

Finalment, es realitza un tractament tèrmic (T=525°C/45 min) de selenització en un forn tubular baix atmosfera controlada. Per completar el dispositiu fotovoltaic, es deposita la capa “buffer” de CdS i les denominades capes finestra, i:ZnO i ITO (òxid d’estany dopat amb indi).

4 RESULTATS I DISCUSSIÓ

Els resultats obtinguts durant la realització d’aquest treball es presenten a continuació:

4.1 Suport vitroceràmic

4.1.1 Anàlisi químic per FRX

L’anàlisi químic de les matèries primeres utilitzades es presenta a continuació.

Taula 4.- Anàlisi químic de les matèries primeres

Matèria	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	K ₂ O	CaO	TiO ₂	SO ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	PPC	suma
Vidre	12,51	3,75	0,85	73,27	0,01	0,30	8,95	0,05	0,20	0,10	0,00	0,00	100,00
Residus de polidora	3,49	0,73	20,13	67,80	0,00	0,10	2,29	3,97	0,00	0,01	0,00	1,47	100,00
Cendres	0,15	1,18	25,28	43,90	0,36	1,18	5,38	0,82	0,46	21,18	0,12	0,00	100,00
CaCO ₃	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	56,00	0,00	0,00	0,00	0,00	44,00	100,00

El residu de vidre és de naturalesa sòdica-càlcica (vidre pla) i presenta un contingut elevat en òxid de silici, així com, la presència dels òxids de sodi i calci.

La composició dels residus de polidora presenta una percentatge de SiO₂ i Al₂O₃ elevats i presenta, en menor mesura, òxids de sodi, calci i titani.

Els residus de cendres volants de centrals tèrmiques presenten elevats percentatges de SiO₂ i Al₂O₃ en la relació 2:1 i també, continguts d’òxid de ferro (III) i òxid de calci.

Així, segons els òxids presents en aquests residus, es preveu la desvitrificació dels cristalls del sistema Si-Al-Fe-Na-Ca.

Els suports formulats amb les quantitats de matèries primeres corresponents (Taula 1) presenten la següent composició química:

Taula 5.- Composició química dels suports

Suport	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	K ₂ O	CaO	TiO ₂	SO ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	PPC	suma
A	6,95	2,02	4,45	50,20	0,01	0,17	21,73	0,82	0,10	0,05	0,00	13,49	100,00
B	5,40	1,93	9,94	49,26	0,11	0,48	16,62	0,66	0,23	6,39	0,03	8,95	100,00
C	6,32	2,35	10,54	54,20	0,15	0,61	12,23	0,35	0,28	8,52	0,05	4,40	100,00
D	6,65	2,30	10,03	56,59	0,11	0,51	11,92	0,67	0,24	6,40	0,03	4,55	100,00

Les formulacions dels suports han sigut seleccionades tenint en compte els diagrames ternaris de desvitrificació (veure figura 13) i l’anàlisi composicional de les matèries primeres de què es disposava. Per presentar una tendència correcta a la desvitrificació el valor de SAL normalitzat ha de trobar-se entre 0,6 i 0,7 [24]. Seguidament es presenta les dades referents als diagrames ternaris.

Taula 6.- Estudi teòric de desvitrificació dels suports vitroceràmics

Suport	Matèries Primeres (%)				Ginsberg			
	Vidre	Cendres	Carbonat	R. Polidora	SAL	CAFEM	ALK	SAL normalitzat
A	50	0	30	20	69,16	21,65	7,21	0,71
B	40	30	20	10	54,65	23,81	7,13	0,64
C	50	40	10	0	61,75	25,97	5,93	0,66
D	50	30	10	10	68,14	24,46	7,01	0,68

Com es pot observar, les quatre formulacions diferents presenten valors de SAL normalitzats entre el rang d’alta tendència a la desvitrificació, estant el suport A sobre el límit superior. No obstant, aquesta és una eina teòrica molt aproximada i s’ha de realitzar un estudi de difracció de raigs X.

4.1.2 Difracció de raigs X

L’estudi de la temperatura òptima de la sinter-cristal·lització dels suports vitroceràmics s’ha realitzat per difracció de raigs X. A continuació, es mostren els diagrames dels diferents difractogrames en funció de la temperatura del tractament tèrmic per a cada suport i les fases assignades a cada pic.

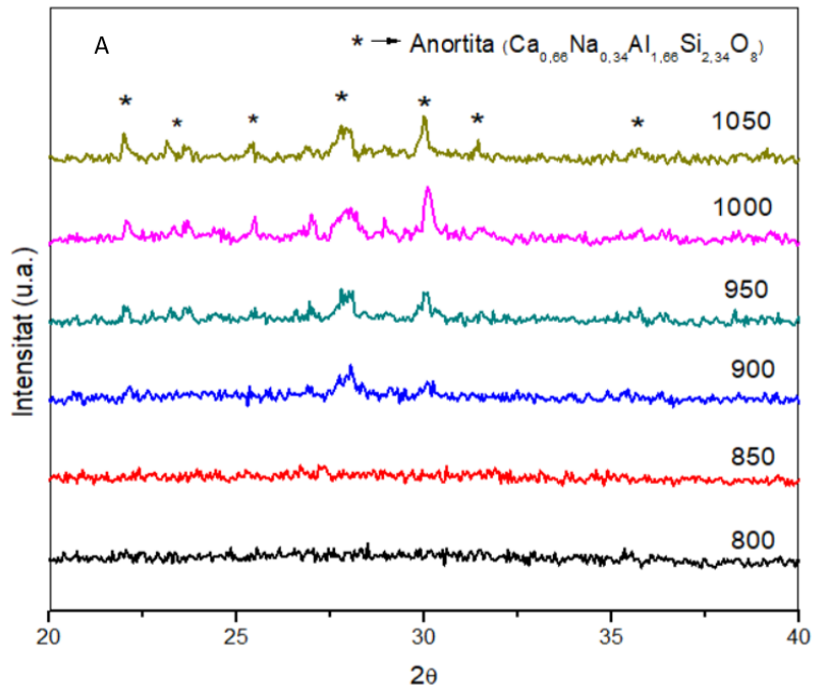


Figura 27: Difractograms a diferent temperatura del suport A

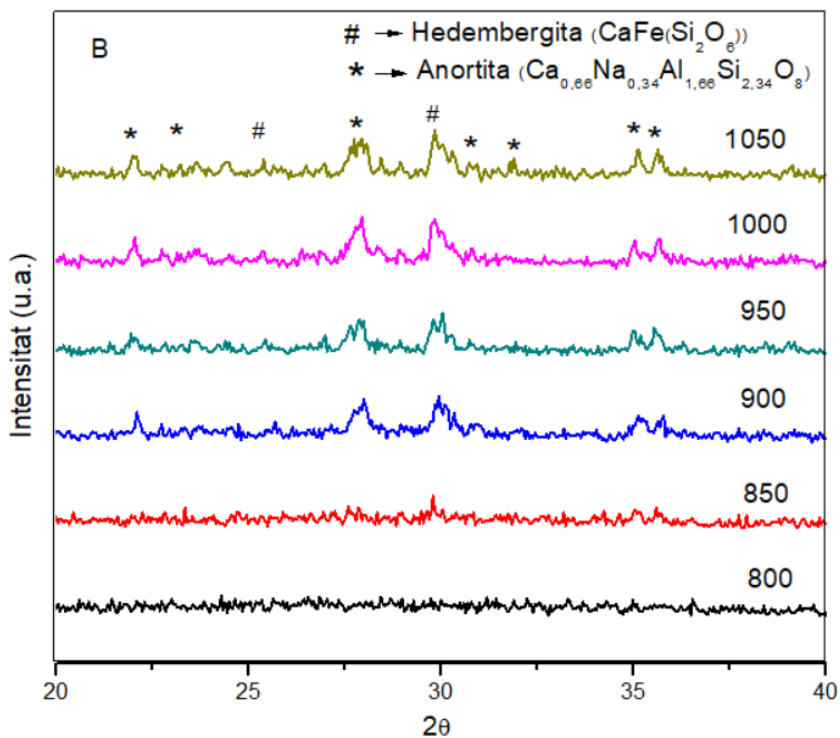


Figura 28: Difractograms a diferent temperatura del suport B

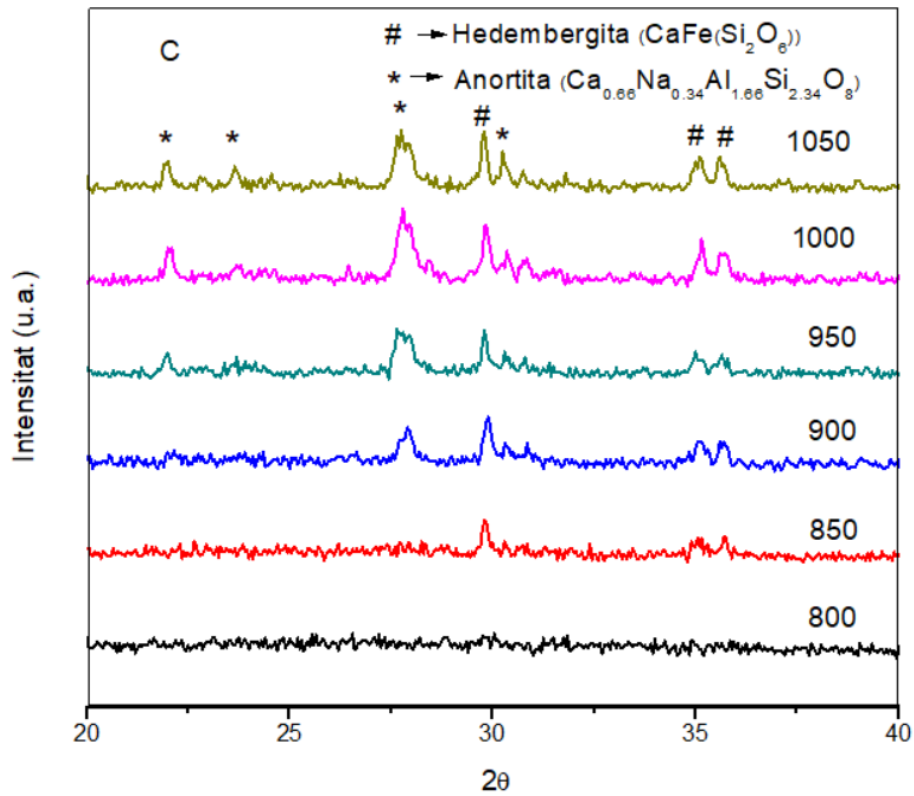


Figura 29: Difractogrames a diferent temperatura del suport C

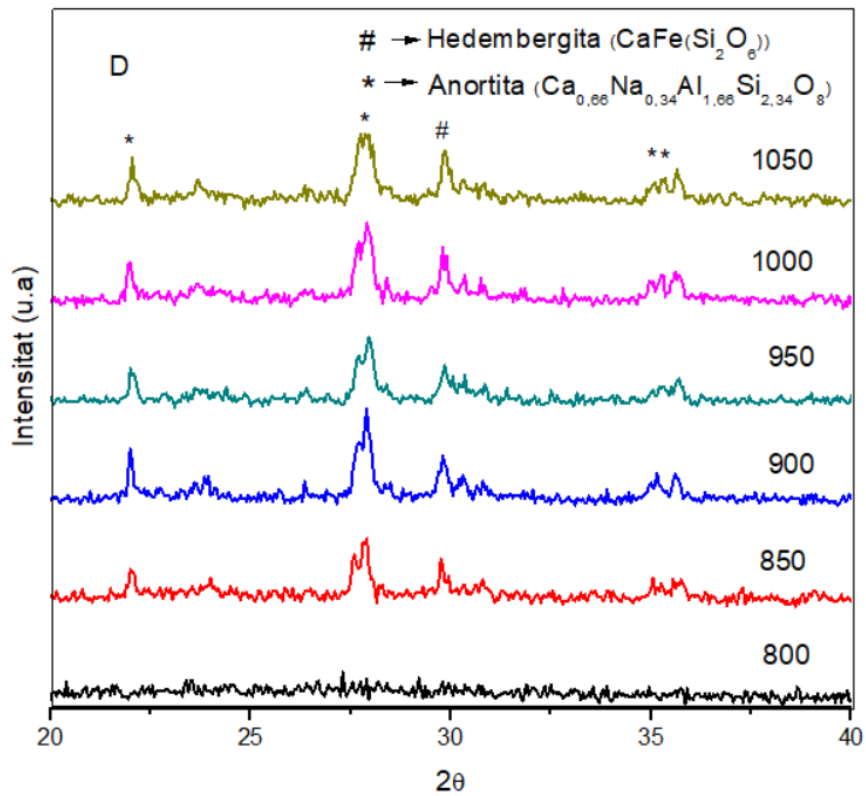


Figura 30: Difractogrames a diferent temperatura del suport D

Com es pot observar a les anteriors figures, totes les composicions del suports comencen a desvitrificar a l'aplicar un cicle de temperatura major a 900°C, aconseguint-se una cristal·lització màxima a una temperatura de 1000°C i mantenint-se constant a l'aplicar un cicle tèrmic de 1050°C, en augmentar aquesta temperatura els cristalls es tornen a fondre perdent-se la desvitrificació. Per aquest motiu, el cicle tèrmic seleccionat per produir les plaques vitroceràmiques ha sigut el de 1000°C. Les fases que s'assignen als pics són la anortita (Joint Committee on Powder Diffraction Standards-International, JCPDS 01-086-1650) i la hedembergita (JCPDS 01-087-1695).

També cal destacar que la fase hedembergita està formada per ferro. Conseqüentment, en el primer suport (A) no es pot formar aquesta fase degut a què al no contenir cendres com a matèria primera no hi ha una quantitat apreciable de ferro per poder formar-la. Així doncs, al suport A sols observem la formació d'anortita mentre que en els altres tres suports observem la formació de les dos fases principals, l'anortita i la hedembergita.

4.1.3 Propietats físiques dels suports

Una volta premsades i cuites les plaques que conformen el suport vitroceràmic, aquestes s'han estudiat per determinar algunes de les propietats físiques més destacades el valor de les quals es presenta a continuació.

Taula 7.- Determinació de les propietats mecàniques i físiques dels suports

Mostra	Pes (g)	Lx (mm)	Ly (mm)	Lz (mm)	D (g/cm ³)	C.L. (%)	R (Kg/cm ²)	F max. (N)
A1	15,1543	67,87	24,68	3,56	2,5413	3,04	1139,4	385,8
A2	14,9740	67,47	24,96	3,63	2,4495	3,61	1221,1	435,4
A3	15,5012	68,27	24,89	3,58	2,5482	2,47	1203,8	412,3
B1	18,5546	69,24	25,73	4,07	2,5589	1,09	803,6	371,2
B2	15,1121	69,09	25,93	3,38	2,4957	1,30	1025,4	329,2
B3	16,5092	69,06	25,60	3,69	2,5307	1,34	994,7	335,6
C1	15,7788	70,41	26,20	3,44	2,4865	- 0,59	789,1	265,2
C2	14,2972	70,34	26,04	3,14	2,4859	- 0,49	881,01	244,8
C3	16,7464	70,61	26,22	3,64	2,4850	- 0,87	833,9	254,6
D1	13,8283	69,15	25,55	3,20	2,4459	1,21	850,4	240,8
D2	15,9746	69,81	25,60	3,58	2,4968	0,27	737,2	262,0
D3	15,3049	69,18	25,58	3,43	2,5215	1,17	792,5	251,8

A la taula anterior, es pot observar els valors del pes del suport, les longituds dels tres eixos del suport (Lx, Ly, Lz), la densitat d'aquestes (D), la contracció lineal (C.L.)

i el valor de la resistència mecànica a la fractura (R), així com la força màxima en newtons.

El color dels suports canvia dràsticament del suport A respecte la resta de suports, això és degut a la quantitat d'òxid de ferro als suports. L'absència d'òxid de ferro (present a les cendres) atorga al suport A un color blanc, mentre que les altes concentracions de ferro presents a la resta de suports, atorga a aquests un color marró-verdós.

Els valors de resistència dels suports, sobretot per al suport A, que es troben per damunt dels 1200 Kg/cm² són notablement superiors, aproximadament del doble, als valors homòlegs dels materials de gres porcellànic que presenten una resistència mitjana de 500 Kg/cm². A més, el suports A i B presenten uns valors de resistència mecànica acceptables dins dels materials vitroceràmics que requereixen una resistència al voltant dels 60 N/m² (980 kg/cm²) per accedir a la indústria [44].

Acabant amb les mesures de propietats físiques, seguidament es presenta els valors de l'absorció d'aigua mitjans dels materials estudiats. Com queda reflectit a la taula 8, els materials presenten uns valors d'absorció d'aigua en els suports C i D, de 1,39% i 0,31%, respectivament, i una absorció quasi nul·la en el cas dels suports A i B, presentant uns valors del 0,01%.

Aquesta absorció quasi nul·la dels suports A i B, és una propietat desitjada que calia esperar en els materials vitroceràmics, que resulta comparable també amb els valors del gres porcellànic (0,0%) i els materials vitroceràmics industrialitzats.

Taula 8.- Dades d'absorció d'aigua (%)			
Mostra	Pes sec (g)	Pes humit (g)	A.A mitjana (%)
A	13,9505	13,9514	0,01
B	14,4561	14,4569	0,01
C	15,5106	15,7265	1,39
D	15,1462	15,1933	0,31

4.1.4 Microscòpia electrònica de rastreig

Els resultats de la microscòpia electrònica de rastreig (SEM) per analitzar la morfologia i el microanàlisi (EDX) dels suports vitroceràmics es presenten a continuació:

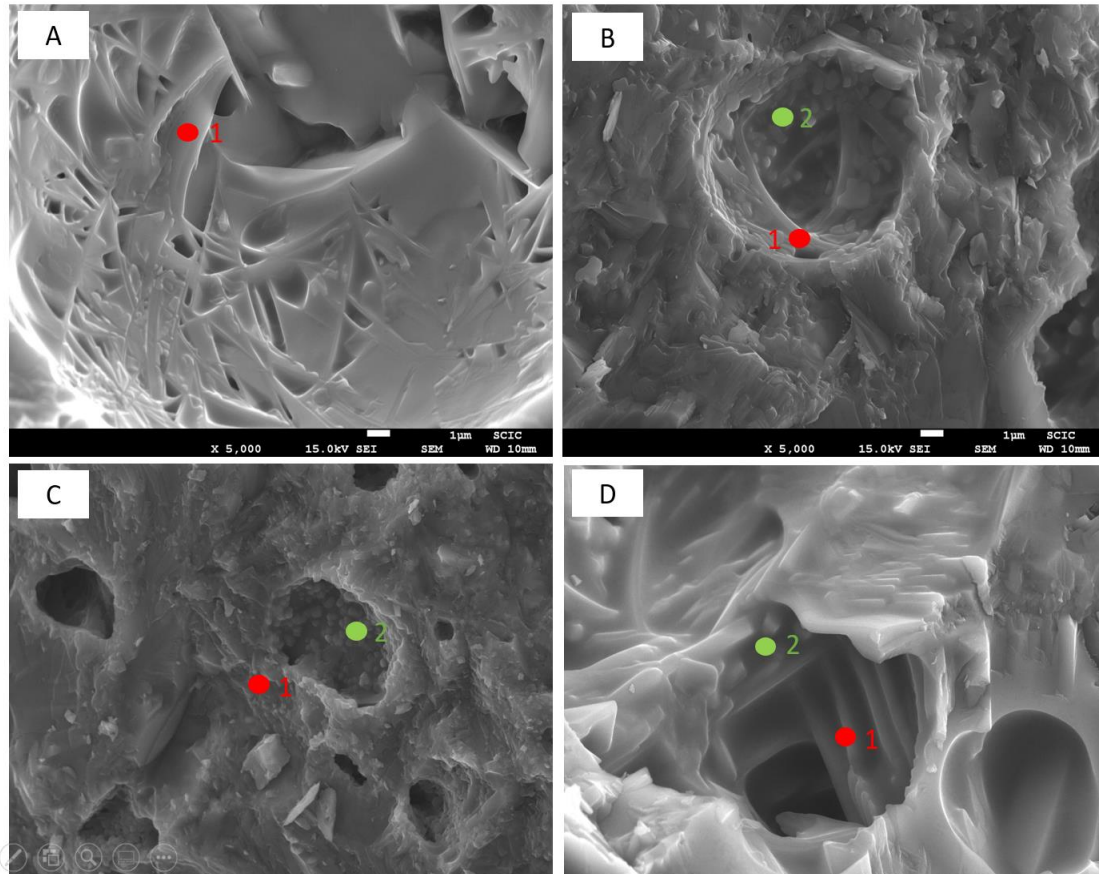


Figura 31: Micrografies del suports vitroceràmics desenvolupats

Com es pot observar a les anteriors micrografies, en tots els casos s’observen les cristal·litzacions anteriorment determinades per difracció de raigs X. A més, llevant del suport vitroceràmic A en el què sols es forma la fase anortita degut a la absència de ferro, en els altres tres suports es forma també una segona fase que és la hedembergita, amb la finalitat d’identificar aquestes fases, seguidament s’adjunten les dades del microanàlisi.

Les dades referents al microanàlisi de les composicions de les diferents fases de cada suport es presenten en la taula següent:

Taula 9.- Resultat del microanàlisi (EDX) de les mostres								
Mostra	Zona	Na ₂ O (%)	MgO (%)	Al ₂ O ₃ (%)	SiO ₂ (%)	K ₂ O (%)	CaO (%)	Fe ₂ O ₃ (%)
A	Zona 1	8.18	2.92	18.73	57.14	0.53	12.50	-
B	Zona 1	10.48	-	16.45	58.34	1.42	13.31	-
	Zona 2	5.92	5.97	11.18	48.82	0.76	15.72	11.63
C	Zona 1	11.91	1.95	17.23	54.03	2.03	11.35	1.50
	Zona 2	5.01	6.58	12.37	49.87	1.70	14.49	9.98
D	Zona 1	12.20	-	14.33	54.44	3.17	14.21	1.65
	Zona 2	4.67	7.02	14.88	47.15	1.54	14.26	10.48

Les fases formades que s’observen a la figura anterior corresponen a la anortita i la hedembergita, sent aquestes:

- Fase 1 (en roig): anortita, amb fórmula $\text{Ca}_{0.66}\text{Na}_{0.34}\text{Al}_{1.66}\text{Si}_{2.34}\text{O}_8$ que presenta uns cristalls de forma aciculars (fulla de pi).
- Fase 2 (en verd): hedembergita, amb fórmula $\text{FeCa}(\text{Si}_2\text{O}_6)$ que presenta uns cristalls amb forma esfèrica o granular amb un tamany de partícula inferior a $1\ \mu\text{m}$.

4.2 Pigment fosforescent

4.2.1 Difracció de raigs X (DRX)

El difractograma del pigment obtingut es mostra a continuació. Es determina que tots els pics corresponen a la fase d’aluminat d’estronci, SrAl_2O_4 (JCPDS 30-1275) confirmant així que s’ha aconseguit sintetitzar l’estructura desitjada.

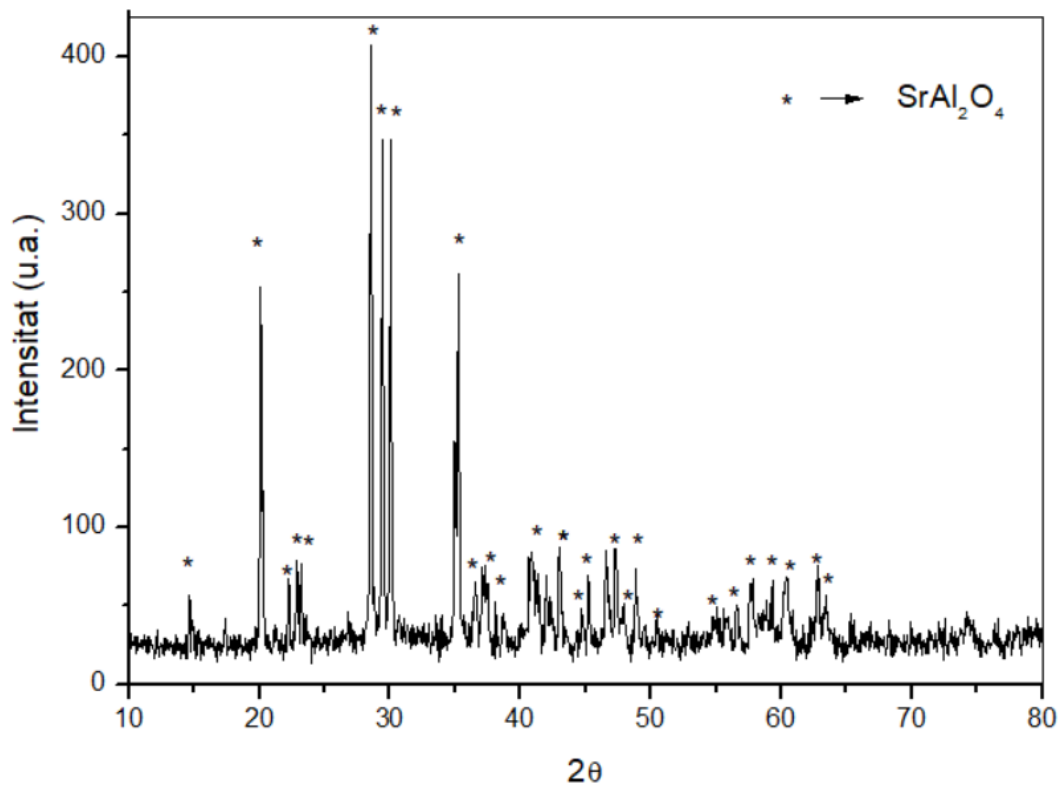


Figura 32: Difractograma del pigment fosforescent sintetitzat

4.2.2 Espectroscòpia IR

En la figura següent es mostra l'espectre IR del pigment en el qual es pot observar les bandes entre 400 i 1000 cm^{-1} corresponents als modes de vibració dels enllaços metall-oxigen, en concret, els enllaços Al-O, Sr-O i Sr-O-Al. A més, la banda intensa observada a 846 cm^{-1} , correspon al compost SrAl_2O_4 [32].

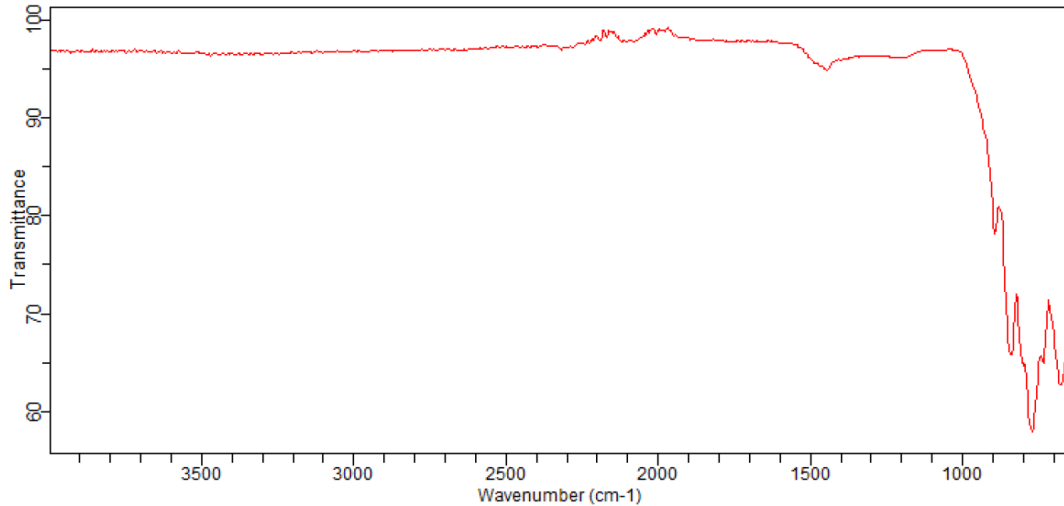


Figura 33: Espectre IR del pigment fosforescent sintetitzat

4.2.3 Aplicació del pigment fosforescent

El pigment fosforescent s'ha aplicat només sobre el suport vitroceràmic A, ja que al no presentar coloració, es pot observar millor l'efecte fosforescent del pigment i també per les millors propietats mecàniques que presenta aquest suport en comparació a la resta d'ells. Aquesta aplicació sobre el suport s'ha dut a terme mitjançant l'esmalt descrit anteriorment per la tècnica del patinet i s'ha sotmès al tractament tèrmic corresponent. A la figura següent es pot observar l'aplicació d'aquest.

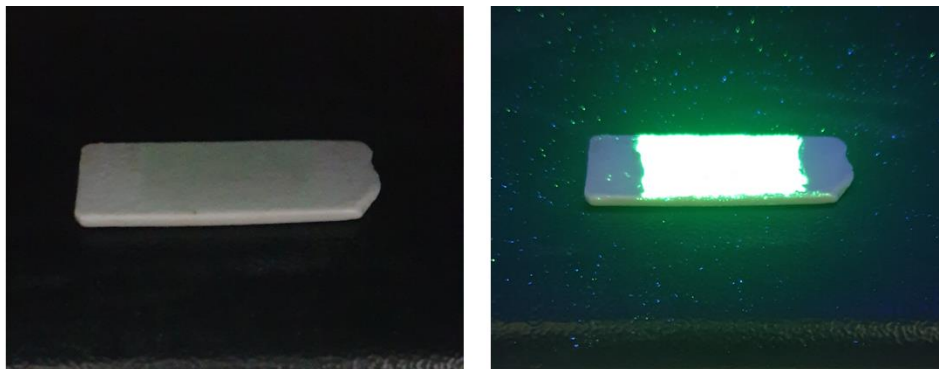


Figura 34: Suport vitroceràmic esmaltat amb el pigment fosforescent

4.3 Cèl·lula solar de CIGS

La obtenció de suports de color blanc és molt valorable estèticament en la indústria vitroceràmica per a pràcticament totes les aplicacions. A més, en l'àmbit de les cèl·lules solars és un requisit indispensable, ja que els compostos químics que atorguen coloració, com per exemple l'òxid de ferro, migra per les capes del dispositiu i enverina la capa absorbent de calcogenurs. És per això, que la cèl·lula solar s'ha desenvolupat sobre el suport A, que no presenta òxid de ferro i a més, presenta millors propietats mecàniques.

4.3.1 Caracterització del dispositiu fotovoltaic

En la figura següent es mostra el difractograma i les fases corresponents de l'anàlisi per DRX del dispositiu fotovoltaic. Els resultats mostren la presència de la fase desitjada de CIGS, $\text{Cu}(\text{In}_{0,7}\text{Ga}_{0,3})\text{Se}_2$ (JCPDS 35-1102). Per altra banda, s'observa també els pics corresponents al molibdè de la capa de contacte interior del dispositiu (JCPDS 42-1120). Per últim, s'observa una tercera fase que correspon al MoSe_2 (JCPDS 20-0757) formada durant el procés de selenització.

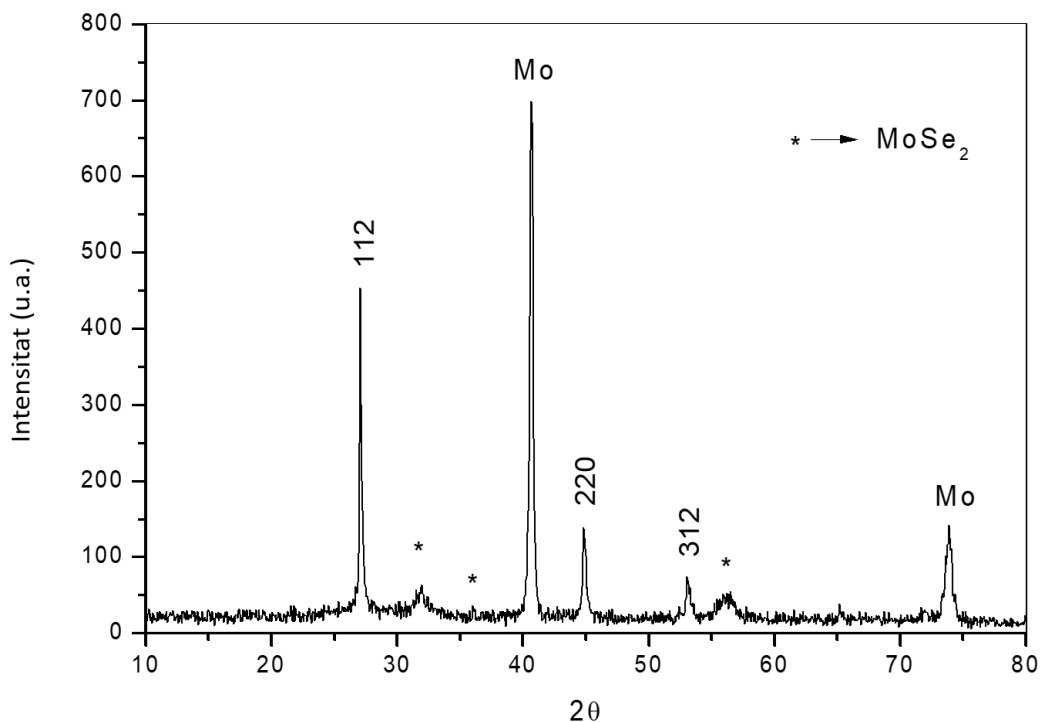


Figura 35: Difractograma del dispositiu fotovoltaic

En la figura 35 es pot observar el dispositiu desenvolupat (a) on es mostra l'aplicació de la tinta mitjançant el mètode doctor Blade i també la micrografia de la secció transversal del dispositiu fotovoltaic (b) on s'observa que sobre el suport vitroceràmic s'obtenen capes poc uniformes i d'espessor variable. Aquest fet pot ser degut a la major rugositat dels materials vitroceràmics que actuen com a substrats de la cèl·lula solar.

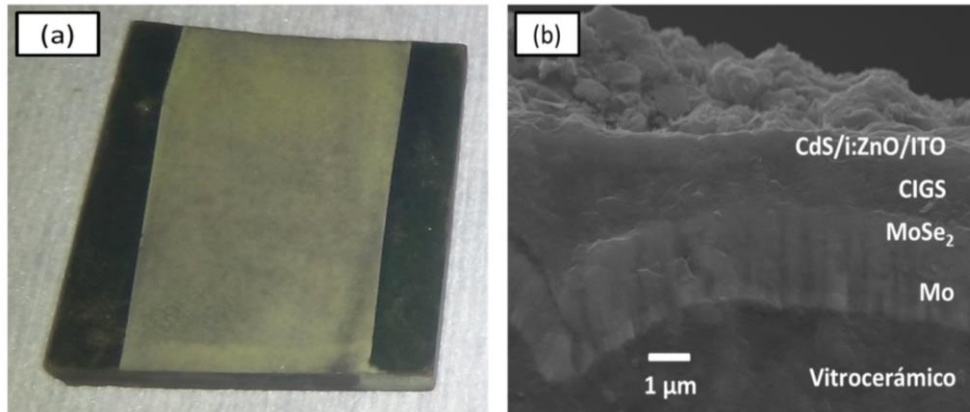


Figura 36: Dispositiu fotovoltaic (a) Imatge, (b) SEM de la secció transversal

4.3.2 Caracterització optoelectrònica

La cèl·lula solar de CIGS ha sigut caracteritzada optoelectrònicament, els resultats de la qual es mostren en la figura següent. Com es pot observar, s'ha aconseguit una eficiència màxima del 0,4% amb un V_{oc} (voltatge de circuit obert) de 168,2 mV, una J_{sc} (densitat de corrent de curt circuit) de 8,11 mA/cm² i un FF (factor de forma o “fill factor”) del 27,6%.

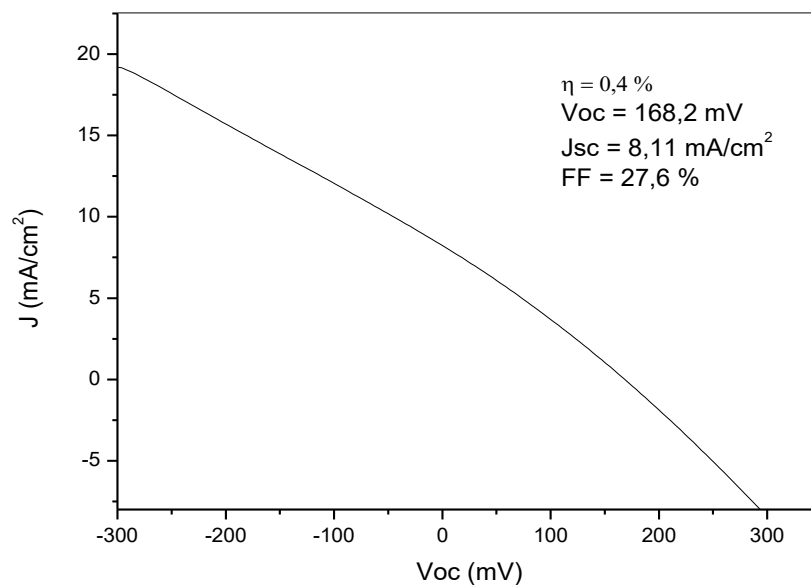


Figura 37: Corba J-V de la cèl·lula de CIGS sobre el suport vitroceràmic

5 CONCLUSIONS

En aquest treball s’ha aconseguit desenvolupar suports vitroceràmics, dins del marc europeu d’economia circular, utilitzant com a matèries primeres materials reciclats com el vidre i residus industrials com els residus de polidora i les cendres volants produïdes per les centrals tèrmiques.

S’ha proposat una síntesi molt senzilla i assequible a alta temperatura i un posterior tractament de sinter-cristal·lització, obtenint uns suports vitroceràmics d’altes prestacions amb resistències a la flexió superiors als 1200 kg/cm², donant viabilitat a la producció de materials vitroceràmics d’alt valor afegit sintetitzats a partir de despeses industrials, re-circulant aquestes de nou en la cadena de producció.

Els suports vitroceràmics desenvolupats han sigut caracteritzats per difracció de raigs X, microscòpia electrònica de rastreig, flexotracció i altres tècniques complementàries com la determinació de l’absorció d’aigua i de la contracció lineal. Els resultats obtinguts han sigut, en alguns casos, molt interessants de cara a la seua possible producció industrial i en la seua aplicació com a revestiments, paviments i altres materials de construcció.

El material vitroceràmic prèviament produït ha sigut utilitzat com a suport per a l’aplicació de recobriments intel·ligents que li atorguen noves funcionalitats i augmenten el seu valor afegit mantenint el material en l’avantguarda de la indústria tecnològica.

S’ha sintetitzat un pigment fosforescent d’aluminat d’estronci (SrAl₂O₄) dopat amb elements de les terres rares com l’europi i el disprosi mitjançant una síntesi en estat sòlid a alta temperatura. El pigment s’ha caracteritzat per difracció de raigs X i espectroscòpia infraroja, confirmant així la viabilitat de la síntesi. Aquest pigment s’ha aplicat, mitjançant un esmalt de baixa temperatura sobre el suport vitroceràmic atorgant-li la capacitat de ser fluorescent després d’absorbir energia ultraviolada.

Per últim, s’ha desenvolupat dispositius solars de capa fina, de tipus calcogenurs o CIGS, sobre el substrat vitroceràmic mitjançant un mètode de síntesi per co-precipitació i s’ha aplicat sobre el suport mitjançant el mètode Doctor Blade, generant així una cèl·lula fotovoltaica de baixa complexitat i un cost de producció relativament baix.

Les cèl·lules solars de calcogenurs generades sobre el suport vitroceràmic han sigut estudiades per difracció de raigs X, microscòpia electrònica de rastreig i optoelectrònicament obtenint-se uns resultats d’eficiència del 0,4%, un voltatge de circuit obert de 168,2 mV, una densitat elèctrica de curt circuit de 8,11 mA/cm² i un factor de forma o “fill factor” del 27,6%.

6 BIBLIOGRAFIA

- [1] E. Tortajada, D. Gabaldón, I. Fernandez, La evolución tecnológica del distrito cerámico de Castellón: La contribución de la industria de fritas, colores y esmaltes, *Bol. La Soc. Esp. Ceram. y Vidr.* 47 (2008) 57–80.
- [2] P. Escribano, J.B. Carda Castelló, E. Cordoncillo, esmaltes y pigmentos cerámicos, Faenza Editrice Ibérica, Castellón de la plana, 2001.
- [3] ASCER. Asociación Española de Fabricantes de Azulejos y Pavimentos Cerámicos, Prod. y Vent. (2019).
- [4] E. Sanchez, E. Criado, M. Regueiro, La industria cerámica española, ¿ante un cambio de siglo?, *Boletín La Soc. Española Cerámica y Vidr.* 43 (2004) 85–101.
- [5] M. Regueiro, E. Sanchez, E. Criado, Cerámica y Vidrio La industria cerámica en España, *Bol. La Soc. Esp. Ceram. y Vidr.* 35 (1995) 439–452.
- [6] J. Alarcón, C. Guillem, V. Lambies, J. Beltrán, Jornadas científicas de cerámica y vidrio, estudio de pastas de loza calcárea, *Bol. La Soc. Española Cerámica y Vidr.* II (1975) 39–54.
- [7] La cerámica y sus primeros diseños industriales, *Rev. Poble.* (2018) 30–42.
- [8] M. Dal Bó, A. Zimmer, S. Regina, P. Kaspari, D. Hotza, Incremento de resistencia mecánica en materiales de gres porcelánico a partir de tratamiento químico de intercambio iónico, *Bol. La Soc. Esp. Ceram. y Vidr.* 55 (2016) 197–201. doi:10.1016/j.bsecv.2016.06.001.
- [9] A. Escardino, La innovación tecnológica en la industria cerámica de Castellón, *Bol. La Soc. Española Ceram. y Vidr.* 40 (2001) 43–51.
- [10] J. Carda, J.M. Rincón, J. Alarcón, Nuevos Productos y tecnologías de esmaltes y pigmentos cerámicos, Editorial Faenza Editrice Ibérica, Castellón, 1992.
- [11] M.F. Gazulla, P. Gómez, A. Moreno, E. Bou, Factors affecting frit solubility in glaze suspensions, *Bol. La Soc. Esp. Ceram. y Vidr.* 40 (2001) 131–138.
- [12] L. Sánchez-Muñoz, J.B. Carda, Materias primas y aditivos, Editorial Faenza Editrice Ibérica, Castellón, 2003.
- [13] R. Hevia, N. Centritto, P. Novaes, A. Michel, A. Durán, Introducción a los esmaltes cerámicos, Faenza Editrice Ibérica, Castellón, 2002.
- [14] I. Díaz Nebot, Estudio y caracterización de compuestos tipo espinela mediante rutas de síntesis no convencionales. Aplicación a la industria cerámica, (2001).
- [15] G. Monrós, J. Carda, M. Tena, P. Escribano, J. Alarcón, Preparación de pigmentos cerámicos por métodos sol-gel, *Boletín La Soc. Española Cerámica y Vidr.* 29 (1990) 25–27.
- [16] E. López-Navarrete, V.M. Orera, F.J. Lázaro, J.B. Carda, M. Ocaña, Preparation through Aerosols of Cr-Doped Y₂Sn₂O₇ (Pyrochlore) Red-Shadow Pigments and

- Determination of the Cr Oxidation State, *J. Am. Ceram. Soc.* 87 (2005) 2108–2113. doi:10.1111/j.1151-2916.2004.tb06367.x.
- [17] V. Prieto, C. Jaca, M. Ormazabal, Economía circular: Relación con la evolución del concepto de sostenibilidad y estrategias para su implementación, *Mem. Investig. En Ing.* 15 (2017) 85–95.
http://www.um.edu.uy/docs/Economia_Circular.pdf.
- [18] J. Morató, N. Tollin, L. Jiménez, Situación y Evolución De La Economía Circular En España, Fundación COTEC para la innovación, Madrid, 2017.
<http://cotec.es/media/informe-CotecISBN-1.pdf>.
- [19] T. Wautelet, The concept of circular economy - its origins and its evolution, 2018. doi:10.13140/RG.2.2.17021.87523.
- [20] J.M. Fernandez Navarro, El vidrio, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Madrid, 2003.
- [21] P. Callejas, J.M. Rincón, Materiales vitrocerámicos : El proceso vitrocerámico, 32 (1993) 157–167.
- [22] J.M. Rincón, Fonaments i aplicacions dels materials vitroceràmics, *Anu. l'agrupació Brrianenca Cult.* 19 (1994) 127–141.
- [23] W.E. Matthes, Vidriados cerámicos, Ediciones Omega, Barcelona (versión española), 1990.
- [24] L. Barbieri, I. Lancellotti, T. Manfredini, G.C. Pellacani, J.M. Rincón, M. Romero, Nucleation and Crystallization of New Glasses from Fly Ash Originating from Thermal Power Plants, *J. Am. Ceram. Soc.* 84 (2004) 1851–1858.
doi:10.1111/j.1151-2916.2001.tb00926.x.
- [25] E.B. Albert, J.L. Pla, M. Dolores Notari Abad, J.B. Carda Castelló, Potencialidad De Un Residuo De Frita Procedente Del Sector Cerámico Como Materia Prima Para La Producción De Material Vitrocerámico, *Bol. La Soc. Esp. Ceram. y Vidr.* 54 (2015) 101–108.
- [26] J.M. Rincón, Glasses and Glass-Ceramics for nuclear waste management, Centro de investigaciones energéticas medioambientales y tecnológicas, Madrid, 1987.
- [27] B. Karmakar, Introduction to functional glasses and glass-ceramics, 2017.
- [28] L. Zhang, P. Wang, Smart materials for advanced environmental applications, *R. Soc. Chem.* 20 (2016) 1–18.
- [29] T.S. Lyubenova, D. Fraga, J.B.C. Castelló, V. Kozhukharov, M.S. Machkova, Multifunctional smart coatings on novel ceramics and glassceramic substrates in the context of the circular economy, *J. Chem. Technol. Metall.* 53 (2018) 1103–1116.
- [30] M. Marchal, Síntesis y caracterización de pigmentos cerámicos fosforescentes con estructura SrAl₂O₄. Aplicación industrial, Universitat Jaume I de Castelló, 2000.

- [31] S.H.M. Poort, W.P. Blokpoel, G. Blasse, Luminescence of Eu²⁺ in Barium and Strontium Aluminate and Gallate, *Chem. Mater.* 7 (1995) 1547–1551. doi:10.1021/cm00056a022.
- [32] V. Singh, J.J. Zhu, M. Tiwari, M. Soni, M. Aynayas, S.H. Hyun, R. Narayanan, M. Mohapatra, V. Natarajan, Characterization, luminescence and EPR investigations of Eu²⁺ activated strontium aluminate phosphor, *J. Non. Cryst. Solids.* 355 (2009) 2491–2495. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2009.08.027.
- [33] K. Van den Eeckhout, P.F. Smet, D. Poelman, Persistent luminescence in Eu²⁺-doped compounds: A review, *Materials (Basel).* 3 (2010) 2536–2566. doi:10.3390/ma3042536.
- [34] D. Fraga Chiva, Estudio y desarrollo de nuevos sustratos cerámicos como soportes de células fotovoltaicas en base a capas de calcogenuros, Universitat Jaume I, 2017.
- [35] J. Gurney, BP Statistical Review of World Energy, *J. Policy Anal. Manag.* 4 (2019) 283. doi:10.2307/3324639.
- [36] D. Fraga, E. Barrachina, I. Calvet, T.S. Stoyanova Lyubenova, J.B. Carda, Developing CIGS solar cells on glass-ceramic substrates, *Mater. Lett.* 221 (2018) 104–106. doi:10.1016/j.matlet.2018.03.111.
- [37] K. Orgassa, H.W. Schock, J.H. Werner, Alternative back contact materials for thin film Cu(In,Ga)Se₂ solar cells, *Thin Solid Films.* 431–432 (2003) 387–391. doi:10.1016/S0040-6090(03)00257-8.
- [38] T.M. Friedlmeier, P. Jackson, A. Bauer, D. Hariskos, O. Kiowski, R. Wuerz, M. Powalla, Improved Photocurrent in Cu(In,Ga)Se₂ Solar Cells: From 20.8% to 21.7% Efficiency with CdS Buffer and 21.0% Cd-Free, *IEEE J. Photovoltaics.* 5 (2015) 1487–1491. doi:10.1109/JPHOTOV.2015.2458039.
- [39] H. Sugimoto, High efficiency and large volume production of CIS-based modules, 2014 IEEE 40th Photovolt. Spec. Conf. PVSC 2014. (2014) 2767–2770. doi:10.1109/PVSC.2014.6925503.
- [40] A.H. Jahagirdar, A.A. Kadam, N.G. Dhere, Role of i-ZnO in optimizing open circuit voltage of CIGS₂ and CIGS thin film solar cells, *Conf. Rec. 2006 IEEE 4th World Conf. Photovolt. Energy Conversion, WCPEC-4.* 1 (2007) 557–559. doi:10.1109/WCPEC.2006.279516.
- [41] J.B. Carda, E. Barrachina, D. Fraga, I. Calvet, J. Llop, M.D. Notari, Materiales vitrocerámicos de altas prestaciones a partir del concepto de economía circular, (2017). <https://docplayer.es/75984768-Materiales-vitrocera-micos-de-altas-prestaciones-a-partir-del-concepto-de-economia-circular.html>.
- [42] R.M. Valls, T.S. Lyubenova, I.C. Roures, L. Oliveira, D.F. Chiva, J.B.C. Castelló, Easy and low-cost aqueous precipitation method to obtain Cu₂ZnSn(S, Se)₄ thin layers, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 161 (2017) 432–438.
- [43] R. Martí, L. Oliveira, T.S. Lyubenova, T. Todorov, E. Chassaing, D. Lincot, J.B. Carda, Preparation of Cu(In,Ga)Se₂ photovoltaic absorbers by an aqueous metal

selenite co-precipitation route, J. Alloys Compd. 650 (2015) 907–911.
doi:10.1016/j.jallcom.2015.08.014.

- [44] E. Barrachina, Planta piloto para el desarrollo de soportes vitrocerámicos, Universitat Jaume I, 2014.