

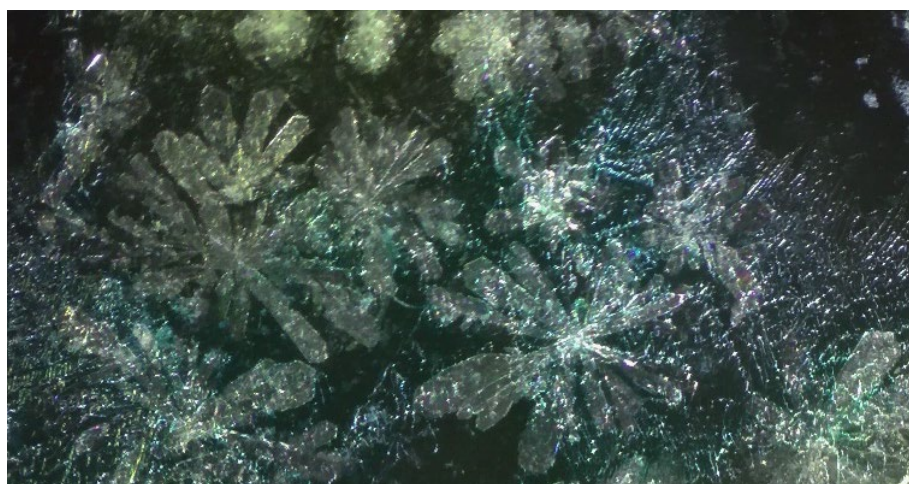
## Mestrado Interuniversitario en Investigación Química e Química Industrial

### Memoria do Trabalho de Fin de Mestrado

**Novos termomateriais baseados en cristais plásticos para o  
almacenamento de enerxía e refrixeración**

**Nuevos termomateriales basados en cristales plásticos para el  
almacenamiento de energía y refrigeración**

**New thermomaterials based on plastic crystals for energy storage  
and refrigeration**



**Pedro Dafonte Rodríguez**  
Curso: 2022 - 2023. Convocatoria: Xullo

*Directores: Socorro Castro García  
Manuel Sánchez Andújar*



## AGRADECEMENTOS

---

Aos meus directores, a Dra. Socorro Castro García e o Dr. Manuel Sánchez Andújar. A vosa paciencia, guía, ánimos cando as cousas non saían ben e a confianza que depositáchedes en min fixeron posible este traballo. Grazas por tódalas ensinanzas tanto dentro coma fora das aulas.

Ao futuro Dr. Ignacio Delgado Ferreiro. Grazas por explicarme todo o tratamento das medidas barocalóricas con tanto mimo e paciencia, e por axudarme a solucionar os mil e un problemas que me xurdían no laboratorio. Es unha persoa marabillosa.

Aos meus compañeiros de mestrado e amigos, Mónica Andrea Paz Insúa, Ángel Ferradanes Martínez e Iván Torreiro León. Aínda que as horas no laboratorio parecían interminables e nos frustrabamos cando non saían as cousas, sempre tiñamos algún motivo para sorrir e ir tomar algo ao saír do CICA. Grazas por alegrarme a “vida de investigador”.

Aos meus pais, Consuelo Rodríguez González e Pedro Manuel López Dafonte. Déchedelo todo para que eu puidera ter o mellor do mundo e ser a mellor persoa posible. Grazas por todos os vosos sacrificios e por todo o voso amor. Aínda que viva dúas vidas, non vou ter tempo de agradecervos todo o que facedes por min.

Aos meus avós, Josefa González Salgado e Cesáreo Rodríguez Gómez. Grazas por todo o voso cariño, polos veráns na aldea e por ser a voz da experiencia cando tiña algún problema. Aínda que xa non estes, sei que sempre estás ao meu lado, avó.

Ao meu compañeiro de catro patas, Freddie. A meirande parte da redacción deste TFM fíxose contigo pululando pola miña habitación ou durmindo no meu colo. Grazas deixarme amolarte e rascarche a barriguiña cando tiña ansiedade ou estaba triste.

A tódolos meus amigos e amigas, tanto vellos coma novos. Os momentos que pasamos xuntos, o voso apoio, o voso cariño e a vosa axuda foron a luz nas noites máis escuras.

“VOLITION [Easy: Success]: - No. This is somewhere to be. This is all you have, but it’s still something. Streets and sodium lights. The sky, the world. You’re still alive.”

*Disco Elysium: The Final Cut* (2021), ZA/UM Studios





# ÍNDICE:

---

1. Introducción.....	1
1.1 Materiais con cambio de fase (PCMs) e termomateriais.....	1
1.2 Refrixeración barocalórica e materiais calóricos.....	2
1.3 Sistemas de almacenamento de enerxía térmica (TES).....	5
1.4 Cristais plásticos (PCs).....	8
2. Obxectivos .....	13
3. Procedemento experimental.....	14
3.1 Síntese do sal [TMAOH]Cl .....	14
3.2 Síntese dos cristais plásticos [TMAOH] <sub>2</sub> MCl <sub>4</sub> (M= Co <sup>+2</sup> , Ni <sup>+2</sup> , Cu <sup>+2</sup> , Zn <sup>+2</sup> e Cd <sup>+2</sup> ).....	15
3.3 Síntese do composto [TMAOH]CuCl <sub>3</sub> .....	17
4. Resultados e discusión.....	18
4.1 Caracterización dos cristais plásticos [TMAOH] <sub>2</sub> MCl <sub>4</sub> .....	18
4.2 Caracterización do composto [TMAOH]CuCl <sub>3</sub> .....	38
5. Conclusións.....	46
6. Bibliografía .....	50



## ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

---

<b>1D</b>	Monodimensional
<b>2D</b>	Bidimensional
<b>3D</b>	Tridimensional
<b><math>\beta_v</math></b>	Coefficiente de expansión volumétrico
<b><math>\Delta\epsilon'_r</math></b>	Cambio na constante dieléctrica
<b><math>\Delta H</math></b>	Cambio de entalpía
<b><math>\Delta S</math></b>	Cambio de entropía
<b><math>\Delta S_{ib}</math></b>	Cambio de entropía isobárico
<b><math>\Delta S_{it}</math></b>	Cambio de entropía isotérmico
<b><math>\Delta S_{it-rev}</math></b>	Cambio de entropía isotérmico reversible
<b><math>\Delta V</math></b>	Cambio de volume
<b><math>\epsilon'_r</math></b>	Constante dieléctrica
<b><math>\lambda</math></b>	Lonxitude de onda
<b>CACTUS</b>	Centro de Apoio Científico Tecnolóxico da Universidade de Santiago de Compostela
<b>CICA</b>	Centro Interdisciplinar de Química e Bioloxía
<b>cm</b>	Centímetro
<b>dT/dP</b>	Coefficiente barocalórico
<b>DSC</b>	Calorimetría diferencial de varrido
<b>GCI</b>	Green Cooling Initiative
<b>g</b>	Gramo
<b>HFCs</b>	Hidrofluorocarburos
<b>HP-DSC</b>	Calorimetría diferencial de varrido de alta presión
<b>HTP</b>	Polimorfo de alta temperatura
<b>IPC</b>	Cristal plástico iónico
<b>J</b>	Xullo
<b>K</b>	Graos Kelvin / Conducividade térmica (en función do contexto)
<b>Kg</b>	Kilogramo
<b>kHz</b>	Kilohercios
<b>kbar</b>	Kilobar
<b>LHS</b>	Almacenamento de calor latente
<b>LTP</b>	Polimorfo de baixa temperatura

<b>m</b>	Metro
<b>min</b>	Minuto
<b>ml</b>	mililitro
<b>mm</b>	Milímetros
<b>mmol</b>	Milimol
<b>mol</b>	Mol
<b>ms</b>	Milisegundo
<b>nm</b>	Nanómetro
<b>PC</b>	Cristal plástico
<b>PCM</b>	Material con cambio de fase
<b>PXRD</b>	Difracción de rayos X de po
<b>P<sub>m</sub></b>	Peso molecular
<b>RTP</b>	Polimorfo de temperatura ambiente
<b>SAI</b>	Servicios de Apoyo á Investigación
<b>SCXRD</b>	Difracción de rayos X de monocristal
<b>SHS</b>	Almacenamiento de calor sensible
<b>SXRPD</b>	Difracción de rayos X de po con radiación sincrotrón
<b>s</b>	Segundo
<b>T</b>	Temperatura/ Tonelada (en función do contexto)
<b>TCHS</b>	Almacenamiento de calor químico
<b>TES</b>	Almacenamiento de enerxía térmica
<b>TFM</b>	Traballo de Fin de Mestrado
<b>TGA</b>	Análise termogravimétrico
<b>TMAOH</b>	Hidróxido de trimetilamina
<b>TMAO</b>	N-óxido de trimetilamina
<b>TPrA</b>	Tripropilamonio
<b>T<sub>op</sub></b>	Rango de temperaturas operacional
<b>u.a.</b>	Unidades arbitrarias
<b>uV-Vis</b>	Ultravioleta-visible
<b>V</b>	Voltio
<b>W</b>	Vatio
<b>Z</b>	Módulo da impedancia eléctrica
<b>Å</b>	Armstrong



°C	Graos centígrados
% p/p	Porcentaxe peso a peso
°	Graos



## RESUMO

---

Un dos retos aos que se enfrenta a sociedade científica nos últimos anos é avanzar no desenvolvemento de tecnoloxías e materiais que permitan unha optimización na produción e uso da enerxía implicada en procesos de refrixeración e de almacenamento de enerxía térmica (TES). Neste contexto, o presente traballo focalízase no estudo de materiais susceptibles de experimentar transicións de fase sólido-sólido que lles confiran propiedades barocalóricas axeitadas para substituír aos actuais gases refrixerantes, e/ou unha boa capacidade de almacenamento de enerxía térmica solar.

En concreto, e continuando coa investigación que ven facendo o grupo no que se enmarca o TFM, estudáronse unha familia de cristais plásticos: halometalatos híbridos orgánicos-inorgánicos con fórmula xeral  $[(\text{CH}_3)_3\text{NOH}]_2\text{MCl}_4$ , que se intentaron obter con diferentes metais divalentes  $\text{M} = \text{Co}^{+2}, \text{Ni}^{+2}, \text{Cu}^{+2}, \text{Zn}^{+2}$  e  $\text{Cd}^{+2}$ .

Conseguíuse preparar fases puras dos compostos  $[(\text{CH}_3)_3\text{NOH}]_2\text{MCl}_4$  derivados de Zn e de Co, sendo a primeira vez que se obtén o de cobalto. Ambos presentan unha transición de fase a temperaturas comprendidas entre 340-350K, e con entropía e entalpía elevadas ( $\Delta H \approx 35 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$  e  $\Delta S \approx 100 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{Kg}^{-1}$ , respectivamente). Os estudos calorimétricos a diferentes presións (entre 1-1000 bar) amosaron que estes dous compostos presentan un efecto barocalórico xigante reversible, cun valor máximo de  $\Delta S_{\text{it-rev}}$  de  $94 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{Kg}^{-1}$ , comparable aos mellores valores reportados na bibliografía para cristais plásticos híbridos.

Os estudos de conversión fototérmica e almacenamento de TES solar mostraron a capacidade destes dous compostos para absorber a luz solar e almacenala en forma de calor latente. Foi necesario mesturar o composto de Zn con grafito para conseguir unha absorción máis eficiente da luz solar, mentres que o composto de Co amosou unha elevada fotoconversión sen necesidade de engadirlle aditivos. Porén, ambos compostos resultan moi prometedores para aplicacións en TES solar.

O estudo das propiedades dieléctricas de ambos compostos mostrou un gran aumento do valor da súa permitividade dieléctrica (ao aumentar a temperatura) coincidindo coas temperaturas das transicións estruturais correspondentes, e que se relacionan cun proceso de orde-desorde dos catións polares  $[(\text{CH}_3)_3\text{NOH}]^+$ . Estes materiais presentan, por tanto, características axeitadas para a súa aplicación en almacenamento de enerxía eléctrica en condensadores de placas paralelas.

A maiores, descubriuse por serendipia un novo composto, con fórmula  $[(\text{CH}_3)_3\text{NOH}]\text{CuCl}_3$ , formado por cadeas de pirámides  $[\text{CuCl}_5]^{-3}$ . Este novo composto presenta dúas transicións de fase sólido-sólido de primeiro orde ao ser sometido a ciclos de quecemento e arrefriado. Presenta ademais cambios bruscos no comportamento dieléctrico coincidentes coa temperatura dunha das transicións de fase, e un descenso gradual do seu módulo de impedancia eléctrica ( $Z$ ) ao aumentar a temperatura ( $Z$  diminúe tres ordes de magnitude ao incrementar  $T$  uns 60 graos), o que pode deberse a fenómenos de condución iónica, e merece ser estudado en profundidade dado o interese para a súa aplicación, por exemplo, en baterías.

**PALABRAS CHAVE:** Termomateriais, cristais plásticos, refrixeración barocalórica, TES, efecto barocalórico xigante, conversión fototérmica, propiedade dieléctricas.

## ABSTRACT

---

One of the challenges faced by the scientific society in recent years is to advance in the development of technologies and materials to optimize the production and use of energy involved in the processes of cooling and thermal energy storage (TES). In this context, the present work focuses on the study of materials susceptible capable to undergo a solid-solid phase transition that confers them barocaloric properties suitable to replace current refrigerant gases, and/or a good storage capacity for solar thermal energy.

Specifically, and continuing with the current investigation of the group in which is framed this dissertation, a family of plastic crystals was studied: hybrid organic-inorganic halometallates with general formula  $[(\text{CH}_3)_3\text{NOH}]_2\text{MCl}_4$ , that were attempted to obtain with different divalent metals  $\text{M} = \text{Co}^{+2}, \text{Ni}^{+2}, \text{Cu}^{+2}, \text{Zn}^{+2}$  and  $\text{Cd}^{+2}$ .

Pure phases were prepared of the compounds  $[(\text{CH}_3)_3\text{NOH}]_2\text{MCl}_4$  derived from Zn and Co, being the first time that the cobalt compound has been obtained. Both shows a phase transition at temperatures between 340-350 K, and with high enthalpies and entropies ( $\Delta H \approx 35 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$  e  $\Delta S \approx 100 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{Kg}^{-1}$ , respectively). The calorimetric studies at different pressures (between 1-1000 bar) have shown that these two compounds display a giant reversible barocaloric effect, with a maximum  $\Delta S_{\text{it-rev}}$  value of  $94 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{Kg}^{-1}$ , comparable with the best reported values in the literature for hybrid plastic crystals.

The experiments of photothermal conversion and TES storage have shown the ability of these two compounds to absorb solar light and storage it in form of latent heat. It was necessary to mix the Zn compound with graphite to obtain more efficient absorption of solar light, while the Co compound displayed high photoconversion without the need for additives. However, both compounds were found promising for solar TES applications.

The study of the dielectric properties of both compounds has shown a big increase in the dielectric permittivity (when the temperature increases) that matches with the temperatures of the corresponding structural phase transition, and which is related with an order-disorder process of the  $[(\text{CH}_3)_3\text{NOH}]^+$  polar cations. These materials exhibit, therefore, suitable characteristics for its application in electric energy storage in parallel plate capacitors.

In addition, a new compound with formula  $[(\text{CH}_3)_3\text{NOH}]\text{CuCl}_3$ , consisting of chains made of square-based pyramids  $[\text{CuCl}_5]^{-3}$ , was found by serendipity. This new compound shows two solid-solid first order phase transitions when it is exposed to heating and cooling cycles. It also

displays abrupt changes in its dielectric behaviour matching with the temperature of one of the phase transitions, and a gradual decrease in its electric impedance module ( $Z$ ) when the temperature increases ( $Z$  decreases three magnitude orders when  $T$  is increased about 60 degrees), which could be due to ionic conductivity phenomena, and deserves to be studied in depth given its interest for its application, for example, in batteries.

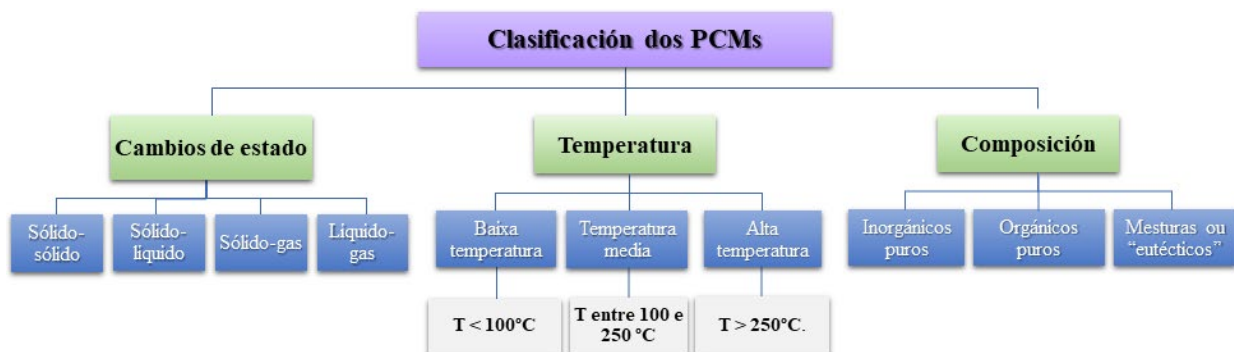
**KEY WORDS:** Thermomaterials, plastic crystals, barocaloric refrigeration, TES, giant barocaloric effect, photothermal conversion, dielectric properties.

# 1. INTRODUCCIÓN

## 1.1 Materiais con cambio de fase (PCMs) e termomateriais

Os **materiais con cambio de fase** (PCMs, polas súas siglas en inglés) son unha clase de materiais funcionais avanzados que presentan un proceso de cambio de fase que está asociado a unha gran absorción ou liberación de enerxía en forma de calor latente<sup>[1]</sup>. Ademais, este proceso de cambio de fase pode ser sensible a diferentes estímulos externos, como a temperatura, presión<sup>[2]</sup>, campo magnético ou eléctrico, radiación electromagnética<sup>[3]</sup>, etc., polo que o cambio de fase nos PCM é inducido ou modulado por algún deste estímulos. A gran enerxía implicada no cambio de fase e a alta sensibilidade desta a estímulos externos fai que os PCM se empreguen en aplicacións calóricas, como por exemplo para almacenamento de enerxía térmica<sup>[1,3]</sup>, en cadeas de frío<sup>[4]</sup>, en dispositivos de refrixeración, etc.

Os PCMs son unha familia moi ampla, que se poden clasificar en función da súa composición química, da natureza do cambio de fase e da temperatura á que sucede dito cambio en diversos grupos<sup>[1]</sup>. Esta clasificación e as características asociadas a cada subgrupo amósanse de xeito resumido na Figura 1, presentada a continuación<sup>[1,5]</sup>.



*Figura 1.* Esquema da clasificación xeral dos PCMs

Xeralmente, os PCMs con transicións sólido-líquido e líquido-gas son os máis empregados a nivel tecnolóxico, xa que levan asociada maior calor latente<sup>[1,2]</sup> Non obstante, estes PCMs presentan diversos inconvenientes durante o seu uso nos dispositivos tecnolóxicos, entre os que destacan as fugas de líquido ou gas, os grandes cambios de volume que ocorren durante o cambio de fase, a baixa condutividade térmica, etc.<sup>[1,6]</sup>

Recentemente, os PCMs con transición sólido-sólido, tamén chamados **termomateriais**<sup>[7]</sup>, despertaron un gran interese como materiais calóricos debido principalmente a que neste tipo de

PCMs non existen fugas, experimentan pequenos cambios de volume durante o cambio de fase e presentan maior condutividade térmica. [6]

Na actualidade estanse a estudar diferentes termomateriais, sendo uns dos mais relevantes os compostos da familia dos **cristais plásticos**, xa que estes presentan transicións de fase sólido-sólido cun elevado calor latente de xeito que poderían competir cos PCMs sólido-líquido e líquido-gas e, ademais, son moito mais sensibles a estímulos externos<sup>[2]</sup>.

Polo tanto, neste TFM prepararanse, caracterizaranse estruturalmente e estudaranse as propiedades calóricas asociadas ás transición de fase sólido-sólido de novos cristais plásticos. En particular, o traballo focalizarase nas propiedades barocalóricas destes compostos e na súa capacidade de almacenar enerxía térmica solar. Así pois, para contextualizar, nos vindeiros apartados da *Introdución* darase un contexto xeral da refrixeración barocalórica, dos sistemas de almacenamento de enerxía térmica e finalmente dos propios cristais plásticos.

## 1.2 Refrixeración barocalórica e materiais calóricos

A **refrixeración** constitúe un dos pilares da sociedade moderna actual permitindo, por exemplo, a conservación de alimentos, medicamentos ou mesmo a refrixeración das nosas casas<sup>[8,9]</sup>. Esta gran importancia da refrixeración refléxase en que aproximadamente o 17%<sup>[9]</sup> de toda a electricidade producida no mundo empregase neste eido; ademais unha inmensa cantidade de CO<sub>2</sub> (4 gigatoneladas anuais, equivalente a un 11,8% de todas as emisións directas de CO<sub>2</sub> do sector industrial e enerxético) e de emisións de contaminantes, tanto directas coma indirectas, son producidas pola industria dos sistemas de refrixeración actuais<sup>[9]</sup>.

Esta enorme demanda enerxética esperase que incluso se triplique para o ano 2050, xa que segundo a Green Cooling Initiative (GCI) o parque de dispositivos de refrixeración pasará dos 3,6 billóns ata os 9,5 billóns (especialmente nos países que presentan climas máis cálidos) como consecuencia principalmente do cambio climático que esta a experimentar o noso planeta<sup>[9]</sup>.

Polo tanto, o sector da refrixeración atopase un proceso de expansión debido a un aumento da demanda e tamén nun proceso de transformación tecnolóxica debido o cambios na regulación internacional (enmenda de Kilgali do protocolo de Montreal<sup>[10]</sup> e a regulación europea<sup>[11]</sup> vixente sobre os gases fluorados). Neste contexto, actualmente a tecnoloxía de refrixeración está dominada pola compresión de fluídos refrixerantes, basicamente gases hidrofluorocarbonos (HFCs), que presentan elevado potencial de quecemento global, e que polo

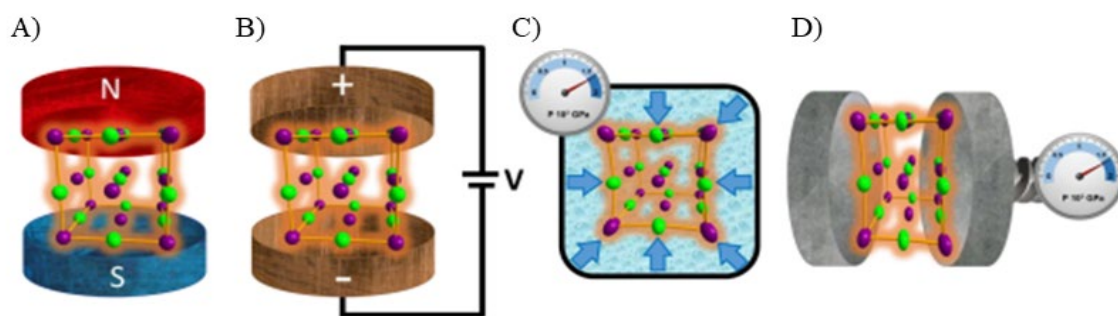


tanto se deben ir eliminando dos dispositivos<sup>[12]</sup>. Actualmente, este sector presenta unha necesidade imperiosa de buscar novas tecnoloxías de refrixeración.

Unha das opcións máis interesantes para os novos sistemas de refrixeración, que palía os problemas anteriormente expostos dos compostos halocarbonados, ademais de evitar fugas e reducir o ruído producido, é o uso dos anteriormente mencionados **materiais sólidos calóricos**<sup>[13,14]</sup>. Estes materiais son un tipo de termomateriais que presenta unha transición de fase sólido-sólido reversible (é dicir, unha reorganización nos átomos que os compoñen sen que cheguen a cambiar de estado de agregación), asociada a elevadas calor latente e entropía, e que se pode inducir empregando diferentes estímulos externos<sup>[13,15]</sup>.

Así, os materiais calóricos clasifícanse en función da natureza do estímulo que xera o cambio de fase en varios grupos:

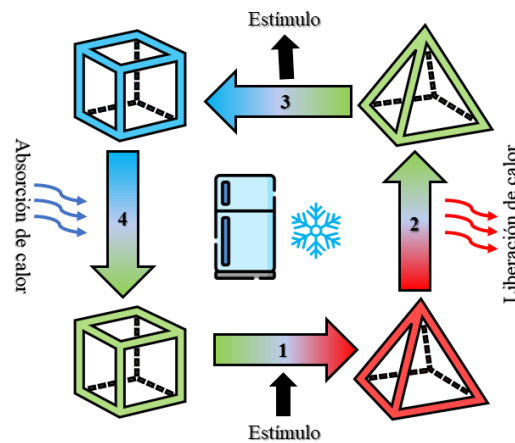
- **Magnetocalóricos:** o efecto calórico é inducido por un campo magnético, o cal produce un reordenamento dos momentos magnéticos do material xerando un cambio de entropía<sup>[8,12,13]</sup> (Figura 2A).
- **Electrocalóricos:** é preciso aplicar un campo eléctrico para producir o efecto calórico, o cal se xera por un reordenamento dos dipolos eléctricos ao aplicar dito campo<sup>[8,12,13]</sup> (Figura 2B).
- **Mecanocalóricos:** a presión é o estímulo responsable do efecto calórico. Dentro deste grupo, diferéncianse os materiais **elastocalóricos**, para os que a presión debe de ser uniaxial (Figura 2D), e os **barocalóricos**, se a presión é hidrostática<sup>[12-14,16]</sup> (Figura 2C).



**Figura 2.** Esquema dos diferentes tipos de materiais calóricos: magnetocalóricos (A), electrocalóricos (B), barocalóricos (C) e elastocalóricos (D). Obtido da referencia 14.

Empregando este tipo de materiais calóricos obtense un ciclo de refrixeración en estado sólido análogo ao da tecnoloxía de compresión de vapor usada actualmente, o cal se amosa na Figura 3. En primeiro lugar, aplicaríase o estímulo correspondente sobre o material, o que provoca a

transición sólido-sólido (1) aumentando no proceso a temperatura do material no novo estado sólido. Todo este calor posteriormente é transmitido desde o material calórico cara, xeralmente, a un fluído externo ata que o material volva á temperatura de partida (2). Neste punto, o estímulo aplicado nun primeiro momento retirase, provocando que se reverta a transición sólido-sólido inicial (o material volve a súa fase de partida) e fai que o material se arrefría (3). En consecuencia, este material frío absorbe enerxía térmica ata acadar a súa temperatura inicial doutro fluído externo (4), que por ende se arrefría e se emprega para refrixerar o habitáculo de interese<sup>[16]</sup>. Polo tanto, neste caso para arrefriar aproveitase a calor latente asociada as transicións de fase sólido-sólido inducidas polo estímulo correspondente —en lugar das transicións de fase líquido-gas e gas-líquido dos gases fluorados, coma os HCFs<sup>[12,14,16]</sup>.



**Figura 3.** Descrición esquemática do ciclo de refrixeración en estado sólido, onde un cubo e unha pirámide representan dous polimorfos diferentes dun material sólido calórico.

Para poder ser empregados en ciclos de refrixeración como o anteriormente exposto, os materiais calóricos deben de presentar principalmente as seguintes características<sup>[17]</sup>:

- Cambios de entropía elevados asociados a unha transición sólido-sólido.
- As temperatura nas que se producen estas transicións debe de estar próximas a área de aplicación na que se vaia a empregar o material.
- As transicións teñen que ter unha gran dependencia do estímulo que as produza.

Nos últimos trinta anos, a refrixeración en estado sólido estivo dominada polos magnetocalóricos, aínda que na última década o interese estendeuse a todos os outros tipos de materiais calóricos<sup>[15]</sup>.

Aínda que os materiais magnetocalóricos e os electrocalóricos son dos máis estudados ata o momento, presentan certas limitacións que impiden a súa aplicación práctica:

- Precisan de campos magnéticos e eléctricos elevados para que se produzan as transicións de fase, o que supón unha limitación tanto tecnolóxica coma económica, dando que é complexo obter elevados campos magnéticos e eléctricos<sup>[17,18]</sup>.
- Obtéñense mediante métodos de síntese complexos e requiren elementos químicos moi caros e escasos, coma o Gd ou Nd<sup>[19,20]</sup>.

En contraste cos materiais magneto- e electrocalóricos están os materiais mecanocalóricos, os cales presentan unha maior facilidade á hora da súa implementación tecnolóxica, sendo así unha alternativa moito máis accesible. A principal desvantaxe desta familia de materiais calóricos está na dificultade de obter valores de calor latente elevados e que respondan a baixas presións.  
[14,16]

Non obstante, nos últimos anos foi posible observar respostas calóricas catalogadas coma “xigantes” ou “colosais” en **materiais barocalóricos** que permiten o seu uso en sistemas de refrixeración semellantes aos actuais, coma é o caso das perovskitas híbridas de dicianamida, de azidas ou mesmo en diferentes cristais plásticos<sup>[8,21–23]</sup> coma son os compostos sobre os que versa o presente traballo.

### 1.3 Sistemas de almacenamento de enerxía térmica (TES)

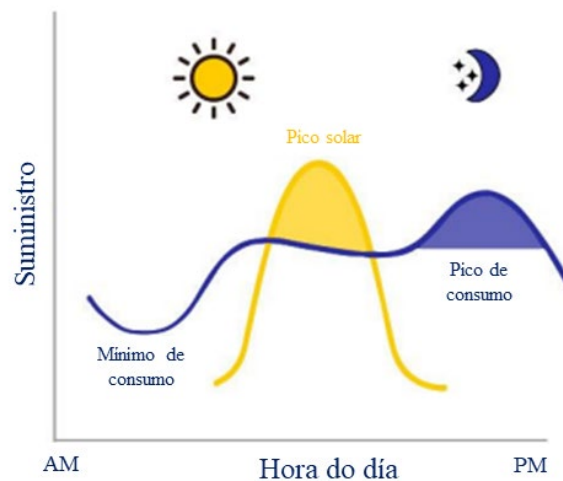
Se a refrixeración está relacionada cun elevado consumo de enerxía e coa emisión de gases de efecto invernadoiro, as **tecnoloxías para o quecemento** supoñen un gasto enerxético e unha emisións incluso máis elevadas<sup>[24]</sup>.

O modo de vida actual do ser humano creou unha gran cantidade de aplicacións para a enerxía térmica que van máis alá do mero quecemento corporal ou do cociñado de alimentos dos primeiros seres humanos, sendo así empregada na produción de enerxía eléctrica ou na metalurxia, por exemplo<sup>[16,25]</sup>. Isto provoca que a demanda de enerxía térmica a nivel mundial sexa enorme para poder abarcar todos os eidos nos que se emprega.

Nas últimas décadas, a forma máis común de producir esta enerxía térmica consiste na queima de diferentes combustibles fósiles, coma o carbón ou o gas natural, pero isto ten coma problema un aumento da polución ambiental así coma un aumento nos costes da produción da enerxía debido á súa escaseza<sup>[16,25]</sup>. En consecuencia, é necesaria unha transición enerxética cara novas

tecnoloxías de quecemento que sexan máis eficientes enerxéticamente e máis respectuosas co medio ambiente, como por exemplo o emprego de fontes de enerxía térmica renovable que dependan de fenómenos naturais, coma a **enerxía térmica solar** e a **xeotérmica**, entre outras, ou mesmo o aproveitamento da **enerxía térmica residual** de diferentes procesos industriais<sup>[16,25]</sup>

Independente de que a enerxía térmica proceda de fontes renovables ou de calor residual, esta ten coma principal problema o seu almacenamento a corto ou longo prazo<sup>[16]</sup>, xa que a enerxía térmica non sempre se produce no mesmo momento no que se vai a consumir<sup>[6,25]</sup> (Figura 4), polo que esta se disiparía e se perdería. Por todos estes motivos, existe unha necesidade de deseñar sistemas que permitan almacenar esta enerxía térmica no momento no que se produza para poder usala posteriormente.



**Figura 4.** Produción de enerxía térmica solar (amarelo) e consumo de enerxía térmica (azul) ao longo do día.

Adaptado da referencia 16.

Neste contexto, os **sistemas de almacenamento de enerxía térmica (TES)** permiten conservar a enerxía térmica nun medio de almacenamento, sen que se disipe, e empregala posteriormente cando sexa necesaria<sup>[16,25,26]</sup>.

Este tipo de sistemas TES funcionan dun xeito cíclico moi semellante ao dunha batería eléctrica pero empregando enerxía térmica (Figura 5). A enerxía térmica almacénase no sistema TES mentres a fonte desta é abundante ou barata e logo liberase despois dun certo período de tempo no momento no que este tipo de enerxía non está dispoñible ou é moi cara. Estes procesos de carga, almacenaxe e descarga repítense de xeito cíclico<sup>[27]</sup>.

Deste xeito, estes sistemas permiten non só reducir a necesidade de queimar combustibles fósiles<sup>[25]</sup>, o que supón beneficios económicos e ambientais, senón que tamén permiten o aproveitamento de diferentes enerxías renovables coma a enerxía solar <sup>[16]</sup>.

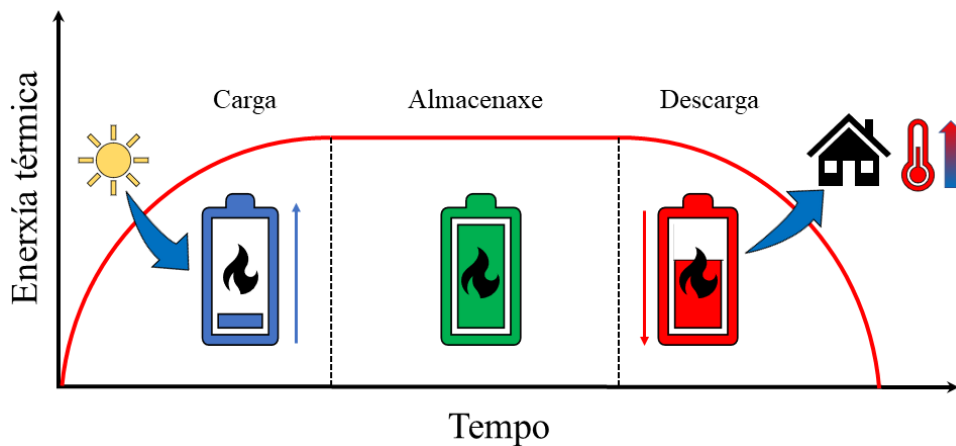


Figura 5. Ciclo típico de carga e descarga dun sistema TES.

Dentro dos TES, pódense diferenciar tres mecanismos de almacenamento de enerxía térmica:

- **Almacenamento de calor sensible** (*Sensible Heat Storage, SHS*): é o mecanismo máis directo e consiste en almacenar enerxía térmica mediante o quecemento ou o arrefriamento de un líquido ou un sólido, os cales actúan coma un medio de almacenaxe ou coma unha “batería térmica”. Non obstante, como este tipo de TES se basea na calor específica dos materiais, a cantidade de enerxía térmica que se pode almacenar está limitada por esta propiedade, de xeito que estes materiais presentan unha baixa densidade enerxética en comparación cos LHS ou cos TCHS <sup>[6,25,26]</sup>.
- **Almacenamento de calor latente** (*Latent Heat Storage, LHS*): dáse en materiais que presentan unha maior capacidade de almacenamento ca os SHS. Este mecanismo baséase na utilización de PCMs para almacenar enerxía térmica, empregando así unha transición de fase líquido-gas, sólido-líquido ou sólido-sólido. É dicir, nestes sistemas, a calor é absorbida ou liberada cando se produce unha transición de fase no PCM empregado e tamén se almacena empregando o calor específico do material <sup>[6,25,26]</sup>.
- **Almacenamento de calor químico** (*Thermo-Chemical Heat Storage, TCHS*): trátase do mecanismo que permite unha maior capacidade de almacenamento de enerxía térmica e durante máis tempo<sup>[25]</sup>. Estes sistemas almacenan e liberan calor mediante reaccións termoquímicas ou fotoquímicas reversibles<sup>[6,26]</sup>. O principal problema desta tecnoloxía é o custoso e o complexo que son os materiais e dispositivos empregados<sup>[28]</sup>.

Dentro do almacenamento de calor latente (LHS), os PCMs máis empregados hoxe en día son aqueles que presentan unha transición sólido-líquido debido a que a calor latente asociada a estas transicións soe ser máis elevada ca no caso das transicións sólido-sólido<sup>[29]</sup>. Non obstante, nos últimos anos os PCMs con transicións sólido-sólido recibiron unha maior atención no eido dos sistemas TES xa que solucionan moitos dos problemas existentes cos PCMs con transicións sólido-líquido, ao evitar fugas, ter unha maior estabilidade térmica e un menor cambio de volume nas transicións<sup>[6,29]</sup>.

Para que un material poida ser aplicado en sistemas LHS, debe presentar as seguintes características fisicoquímicas<sup>[9]</sup>:

- As temperaturas de transición deben de axustarse ao rango de operación do sistema. Por exemplo, no caso do sistemas TES solares (sen concentradores solares) a temperatura debe de estar comprendida entre 283 e 363 K.
- É necesaria unha gran diferenza entre a temperatura de carga e de descarga do material para poder almacenar enerxía térmica nun rango amplo de temperaturas.
- Debe ter un calor latente elevado. Ademais, coma todos os materiais que poden empregarse para SHS, tamén é desexable que teña un gran calor específico.
- Os cambios de volume que experimenta ao cambiar de fase deben se pequenos para evitar problemas cos recipientes que o conteña.
- Necesita tamén unha elevada condutividade térmica para favorecer o intercambio de enerxía co ambiente.

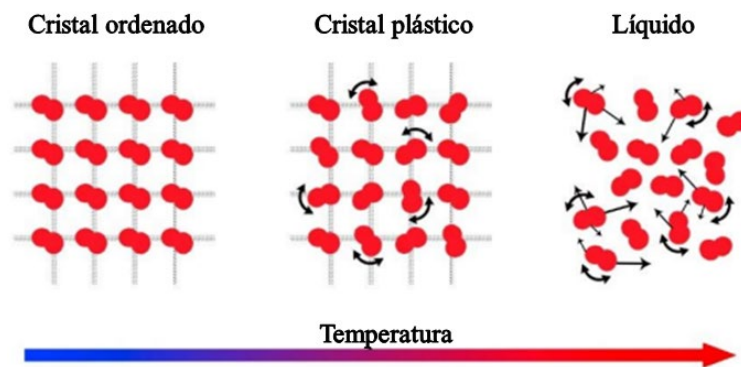
Como se pode apreciar, moitas das características necesarias para que un material sólido poida ser empregado en sistemas TES son compatibles coas aplicacións de refrixeración amosadas no apartado 1.2, polo que resulta posible deseñar PCMs multifuncionais que poidan empregarse para estes dous eidos, sendo este un dos puntos a estudar no presente TFM.

## 1.4 Cristais plásticos (PCs)

O termo “**cristal plástico**” (PCs, polas súas siglas en inglés) foi acuñado a mediados no século XX por Timmermans<sup>[30]</sup> para describir a unha familia única de materiais cristalinos formados por moléculas ou ións, os cales poden rotar, e que presentan unha **nova fase** antes de acadar o seu punto de fusión<sup>[16,31,32]</sup>. Cabe resaltar que o epíteto “plástico” esta relacionado coas

propiedades mecánicas que exhiben os materiais nesta nova fase, xa que poden experimentar unha deformación plástica ou irreversible cando se someten a unha forza externa<sup>[16,31,33]</sup>.

A peculiar fase dos PCs, tamén coñecida coma “estado cristal plástico”<sup>[16]</sup>, “fase desordenada orientacionalmente”<sup>[31]</sup> ou “mesofase”, é intermedia entre os estados sólidos e os líquidos ao presentar propiedades de ambos estados da materia<sup>[16,33]</sup>. Nesta fase, as especies moleculares ou iónicas presentan unha curiosa disposición, xa que as moléculas/ións atópanse formando unha rede cristalina, pero están desordenadas orientacionalmente<sup>[32,34]</sup>. É dicir, nesta mesofase as moléculas/ións rotan sobre si mesmos pero non abandonan as súas posicións na rede cristalina, de xeito que presentan orde a longo alcance e desorde a curto alcance<sup>[16,35]</sup> (Figura 6).



**Figura 6.** Esquema das transición de fase, activadas pola temperatura, desde un cristal ordenado (esquerda) ata un líquido (dereita), pasando pola fase de cristal plástico (centro). Adaptado da referencia 16.

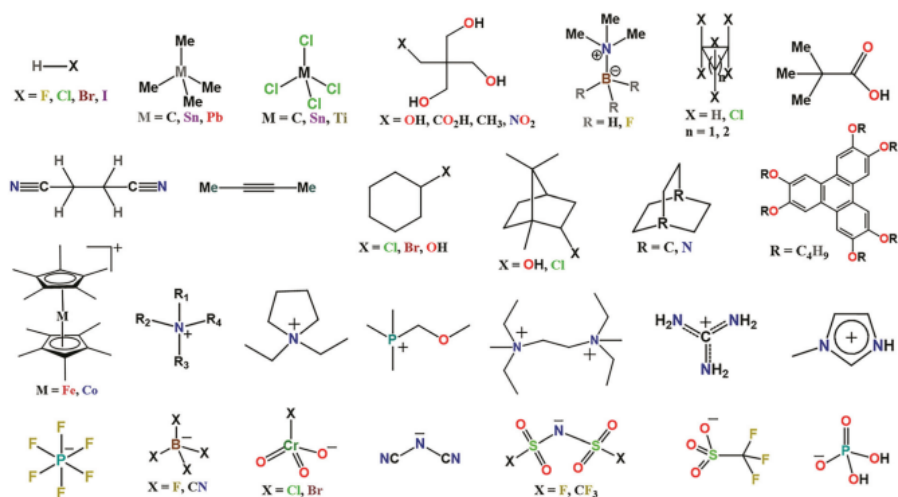
Tendo en conta o anterior, estes compostos poden experimentar polo menos dúas transicións de fase antes de fundir completamente: unha **transición sólido-sólido** desde un *estado cristalino ordenado* a un estado de *cristal plástico* e, a maiores temperaturas, unha transición sólido-líquido entre *cristal plástico* e *líquido*<sup>[16,31,36]</sup>.

Estas transicións entre o estado cristalino e o estado de cristal plástico resultan de especial interese para as aplicacións calóricas que se buscan estudar neste traballo debido a principalmente dous motivos:

- O primeiro deles é que nestas transicións sólido-sólido dos PCs libérase a meirande parte da calor almacenada no material, en lugar do habitual que sería durante a fusión do mesmo<sup>[31]</sup>, debido a que nestes procesos rómpense forzas intermoleculares fortes que manteñen as moléculas/ións estáticos, coma os enlaces de H, o que provoca a emisión dunha gran cantidade de enerxía.

- O segundo motivo é que estas transicións son moi sensibles a estímulos externos, particularmente á presión, xa que o estado cristal de cristal plástico non só se pode comprimir máis ca o cristal ordenado<sup>[31]</sup>, senón que experimenta unha deformación plástica moi acusada baixo a presión mecánica, como xa se indicou anteriormente [16,31,33].

Desde un punto de vista composicional, os PCs pódense agrupar en dúas grandes subfamilias: os que están formados por especies moleculares neutras cunha xeometría case esférica ou globular —a diferenza dos cristais líquidos, que están constituídos por moléculas anisotrópicas (ademais de non estar ordenadas a longo alcance)<sup>[31,33]</sup>, e os que están constituídos pola combinación de anións e catións moleculares, chamados **cristais plásticos iónicos (IPCs, polas súas siglas en inglés)**<sup>[31]</sup>. Exemplos de moléculas e ións que forman PCs preséntanse na Figura 7.



**Figura 7.** Exemplos de catións e anións que se coñece que dan lugar a cristais plásticos. Obtido da referencia 31.

Nos IPCs, a combinación de especies orgánicas e inorgánicas para formar o que se denominan coma **cristais plásticos híbridos orgánico-inorgánicos** resulta moi interesante á hora de obter compostos multifuncionais con diferentes propiedades magnéticas, ópticas, calóricas, de condución iónica, etc.<sup>[32,34]</sup>

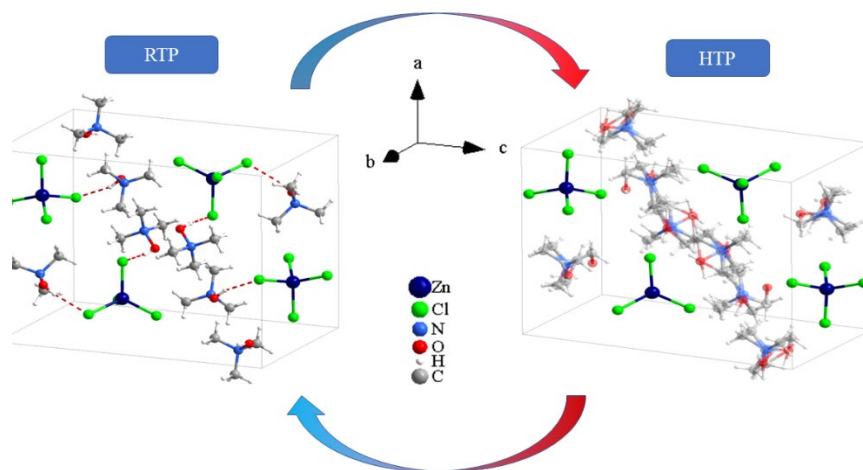
Dentro destes últimos destacan os **halometalatos híbridos**, que son compostos formados por anións de haluros metálicos e catións orgánicos que interaccionan entre si por medio de forzas electrostáticas febles<sup>[29,37]</sup>. A síntese destes compostos é moi sinxela e de baixo custo, xa que se obteñen facendo reaccionar un haluro metálico cunha sal orgánica, o que fai que sexan moi axeitados para diferentes aplicacións prácticas<sup>[16,37–39]</sup>.



Os halometalatos híbridos empréganse en multitude de aplicacións debido a que presentan unha ampla gama de propiedades funcionais magnéticas<sup>[29,34,40]</sup>, ópticas...; <sup>[39-41]</sup> mesmo nos últimos anos descubríronse múltiples cristais plásticos con propiedades dieléctricas e ferroeléctricas<sup>[34,39,41-43]</sup>. Non obstante, o noso grupo de investigación comezou a estudar as aplicacións en refrixeración barocalórica e sistemas TES en halometalatos de fórmula xeral  $AMX_4$ , onde A é un catión orgánico simple, M é un metal trivalente e X é un haluro, obtendo resultados moi prometedores en ambos eidos debidos a elevada enerxía que se pon en xogo durante as transicións sólido-sólido deste tipo de termomateriais<sup>[16,29,44]</sup>. Incluso, Salvatori *et al.*<sup>[45]</sup> moi recentemente publicaron un traballo onde reportan un halometalato híbrido que presenta un gran efecto barocalórico, o que corrobora o potencial destes compostos na refrixeración e no almacenamento de enerxía.

Neste contexto, tratando de ampliar a familia termomateriais baseados halometalatos híbridos decidimos estudar halometalatos de fórmula xeral  $A_2MX_4$ , pero onde M é un metal divalente, en lugar de trivalente (como sucedía nos compostos anteriormente estudados polo grupo de investigación).

Tras unha busca bibliográfica, atopouse que o composto de fórmula  $[(CH_3)_3NOH]_2ZnCl_4$  reportado Yuan *et al.*<sup>[38]</sup> presentaba unhas características *a priori* axeitas para ser empregado como termomaterial, xa que presenta unha transición sólido-sólido a  $T=351$  K e cunha entalpía de  $34,8$  J·g<sup>-1</sup>. Tamén se reportou a estrutura cristalina das fases estables a temperatura ambiente e a alta temperatura ( $T=373$  K), representadas na Figura 8, cunha transición de fase, debida a un fenómeno de orde-desorde do catión  $[(CH_3)_3NOH]^+$ . Antes da transición de fase, o composto atópase nunha estrutura monoclinica  $P2_1/c$  (polimorfo de temperatura ambiente ou *Room Temperature Polymorph* RTP) onde os H de dous catións  $[(CH_3)_3NOH]^+$  forman enlaces de H cos Cl do anión  $[ZnCl_4]^{2-}$ . Non obstante, no momento no que se acada a temperatura de transición correspondente, o composto pasa a unha estrutura ortorrómbica  $Pnma$  (polimorfo de alta temperatura ou *High Temperature Polymorph*, HTP) onde os enlaces H-Cl se debilitan moito e permiten aos catións  $[(CH_3)_3NOH]^+$  desordenarse (Figura 8).



**Figura 8.** Representación da cela unidade dos polimorfos de temperatura ambiente (RTP) e de alta temperatura (HTP) do composto  $[\text{TMAOH}]_2\text{ZnCl}_4$  e a transición que experimenta coa temperatura.

No referente ás propiedades, dito traballo focalízase principalmente nas propiedades ferroelásticas e dieléctricas deste composto<sup>[38]</sup>.

Así pois, o presente TFM focalízase en expandir a familia dos halometalatos híbridos de fórmula  $[(\text{CH}_3)_3\text{NOH}]_2\text{MCl}_4$  (onde M é un metal de transición con carga +2), e en estudar a súa viabilidade en aplicacións de refrixeración barocalórica e en sistemas de TES solar, e incluso en explorar as propiedades dieléctricas dos novos compostos.

## 2. OBXECTIVOS

---

O principal obxectivo deste traballo é estudar e desenvolver novos halometalatos híbridos con fórmula xeral  $[(\text{CH}_3)_3\text{NOH}]_2\text{MCl}_4$  (onde M é  $\text{Co}^{+2}$ ,  $\text{Ni}^{+2}$ ,  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Zn}^{+2}$  e  $\text{Cd}^{+2}$ ), para aplicacións de refrixeración barocalórica e en sistemas de TES solar. Acadar este propósito implicou os seguintes obxectivos parciais e tarefas:

- Síntese dos diferentes halometalatos híbridos anteriormente indicados mediante un proceso de cristalización adaptado a partir do procedemento reportado por Yuan *et al.* [38] para o composto de Zn, que é o único reportado ata o momento.
- Caracterización estrutural dos compostos mediante difracción de raios X de po (PXRD) e de monocristal (SCXRD), e mediante difracción de raios X de po con radiación sincrotrón (SXRPD)
- Estudo das súas propiedades térmicas mediante análise termogravimétrica (TGA) e determinación da transición de fase e propiedades termodinámicas destas mediante calorimetría diferencial de varrido (DSC).
- Estudo das súas propiedades barocalóricas con calorimetría diferencial de barrido de alta presión (HP-DSC) para observar os efectos da presión nas transicións que experimentan.
- Estudos de conversión fototérmica dos compostos obtidos mediante o uso dun simulador solar para avaliar o seu potencial coma sistemas TES de enerxía solar.
- Estudos das súas propiedades dieléctricas para ver o cambio da constante dieléctrica coa temperatura nos materiais propostos.

### 3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

---

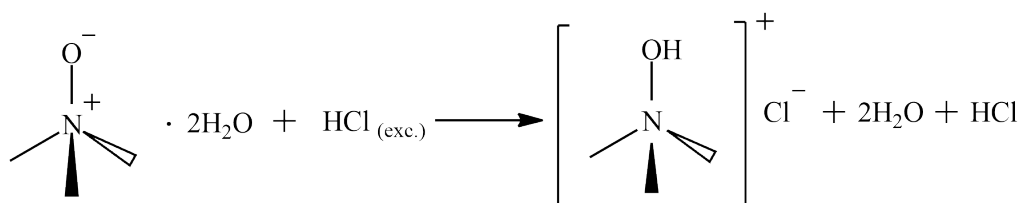
Os reactivos empregados no procedemento experimental foron reactivos comerciais, sen purificación previa á súa utilización. A listaxe destes amósase a continuación:

- Ácido clorhídrico, 37% Fischer Chemical
- N-óxido de trimetilamina dihidratado, 98%, Acros Organics
- Cloruro de cobalto (II) hexahidratado, 98%, Aldrich
- Cloruro de cinc (II), puro, MP Biomedicals
- Cloruro de níquel (II), 98%, Aldrich
- Cloruro de cobre (II) dihidratado, ≥99%, Alfa Aesar
- Cloruro de cadmio (II) hemipentahidratado, ≥99%, Acros Organics
- Grafito sintético en po, 99,9995%, Thermo Scientific
- Metanol, puro, Fischer Chemical

#### 3.1 Síntese do sal [TMAOH]Cl

##### 3.1.1 Reacción xeral

Para a obtención do catión  $(\text{CH}_3)_3\text{NOH}^+$  (de agora en adiante,  $\text{TMAOH}^+$ ) que se empregou na síntese de todos os posibles cristais plásticos, levouse a cabo á neutralización do N-óxido de trimetilamina dihidratado (de agora en adiante,  $\text{TMAO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) cun exceso de ácido clorhídrico ao 37 % p/p, para conseguir así o sal  $[\text{TMAOH}]\text{Cl}$ . A reacción levada a cabo foi a seguinte:



*Reacción 1.* Neutralización de TMAO con HCl para obter o sal  $[\text{TMAOH}]\text{Cl}$ .

##### 3.1.2 Reactivos

As cantidades dos reactivos que empregaron para a obtención do sal  $[\text{TMAOH}]\text{Cl}$  recóllense na Táboa 1, presentada a continuación:

Táboa 1. Cantidades utilizadas na síntese do sal [TMAOH]Cl

Reactivo	Volume (mL)	Masa (g)	Moles	P <sub>m</sub> (g/mol)	Densidade (g/mL)	Pureza (% p/p)
TMAO·2H <sub>2</sub> O	--	5	0,044	111,14	--	98
HCl	30	35,7	0,362	36,46	1,19	37

### 3.1.3 Material

- Vaso de precipitados de 100 ml
- Probeta de 25 ml
- Matraz de fondo redondo de 100 ml
- Papel de pesada
- Espátula
- Xeo
- Barra magnética axitadora
- Placa calefactora con axitación magnética IKA RCT basic
- Rotavapor Buchi R-300

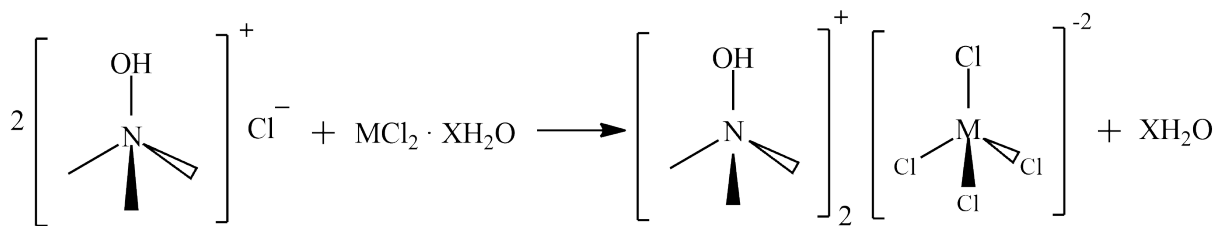
### 3.1.4 Procedemento experimental

En primeiro lugar, disolvéronse 5 g de TMAO·2H<sub>2</sub>O en 15 ml de H<sub>2</sub>O destilada nun vaso de precipitados de 100 ml. A disolución resultante introduciuse nun baño de xeo-auga e, mentres se axitaba, sobre ela engadíronse 30 ml de HCl ao 37 % p/p gota a gota. Unha vez rematada esta adición, a mestura levouse a sequidade no rotavapor obtendo así un polvo cristalino de cor branca.

## 3.2 Síntese dos cristais plásticos [TMAOH]<sub>2</sub>MCl<sub>4</sub> (M= Co<sup>+2</sup>, Ni<sup>+2</sup>, Cu<sup>+2</sup>, Zn<sup>+2</sup> e Cd<sup>+2</sup>)

### 3.2.1 Reacción xeral

A obtención dos cristais plásticos con fórmula [TMAOH]<sub>2</sub>MCl<sub>4</sub> levouse a cabo facendo reaccionar o sal [TMAOH]Cl previamente obtido co cloruro do metal correspondente. A reacción tivo a seguinte estequiometría:



**Reacción 2.** Obtención dos compostos  $[\text{TMAOH}]_2\text{MCl}_4$  onde M é  $\text{Co}^{+2}$ ,  $\text{Ni}^{+2}$ ,  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Zn}^{+2}$  e  $\text{Cd}^{+2}$  e X está comprendido entre 0 e 6 en función do cloruro de partida empregado.

### 3.2.2 Reactivos

En tódalas sínteses dos cristais plásticos, buscou se obter 3 mmol do produto correspondente. As cantidades empregadas recóllense na Táboa 2, amosada a continuación.

**Táboa 2.** Cantidades empregadas na obtención dos halometalatos  $[\text{TMAOH}]_2\text{MCl}_4$ .

Reactivo	Masa (g)	Moles	Pm (g/mol)	Pureza (%p/p)
$[\text{TMAOH}]\text{Cl}$	0,669	$6 \cdot 10^{-3}$	111,60	-
$\text{ZnCl}_2$	0,409	$3 \cdot 10^{-3}$	136,29	100
$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0,728	$3 \cdot 10^{-3}$	237,93	98
$\text{NiCl}_2$	0,397	$3 \cdot 10^{-3}$	129,59	98
$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0,517	$3 \cdot 10^{-3}$	170,48	99
$\text{CdCl}_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$	0,678	$3 \cdot 10^{-3}$	228,35	99

### 3.2.3 Material

- 2 Vasos de precipitados 100ml
- Probeta de 25 ml
- Matraz de fondo redondo de 100 ml
- Papel de pesada
- Espátula
- Barra magnética axitadora
- Placa calefactora con axitación magnética IKA RCT basic
- Rotavapor Buchi R-300

### 3.2.4 Procedemento experimental

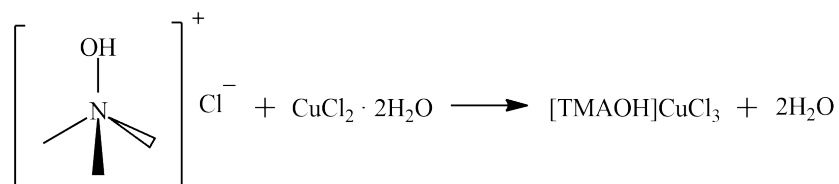
Nun vaso de precipitados de 100 ml, disólvese en 15 ml de metanol a cantidade estequiométrica para cada caso do sal  $[\text{TMAOH}]\text{Cl}$  previamente obtido. Posteriormente

preparouse outra disolución do mesmo xeito, pero coa cantidade axeitada do cloruro metálico correspondente noutros 10 ml de metanol. Estas dúas disolucións mesturáronse e introducíronse nun matraz de fondo redondo para concentrar a mixtión no rotavapor. Deste xeito, obtivéronse produtos pulverulentos de diversas cores en función do cloruro metálico de partida.

### 3.3 Síntese do composto [TMAOH]CuCl<sub>3</sub>

#### 3.3.1 Reacción xeral

A síntese do composto [TMAOH]CuCl<sub>3</sub>, de xeito análogo aos cristais plásticos, consistiu en facer reaccionar o sal [TMAOH]Cl con CuCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O, pero neste caso cunha estequiometría 1:1. A reacción levada acabo foi a seguinte:



*Reacción 3.* Síntese do composto [TMAOH]CuCl<sub>3</sub>

#### 3.3.2 Reactivos

Coma no caso dos halometalatos, a cantidade do composto [TMAOH]CuCl<sub>3</sub> que se buscou obter foi de 3 mmol. As cantidades empregadas dos reactivos recóllense na seguinte táboa:

*Táboa 3.* Cantidades precisadas para a síntese de [TMAOH]CuCl<sub>3</sub>

Reactivo	Masa (g)	Moles	Pm (g/mol)	Pureza (%p/p)
[TMAOH]Cl	0,335	3·10 <sup>-3</sup>	111,60	-
CuCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	0,517	3·10 <sup>-3</sup>	170,48	99

No tócate ao material empregado e ao procedemento experimental realizados, estes foron idénticos ao das sínteses dos halometalatos híbridos [TMAOH]<sub>2</sub>MCl<sub>4</sub> pero utilizando as cantidades anteriormente citadas. Pola súa banda, para á obtención dos monocristais deste composto, disolveuse un pouco do po obtido en metanol e deixouse cristalizar nun cristalizador durante 3 días.

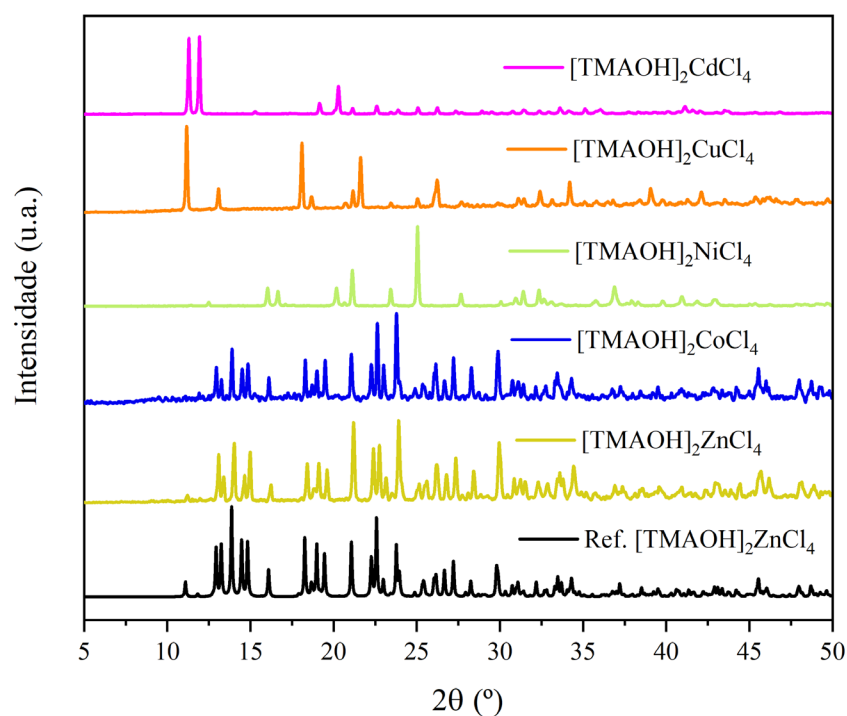
## 4. RESULTADOS E DISCUSIÓN

O procedemento, os equipos e as condicións coas que se realizaron as diferentes probas de caracterización dos halometalatos híbridos estudados e do composto  $[\text{TMAOH}]\text{CuCl}_3$  están recollidos no Anexo que se achega con este traballo.

### 4.1 Caracterización dos cristais plásticos $[\text{TMAOH}]_2\text{MCl}_4$ ( $\text{M} = \text{Co}^{+2}$ , $\text{Ni}^{+2}$ , $\text{Cu}^{+2}$ , $\text{Zn}^{+2}$ e $\text{Cd}^{+2}$ )

#### 4.1.1 Difracción de raios X de po (PDRX)

Os diferentes compostos obtidos seguindo o procedemento descrito no apartado 3.2.4 deron lugar aos difractogramas experimentais que se amosan na Figura 9. Na parte inferior da mesma, presentase un difractograma, se toma como referencia, obtido co software Mercury<sup>[46]</sup> a partir dos datos cristalográficos reportados por Yuan *et al.*<sup>[38]</sup> para o  $[\text{TMAOH}]_2\text{ZnCl}_4$ .



**Figura 9.** Difractogramas de PDRX dos compostos  $[\text{TMAOH}]_2\text{MCl}_4$  (onde M é  $\text{Co}^{+2}$ ,  $\text{Ni}^{+2}$ ,  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Zn}^{+2}$  e  $\text{Cd}^{+2}$ ) comparados coa referencia.

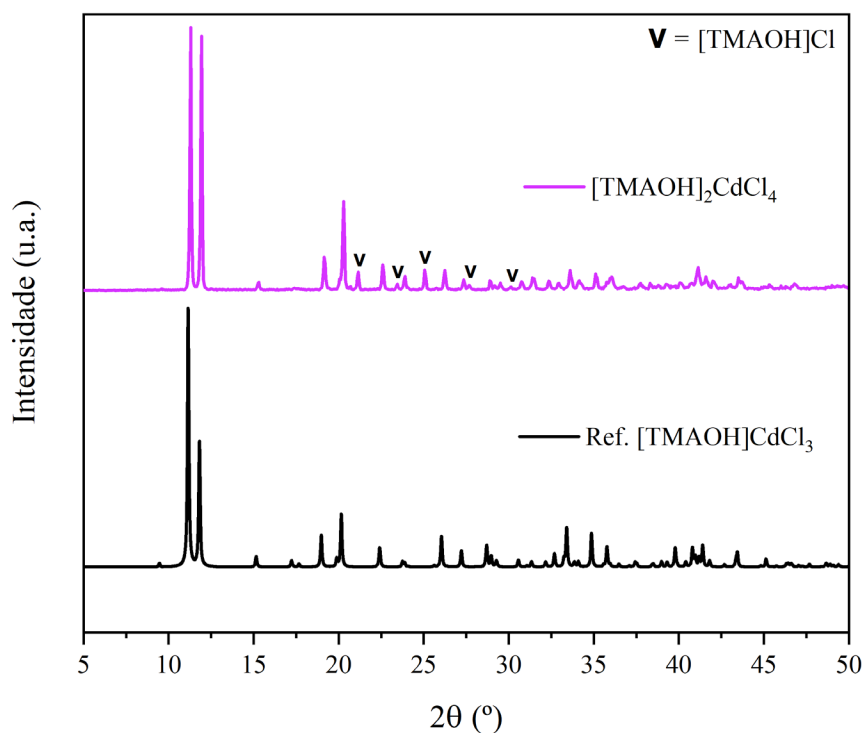
Segundo os datos presentados na figura anterior, apreciase que os compostos  $[\text{TMAOH}]_2\text{CoCl}_4$  e  $[\text{TMAOH}]_2\text{ZnCl}_4$  son isoestruturais, xa que presentan difractogramas idénticos entre sí. Ademais, a posición dos máximos de difracción de ambos difractogramas coinciden



exactamente cos do difractograma de referencia, o que indica que os compostos obtidos están ben cristalizados (picos definidos) e que non existe outra fase cristalina diferente á esperada.

Non obstante, observando os difractogramas dos compostos de Ni, Cu e Cd pódese ver que estes teñen unha estrutura cristalina complementemente diferente á do  $[\text{TMAOH}]_2\text{ZnCl}_4$  empregado coma referencia, polo que requiren un estudo moito máis detido.

No relativo ao  $[\text{TMAOH}]_2\text{CdCl}_4$ , Zhang *et al.*<sup>[47]</sup> reportaron recentemente a estrutura cristalina dunha perovskita hexagonal con varios polimorfos e con fórmula  $[\text{TMAOH}]\text{CdCl}_3$ , sendo a estequiometría e a estrutura cristalina moi diferente ao cristal plástico anteriormente mencionado. Na Figura 10 preséntase unha comparativa do difractograma experimental do composto  $[\text{TMAOH}]_2\text{CdCl}_4$  co difractograma patrón obtido a partir dos datos cristalográficos dunha das estruturas do composto  $[\text{TMAOH}]\text{CdCl}_3$ , reportadas por Zhang *et al.*<sup>[47]</sup>



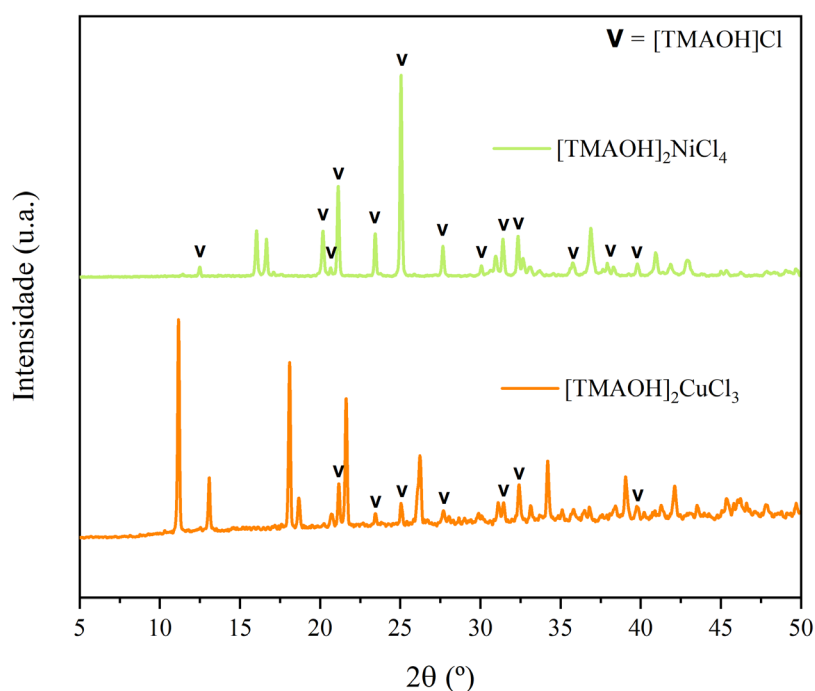
**Figura 10.** Difractograma do composto  $[\text{TMAOH}]_2\text{CdCl}_4$  comparado co difractograma de referencia de  $[\text{TMAOH}]\text{CdCl}_3$ , e coas impurezas de  $[\text{TMAOH}]\text{Cl}$  marcadas.

Atendendo aos datos expostos anteriormente, pódese ver coma o difractograma experimental do  $[\text{TMAOH}]_2\text{CdCl}_4$  presenta multitude de máximos de difracción coincidentes co difractograma de referencia da perovskita híbrida  $[\text{TMAOH}]\text{CdCl}_3$ , pero tamén ten máximos de difracción que son propios do reactivo de partida  $[\text{TMAOH}]\text{Cl}$ .

En base a isto, pódese concluir que realmente o composto  $[\text{TMAOH}]_2\text{CdCl}_4$  non se conseguiu sintetizar, senón que se obtivo unha mestura de  $[\text{TMAOH}]\text{CdCl}_3$  e  $[\text{TMAOH}]\text{Cl}$  que quedou sen reaccionar. Isto indica tamén indica que a mixti3n de  $[\text{TMAOH}]\text{Cl}$  e  $\text{CdCl}_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$  tende a formar de xeito preferencial a estrutura de perovskita hexagonal  $[\text{TMAOH}]\text{CdCl}_3$  reportada na bibliografía antes ca unha estrutura semellante á do cristal plástico  $[\text{TMAOH}]_2\text{ZnCl}_4$ .

No tocante aos compostos  $[\text{TMAOH}]_2\text{CuCl}_4$  e  $[\text{TMAOH}]_2\text{NiCl}_4$ , non existe ningunha estrutura reportada na bibliografía que sexa semellante coma no caso anterior, polo que non é posible comparalos con ningunha referencia previa. Non obstante, observando a Figura 11, pódese ver como nos difractogramas de ambos compostos existen picos que corresponden coa fase do  $[\text{TMAOH}]\text{Cl}$ . Isto indica que en ambos casos, cristalizou o  $[\text{TMAOH}]\text{Cl}$  xunto cunha fase nova, a cal ten unha fórmula diferente á de  $[\text{TMAOH}]_2\text{MCl}_4$ .

En concordancia co exposto no parágrafo anterior e tendo en conta o sucedido co composto  $[\text{TMAOH}]\text{CdCl}_3$ , decidiuse repetir as síntese dos compostos de Cu e Ni pero con fórmula xeral  $[\text{TMAOH}]\text{MCl}_3$  (onde M é  $\text{Cu}^{+2}$  e  $\text{Ni}^{+2}$ ), xa que cabe a posibilidade de que estes metais teñan unha tendencia semellante ao do Cd.



**Figura 11.** Difractogramas dos compostos  $[\text{TMAOH}]_2\text{CuCl}_4$  e  $[\text{TMAOH}]_2\text{NiCl}_4$   $\text{CdCl}_3$  e coas impurezas de  $[\text{TMAOH}]\text{Cl}$  marcadas.

Ao obter os produtos correspondentes, apreciouse que o composto  $[\text{TMAOH}]\text{NiCl}_3$  seguía a presentar impurezas do sal  $[\text{TMAOH}]\text{Cl}$  mais o composto  $[\text{TMAOH}]\text{CuCl}_3$  parecía tratarse dun

compuesto puro e cristalino. As propiedades e caracterización deste novo composto recóllense no apartado 4.2.

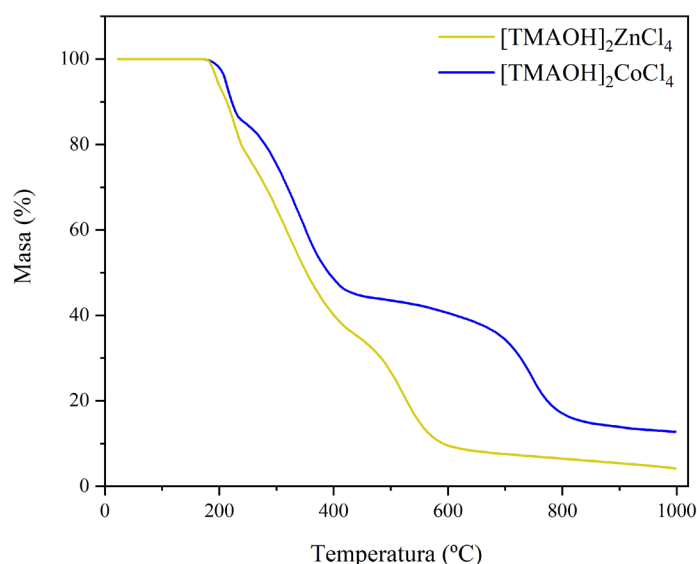
En base a todo o exposto con anterioridade, o resto do apartado 4.1 só fará referencia aos compostos  $[\text{TMAOH}]_2\text{CoCl}_4$  e  $[\text{TMAOH}]_2\text{ZnCl}_4$ , xa que foron os únicos que se obtiveron de xeito puro e que presentan unha estrutura propia de cristais plásticos.

#### 4.1.2 Análise termogravimétrico (TGA)

Para poder determinar a estabilidade térmica dos compostos  $[\text{TMAOH}]_2\text{CoCl}_4$  e  $[\text{TMAOH}]_2\text{ZnCl}_4$  e, en consecuencia, as temperatura óptimas para a realización dos resto de probas en función da temperatura, realizouse un estudo dos compostos mediante TGA.

A Figura 12 amosa as curvas termogravimétricas obtidas para ambos compostos, as cales se pode apreciar que teñen un comportamento moi semellante, xa que ambas presentan 3 perdas de masa moi marcadas.

Se se atende ao punto onde ambos compostos comezan a descomporse e consecuentemente a perder masa, observase coma tanto o  $[\text{TMAOH}]_2\text{ZnCl}_4$  coma o  $[\text{TMAOH}]_2\text{CoCl}_4$  deixan de ser estables a temperaturas case idénticas comprendidas entre 175-185 °C (448-458 K), polo que ningún dos dous é claramente máis estable termicamente ca o outro. Este resultados son semellantes aos reportados na bibliografía<sup>[38]</sup> para o  $[\text{TMAOH}]_2\text{ZnCl}_4$ , cunha temperatura de descomposición de 189 °C (463 K).

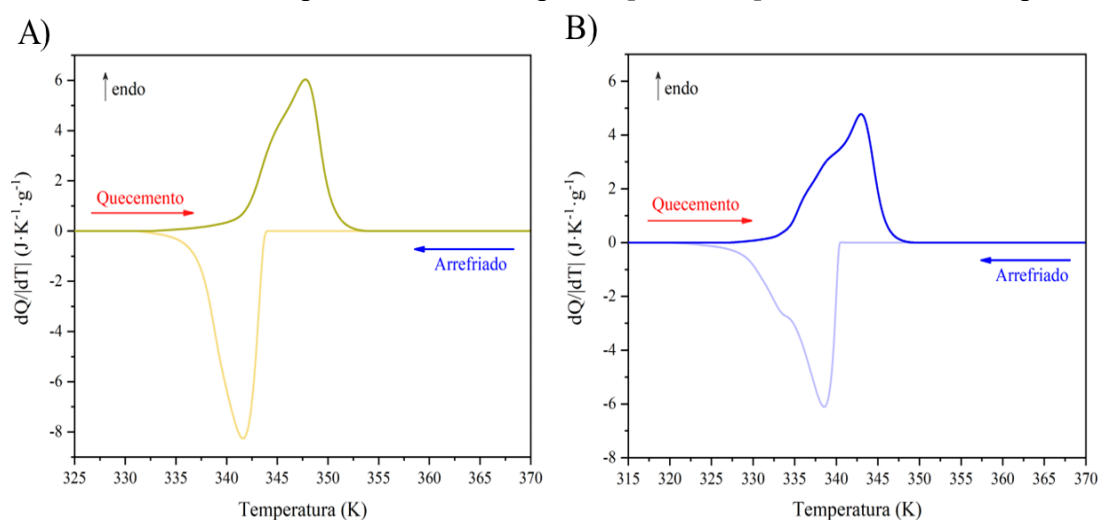


**Figura 12.** Curvas de TGA para os cristais plásticos  $[\text{TMAOH}]_2\text{ZnCl}_4$  (amarelo) e  $[\text{TMAOH}]_2\text{CoCl}_4$  (azul).

Polo tanto, para realizar o restos de ensaios que son dependentes da temperatura, pódense acadar temperaturas de ata 170 °C sen que se cheguen a descompor os dous cristais plásticos.

### 4.1.3 Calorimetría diferencial de varrido (DSC)

A calorimetría diferencial de varrido (DSC) dos compostos  $[\text{TMAOH}]_2\text{ZnCl}_4$  e  $[\text{TMAOH}]_2\text{CoCl}_4$  mostra que en cada curva de fluxo de calor fronte á temperatura das catro representadas na Figura 13 se observa un único máximo, confirmando que ambos compostos presentan unha única transición de fase de primeiro orde, xa que se pode relacionar coa transición de fase descrita por Yuan *et al.*<sup>[38]</sup> para o  $[\text{TMAOH}]_2\text{ZnCl}_4$  descrita no apartado 1.4.



**Figura 13.** Curva de DSC en función da temperatura a presión ambiente (1 bar) para  $[\text{TMAOH}]_2\text{ZnCl}_4$  (A) e  $[\text{TMAOH}]_2\text{CoCl}_4$  (B).

No composto  $[\text{TMAOH}]_2\text{ZnCl}_4$  (Figura 13A) a transición amósase coma un pico endotérmico durante o quecemento a unha temperatura próxima a 348 K ( $T_h \approx 348$  K) e coma un pico exotérmico a unha temperatura próxima aos 342 K ( $T_c \approx 342$  K), tendo así unha histérese térmica duns 6 K. Ao integrar os dous picos adecuadamente, obtivéronse uns valores de entropía de  $\Delta H_h = 34,8 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$  e de  $\Delta H_c = 35,3 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$  e, pola súa banda, a entropía asociada foi de  $\Delta S_h = 100,5 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{Kg}^{-1}$  e  $\Delta S_c = 103,7 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{Kg}^{-1}$ . Tanto as temperaturas de transición coma os valores da entropía e da entalpía concordan co reportado na bibliografía<sup>[38]</sup>.

No caso do composto  $[\text{TMAOH}]_2\text{CoCl}_4$  (Figura 13B), a transición produce un pico endotérmico no quecemento a unha temperatura aproximada de 343 K ( $T_h \approx 343$  K) e un pico exotérmico durante o arrefriado a unha temperatura aproximada de 338 K ( $T_c \approx 338$  K), tendo en consecuencia unha histérese térmica duns 5 K. Os valores de entropía obtidos ao integrar a área baixo os dous picos de forma axeitada<sup>[16,22]</sup> foron de  $\Delta H_h = 35 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$  e de  $\Delta H_c = 36,7 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$  e a

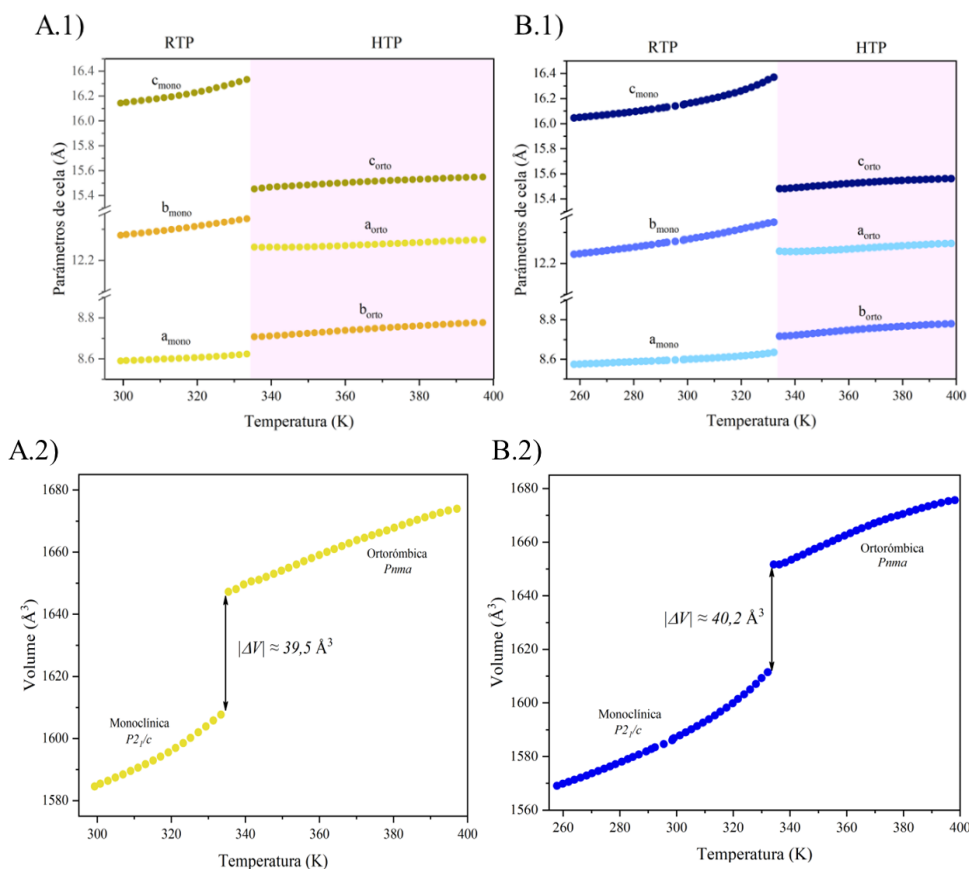
entropía asociada aos mesmos foi de  $\Delta S_h = 101,2 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{Kg}^{-1}$  e  $\Delta S_c = 107,8 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{Kg}^{-1}$  respectivamente.

Tendo en conta todos os datos anteriores dos dous compostos analizados, pódese ver coma ambos presentan variacións de entalpía e de entropía elevadas o que, xunto coa pequena histérese térmica que amosan, fai que estes compostos sexan axeitados para aplicacións de refrixeración barocalórica e TES.

#### 4.1.4 Difracción de raios X con radiación sincrotrón (SXRPD) a temperatura variable

Co fin de estudar con maior profundidade as diferenzas existentes entre o RTP e o HTP e a transición de fase que experimentan ambos halometalatos híbridos, leváronse a cabo experimentos de SXRPD a temperatura variable.

Os parámetros de cela e o volume das dúas fases de ambos compostos foron calculados empregando un axuste de LeBail dos difractogramas obtidos as diferentes temperaturas coa radiación sincrotrón. Os resultados obtidos para o arrefriado amósanse na Figura 14.



**Figura 14.** Dependencia dos parámetros de cela e dependencia do volume dos compostos  $[\text{TMAOH}]_2\text{ZnCl}_4$  (A) e  $[\text{TMAOH}]_2\text{CoCl}_4$  (B) coa temperatura. Os datos foron obtidos a partires do co refinamento Le Bail dos SXRPD.

Nas gráficas representadas nas Figuras 14A.1 e 14B.1 obsérvase que ambos compostos experimentan unha expansión térmica positiva en tódolos parámetros de cela, tanto na fase monoclinica  $P2_1/c$  coma na ortorrómbica  $Pnma$  de ambos. Tamén se aprecia un cambio moi brusco na evolución destes parámetros de cela cando, en ambos compostos, se acadan temperaturas próximas as das transicións de fase que se determinaron con DSC (apartado 4.1.3) xa que neste punto a cela cambia de sistema cristalino e grupo espacial, pasando dunha cela monoclinica e grupo espacial  $P2_1/c$  a temperatura ambiente a unha cela con simetría ortorrómbica e grupo espacial  $Pnma$ .

Atendendo á evolución do volume da cela coa temperatura (Figuras 14A.2 e 14B.2), obsérvase que ambos compostos experimentan un cambio de volume ( $\Delta V$ ) de gran magnitude, e semellante, cando acadan cadansúa temperatura de transición, o que corrobora que se trata de transicións de primeiro orde. No caso do composto  $[TMAOH]_2ZnCl_4$ ,  $\Delta V$  é aproximadamente de  $39,5 \text{ \AA}^3$  (sendo así unha variación do volume dun 2,5%) mentres que para o  $[TMAOH]_2CoCl_4$ , o valor é lixeiramente superior,  $40,2 \text{ \AA}^3$  (o que supón tamén unha variación do volume dun 2,5 %). Tendo en conta esta variación de volume observado na transición de fase e o cambio de entropía asociado as mesmas, é posible aplicar a ecuación de Clausius-Clapeyron<sup>[16]</sup> que neste caso nos da información sobre o posible valor do coeficiente barocalórico que presentarán estes materiais (Ecuación 1).

$$\frac{dT}{dp} = \frac{\Delta V}{\Delta S}$$

*Ecuación 1.* Ecuación de Clausius-Clapeyron

Deste xeito, os valores estimados que se obteñen para os coeficientes barocalóricos dos compostos  $[TMAOH]ZnCl_4$  e  $[TMAOH]_2CoCl_4$  son ambos de  $15,9 \text{ K} \cdot \text{kbar}^{-1}$ . Estes valores son considerablemente elevados, estando máis ou menos na orde doutros cristais plásticos híbridos e sendo superiores aos da meirande parte de cristais plásticos puramente orgánicos, como se comentara posteriormente no apartado 4.1.5.

Por outra parte, a partires dos datos do cambio de volume coa temperatura, calculouse o coeficiente de expansión térmica volumétrico de ambos compostos ( $\beta_v$ ), para o cal se empregou a ferramenta online PASCAL<sup>[48]</sup>. Destes xeito, para o composto  $[TMAOH]_2ZnCl_4$  os valores do  $\beta_v$  para o RTP e o HTP foron de  $4,2 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$  e de  $2,6 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ , mentres que no análogo de Co estes valores foron de  $4,4 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$  e de  $2,3 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ , respectivamente. Estes datos amosan que ambas fases presentan un coeficiente de expansión colosal, moi semellante ao reportado noutros

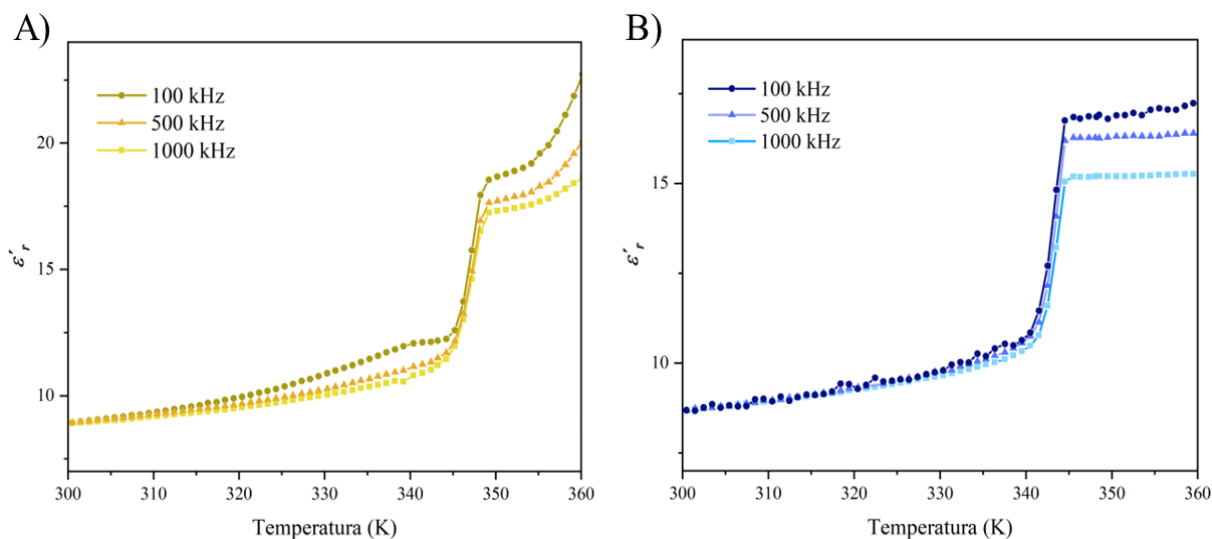
cristais plásticos<sup>[31,49]</sup>, e que confirma a gran influencia da temperatura na estrutura dos cristais plásticos. Tamén se observa que as fases de RTP e HTP presentan diferentes valores no coeficiente de expansión térmica, sendo maior o valor para a fase de temperatura ambiente. Isto confirma que as dúas fases se van a comportan diferente ante os estímulos externos de temperatura e presión.

#### 4.1.5 Espectroscopía de impedancias complexas

Co fin de completar a caracterización estrutural dos compostos preparados para comprender o que ocorre durante as transicións de fase que sofren, foron analizados mediante espectroscopía de impedancias complexas. Ao medir a constante dieléctrica ( $\epsilon'_r$ ), tamén chamada parte real da permitividade dieléctrica relativa<sup>[29]</sup> ou parte real da permitividade relativa<sup>[38]</sup>, no rango de temperaturas entre 300 e 360 K a diferentes frecuencias obtivéronse as curvas presentadas na Figura 15 para os dous cristais plásticos sintetizados.

Para o caso do  $[\text{TMAOH}]_2\text{ZnCl}_4$  (Figura 15A), observase un cambio moi brusco da constante dieléctrica a una temperatura aproximada de 347 K en calquera das frecuencias medidas. Esta temperatura é coincidente coa observada por DSC (apartado 4.1.3) para a transición do polimorfo de temperatura ambiente ao de alta temperatura. Neste punto, apreciase coma  $\epsilon'_r$  pasa de ter un valor aproximado entre 10-12 (cando é o polimorfo de temperatura ambiente) a valores ao redor de 17-20 (para o polimorfo de alta temperatura), supondo así un valor de  $\Delta\epsilon'_r$  próximo a 8. O valor obtido de  $\Delta\epsilon'_r$ , e o rango das constantes dieléctricas rexistradas experimentalmente, son moi semellantes aos reportados por Yuan *et al.*<sup>[38]</sup>.

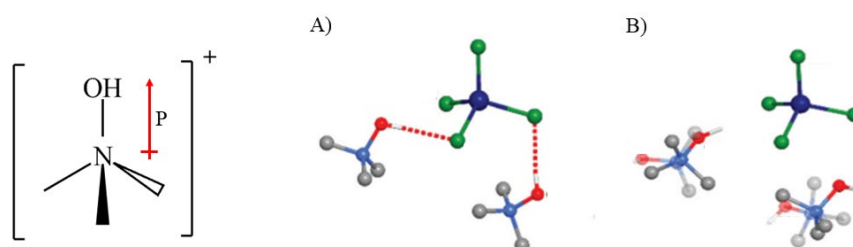
Pola súa banda, para o cristal plástico  $[\text{TMAOH}]_2\text{CoCl}_4$  (Figura 15B) o salto na constante dieléctrica aparece a unha temperatura lixeiramente inferior á do caso anterior, sendo esta preto de 343 K en todas as frecuencias medidas. De novo, esta temperatura coincide coa determinada con DSC (apartado 4.1.3) para a transición do polimorfo de temperatura ambiente ao de alta temperatura do composto. Cando se acada a esta temperatura de transición, obsérvase como  $\epsilon'_r$  pasa de ter un valor próximo a 10 (cando é o polimorfo de temperatura ambiente) a uns valores comprendidos entre 15-17 (cando é o polimorfo de alta temperatura), algo inferiores ca no  $[\text{TMAOH}]_2\text{ZnCl}_4$ . Deste xeito,  $\Delta\epsilon'_r$  esta entre 5-7, sendo así lixeiramente inferior ao obtido para o composto anterior.



**Figura 15.** Dependencia da constante dieléctrica ( $\epsilon'$ ) coa temperatura, medida a diferentes frecuencias (100, 500 e 1000 kHz) para  $[\text{TMAOH}]_2\text{ZnCl}_4$  (A) y para  $[\text{TMAOH}]_2\text{CoCl}_4$  (B).

Estes cambios na constante dieléctrica que se observan en ambos compostos, e que son independentes da frecuencia, pódense relacionar coas estruturas cristalinas que presentan ambos compostos xa que, coma se viu no apartado 4.1.1, son isoestruturais.

Nos dous cristais plásticos híbridos analizados, como na meirande parte destes compostos<sup>[29,34,38,39]</sup>, as propiedades dieléctricas veñen dadas polo catión orgánico, que neste caso é  $\text{TMAOH}^+$ , o cal é unha especie polar que presenta un dipolo eléctrico permanente. Cando os compostos están no RTP, os catións de  $\text{TMAOH}^+$  atópanse ordenados de xeito antiparalelo e fixos (Figura 16A), pero no momento que se acada a temperatura de transición e se pasa ao HTP os catións orgánicos gañan liberdade e comezan a rotar sobre si mesmos (estado de cristal plástico, Figura 16B). Isto provoca que os dipolos eléctricos de  $\text{TMAOH}^+$  se poidan aliar moi facilmente co campo eléctrico aplicado, o que orixina ese aumento tan acusado da constante dieléctrica.



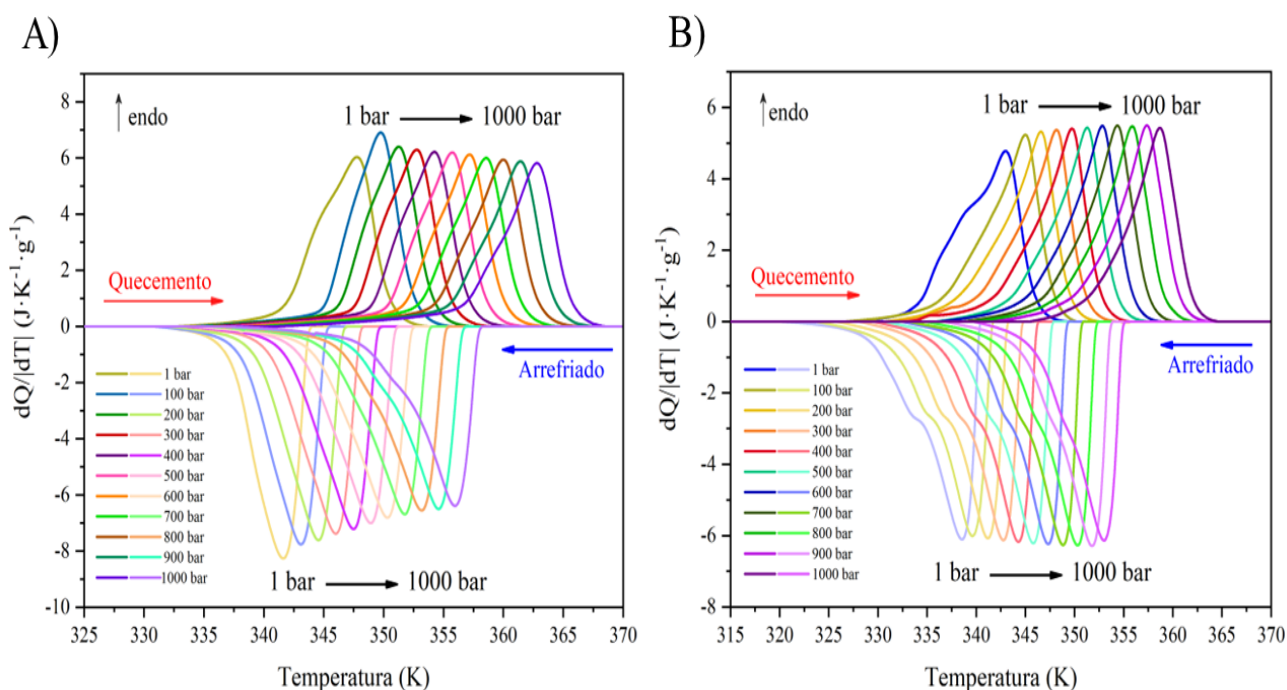
**Figura 16.** Unidade asimétrica do composto  $[\text{TMAOH}]_2\text{ZnCl}_4$  no polimorfo de temperatura ambiente (A) e no polimorfo de alta temperatura (B) xunto co dipolo eléctrico permanente do catión  $\text{TMAOH}^+$ . Adaptado da referencia 38.



Así pois, estes cambios acusados na constante dieléctrica de ambos materiais, que se observan cando acadan a súa correspondente temperatura de transición, sirven para confirmar que a transición de fase que se produce (e que xa se observou con DSC) é de orde-desorde. Este comportamento tamén faría axeitados os materiais para unha posible aplicación en almacenamento de enerxía eléctrica en condensadores de placas paralelas.

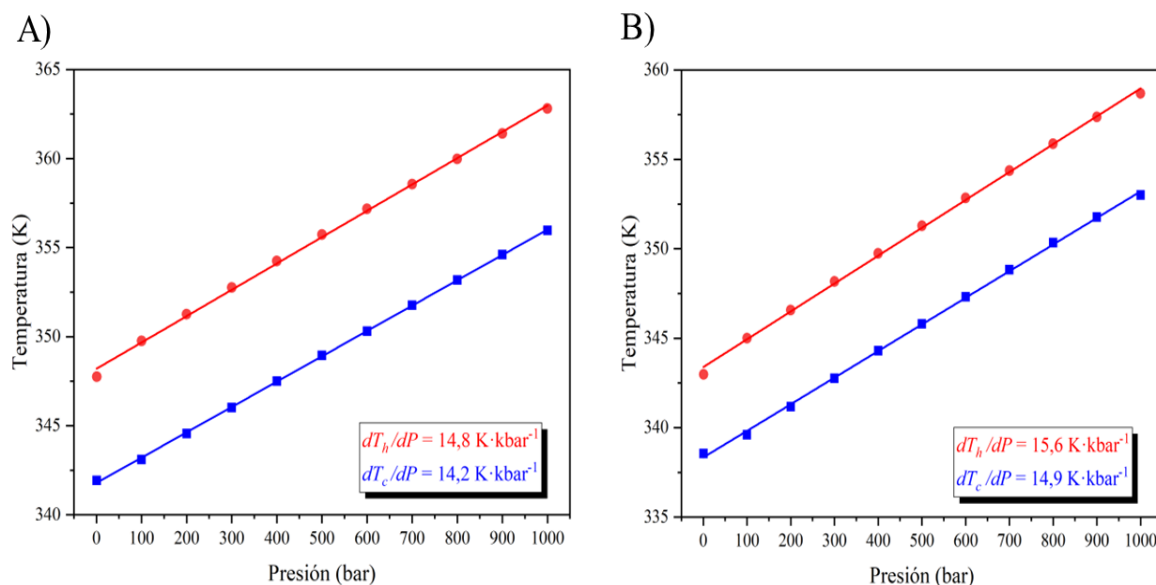
#### 4.1.6 Calorimetría diferencial de varrido de alta presión (HP-DSC)

Para o estudar as propiedades barocalóricas dos compostos  $[\text{TMAOH}]\text{ZnCl}_4$  e  $[\text{TMAOH}]_2\text{CoCl}_4$  realizáronse varios ciclos de quecemento e arrefriamento en condicións isobáricas e a diferentes presións entre 1-1000 bar. As medidas de HP-DSC, presentadas na Figura 17 para ambos compostos, amosan coma se produce un desprazamento progresivo na temperatura da transición de fase cara temperaturas cada vez maiores a medida que aumenta a presión aplicada sobre a mostra.



**Figura 17.** Curvas de DSC (fluxo de calor en función da temperatura), para presións comprendidas entre 1 e 1000 bares, para  $[\text{TMAOH}]_2\text{ZnCl}_4$  (A) e  $[\text{TMAOH}]_2\text{CoCl}_4$  (B)

Tendo en conta estes desprazamentos das temperaturas de transición coa presión aplicada, é posible facer unha representación da temperatura de transición fronte á presión, co que se obteñen as rectas presentadas na Figura 18.



**Figura 18.** Representación da temperatura de transición (identificada como os máximos das curvas DSC da Figura 17), fronte a presión, tanto para o quecemento coma para o arrefriado, para os compostos [TMAOH]<sub>2</sub>ZnCl<sub>4</sub> (A) e [TMAOH]<sub>2</sub>CoCl<sub>4</sub> (B).

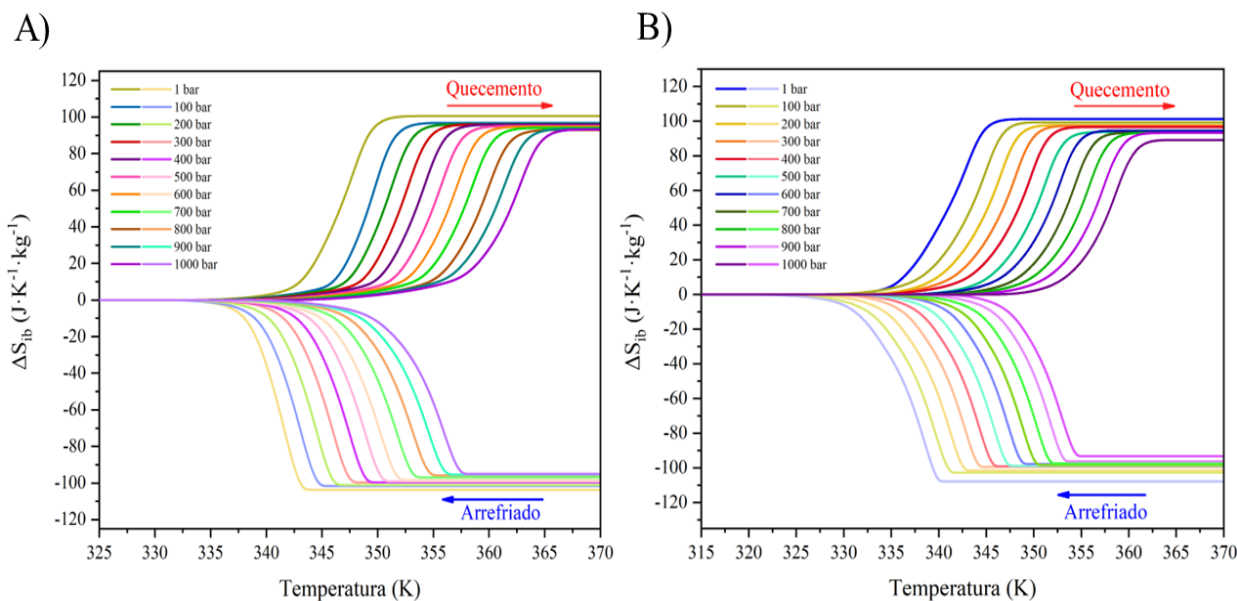
A pendente destas rectas corresponde co **coeficiente barocalórico, (dT/dP)**, que indica a variación da temperatura de transición coa presión aplicada. Para aplicacións prácticas, o valor deste coeficiente debe de ser elevado para reducir a presión operacional dos materiais barocalóricos<sup>[16,22]</sup>. Para o composto [TMAOH]<sub>2</sub>ZnCl<sub>4</sub> (Figura 18A), o coeficiente barocalórico ten un valor promedio de 14,5 K·bar<sup>-1</sup>, mentres que no [TMAOH]<sub>2</sub>CoCl<sub>4</sub> (Figura 18B) o valor de dito coeficiente é de 15,3 K·bar<sup>-1</sup>, lixeiramente superior ao anterior. En ambos compostos, estes valores obtidos experimentalmente son moi semellantes aos valores teóricos obtidos coa ecuación de Clausius-Clapeyron, 15,9 K·kbar<sup>-1</sup>, indicados no apartado 4.1.4.

A partir das curvas de DSC obtidas para cada unha das presións, mostradas na Figura 17, é posible calcular o **cambio isobárico de entropía (ΔS<sub>ib</sub>)** empregando a Ecuación 2<sup>[16,22]</sup>, a cal se integra desde unha temperatura anterior á transición (T<sub>1</sub>= 315 K) ata unha temperatura superior á mesma (T<sub>2</sub>=370 K). Esta Ecuación 2 tamén se empregou para calcular o cambio de entropía no DSC a temperatura ambiente.

$$\Delta S_{ib} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{1}{T} \cdot \frac{dQ}{dT} dT$$

**Ecuación 2.** Cálculo de ΔS<sub>ib</sub> a partir do fluxo de calor isobárico e da velocidade de quecemento.

Tras aplicar a Ecuación 2 para tódalas curvas de DSC as distintas presións nos compostos  $[\text{TMAOH}]_2\text{ZnCl}_4$  e  $[\text{TMAOH}]_2\text{CoCl}_4$ , obtivéronse as gráficas da Figura 19.



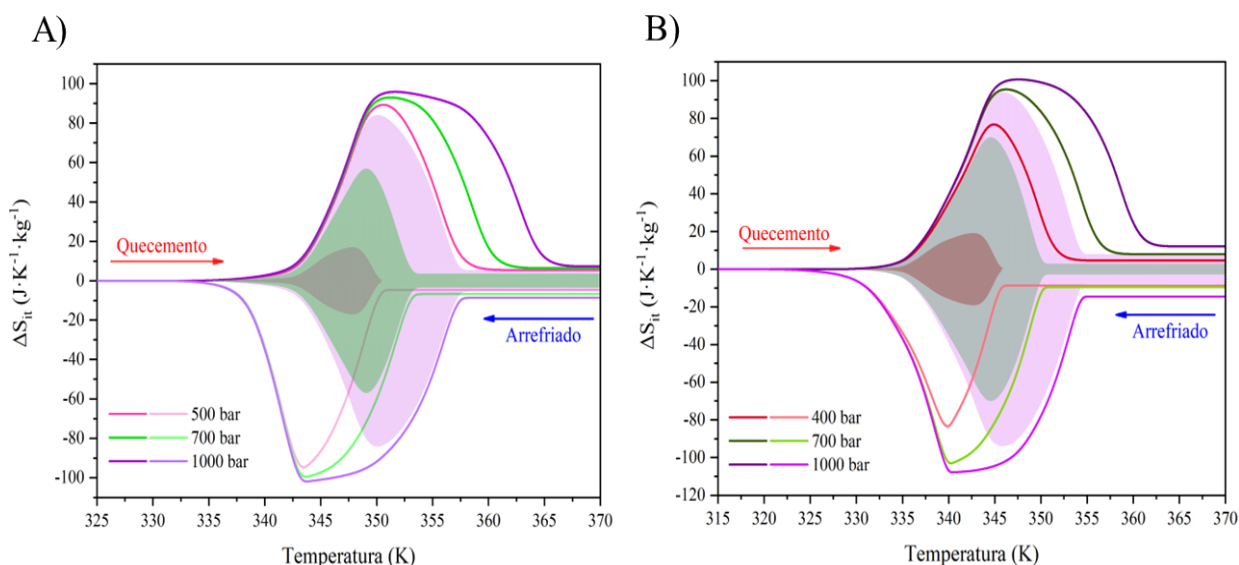
**Figura 19.** Cambio isobárico da entropía en función da temperatura no rango de presións analizado (1-1000 bar) para os compostos  $[\text{TMAOH}]_2\text{ZnCl}_4$  (A) e  $[\text{TMAOH}]_2\text{CoCl}_4$  (B).

Nestas gráficas, tanto para un como para o outro composto, pódese observar como a entropía comeza a aumentar nun punto determinado e termina por acadar unha meseta, constituíndo esta o valor máximo de entropía que se acadar na transición de fase. Deste xeito, os valores do cambio de entropía tanto no arrefriado coma no quecemento nos halometalatos de Zn e de Co son aproximadamente de  $100 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{Kg}^{-1}$ .

Ademáis, na Figura 19 se pode observar como as curvas da entropía se desprazan cara a temperaturas maiores ao aumentar a presión, debido a que esta aumenta a estabilidade do RTP fronte ao HTP<sup>[22]</sup>. Tamén se aprecia un descenso da entropía a medida que se aumenta a presión, o cal é causado por cambios elásticos no volume, que é diferente nas fase RTP e HTP<sup>[16]</sup>.

Finalmente, a partir destes **cambios isobaricos** calcúlanse os **cambios isotérmicos de entropía** ( $\Delta S_{it}$ ), tomando a diferenza entre  $\Delta S_{ib}$  á presión de 1 bar e  $\Delta S_{ib}$  á cada das outras presións aplicadas, tanto no quecemento coma no arrefriado (o resultado deste cálculo está representado como liñas na Figura 20). Isto dá información sobre a rexión de temperaturas onde o material se pode aplicar en condicións isotérmicas<sup>[16]</sup> (información moi importante, xa que os dispositivos de refrixeración se empregan nestas condicións). As áreas que presentan en común as curvas de quecemento e arrefriamento están representadas na dita Figura 20 como zonas sombreadas, e veñen a corresponder aos **cambios isotérmicos de entropía** ( $\Delta S_{it}$ ) **reversible**,

dando unha idea da resposta barocalórica reversible a diferentes presións para cada un dos dous compostos.



**Figura 20.** Cambios isotérmicos na entropía producidos pola presión hidrostática aplicada para  $[\text{TMAOH}]_2\text{ZnCl}_4$  (A) e para  $[\text{TMAOH}]_2\text{CoCl}_4$  (B). En ambos casos, a área sombreada representa a resposta barocalórica reversible a diferentes presións de cada composto.

No caso do composto  $[\text{TMAOH}]_2\text{ZnCl}_4$  (Figura 20A), obsérvase un **efecto barocalórico xigante**, cunha  $\Delta S_{\text{it-rev}}$  aproximada de  $84 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{Kg}^{-1}$  que se pode acadar de xeito reversible a unha presión de 1000 bar. Para composto  $[\text{TMAOH}]_2\text{CoCl}_4$  (Figura 20B) tamén se produce un efecto barocalórico da mesma orde, cunha  $\Delta S_{\text{it-rev}}$  aproximada de  $94 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{Kg}^{-1}$ , o cal se pode acadar de xeito reversible á mesma presión ca no caso anterior (presións relativamente baixas). Cabe resaltar que, a reversibilidade na entropía no caso do composto de Co conséguese acadar con presións inferiores (400 bar) ca no composto de Zn (500 bar).

No respectivo aos rangos operacionais de temperatura, ambos son considerablemente amplos, sendo no caso do composto  $[\text{TMAOH}]_2\text{ZnCl}_4$  de 20 K (337-357K) e no composto  $[\text{TMAOH}]_2\text{CoCl}_4$  de 24 K (330-354 K).

En resumo, o composto  $[\text{TMAOH}]_2\text{CoCl}_4$  presenta un efecto barocalórico lixeiramente máis eficiente xa que o valor de  $\Delta S_{\text{it-rev}}$  é maior e necesita unha menor presión para acadar a reversibilidade que o seu análogo de Zn. Así mesmo, o composto de Co presenta un rango operacional superior, sendo así máis versátil á hora dunha aplicación práctica.

Con fins comparativos, na Táboa 4 recóllense diversos parámetros barocalóricos seleccionados dos halometalatos híbridos sintetizados en contraste cos doutros cristais plásticos híbridos,

orgánicos e con perovskitas híbridas (tanto 3D coma 2D) reportados na bibliografía<sup>[2,22,23,33,44,45,50,51]</sup>.

**Táboa 4.** Comparativa de diversos parámetros barocalóricos dos compostos  $[\text{TMAOH}]_2\text{MCl}_4$  con outros cristais plásticos híbridos, con perovskitas híbridas e con cristais plásticos orgánicos.  $T_h$  = temperatura de transición no quecemento,  $T_c$  = temperatura de transición no arrefriado,  $dT/dP$  = coeficiente barocalórico,  $\Delta S_{it-rev}$  = efecto barocalórico reversible en función da masa,  $\Delta p$  = presión necesaria para producir o efecto barocalórico e  $T_{op}$  = rango operacional de temperatura.

Compostos	$T_h$ (K)	$T_c$ (K)	$dT/dP$ (K·kbar <sup>-1</sup> )	$\Delta S_{it-rev}$ (J·K <sup>-1</sup> ·Kg <sup>-1</sup> )	$\Delta p$ (bar)	Rango $T_{op}$ a 1 kbar (K)	Referencia
$[(\text{CH}_3)_3(\text{ClCH}_2)\text{N}]\text{FeCl}_4$	326	322	19,7	123	800	16	44
$[(\text{CH}_3)_3\text{S}]\text{FeCl}_4$	315	302	19,9	125	1000	7	44
$[\text{C}_7\text{H}_{14}\text{N}]\text{ReO}_4$	367	366	15,8	26	1000	10	45
$[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{FeCl}_4$	384	381	39	81	900	21	45
$[\text{TMAOH}]_2\text{ZnCl}_4$	348	342	14,5	84	1000	20	Este traballo
$[\text{TMAOH}]_2\text{CoCl}_4$	343	338	15,3	94	1000	24	Este traballo
<b>1-cloroadamantano</b>	254	245	27,2	90	2000	40	51
<b>1-bromoadamantano</b>	316	308	34,4	134	2000	63	51
$(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_2$	311	296	10,3	445	2500	-	33
$(\text{CH}_3)\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_3$	354	350	8,7	490	2400	5	2
$[\text{TPrA}]\text{Mn}(\text{dca})_3$	330	329	23,1	37	70	22	22
$[\text{TPrA}]\text{Cd}(\text{dca})_3$	386	385	38,2	11,5	70	37	23
$(\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{NH}_3)_2\text{MnCl}_4$	310	309	21,4	248	500	7	50
$(\text{C}_9\text{H}_{19}\text{NH}_3)_2\text{CuBr}_4$	305	306	26,7	78	500	10	50

Atendendo á táboa anterior, pódese ver como os halometalatos de Zn e de Co presentan valores de  $\Delta S_{it-rev}$  semellantes aos doutros cristais plásticos híbridos e necesitan presións moi semellantes. Non obstante, o rango operacional de temperatura é moito mais amplo nos compostos de Zn e Co ca na maioría dos outros cristais plásticos híbridos, asemellándose moito ao rangos de temperatura reportados para as perovskitas híbridas de tripropilamonio (TPrA) aínda que o cambio de entropía destas é moito menor e precisan presións menores para traballar.

Pola súa banda, se se comparan compostos estudados neste traballo cos cristais plásticos orgánicos ricos en grupos OH (con moitos enlaces de H), pódese ver como os  $\Delta S_{it-rev}$  son moito máis elevados que os dos halometalatos de Zn e de Co, pero necesitan de presións ata 2,5 veces superiores a estes últimos. Non obstante, se o  $[\text{TMAOH}]_2\text{ZnCl}_4$  e o  $[\text{TMAOH}]_2\text{CoCl}_4$  se comparan co cristais plásticos baseados en haloadamantanos, pódese ver como presentan valores semellantes de  $\Delta S_{it-rev}$  e incluso os rangos operacionais de temperatura son

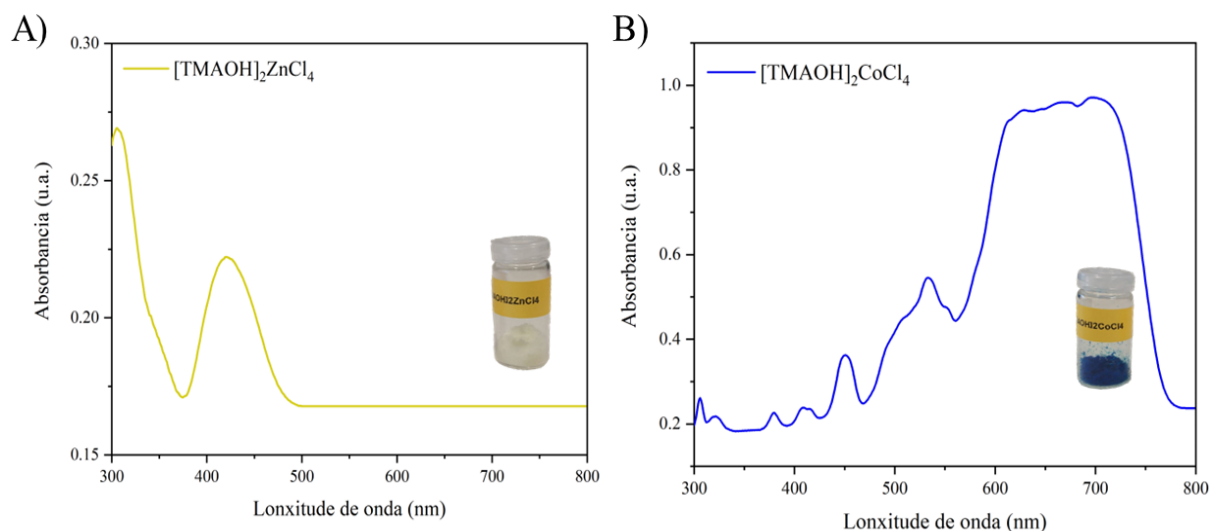
extremadamente amplos, mais as presións necesarias para o seu funcionamento son o dobre das rexistradas para os compostos de Zn e de Co.

Finalmente se comparamos os compostos de Co e de Zn coas perovskitas laminares de Mn e de Cu, pódese ver como estas últimas necesitan presións inferiores para operar con valores semellantes (incluso superiores) aos dos halometalatos deste traballo. Porén, o rango operacional de temperaturas destas perovskitas é moito máis reducido ca os dos compostos estudados neste traballo.

Cabe resaltar, en vista da comparación anterior, que resulta especialmente complexo obter un material barocalórico que presente todos os parámetros necesarios cos valores óptimos para a súa aplicación, senón que cada un ten as súas fortalezas e debilidades.

#### 4.1.7 Espectroscopía de absorción ultravioleta-visible (UV-Vis)

Co fin de determinar o rango de lonxitudes de onda da luz solar que poden absorber estes materiais para a súa aplicación coma TES solares, obtivéronse os seus espectros UV-Vis. Estes espectros amósanse na Figura 21.



**Figura 21.** Espectros UV-Visible dos compostos  $[TMAOH]_2ZnCl_4$  (A) e  $[TMAOH]_2CoCl_4$  (B).

No espectro UV-Visible do composto  $[TMAOH]_2ZnCl_4$  (Figura 21A) unicamente aparecen dúas bandas de absorción a lonxitudes de onda comprendidas entre 300 e 500 nm, absorbendo así cores violetas da luz visible. Neste composto non van existir tránsitos d-d debido a que o Zn no anión tetraédrico  $[ZnCl_4]^{-2}$  ten unha configuración  $[Ar]3d^{10}$ . Polo tanto, segundo o reportado na bibliografía para compostos semellantes, a primeira banda situada a 300 nm pódese asignar

a un tránsito da banda de valencia á banda de condución, mentres que a banda situada a 410 nm sería producida por un excitón fotoinducido no anión tetraédrico<sup>[41,52]</sup>.

Pola súa banda, no caso do composto [TMAOH]<sub>2</sub>CoCl<sub>4</sub> (Figura 21B), pódese ver como o espectro UV-Vis presenta unha maior cantidade de bandas de absorción. Non obstante, a de maior intensidade atópase entre 600 e 750 nm, polo que este composto absorbería maioritariamente o rango de cores que van desde o amarelo ata o infravermello. Esta banda de maior intensidade no espectro da Figura 21B, desdobra polo acoplamento espín-órbita, coincide co espectro reportado na bibliografía para o anión tetraédrico [CoCl<sub>4</sub>]<sup>-2</sup> e corresponderían ao tránsito electrónico <sup>4</sup>A<sub>2</sub>(F)→<sup>4</sup>T<sub>1</sub>(P)<sup>[40]</sup>.

#### 4.1.8 Estudos de conversión fototérmica

Para avaliar a capacidade de almacenamento de enerxía térmica nun posible sistema TES de enerxía solar, os dous termomateriais sintetizados estudáronse mediante ensaios de conversión fototérmica cunha montaxe deseñada expresamente para dito propósito (Figura 22 e Figura A-2 do anexo) e cunha intensidade luminosa de 1 sol.

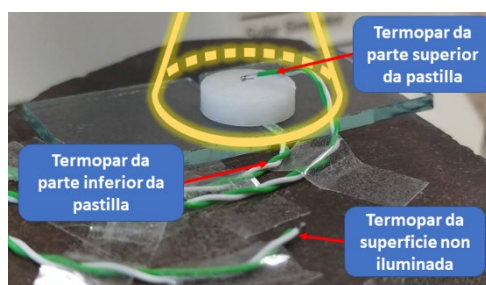


Figura 22. Posición dos termopares con respecto ao feixe de luz nas medidas de conversión fototérmica.

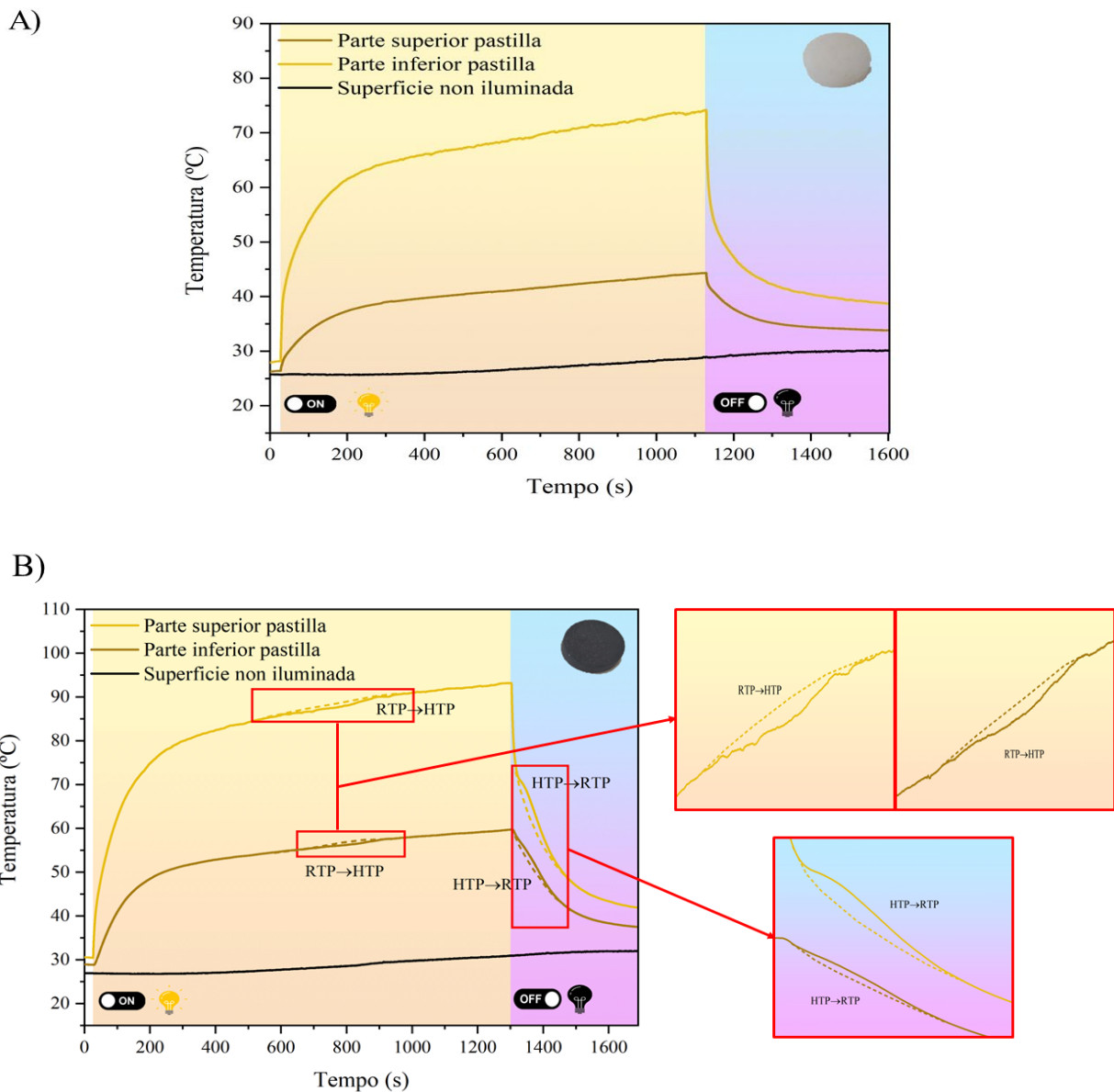
Deste xeito obtivéronse distintas curvas de conversión fototérmica en pastillas de cada composto, tanto para as caras expostas á luz como para as non expostas (Figura 23 e Figura 24).

Na Figura 25 obsérvase ademais un detalle das diferentes temperaturas acadadas nas distintas rexións dunha pastilla, elixida a modo de exemplo, cando se ilumina.

No caso do composto [TMAOH]<sub>2</sub>ZnCl<sub>4</sub> (Figura 23A), observase coma ao prender a luz, a temperatura da parte superior e da inferior da pastilla aumentan de xeito considerable ata case os 80 e os 40 °C, respectivamente, pero non se produce ningún tipo de cambio na curvatura que indique unha transición sólido-sólido, polo que se deduce que non se conseguiu chegar á temperatura á que a meirande parte do material experimental dita transición. Ao apagar a luz, apréciase como a temperatura en ambas caras da pastilla decae seguindo unha tendencia exponencial negativa e segue sen observarse ningunha transición de fase.

En vista destes resultados, e tendo en conta a baixa absorción que presentou o [TMAOH]<sub>2</sub>ZnCl<sub>4</sub> no espectro UV-Vis (apartado 4.1.6), dado que o material absorbe unha pequena parte da radiación visible, a fotoconversión do mesmo é pequena e non acadou unha temperatura o

suficientemente elevada para provocar a cambio de fase no material. Un xeito de mellorar a cantidade de luz absorbida por este composto sería, segundo o recollido na bibliografía, engadir nanomateriais de C para crear así materiais compostos “composites” cunha mellor capacidade de fotoabsorción, o que tamén melloraría a súa condutividade térmica<sup>[3]</sup>. Polo tanto, para aumentar a fotoconversión, decidiuse aumentar a súa capacidade fotoabsortiva engadíndolle un 20% en peso de grafito á pastilla para poder acadar á temperatura á que transiciona a meirande parte do cristal plástico e poder observar a súa transición de fase.

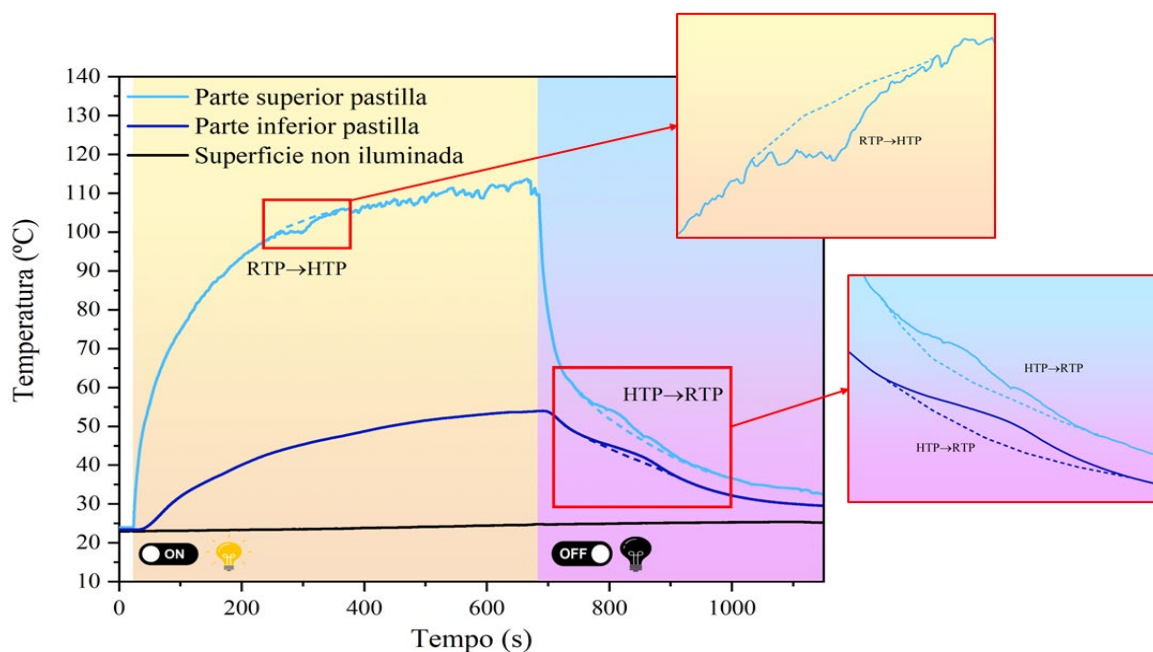


**Figura 23.** Curvas de conversión fototérmica dos compostos  $[TMAOH]_2ZnCl_4$  (A) e  $[TMAOH]_2ZnCl_4$  mesturado con grafito (B). As cores do fondo indican cando a luz esta acesa e cando apagada e o aspecto da pastilla amosase na parte superior dereita de cada gráfica. A zoas punteadas indicarían o comportamento esperado polo material no caso de non experimentar a transición de fase.



Desta forma, apreciase que a pastilla de  $[\text{TMAOH}]_2\text{ZnCl}_4$  con grafito acada unha maior temperatura que a mostra pura (Figura 23B), chegando a temperaturas de ata uns  $95^\circ\text{C}$  e uns  $60^\circ\text{C}$ , respectivamente. Cando na parte superior chega a unha temperatura aproximada de  $85^\circ\text{C}$  ( $358\text{ K}$ ) e na inferior de  $55^\circ\text{C}$  ( $328\text{ K}$ ), obsérvase que en sendas curvas orixinase unha irregularidade na evolución da temperatura, onde a temperatura mantense case constante durante un tempo para logo aumentar novamente. Isto indica que a maior parte do termomaterial está experimentando á súa correspondente transición sólido-sólido (neste caso a transición de carga) e a enerxía queda almacenada no propio material en forma de calor latente.

Ao apagar a luz, a temperatura das dúas caras da pastilla de  $[\text{TMAOH}]_2\text{ZnCl}_4$  con grafito descende seguindo un comportamento exponencial negativo idéntico ao da pastilla que non contén grafito. Non obstante, neste caso de novo observouse un cambio na curvatura en ambas curvas, producíndose a unha temperatura de  $75^\circ\text{C}$  ( $348\text{ K}$ ) na parte superior da pastilla e de  $60^\circ\text{C}$  ( $333\text{ K}$ ) na parte inferior da mesma, o que indica que se reverte a transición sólido-sólido do material e se produce a liberación da calor almacenada que mantén a temperatura do cristal plástico constante durante un curto período de tempo.



**Figura 24.** Curvas de conversión fototérmica do composto  $[\text{TMAOH}]_2\text{CoCl}_4$ . As cores do fondo indican cando a luz está acesa ou apagada.

Pola súa banda, pódese ver coma a pastilla de  $[\text{TMAOH}]_2\text{CoCl}_4$  (Figura 24) aumenta de temperatura de xeito moi semellante ao caso anterior ao acender a luz, tanto na parte superior coma na parte inferior da pastilla, aínda que nesta última acádanse temperaturas menores. Non

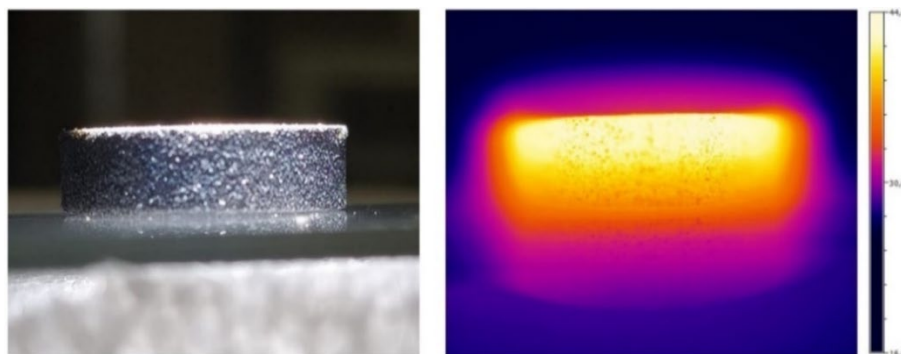
obstante, só na parte superior se xera unha meseta a unha temperatura aproximada de 100°C (373K), na que a temperatura mantense constante durante un curto período de tempo, o que indica o almacenamento de calor en forma de calor latente. Non obstante ao apagar a luz, a temperatura descende co comportamento exponencial negativo observado no caso das pastillas do composto de Zn, e neste caso obsérvanse anomalías na evolución da temperatura tanto na gráfica da parte superior da pastilla, a unha temperatura de 65°C (338K), como na inferior, a unha temperatura de 47°C (320K). Isto indica unha liberación da calor latente pola inversión da transición sólido-sólido, como no caso do composto de Zn.

A vista destes resultados, apreciase coma aínda que o composto [TMAOH]<sub>2</sub>CoCl<sub>4</sub> só absorbe maioritariamente nunha rexión reducida do espectro UV-Vis (600-750 nm), esta cantidade de radiación é suficiente como para que o composto se poida quentar e almacenar enerxía térmica en forma de calor latente.

*Táboa 5.* Resumo das temperaturas de transición observadas tanto por DSC coma no simulador solar dos compostos [TMAOH]<sub>2</sub>ZnCl<sub>4</sub> e [TMAOH]<sub>2</sub>CoCl<sub>4</sub>.

Composto	Quecemento		Arrefriado	
	T <sub>h</sub> DSC (K)	T <sub>h</sub> sim. solar (K)	T <sub>c</sub> no DSC (K)	T <sub>c</sub> sim. solar (K)
[TMAOH] <sub>2</sub> ZnCl <sub>4</sub>	348	358/328	342	348/333
[TMAOH] <sub>2</sub> CoCl <sub>4</sub>	343	373/-	338	338/320

En ambos compostos observase que, tanto no quecemento coma durante o arrefriado, as temperaturas onde se observan estas irregularidades coinciden de maneira aproximada coas temperaturas de transición dos materiais presentadas no apartado 4.1.3 (comparación na Táboa 5), sendo as diferencias explicables polas diferentes temperaturas acadadas nas distintas rexións de cada pastilla ao ser iluminada. Tal e como se observa na imaxe termográfica Figura 25 (dereita), hai un elevado gradiente térmico entre a parte superior da pastilla (zona iluminada) e parte inferior da pastilla (zona en sombra).



**Figura 25.** Imaxe da pastilla de  $[\text{TMAOH}]_2\text{ZnCl}_4$  combinada con grafito sendo iluminada co simulador solar (esquerda) xunto coa súa imaxe termográfica (dereita), onde se aprecia un gradiente de temperatura entre a parte superior e a inferior.

Á vista de todos estes datos, os dous cristais plásticos amosan prestacións moi prometedoras no eido dos TES para aplicacións relacionadas coa enerxía térmica solar (sen concentradores solares). No caso do composto  $[\text{TMAOH}]_2\text{ZnCl}_4$  é necesario mesturalo con grafito para aumentar a fotoabsorción, mais o análogo de Co exhibe unhas altas prestacións sen necesidade de combinalo con ningún outro material.

#### 4.1.9 Medidas de condutividade térmica

A condutividade térmica (K) resulta de gran importancia para as aplicacións de TES debido a que afecta as taxas de carga e descarga<sup>[6]</sup> (canto maior sexa a condutividade térmica, maiores serán as taxas de carga e descarga, e mais axeitado será o material para estas aplicacións). Dita condutividade foi medida nos halometalatos híbridos obtidos.

No caso do  $[\text{TMAOH}]_2\text{ZnCl}_4$  obtívose un valor de K de  $0,23 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ , así como unha difusividade de  $1,16\cdot 10^{-7} \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ . Pola súa banda, o composto  $[\text{TMAOH}]_2\text{CoCl}_4$  presentou valores extremadamente semellantes, cun valor de K idéntico ao do composto anterior, mentres que a difusividade foi de  $1,03\cdot 10^{-7} \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ . Este valores de condutividade térmica, bastante reducidos, non son de estrañar xa que tal e como se recolle na bibliografía os cristais plásticos adoitan ter condutividades térmicas reducidas causadas polo desorde orientacional que presentan<sup>[45,51]</sup>.

Na seguinte táboa preséntase unha comparativa da K de materiais recollidos na bibliografía<sup>[53-55]</sup> xunto cos valores dos compostos  $[\text{TMAOH}]_2\text{MCl}_4$ .

**Táboa 6.** Condutividades térmicas de diversos PCMs empregados en TES

Compostos	K ( $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ )	Referencia
Materiais poliméricos	0,1-0,2	53,54
Materiais orgánicos puros	0,15-0,36	52
$[\text{TMAOH}]_2\text{ZnCl}_4$ e $[\text{TMAOH}]_2\text{CoCl}_4$	0,23	Este traballo
Materiais inorgánicos puros	0,32-5	52

Pódese ver como os dous halometalatos híbridos sintetizados neste traballo presentan condutividades térmicas que estarían no rango dos materiais orgánicos e lixeiramente por riba dos materiais poliméricos, que son os que presentan unha menor K. No obstante, se se comparan a K destes compostos híbridos coas materiais puramente inorgánicos, a condutividade térmica dos halometalatos obtidos é moito menor.

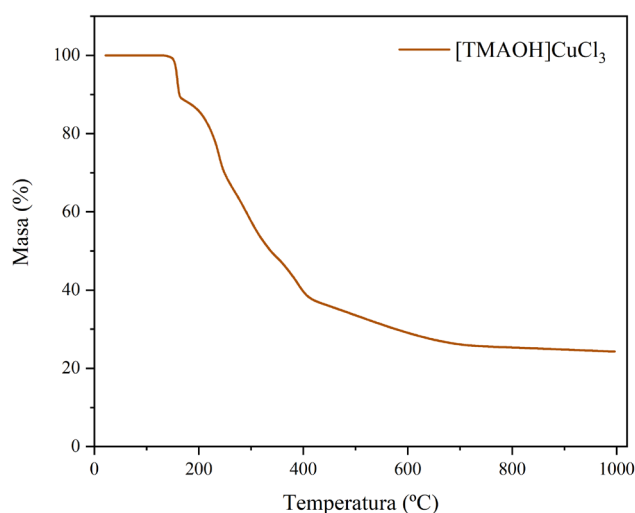
Un xeito no que se podería mellorar esta condutividade térmica nos compostos  $[\text{TMAOH}]_2\text{ZnCl}_4$  e  $[\text{TMAOH}]_2\text{CoCl}_4$  para facelos máis próximos aos valores do compostos inorgánicos, aínda que non foi estudada neste traballo, consistiría en mesturalos con nanomateriais baseados en C, grafito ou mesmo partículas metálicas<sup>[3,6]</sup>.

## 4.2 Caracterización do composto $[\text{TMAOH}]\text{CuCl}_3$

### 4.2.1 Análise termogravimétrica (TGA)

Do mesmo xeito ca nos cristais plásticos do apartado 4.1, co fin de determinar a estabilidade térmica do composto  $[\text{TMAOH}]\text{CuCl}_3$  para evitar a súa descomposición durante os estudos que dependen da temperatura, realizouse un TGA de dito composto.

Na Figura 26 presentase o termograma obtido para este composto. Atendendo ao punto onde o  $[\text{TMAOH}]\text{CuCl}_3$  comeza a perder masa, é dicir a descomporse, apreciase que o composto deixa de ser estable térmicamente a unha temperatura aproximada de entre 130-140 °C (403,15-413,15 K). Esta temperatura apreciase que é moito inferior aos 226,85 °C (500 K) nos que a perovskita híbrida  $[\text{TMAOH}]\text{CdCl}_3$ <sup>[47]</sup> comeza a descomporse, a pesar de que ambos compostos presentan unha estrutura en forma de cadeas moi semellante.

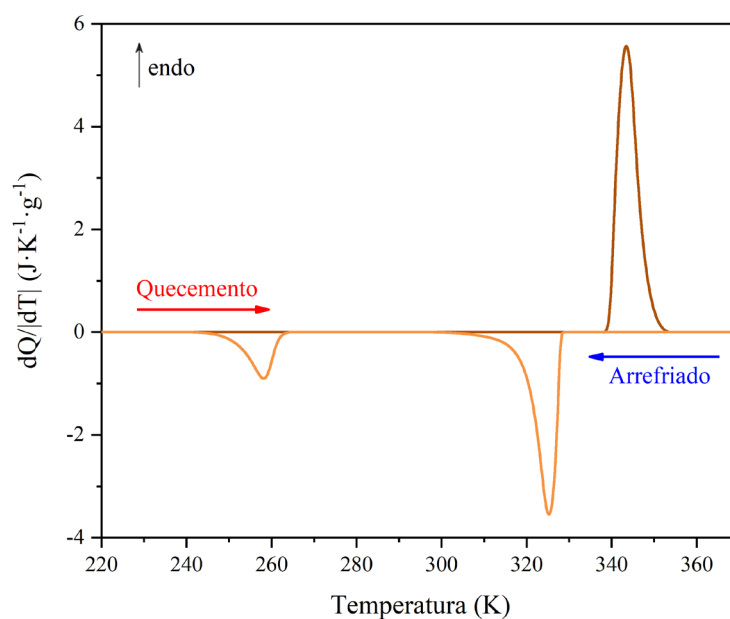


**Figura 26.** Curvas de TGA para o composto  $[\text{TMAOH}]\text{CuCl}_3$ .

En consecuencia, o  $[\text{TMAOH}]\text{CuCl}_3$  poderíase quecer ata unha temperatura de 130 °C nos diferentes ensayos que dependen da temperatura sen que este se descompuñera.

#### 4.2.2 Calorimetría diferencial de varrido (DSC)

As curvas de DSC obtidas para o composto  $[\text{TMAOH}]\text{CuCl}_3$  amosan, nun primeiro momento, unha única transición durante o primeiro quecemento a unha temperatura aproximada de 340 K (Figura 27), pero ao realizar varios ciclos xéranse dúas transicións reversibles e reproducibles de primeiro orde (Figura 28), polo que este composto inicialmente tería 2 polimorfos distintos, que ao repetir os ciclos de quecemento e arrefriado pasarían a ser 3 polimorfos diferentes.

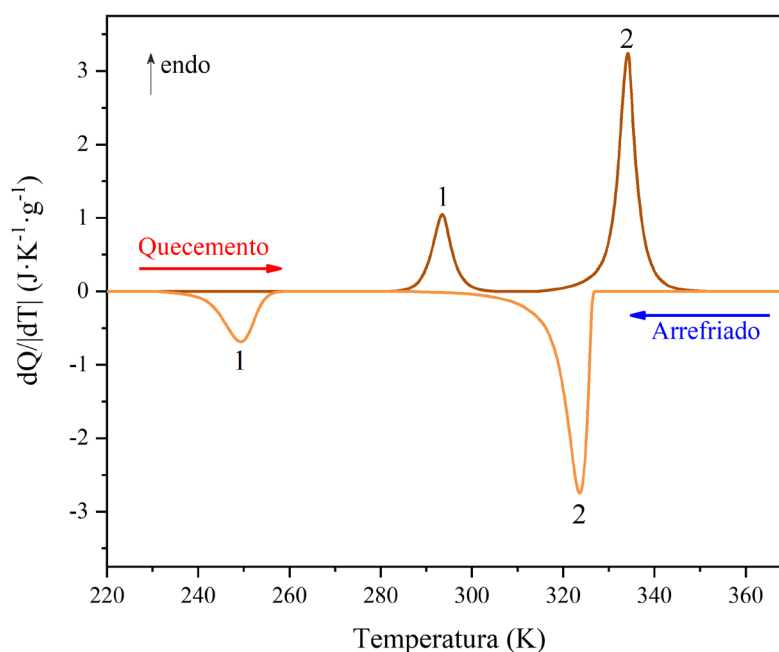


**Figura 27.** Curvas de DSC en función da temperatura para o primeiro ciclo de quecemento-arrefriado do composto  $[\text{TMAOH}]\text{CuCl}_3$ , obtidas quecendo e arrefriando a mostra a  $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ .

A primeira destas transicións xera un pico endotérmico durante o quecemento a unha temperatura moi próxima á ambiente ( $T_h^1 \approx 294$  K), mentres que no arrefriado produce un pico exotérmico a temperaturas moi baixas ( $T_c^1 \approx 249$  K). Deste xeito a histérese térmica que se orixina é moi elevada, de 44 K. Os valores de entalpía (ou de calor latente) obtidos ao integrar estes dous picos foron de  $\Delta H_h^1 = 6,1$  J·g<sup>-1</sup> e de  $\Delta H_c^1 = 6,2$  J·g<sup>-1</sup>. Pola súa banda, o cambio de entropía asociada ao picos foi de  $\Delta S_h^1 = 20,2$  J·K<sup>-1</sup>·Kg<sup>-1</sup> e  $\Delta S_c^1 = 23,9$  J·K<sup>-1</sup>·Kg<sup>-1</sup> respectivamente.

A segunda transición, a cal se pode apreciar que ten un fluxo de calor asociado moito maior ca primeira, presenta un pico endotérmico durante o quecemento ( $T_h^2 \approx 334$  K) mentres que no arrefriado amosa un pico exotérmico ( $T_c^2 \approx 324$  K). Neste caso, a histérese térmica é menor ca na primeira transición, sendo só de 10 K. A integración dos picos deu lugar a valores de calor latente de  $\Delta H_h^2 = 19,3$  J·g<sup>-1</sup> e de  $\Delta H_c^2 = 20,1$  J·g<sup>-1</sup>, e en canto ao cambio de entropía os valores obtidos foron de  $\Delta S_h^2 = 55,1$  J·K<sup>-1</sup>·Kg<sup>-1</sup> e  $\Delta S_c^2 = 58,9$  J·K<sup>-1</sup>·Kg<sup>-1</sup>.

Con fins descritivos, á fase que se atopa por debaixo da primeira transición chamarase polimorfo de baixa temperatura (LTP), a que se atopa entre as dúas transicións será o polimorfo de temperatura ambiente (RTP) e á fase que existe por encima da segunda transición trátase do polimorfo de alta temperatura (HTP).



**Figura 28.** Curvas de DSC en función da temperatura para o composto [TMAOH]CuCl<sub>3</sub>, obtidas quecendo e arrefriando a mostra a 10 K·min<sup>-1</sup>. A primeira e a segunda transición amósanse sinaladas con 1 e 2, respectivamente.

Tódolos datos anteriormente presentados recóllense na Táboa 6 a modo de resumo, onde ademais se comparan cos datos reportados para o composto [TMAOH]CdCl<sub>3</sub> na bibliografía<sup>[47]</sup>, o cal presenta unha estrutura en cadeas semellante.

**Táboa 6.** Comparativa da temperaturas de transición no queceamento ( $T_h^n$ ), das histéreses, das entalpías no quedemento ( $\Delta H_h^n$ ) así coma das entropías de queceamento ( $\Delta S_h^n$ ) para os compostos [TMAOH]CuCl<sub>3</sub> e [TMAOH]CdCl<sub>3</sub>.

Compostos	$T_h^1$ (K)	$T_h^2$ (K)	Histérese 1 (K)	Histérese 2 (K)	$\Delta H_h^1$ (J·g <sup>-1</sup> )	$\Delta H_h^2$ (J·g <sup>-1</sup> )	$\Delta S_h^1$ (J·K <sup>-1</sup> ·Kg <sup>-1</sup> )	$\Delta S_h^2$ (J·K <sup>-1</sup> ·Kg <sup>-1</sup> )	Referencia
[TMAOH]CuCl <sub>3</sub>	294 K	334 K	44 K	10 K	6,1	19,3	20,2	55,1	Este traballo
[TMAOH]CdCl <sub>3</sub>	244,2 K	322 K	11,8 K	6,2 K	11	1,9	44,9	5,8	46

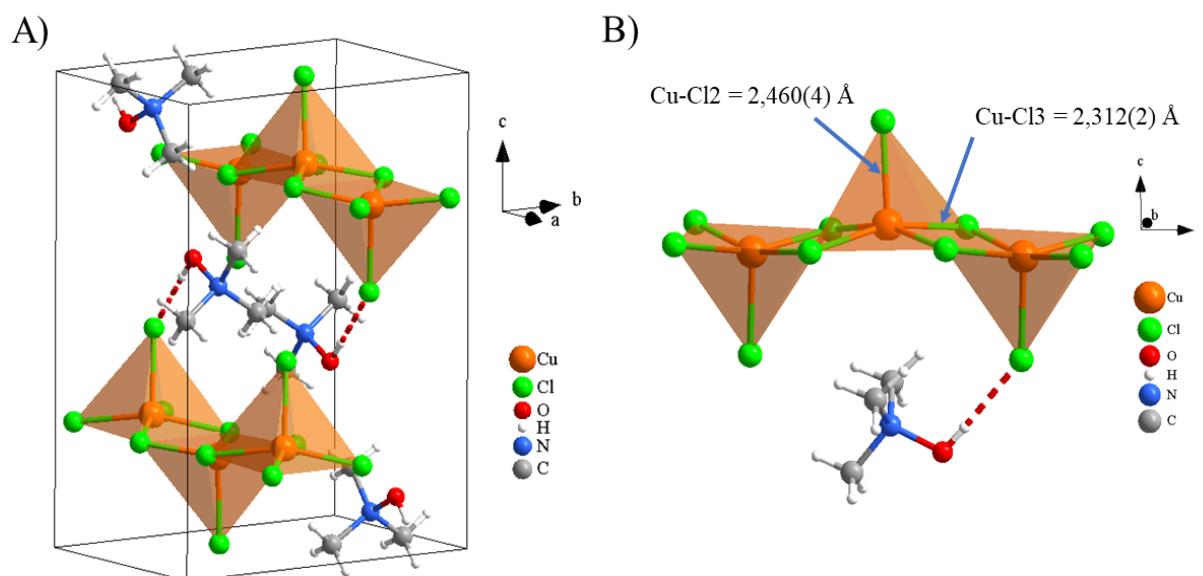
Na táboa anterior pódese ver como ambos compostos presentan dúas transicións de fase, sendo as do [TMAOH]CuCl<sub>3</sub> a temperaturas superiores. A transición do LTP ao RTP no [TMAOH]CuCl<sub>3</sub> presenta unha histérese moito maior ca no caso do [TMAOH]CdCl<sub>3</sub>, mais a entalpía e a entropía son menores que no caso do composto de Cd. Pola súa banda, a transición do RTP ao HTP presenta tamén unha histérese maior no composto de Cu que no de Cd, pero neste caso a entalpía e a entropía asociadas a este cambio de fase no composto [TMAOH]CuCl<sub>3</sub> son case 10 veces maiores que o reportado no composto de Cd.

### 4.2.3 Difracción de raios X de monocristal (SCXRD)

Co fin de comprender a orixe das transicións de fase observadas no DSC (apartado 4.2.2), realizáronse experimentos de difracción de raios X de monocristal a temperaturas por riba e por baixo das temperaturas das transicións observadas. Deste xeito, aprecióuse que o material inicialmente presentaba unha única transición desde unha fase ordenada (LTP) ata unha desordenada (HTP) ao chegar a unha temperatura de 320 K aproximadamente, mais ao volver a arrefriar o material, este maclábase e a estrutura desordenada pasaba a unha fase intermedia (RTP) con certo desorde que aínda se está a estudar debido á complexidade dos datos obtidos.

O LTP é unha fase ortorrómbica con grupo espacial *Pnma* (Táboa A-1 e Figura 29A). Nesta estrutura existen cadeas de pirámides cadradas formadas por aniós [CuCl<sub>5</sub>]<sup>-3</sup> que comparten as arestas da base e se expanden ao longo do eixo *a* formando cadeas 1D. Os catións TMAOH<sup>+</sup> sitúanse entre as cadeas dos haluros de Cu e os átomos de hidroxeno dos grupos OH forman enlaces de H cos aniós Cl<sup>-</sup> apicais (Figura 29B). Ademais, os catións Cu<sup>+2</sup> presentan un entorno de coordinación de pirámide cadrada lixeiramente deformado, xa que existe 2 distancias Cu-Cl

diferentes (Figura 29B), un distancia Cu-Cl corta (2,312(2) Å) entre os anións que actúan como ponte entre dous catións  $\text{Cu}^{+2}$  e unha distancia Cu-Cl longa (2,460(4) Å) cos anións apicais que presentan un único enlace Cu-Cl e están implicados no enlace de hidroxeno co catión  $\text{TMAOH}^+$ .



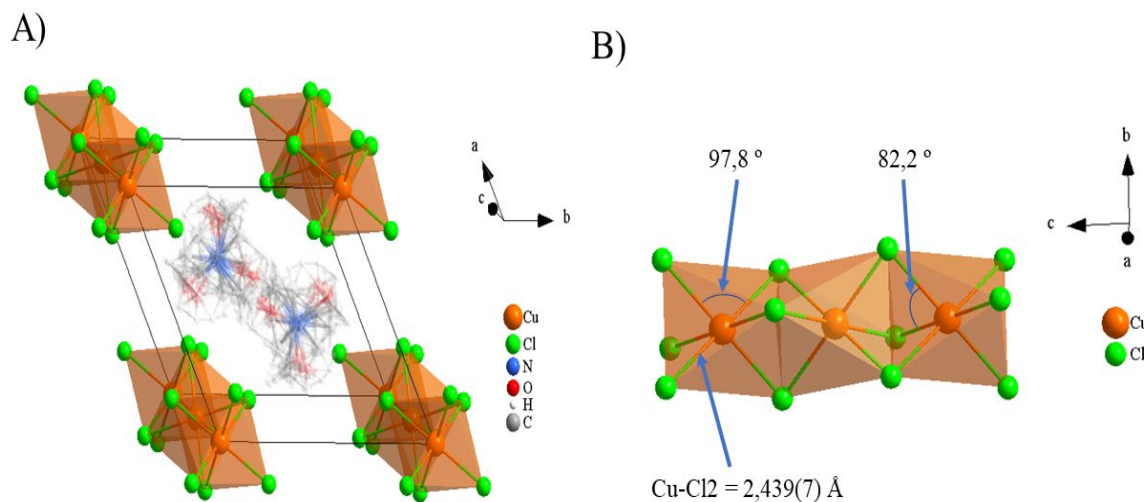
**Figura 29.** Estructuras cristalinas do LTP do composto  $[\text{TMAOH}]\text{CuCl}_3$  a 100 K (A) e detalle das cadeas dos haluros de Cu coas distancias Cu-Cl (B)

Ao quentar a estrutura ata 350K, prodúcese unha transición de fase de LTP a HTP, fase hexagonal con grupo espacial  $P6_3/m$  (Táboa A-1 e Figura 30A). Neste polimorfo, as cadeas séguense a expandir ao longo do eixe  $c$  e, neste caso, están formadas por octaedros  $[\text{CuCl}_6]^{4-}$  que comparten caras opostas. Cabe resaltar que os catións  $\text{Cu}^{+2}$  presentan un entorno de coordinación octaédrico lixeiramente deformado, xa que aínda que as seis distancias de enlace Cu-Cl son idénticas (2,439(7) Å), algúns dos valores dos ángulos Cu-Cl-Cu son inferiores a  $90^\circ$  ( $82,2^\circ$ ) e outros son superiores a  $90^\circ$  ( $97,8^\circ$ ) (Figura 30B). Pola súa parte, os catións  $\text{TMAOH}^+$  comezan a rotar sobre si mesmos e a desordenarse. É de supor que coa enerxía térmica os enlaces de H cos átomos de Cl dos anións debíltanse, facendo que estes catións presenten desorde orientacional.

En resumo, a transición de fase entre os polimorfos de baixa e alta temperatura é de tipo orde-desorde, desordenándose os catións polares  $\text{TMAOH}^+$  e experimentando un cambio no entorno do catión metálico, pasando dun entorno de pirámide de base cadrada a un entorno octaédrico. Neste contexto, hai que destacar que se coñecen poucos compostos de haluros de Cu onde se



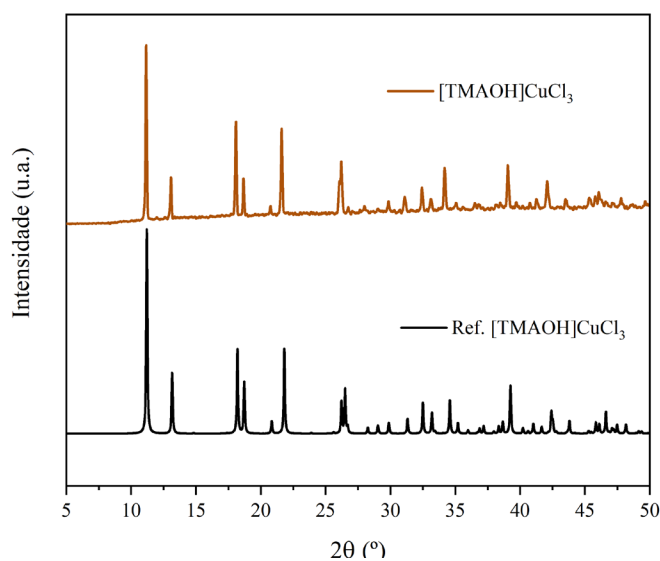
formen cadeas 1D baseadas en pirámides de base cadrada  $\text{CuX}_5$ <sup>[56,57]</sup> e sería a primeira vez que se observa un cambio no entorno do coordinación do metal en haluros de Cu con cadeas 1D.



**Figura 30.** Estructuras cristalinas do HTP do composto  $[\text{TMAOH}]\text{CuCl}_3$  a 350 K (A) e detalle das cadeas dos haluros de Cu coas distancias e ángulos Cu-Cl (B).

#### 4.2.4 Difracción de raios X de pó (PDRX)

Unha vez obtidos os datos de SCXRD, comparouse o difractograma de pó experimental obtido para o composto  $[\text{TMAOH}]\text{CuCl}_3$  co difractograma de pó simulado co software Mercury<sup>[46]</sup> a partir dos datos de monocristal correspondentes (Figura 31). Esta comparación amosa que as mostris estudadas presentan un única fase e ademais son puras, xa todos os máximos de difracción experimentais concordan cos do difractograma simulado.



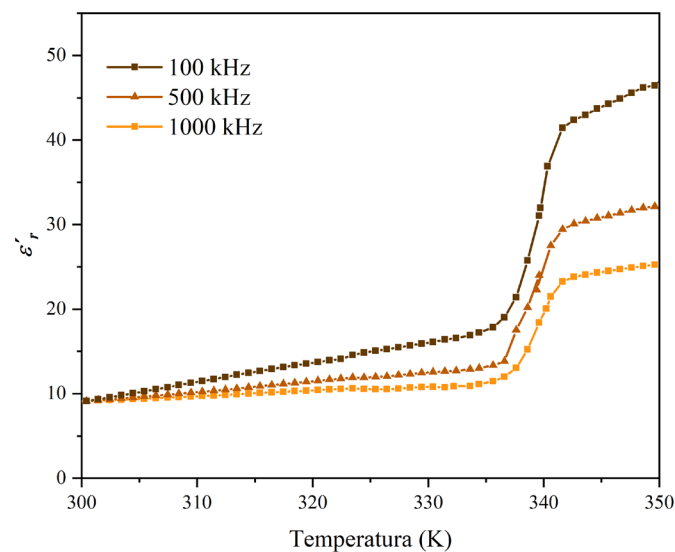
**Figura 31.** Difractograma experimental do composto  $[\text{TMAOH}]\text{CuCl}_3$  comparado co difractograma simulado a partir de datos de monocristal a unha temperatura de 100 K.

## 4.2.5 Espectroscopía de impedancias complexas

No caso do composto  $[\text{TMAOH}]\text{CuCl}_3$ , ao medir o cambio de  $\epsilon'_r$  coa temperatura, no rango comprendido entre 300 e 350 K a diferentes frecuencias, obtivéronse as curvas presentadas na Figura 32.

Pódese observar como, para calquera das frecuencias que se mediron, a unha temperatura aproximada de 337 K, prodúcese un aumento brusco da constante dieléctrica. Tendo en conta os datos do apartado 4.2.2, este salto brusco coincide coa transición desde o RTP ao HTP. En consecuencia, cando se acada esta temperatura de transición pásase de ter un valor de  $\epsilon'_r$  de entre 10-15 aproximadamente (cando é o RTP) a uns valores comprendidos entre 20-45 (cando é o HTP). Tendo en conta estes datos, o valor de  $\Delta\epsilon'_r$  esta entre 10 e 25.

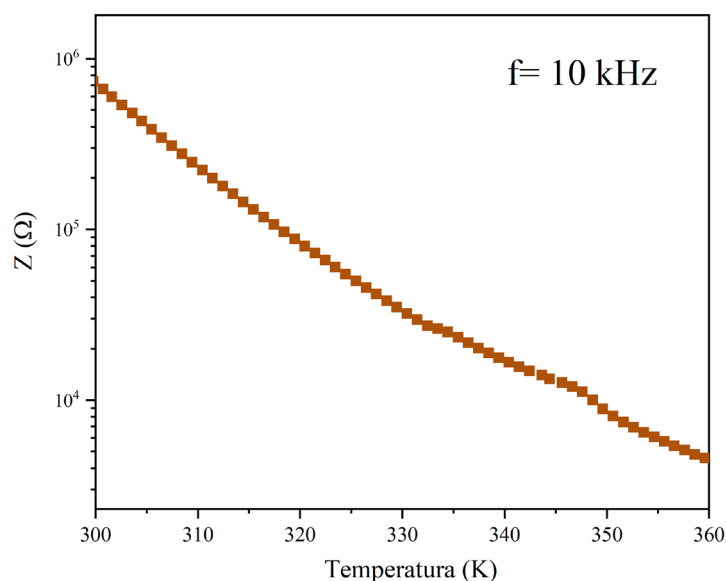
Do mesmo xeito que no caso dos cristais plásticos  $[\text{TMAOH}]_2\text{MCl}_4$  (apartado 4.1.9), os cambios observados na constante dieléctrica están asociados coa estrutura do composto, en especial co catión orgánico  $\text{TMAOH}^+$ , que presenta un dipolo eléctrico permanente. Cando o  $[\text{TMAOH}]\text{CuCl}_3$  está no RTP, os catións  $\text{TMAOH}^+$  encóntranse ordenados de xeito antiparalelo e quietos (Figura 29) pero no momento no que se chega á temperatura de transición e se pasa ao HTP, os catións orgánicos gañan liberdade e comezan a rotar sobre si mesmos (desorde orientacional, Figura 30). Isto provoca que os dipolos eléctricos dos catións  $\text{TMAOH}^+$  se poidan alinear moi facilmente co campo eléctrico aplicado, o que orixina o aumento acusado da constante dieléctrica que se visualiza nas Figura 32.



**Figura 32.** Dependencia da constante dieléctrica ( $\epsilon'_r$ ) coa temperatura, medida a diferentes frecuencias (100, 500 e 1000 kHz) para  $[\text{TMAOH}]\text{CuCl}_3$ .

Do mesmo xeito que no caso dos cristais plásticos  $[\text{TMAOH}]_2\text{MCl}_4$  (apartado 4.1.9), os cambios observados na constante dieléctrica están asociados coa estrutura do composto, en especial co catión orgánico  $\text{TMAOH}^+$ , que presenta un dipolo eléctrico permanente. Cando o  $[\text{TMAOH}]\text{CuCl}_3$  está no RTP, os catións  $\text{TMAOH}^+$  encóntranse ordenados de xeito antiparalelo e quietos (Figura 29) pero no momento no que se chega á temperatura de transición e se pasa ao HTP, os catións orgánicos gañan liberdade e comezan a rotar sobre si mesmos (desorde orientacional, Figura 30). Isto provoca que os dipolos eléctricos dos catións  $\text{TMAOH}^+$  se poidan aliar moi facilmente co campo eléctrico aplicado, o que orixina o aumento acusado da constante dieléctrica que se visualiza nas Figura 32.

Este compostos tamén presentan un cambio acusado no valor do modulo da impedancia eléctrica ( $Z$ ) coa temperatura. Como se pode observar na Figura 33 o valor de  $Z$  diminúe tres ordes de magnitude ao incrementar lixeiramente a temperatura (uns 60 graos). Creemos que esta diminución na impedancia está relacionada cun aumento na mobilidade de anións cloruro (ao aumentar a temperatura, estes anións presentan unha elevada mobilidade, tal e como se observou no apartado 4.2.3), o que abriría a posibilidade de que este composto puidera ser empregado coma un electrólito sólido en baterías recargables de ión cloruro<sup>[58]</sup>.



**Figura 33.** Comportamento do módulo da impedancia eléctrica ( $Z$ ) fronte a temperatura do composto  $[\text{TMAOH}]\text{CuCl}_3$

## 5. CONCLUSIONES

---

Tendo en conta todos os resultados anteriores, as principais conclusións extraídas do presente traballo foron as seguintes:

➤ *Conseguíronse sintetizar materiais puros con fórmula xeral  $[TMAOH]_2MCl_4$  ( $M = Zn^{+2}$  ou  $Co^{+2}$ ), mediante un método de síntese simple e económico.*

- Ditos compostos teñen unha boa estabilidade térmica, xa que son estables ata unha temperatura comprendida entre 175-180 °C.
- Ambos compostos presentan unha transición de fase de primeiro orde (entre unha fase monoclinica  $P2_1/c$  en unha ortorrómbica  $Pnma$ ) a unha temperatura aproximada de 350-340 K, cunha histérese reducida (5-6 K) e con entalpías e entropías asociadas elevadas ( $\Delta H \approx 35 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$  e  $\Delta S \approx 100 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{Kg}^{-1}$ ), polo que poderían ser axeitados para aplicacións en refrixeración barocalórica e en almacenamento de enerxía térmica (TES).
- Presentan unha expansión térmica positiva de tódolos parámetros de cela en calquera das dúas fases, cun cambio brusco dos mesmos á temperatura de transicións de fase que supón un cambio de volume dun 2,5% do volume de partida.
- As medidas das propiedades dieléctricas a diferentes frecuencias destes cristais plásticos amosaron que ambos experimentaban un aumento na constante dieléctrica de entre 5 a 8 unidades ao acadar cadansúa temperatura de transición. Este incremento na constante dieléctrica relacionouse cos cambios na orientación dos catións  $TMAOH^+$  que experimentan ao pasar do RTP ao HTP.
- Segundo os estudos calóricos realizados, presentan un coeficiente barocalórico elevado (ao redor de  $15\text{-}14 \text{ K}\cdot\text{bar}^{-1}$ ) así como un efecto barocalórico xigante que se acada a presións de 1000 bar, cunha  $\Delta S_{it-rev}$  de  $84 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{Kg}^{-1}$  ( $M=Zn$ ) e de  $94 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{Kg}^{-1}$  ( $M=Co$ ), e cun rango operacional de temperaturas que ronda os 20-25K. Porén, o maior valor de  $\Delta S_{it-rev}$  observado no composto de Co, así coma a menor presión que precisa para acadar a reversibilidade, xunto co maior rango operacional de temperatura, fan que este sexa moito mais versátil á hora de empregalo nunha aplicación práctica.
- Os espectros UV-Vis mostran que ambos compostos absorben parte da radiación visible e UV. O composto  $[TMAOH]_2ZnCl_4$  presenta só dúas bandas de absorción na rexión do violeta (300-500 nm) mentres que o análogo de Co presenta moitas bandas de absorción, estando a máis destacable na rexión do amarelo ata o infravermello (600 – 750 nm).

- Cos estudos de conversión fototérmica demostrouse que o composto  $[\text{TMAOH}]_2\text{CoCl}_4$  por si só ten un gran potencial para aplicacións de TES solar, mentres que o composto de Zn, debido á baixa absorción que presenta, foi necesario combinalo con grafito para que acade un comportamento semellante ao de Co.
- Ambos compostos presentan condutividades térmicas baixas, debido a súa natureza de cristal plástico, con valores de  $0,23 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ , moi semellantes aos de materiais orgánicos puros estudados para as aplicacións estudadas.

➤ *Reportouse un novo composto con fórmula  $[\text{TMAOH}]\text{CuCl}_3$ , obtido por serendipia.*

- Dito composto descompón a unha temperatura de entre 140 a 150 °C.
- Segundo DSC, este composto presenta durante o primeiro quecemento unha única transición a unha temperatura de 340 K, pero en sucesivos ciclos de quecemento e arrefriado amosa dúas transicións: a primeira a unha temperatura de 294/249K, cunha entalpía duns  $6 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$  e unha entropía duns  $22 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{Kg}^{-1}$ , e a segunda a unha temperatura de 334/324 K cunha entalpía duns  $20 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$  e unha entropía duns  $57 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{Kg}^{-1}$ .
- Mediante difracción de raios X de monocristal determinouse que experimenta unha transición de tipo orde-desorde entre dúas fases (LTP, a 310 K, e HTP, a 350 K) pasando dunha estrutura consistente en cadeas (1D) de pirámides cadradas  $[\text{CuCl}_5]^{-3}$  cos catións  $\text{TMAOH}^+$  dispostos entre estas e fixados por enlaces de H aos Cl apicales, a unha estrutura de cadeas (1D) de octaedros  $[\text{CuCl}_6]^{-4}$  deformados, de maneira que o debilitamento dos ditos enlaces de H permiten que os catións  $\text{TMAOH}^+$  roten sobre si mesmos nesta fase. Non se atoparon outros exemplos semellantes na bibliografía, polo que esta é a primeira vez que se reporta un cambio no entorno de coordinación do metal en haluros de Cu con cadeas 1D.
- As medidas das súas propiedades dieléctricas a diferentes frecuencias amosan un cambio na constante dieléctrica de 10 a 25 unidades a unha temperatura que coincide coa transición de RTP a HTP, avalando os datos obtidos mediante as outras técnicas. Ademais, a gran diminución no módulo de impedancia eléctrica coa temperatura crese que está relacionada cun aumento na mobilidade dos anións cloruro, o que abriría a posibilidade de aplicar este composto como electrólito sólido en baterías de ións cloruro.

## 5. CONCLUSIONS

---

Taking all the above results into account, the main conclusions drawn from this work were the following:

➤ *Pure materials with general formula  $[TMAOH]_2MCl_4$  ( $M = Zn^{+2}$  or  $Co^{+2}$ ) were synthesized using a simple and economic method.*

- Such compounds have a good thermal stability, as they are stable at temperatures between 175-180. °C.
- Both compounds have a first order phase transition (between a monoclinic phase  $P2_1/c$  and a orthorhombic phase  $Pnma$ ) at a temperature of about 350-380 K, with low hysteresis (5-6 K) and with high associated enthalpies and entropies ( $(\Delta H \approx 35 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$  and  $\Delta S \approx 100 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{Kg}^{-1}$ ), therefore they could be suitable for barocaloric refrigeration and thermal energy storage (TES) applications.
- They show a positive thermal expansion of all the cell parameters in either phase, with an abrupt change of these at the phase transition temperature involving a volume change of 2,5% of the starting volume.
- Dielectric properties measurements at different frequencies of these plastic crystals have shown that both experienced an increase in the dielectric constant of between 5 and 8 units upon reaching the transition temperature. This increase in the dielectric constant was associated with changes in cation  $TMAOH^+$  orientation when going from RTP to HTP.
- According to the caloric studies carried out, they show a high barocaloric coefficient (around 15-14  $\text{K}\cdot\text{bar}^{-1}$ ) as well as a giant barocaloric effect which is reached at pressures of 1000 bar, with a  $\Delta S_{it-rev}$  of (M=Zn) and of 94  $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{Kg}^{-1}$  (M=Co), and with an operational temperature range around 20-25 K. However, the higher value of  $\Delta S_{it-rev}$  in the Co compound, as well as the lower pressure needed to obtain the reversibility together with the higher operational temperature range, make it much more versatile for practical application.
- UV-Vis spectra show that both compounds absorb part of the visible light and UV.  $[TMAOH]_2ZnCl_4$  compound exhibit only two absorption bands in the purple region

(300-500 nm) while the Co analogue displays a lot of absorption bands, being the most important in the yellow to infrared region (600-750 nm).

- With the photothermal conversion studies it was demonstrated that compound  $[\text{TMAOH}]_2\text{CoCl}_4$  alone has a high potential for solar TES applications, while the Zn compound, due to its low absorption, had to be combined with graphite to have a similar behaviour as the Co one.
- Both compounds display low thermal conductivities, due to their plastic crystal nature, with values of  $0,23 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ , quite like pure organic materials for the studied applications.

➤ *A new compound with formula  $[\text{TMAOH}]\text{CuCl}_3$  was reported by serendipity.*

- Such compound decomposes at a temperature between 140 and 150 °C.
- According to DSC, this compound shows during the first heating only one transition at a temperature of 340 K, but in successive heating and cooling cycles displays two transitions: the first one at a temperature of 294/249 K, with an enthalpy of about  $6 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$  and an entropy around  $22 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{Kg}^{-1}$ , and the second one at a temperature of 334/324 K, with an enthalpy of about  $20 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$  and an entropy around  $57 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{Kg}^{-1}$ .
- By single-crystal X-ray diffraction, it was determined that the compound experience an order-disorder transition between two phases (LTP, at 310 K, and RTP, at 350 K), changing from a structure consisting of chains (1D) of square-based pyramids  $[\text{CuCl}_5]^{-3}$  with cations TMAOH between them and fixed by H-bonds to the apical Cl, to a chain structure (1D) of  $[\text{CuCl}_6]^{-4}$  deformed octahedra, so that the weakening of the H-bonds let TMAOH cations rotate on themselves in this phase. No other similar examples were found in the literature, so this is the first time that a change in the metal coordination environment of 1D chain Cu halides has been reported.
- The dielectric properties measurements at different frequencies show a change in the dielectric constant of 10 to 25 units at a temperature which matches with the transition from RTP to HTP, confirming the obtained data via other techniques. In addition to this, an abrupt decrease in the electric impedance module with temperature is believed to be related with an increase in chloride anions mobility, which could open the possibility to applicate this compound as a solid electrolyte in chloride ion batteries.

## 6. BIBLIOGRAFÍA

---

- [1] G. Wang, Z. Tang, Y. Gao, P. Liu, Y. Li, A. Li, X. Chen, *Chem Rev* **2023**, *123(11)*, 6953-7024.
- [2] A. Aznar, P. Lloveras, M. Barrio, P. Negrier, A. Planes, L. Mañosa, N. D. Mathur, X. Moya, J. L. Tamarit, *J Mater Chem A Mater* **2020**, *8(2)*, 639-647.
- [3] F. Wei, C. P. Feng, J. Yang, L. Y. Yang, L. Bai, R. Y. Bao, Z. Y. Liu, M. B. Yang, W. Yang, *ACS Appl Mater Interfaces* **2021**, *13(49)* 59364-59372.
- [4] H. Mehling, *Applied Sciences (Switzerland)* **2023**, *13(5)*, 3354-3387.
- [5] M. Zare, K. S. Mikkonen, *Adv Funct Mater* **2023**, *33(12)*, 2213455-213477.
- [6] A. Fallahi, G. Guldentops, M. Tao, S. Granados-Focil, S. Van Dessel, *Appl Therm Eng* **2017**, *127*, 1427-1441.
- [7] Y. Kosugi, M. Goto, Z. Tan, A. Fujita, T. Saito, T. Kamiyama, W. T. Chen, Y. C. Chuang, H. S. Sheu, D. Kan, Y. Shimakawa, *Adv Funct Mater* **2021**, *31(25)*, 2009476-2009483.
- [8] B. Li, Y. Kawakita, S. Ohira-Kawamura, T. Sugahara, H. Wang, J. Wang, Y. Chen, S. I. Kawaguchi, S. Kawaguchi, K. Ohara, K. Li, D. Yu, R. Mole, T. Hattori, T. Kikuchi, S. ichiro Yano, Z. Zhang, Z. Zhang, W. Ren, S. Lin, O. Sakata, K. Nakajima, Z. Zhang, *Nature* **2019**, *567*, 506-510.
- [9] Birmingham Energy Institute, Institute for Global Innovation, *A Cool World - Defining the Energy Conundrum of Cooling for All*, **2018**.
- [10] United Nations Environment Ozone Secretariat, *Briefing Note on Ratification of The Kigali Amendment*, **2017**.
- [11] Unión Europea, Reglamento (UE) nº 517/2014 del Parlamento Europeo y del Consejo del 16 de abril de 2014 sobre los gases fluorados de efecto invernadero y por el que se deroga el Reglamento (CE) nº 842/2006, *Diario Oficial de la Unión Europea* **2014**.
- [12] I. Takeuchi, K. Sandeman, *Phys Today* **2015**, *68(12)*, 48-54.
- [13] H. Hou, S. Qian, I. Takeuchi, *Nat Rev Mater* **2022**, *7(8)*, 633-652.



- [14] J. M. Bermúdez García, Classic Molecular Compounds and Emergent Organic-Inorganic Hybrid Perovskites with (Multi)Functional Properties and (Multi)Stimuli Responsiveness, Tese de doutoramento, Universidade da Coruña, **2016**.
- [15] L. Cirillo, A. Greco, C. Masselli, *Thermal Science and Engineering Progress* **2022**, *33*, 101380-101394.
- [16] J. Salgado Beceiro, Hybrid Organic-Inorganic Materials with Phase Transitions for Solid-State Cooling and Solar Thermal Energy Storage, Tese de doutoramento, Universidade da Coruña, **2021**.
- [17] P. Lloveras, J. L. Tamarit, *MRS Energy and Sustainability* **2021**, *8(1)*, 3-15.
- [18] A. S. Mischenko, Q. Zhang, J. F. Scott, R. W. Whatmore, N. D. Mathur, *Science* **2006**, *311(5765)*, 1270-1271.
- [19] T. Gottschall, M. D. Kuz'Min, K. P. Skokov, Y. Skourski, M. Fries, O. Gutfleisch, M. G. Zavareh, D. L. Schlagel, Y. Mudryk, V. Pecharsky, J. Wosnitza, *Phys Rev B* **2019**, *99(13)*, 134429-134437.
- [20] J. B. Peng, X. J. Kong, Q. C. Zhang, M. Orendáč, J. Prokleška, Y. P. Ren, L. S. Long, Z. Zheng, L. S. Zheng, *J Am Chem Soc* **2014**, *136(52)*, 17938-17941.
- [21] J. Salgado-Beceiro, A. Nonato, R. X. Silva, A. García-Fernández, M. Sánchez-Andújar, S. Castro-García, E. Stern-Taulats, M. A. Señarís-Rodríguez, X. Moya, J. M. Bermúdez-García, *Mater Adv* **2020**, *1(9)*, 3167-3170.
- [22] J. M. Bermúdez-García, M. Sánchez-Andújar, S. Castro-García, J. López-Beceiro, R. Artiaga, M. A. Señarís-Rodríguez, *Nat Commun* **2017**, *8*.
- [23] J. M. Bermúdez-García, S. Yáñez-Vilar, A. García-Fernández, M. Sánchez-Andújar, S. Castro-García, J. López-Beceiro, R. Artiaga, M. Dilshad, X. Moya, M. A. Señarís-Rodríguez, *J Mater Chem C Mater* **2018**, *6(37)*, 9867-9874.
- [24] International Energy Agency, "Heating - Fuels & Technologies," pódese atopar en <https://www.iea.org/fuels-and-technologies/heating>, **2022**.
- [25] G. Alva, Y. Lin, G. Fang, *Energy* **2018**, *144*, 341-378.

- [26] International Renewable Energy Agency (IRENA), *Thermal Energy Storage - Technology Brief*, **2013**.
- [27] I. Dincer, M. A. Ezzamel, in *Heat Storage: A Unique Solution For Energy Systems*, Springer Verlag, **2018**, pp. 57–84.
- [28] F. Desai, J. Sunku Prasad, P. Muthukumar, M. M. Rahman, *Energy Convers Manag* **2021**, 229, 113617-113652.
- [29] J. Salgado-Beceiro, J. M. Bermúdez-García, A. L. Llamas-Saiz, S. Castro-García, M. A. Señaris-Rodríguez, F. Rivadulla, M. Sánchez-Andújar, *J Mater Chem C Mater* **2020**, 8(39), 13686-13694.
- [30] J. Timmermans, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **1961**, 18(1), 1-8.
- [31] S. Das, A. Mondal, C. M. Reddy, *Chem Soc Rev* **2020**, 49(24), 8878-8896.
- [32] P. González Izquierdo, Síntesis y Caracterización Físico-Química de Nuevos Compuestos Halometalatos Híbridos Orgánico-Inorgánicos, Tese de doutoramento, Universidad de Cantabria, **2021**.
- [33] P. Lloveras, A. Aznar, M. Barrio, P. Negrier, C. Popescu, A. Planes, L. Mañosa, E. Stern-Taulats, A. Avramenko, N. D. Mathur, X. Moya, J. L. Tamarit, *Nat Commun* **2019**, 10(1), 1083.
- [34] P. González-Izquierdo, O. Fabelo, L. Canadillas-Delgado, G. Beobide, O. Vallcorba, M. Sánchez-Andújar, M. T. Fernández-Díaz, I. De Pedro, *J Mater Chem C Mater* **2020**, 8(33), 11389-11398.
- [35] J. M. Pringle, P. C. Howlett, D. R. MacFarlane, M. Forsyth, *J Mater Chem* **2010**, 20(33), 2056-2062.
- [36] H. Zhu, D. R. MacFarlane, J. M. Pringle, M. Forsyth, *Trends Chem* **2019**, 1(1), 126-140.
- [37] P. González-Izquierdo, O. Fabelo, G. Beobide, O. Vallcorba, F. Sce, J. Rodríguez Fernández, M. T. Fernández-Díaz, I. De Pedro, *Inorg Chem* **2018**, 57(4), 1787-1795.
- [38] W. Yuan, Y. Zeng, Y. Y. Tan, J. H. Zhou, W. J. Xu, W. X. Zhang, X. M. Chen, *Chemical Communications* **2019**, 55(61) 8983-8986.

- [39] D. Li, X. M. Zhao, H. X. Zhao, L. S. Long, L. S. Zheng, *Inorg Chem* **2019**, *58(1)* 655-662.
- [40] F. Garci, H. Chebbi, N. Rouzbeh, L. Rochels, S. Disch, A. Klein, M. F. Zid, *Inorganica Chim Acta* **2022**, *539*, 121003-121012.
- [41] C. Ben Mohamed, K. Karoui, M. Tabellout, A. Ben Rhaiem, *J Alloys Compd* **2016**, *688*, parte A, 407-415.
- [42] J. Harada, *APL Mater* **2021**, *9(2)*, 020901.
- [43] J. Harada, N. Yoneyama, S. Yokokura, Y. Takahashi, A. Miura, N. Kitamura, T. Inabe, *J Am Chem Soc* **2018**, *140(1)*, 346-354.
- [44] J. Salgado-Beceiro, J. Manuel Bermúdez-García, E. Stern-Taulats, J. García-Ben, S. Castro-García, M. Sánchez-Andújar, X. Moya, M. A. Señarís-Rodríguez, *Hybrid Ionic Plastic Crystals in the Race for Enhanced Low-Pressure Barocaloric Materials*, **2021**.
- [45] A. Salvatori, D. Aguilà, G. Aromí, L. Mañosa, A. Planes, P. Lloveras, L. C. Pardo, M. Appel, G. F. Nataf, F. Giovannelli, M. Barrio, J. L. Tamarit, M. Romanini, *J Mater Chem A Mater* **2023**, *11(23)*, 12140-12150.
- [46] C. F. MacRae, I. Sovago, S. J. Cottrell, P. T. A. Galek, P. McCabe, E. Pidcock, M. Platings, G. P. Shields, J. S. Stevens, M. Towler, P. A. Wood, *J Appl Crystallogr* **2020**, *53(1)*, 226-235.
- [47] T. Zhang, C. Chen, W. Y. Zhang, Q. Ye, D. W. Fu, *Inorg Chem Front* **2018**, *5(9)*, 2340-2345.
- [48] M. J. Cliffe, A. L. Goodwin, *J Appl Crystallogr* **2012**, *45(6)*, 1321-1329.
- [49] J. Font, J. Muntasell, E. Cesari, *Mater Res Bull* **1995**, *30(7)*, 839-844.
- [50] J. Seo, R. D. McGillicuddy, A. H. Slavney, S. Zhang, R. Ukani, A. A. Yakovenko, S. L. Zheng, J. A. Mason, *Nat Commun* **2022**, *13(1)*, 2356-2371.
- [51] A. Aznar, P. Negrier, A. Planes, L. Mañosa, E. Stern-Taulats, X. Moya, M. Barrio, J. L. Tamarit, P. Lloveras, *Appl Mater Today* **2021**, *23*, 101023-101036.
- [52] A. Jellibi, I. Chaabane, K. Guidara, *Physica E Low Dimens Syst Nanostruct* **2016**, *79*, 167-172.

- [53] B. Zalba, J. M. Marín, L. F. Cabeza, H. Mehling, *Appl Therm Eng* **2003**, *23(3)*, 251-283.
- [54] A. Sari, C. Alkan, Ö. Lafçi, *Solar Energy* **2012**, *86(9)*, 2282-2292.
- [55] A. Sari, C. Alkan, A. Biçer, *Mater Chem Phys* **2012**, *133(1)*, 87-94.
- [56] H. Manaka, I. Yamada, K. Yamaguchi, *J Physical Soc Japan* **1997**, *66(3)*, 564-567.
- [57] B. Pan, Y. Wang, L. Zhang, S. Li, *Inorg Chem* **2014**, *53(7)*, 3606-3610.
- [58] X. Zhao, S. Ren, M. Bruns, M. Fichtner, *J Power Sources* **2014**, *245*, 706-711.
- [59] C. R. Groom, I. J. Bruno, M. P. Lightfoot, S. C. Ward, *Acta Crystallogr B Struct Sci Cryst Eng Mater* **2016**, *72(2)*, 171-179.
- [60] H. Putz, K. Brandenburg, *Match!-Phase Analysis using Powder Diffraction*, **2022**.
- [61] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr A* **2015**, *71(1)*, 3-8.
- [62] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr C Struct Chem* **2015**, *71(1)*, 3-8.
- [63] O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard, H. Puschmann, *J Appl Crystallogr* **2009**, *42(2)*, 339-341.
- [64] C-Therm Technologies Ltd., “Trident Thermal Conductivity Instrument,” pódese atopar en <https://ctherm.com/thermal-conductivity-instruments/trident/>, **2022**

# ANEXO



## Difracción de raios X de pó (PXR)

Tódolos patróns de difracción de raios X de pó (PDRX) das mostras policristalinas dos compostos foron obtidos cun difratómetro Siemens D-5000, ubicado nos Servizos de Apoio á Investigación (SAI) da Universidade da Coruña, utilizando coma fonte de radiación un tubo de Cu K ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ) a temperatura ambiente.

Os intervalos de ángulos  $2\theta$  que se mediron en cada caso foi de  $5^\circ$  ata  $50^\circ$  e, para a interpretación dos datos obtidos, utilizouse o software Mercury (versión 4.2.0)<sup>[46]</sup> para obter os difractogramas teóricos a partir de datos da base de datos do Cambridge Crystallographic Data Centre<sup>[59]</sup> e o software Match! (versión 3.15)<sup>[60]</sup> para comparar estes datos teóricos cos experimentais.

## Difracción de raios X de monocristal (SCXRD)

A difracción de raios X de monocristal (SCXRD) realizouse a temperaturas por debaixo e por riba das transicións de fase observadas no DSC para o composto  $[\text{TMAOH}]\text{CuCl}_3$ . Para isto recolléronse datos da difracción de monocristal a 100, 350 e 310 K nun difratómetro Bruker D8 VENTURE Kappa equipado cun detector PHOTON III e utilizando unha radiación monocromática  $\text{MoK}\alpha$  ( $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ ). Todo este equipamento está localizado no Centro de Apoio Científico Tecnolóxico da USC (CACTUS)

Para levar a cabo o experimento, escolleuse un cristal axeitado e montouse nun MiTeGen MicroMount<sup>TM</sup> usando Paratone N (Hampton Reserach). A temperatura do cristal cambiouse a unha velocidade de  $200 \text{ K}\cdot\text{h}^{-1}$  facendo incidir un fluxo de nitróxeno gaseoso desde un refrixerador Oxford Cryosystem 800 Plus. A integración dos datos e a redución realizáronse utilizando o paquete de software APEX3 v2019.1-0 (Bruker AXS, 2019). A integración das reflexións levouse a cabo co SAINT 8.40A e nas intensidades das mesmas realizáronse correccións para os efectos de polarización e de Lorentz por medio de métodos semi-empíricos en base a datos equivalentes por simetría utilizando o SADABS 2016/2 do paquete de software. As estruturas resolvéronse utilizando o algoritmo do programa SHELXT2014/5<sup>[61]</sup> e refináronse polo método dos mínimos cadrados co SHELXL2018/3<sup>[62]</sup>, ambos incorporados na aplicación Olex 2-1.5<sup>[63]</sup>.

Para refinar as estruturas, utilizáronse factores térmicos anisotrópicos para tódolos átomos que non fosen H. Pola súa banda, os átomos de H dos catións TMAOH atopáronse nos mapas diferenciais de Fourier, salvo os que pertencían a sitios de ocupación baixos nos catións desordenados. Os datos cristalográficos obtidos para as temperaturas de 100 e 350 K amósanse na Táboa A-1 presentada a continuación:

*Táboa A-1.* Datos cristalográficos e refinamento estrutural do composto [TMAOH]CuCl<sub>3</sub>.

<b>Empirical formula</b>	<b>C<sub>3</sub>H<sub>10</sub>NOCl<sub>3</sub>Cu</b>	
<b>Formula weight</b>	246,01	
<b>Temperature/K</b>	100,00	350,00
<b>Crystal system</b>	orthorhombic	hexagonal
<b>Space group</b>	Pnma	P6 <sub>3</sub> /m
<b>a/Å</b>	6,6720(4)	8,9696(8)
<b>b/Å</b>	9,7420(6)	8,9696(8)
<b>c/Å</b>	13,4422(9)	6,3535(8)
<b>α/°</b>	90	90
<b>β/°</b>	90	90
<b>γ/°</b>	90	120
<b>Volume/Å<sup>3</sup></b>	873,72(10)	442,68(10)
<b>Z</b>	4	2
<b>ρ<sub>calc</sub>/cm<sup>3</sup></b>	1,870	1,846
<b>μ/mm<sup>-1</sup></b>	3,345	3,301
<b>F(000)</b>	492,0	246,0
<b>Crystal size/mm<sup>3</sup></b>	0,17 × 0,117 × 0,06	
<b>Radiation</b>	MoKα (λ = 0,71073)	
<b>2θ range for data collection/°</b>	6,062 to 86,216	5,244 to 46,514
<b>Index ranges</b>	-12 ≤ h ≤ 9, -18 ≤ k ≤ 18, -25 ≤ l ≤ 25	-8 ≤ h ≤ 8, -9 ≤ k ≤ 9, -7 ≤ l ≤ 7
<b>Reflections collected</b>	43642	3894
<b>Independent reflections</b>	3358 [R <sub>int</sub> = 0,0572, R <sub>sigma</sub> = 0,0254]	237 [R <sub>int</sub> = 0,0422, R <sub>sigma</sub> = 0,0157]
<b>Data/restraints/parameters</b>	3358/0/65	237/34/60
<b>Goodness-of-fit on F<sup>2</sup></b>	1,077	1,184
<b>Final R indexes [I ≥ 2σ (I)]</b>	R <sub>1</sub> = 0,0220, wR <sub>2</sub> = 0,0458	R <sub>1</sub> = 0,0723, wR <sub>2</sub> = 0,2245
<b>Final R indexes [all data]</b>	R <sub>1</sub> = 0,0300, wR <sub>2</sub> = 0,0485	R <sub>1</sub> = 0,0868, wR <sub>2</sub> = 0,2469
<b>Largest diff. peak/hole / e Å<sup>-3</sup></b>	0,53/-1,03	0,68/-0,45

## **Análise termogravimétrico (TGA)**

O estudo da estabilidade térmica dos distintos compostos levouse a cabo cun STA/TG-DSC (Simultaneous Thermogravimetry – Differential Scanning Calorimetry) Netzch STA 449 Jupiter, situado tamén nos Servizos de Apoio á Investigación (SAI) da Universidade da Coruña.



O programa de temperaturas empregado en tódalas mostras analizadas consistiu en quentar desde temperatura ambiente ata 1000°C cunha rampla de 10 °C·min<sup>-1</sup> empregando unha corrente de N<sub>2</sub>.

## **Calorimetría diferencial de varrido (DSC)**

Para a obtención da curva de DSC do composto de [TMAOH]CuCl<sub>3</sub> a presión ambiental empregouse un Setaram SETLINE DSC, situado no Centro Interdisciplinar de Bioloxía e Química (CICA). O quecemento e o arrefriado realizouse a unha velocidade de 10 K·min<sup>-1</sup>, desde 220 ata 370 K, baixo unha atmosfera de N<sub>2</sub>.

## **Difracción de raios X de po con radiación sincrotrón (SXRPD) e con temperatura variable**

A difracción de raios X de po con radiación sincrotrón (SXRPD) e con temperatura variable realizouse empregando unha  $\lambda = 0.71073$  Å na liña de feixe BM01, no sincrotrón do European Synchrotron Radiation Facility-ESRF (Grenoble, Francia). A mostra introduciuse no interior dun capilar de vidro de diámetro  $\phi = 0,5$  mm e este rotouse durante a recollida dos datos. O refinamento LeBail dos difractogramas obtidos realizouse co software GSAS-II.

## **Espectroscopía de impedancias complexas**

As medidas dieléctricas realizáronse en pastillas dos 3 compostos estudados neste traballo. Mediuse a constante dieléctrica en función da frecuencia e da temperatura utilizando un condensador de placas paralelas acoplado a un Solartron1260A Impedance/Gain-Phase Analyzer, usando frecuencias comprendidas entre 10 Hz e 1 MHz e unha amplitude de 1V (para as mostras de [TMAOH]<sub>2</sub>ZnCl<sub>4</sub> e [TMAOH]CuCl<sub>3</sub>) ou de 2V (para a mostra de [TMAOH]<sub>2</sub>CoCl<sub>4</sub>). Este condensador introduciuse no interior de un criostato refrixerado Janis SVT200T, e cun Lakeshore 322 acoplado para controlar a temperatura entre 300 e 360 K (no caso dos halometalatos) ou entre 300 e 350 K (no caso do composto [TMAOH]CuCl<sub>3</sub>). Todo este equipamento está situado na Facultade de Ciencias da Universidade da Coruña.

As pastillas dos compostos, cun área aproximada de 13 mm<sup>2</sup> e un grosor próximo a 1 mm, preparáronse cunha prensa Specac GS15011 e utilizando unha presión de 5 T. Na superficie destas pastillas realizouse un sputtering de ouro para asegurar un contacto eléctrico axeitado.

Realizáronse tódalas medidas en atmosfera de nitróxeno, realizando previamente diversos ciclos de baleiro e de gas  $N_2$  para asegurar que as mostras estiveran libres de auga.

## Calorimetría diferencial de varrido de alta presión (HP-DSC)

As medidas de HP-DSC realizáronse nun rango de presións de entre 1 a 1000 bar nun Setaram MICROCALVET DSC, situado na Queen Mary University of London e equipado cunha bomba de presión 260D Isco, a cal emprega  $N_2$  gas como medio de transmisión da presión. O rango de temperaturas no que se realizaron as medidas estaba comprendido entre 315 e 370 K, cunha velocidade de quecemento de  $1\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ .

## Espectroscopía de absorción ultravioleta-visible (UV-Vis)

Os espectros de absorción UV-Vis foron medidos cun espectrómetro Jasco V-650, situado no CICA, ao cal se lle incorporou unha esfera integradora Jasco ISV-722 para facer medidas de absorbancia con mostras sólidas. Os espectros medíronse entre 300 e 800 nm de lonxitude de onda.

## Estudos de conversión fototérmica

A conversión fototérmica dos compostos realizouse empregando un simulador solar Abet modelo 10500 cun accesorio 10513 Uniform Illumination, aplicando 1 sol de intensidade luminosa ( $1\text{ kW}/\text{m}^2$ ). Este aparato, situado no CICA, consiste nunha lámpada de alta potencia que xera unha luz semellante á producida polo sol. Co fin de evitar perdas de calor e maximizar a temperatura que se pode acadar, fabricouse un forno caseiro empregando paredes de lá de rocha comercial (Figura A-2) no interior do cal se colocaron as mostras as que se lle realizaron as medidas.



*Figura A-2.* Forno de lá de rocha empregado nos estudos de conversión

Para realizar estas medidas, fixéronse de novo pastillas de aproximadamente 4 mm de grosor a partir de po de cada un dos compostos empregando unha prensa Specac GS15011 e unha presión de 5 T. En cada unha das bases da pastilla colocáronse sendos termopares para rexistrar as temperaturas da parte da pastilla sobre a que incidía directamente a luz e da parte sobre a que

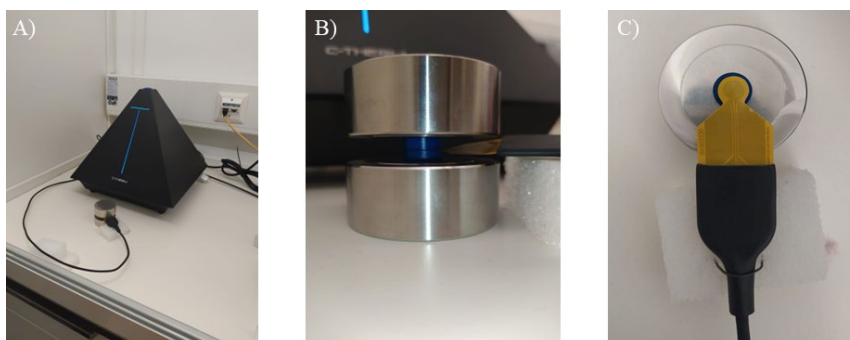
non incidía a luz de xeito directo (Figura 24). Ademais, colocouse un terceiro termopar fora do feixe de luz. As diferentes temperaturas fóronse rexistrando en intervalos de 100 ms.

A imaxe térmica do gradiente térmico das pastillas obtívose cunha cámara infravermella Optrix PI 640i.

## Medidas de condutividade térmica

Para determinar a condutividade térmica dos dous halometalatos estudados empregouse un C-Therm Trident cun sensor Transient Plane Source (TPS) Flex de 6 mm de diámetro (Figura A-1A e Figura A-1C), situado no CICA. Este sensor flexible permite estimar a condutividade térmica, a difusividade térmica e tamén o capacidade calorífica específica dos materiais. Baséase nunha pequena bobina na que se aplica un potencial eléctrico e produce calor. Isto dá lugar a nun aumento da temperatura na interface sensor-mostra, o que causa un cambio de voltaxe no sensor, xerando así un sinal<sup>[64]</sup>. As medidas en ambos halometalatos realizáronse cunha potencia de 0,03 W durante 30 s.

Para realizar estas medidas, fixéronse 2 pastillas de aproximadamente 4 mm de grosor a partir de po de cada un dos compostos a analizar empregando unha prensa Specac GS15011 e unha presión de 5 T. Unha vez obtidas, entre estas pastillas colocouse o detector TPS de xeito que a bobina quedara aliñada co centro das pastillas (Figura A-1B e Figura A-1C).



**Figura A-1.** A) Equipo C-Therm Trident co sensor TPS Flex. B) Colocación das pastillas de  $[\text{TMAOH}]_2\text{CoCl}_4$  e do sensor TPS Flex para a realización da medida. C) Detalle do sensor TPS Flex e aliñamento da bobina central co centro da pastilla.

