



UNIVERSIDADE DA CORUÑA

FACULTAD DE CIENCIAS

Grado en Química

Memoria del Trabajo de Fin de Grado

Síntesis, caracterización estructural y estudio de la estabilidad térmica y química de materiales barocalóricos emergentes para eco-refrigeración.

Síntese, caracterización estrutural e estudo da estabilidade térmica e química de materiais barocalóricos emerxentes para eco-refrixeración.

Synthesis, characterization and study of thermal and chemical stability of emergent barocaloric materials for eco-refrigeration.

Directores: Socorro Castro García

Juan Manuel Bermúdez García

Autora: Patricia Rojo Garea

Curso 2018/2019 –Convocatoria: septiembre

Agradecimientos:

A mis directores Socorro Castro y Juan Bermúdez, por la ayuda prestada y por todo lo que me enseñaron durante la realización de este trabajo de Fin de Grado.

A Manuel Sánchez y Javier García, por ayudarme en todo momento y en general, al grupo de investigación de QUIMOLMAT1.

También, a mi familia por todo el apoyo que me han dado.

Índice

1. Resumen/resumo/abstract.....	1
2. Introducción.....	4
2.1 Evolución histórica de los materiales barocalóricos.....	4
2.2 Ciclo de refrigeración de un material calórico.....	4
2.3 Efecto calórico en estado sólido.....	6
2.4 Híbridos derivados de la estructura tipo perovskita.....	8
2.5 Familia de perovskitas híbridas [TPrA][M(dca) ₃].....	10
3. Objetivos.....	13
4. Parte experimental.....	14
4.1 Síntesis de [TPrA][Mn(dca) ₃].....	14
4.2 Estudio de la estabilidad de [TPrA][Mn(dca) ₃].....	15
Ensayos de estabilidad térmica.....	15
Ensayos de solubilidad.....	15
Ensayos de estabilidad química en los fluidos.....	16
4.3 Síntesis [TPrA][Fe(dca) ₃].....	16
5. Instrumental y métodos.....	19
5.1 Análisis termogravimétrico (TGA).....	19
5.2 Difracción de rayos X (XDR).....	19
5.3 Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR).....	20
5.4 Calorimetría diferencia de barrido (DSC).....	20
6. Resultados y discusión.....	21
6.1 Caracterización del [TPrA][Mn(dca) ₃].....	21
6.1.1 Análisis termogravimétrico (TGA).....	21
6.1.2 Resultados de los ensayos de solubilidad.....	28
6.1.3 Difracción de rayos X (XRD).....	29
6.1.4 Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR).....	32
6.1.5 Calorimetría diferencial de barrido (DSC).....	34
6.2 Caracterización de [TPrA][Fe(dca) ₃].....	37

7. Conclusiones/conclusionés/conclusions	41
8. Cronograma	44
9. Bibliografía	45

Abreviaturas:

TPrA–Tetrapropilamonio

dca – Dicianamida

EtOH–Etanol

XRD–Difracción de rayos X

FTIR–Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier

TGA–Análisis termogravimétrico

DSC–Calorimetría diferencial de barrido

1. Resumen/resumo/abstract

Resumen

En este trabajo de Fin de Grado, se llevó a cabo la síntesis, caracterización y la realización de ensayos de estabilidad térmica, solubilidad y estabilidad química en los materiales híbridos de fórmula general $[TPrA][M(dca)_3]$ ($M = Mn^{2+}, Fe^{2+}$) para estudiar su viabilidad en sistemas de eco-refrigeración como potenciales materiales barocalóricos.

La caracterización se realizó mediante diferentes técnicas, tales como, análisis termogravimétrico (TGA), espectrometría infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), difracción de rayos X de polvo cristalino (XRD), y calorimetría diferencial de barrido (DSC).

Además, se realizaron cinco síntesis de $[TPrA][Fe(dca)_3]$, para establecer las condiciones óptimas necesarias para conseguir una buena reproducibilidad y averiguar la máxima cantidad que es posible preparar a escala de laboratorio y con una pureza aceptable. Posteriormente, se caracterizó mediante XRD. En este caso, no se siguió con los estudios de estabilidad como en $[TPrA][Mn(dca)_3]$, debido a los inconvenientes que surgieron a la hora de sintetizar una gran cantidad de este material.

Como resultado, se obtuvo $[TPrA][Mn(dca)_3]$ con una composición, estructura y morfología deseada. Además, se observó que este material presenta una estabilidad térmica hasta una temperatura de $250^{\circ}C$ y una estabilidad química aparentemente buena en los fluidos sobresaturados que se han empleado (etilenglicol y agua).

Tras la caracterización de $[TPrA][Fe(dca)_3]$ mediante XRD, se confirmó que se obtuvo el producto deseado en forma cristalina y cuanto mayor es la concentración de las disoluciones iniciales de reactivos en las síntesis de este material, más impurezas obtenemos.

Resumo

Neste traballo de fin de grao, realizouse a síntese, caracterización e a realización de ensaios de estabilidade térmica, solubilidade e estabilidade química nos materiais híbridos de fórmula xeral [TPrA][M(dca)₃] (M = Mn²⁺, Fe²⁺) para estudar a súa viabilidade en sistemas de eco-refrixeración como potenciais materiais barocalóricos.

A caracterización realizouse empregando diferentes técnicas, como a análise termogravimétrica (TGA), espectrometría infravermella por transformada de Fourier (FTIR), difracción de raios X de po cristalino (XRD), e calorimetría diferencial de varrido (DSC).

Ademais, realizáronse cinco sínteses de [TPrA][Fe(dca)₃], para establecer as condicións óptimas necesarias para conseguir unha boa reproducibilidade e descubrir a cantidade máxima que se pode preparar a escala de laboratorio e cunha pureza aceptable. Posteriormente, caracterizouse por XRD. Neste caso, non se seguiu cos estudos de estabilidade como en [TPrA][Mn(dca)₃] debido os inconvenientes que xurdiron ao sintetizar unha gran cantidade deste material.

Como resultado, obtívose [TPrA][Mn(dca)₃] cunha composición, estrutura e morfoloxía desexadas. Ademais, observouse que este material ten unha estabilidade térmica ata unha temperatura de 250 °C e unha estabilidade química aparentemente boa nos fluídos sobresaturados que se empregaron (etilenglicol e auga).

Despois da caracterización de [TPrA][Fe(dca)₃] por XRD, confirmouse que o produto desexado se obtivo en forma cristalina e canto maior sexa a concentración das solucións de reactivo inicial nas sínteses deste material, máis impurezas obtemos.

Abstract

In this work, was carried out the synthesis, characterization and the thermal stability, solubility and chemical stability tests in the hybrid materials of general formula $[\text{TPrA}][\text{M}(\text{dca})_3]$ ($\text{M} = \text{Mn}^{2+}$, Fe^{2+}) to study its viability in eco-cooling systems as potencial barocaloric materials.

The characterization was performed using different techniques, such as thermogravimetric analysis (TGA), Fourier transform infrared spectrometry (FTIR), powder X-ray diffraction (XRD), and differential scanning calorimetry (DSC).

Five syntheses of $[\text{TPrA}][\text{Fe}(\text{dca})_3]$, were performed to establish the optimal conditions necessary to get good reproducibility and find out the maximum amount that can be prepared on a laboratory scale and with an acceptable purity. Afterwards, it was characterized by XRD. In this case, stability studies were not performed as in $[\text{TPrA}][\text{Mn}(\text{dca})_3]$, due to the inconveniences when synthesizing a large amount of this material.

As a result, $[\text{TPrA}][\text{Mn}(\text{dca})_3]$ was obtained with a desired composition, structure and morphology. In addition, it was observed that this material has a thermal stability until a temperature of 250 °C and an apparently good chemical stability in the supersaturated fluids that have been used (ethyleneglycol and water).

After characterization of $[\text{TPrA}][\text{Fe}(\text{dca})_3]$ by XRD, it was confirmed that the desired product was obtained in crystalline form and when the concentration of the initial reagent solutions is higher in the syntheses of this material, we obtain more impurities.

2. Introducción

2.1 Evolución histórica de los materiales barocalóricos

La refrigeración, junto con los sistemas de aire acondicionado, abarca alrededor del 20% del consumo mundial de energía y se espera que este porcentaje aumente considerablemente a lo largo de los próximos años.

La tecnología actual de los dispositivos de refrigeración está basada en lo que se conoce como compresión de vapor, la cual consiste en la compresión y expansión de un fluido refrigerante, como son los clorofluorocarbonados (CFCs), hidrofluorocarbonados (HFCs) o los hidroclorofluorocarbonados (HCFCs).

Sin embargo, estos fluidos refrigerantes tienen un impacto ambiental perjudicial considerable. Durante la década de los 80, los refrigerantes CFCs (ahora prohibidos por el Protocolo de Montreal) fueron los principales responsables del deterioro de la capa de ozono. Mientras que, en la actualidad, tanto los HFCs como HCFCs son gases de efecto invernadero que contribuyen al calentamiento global.

Por este motivo, la Unión Europea está eliminando progresivamente el uso de estos refrigerantes fluorados mediante la normativa EU Regulation N° 517/2014.¹

Así pues, uno de los grandes desafíos científicos y tecnológicos actuales es encontrar alternativas de enfriamiento eficientes y más respetuosas con el medio ambiente.

En vista de estos antecedentes, la refrigeración a base de materiales en estado sólido con grandes efectos calóricos se está convirtiendo en una buena alternativa a la tecnología de compresión de vapor. Dichos materiales (véanse los apartados 2.2 y 2.3), presentan grandes cambios isotérmicos de entropía o grandes cambios adiabáticos de temperatura cuando son sometidos a la aplicación de un campo externo (magnético, eléctrico o mecánico).²

2.2 Ciclo de refrigeración de un material calórico

El ciclo termodinámico de enfriamiento para cualquier material calórico de refrigeración en estado sólido, consta de cuatro etapas principales (ver Figura 1):

- Primera etapa: el campo externo (magnético, eléctrico o mecánico) se aplica en condiciones adiabáticas (el sistema no intercambia calor con su entorno) incrementado la temperatura del material.
- Segunda etapa: bajo un valor constante de campo externo, el material se enfría y transfiere el calor a un disipador de calor.

- Tercera etapa: el material se enfría aún más al eliminar el campo externo en condiciones adiabáticas.
- Cuarta etapa: el material una vez enfriado, absorbe calor desde el depósito frío (por ejemplo, de una nevera) recuperando así el estado inicial.

Cabe destacar, que este ciclo de refrigeración no solo lo experimentan los materiales calóricos en estado sólido, sino también los fluidos refrigerantes actuales.

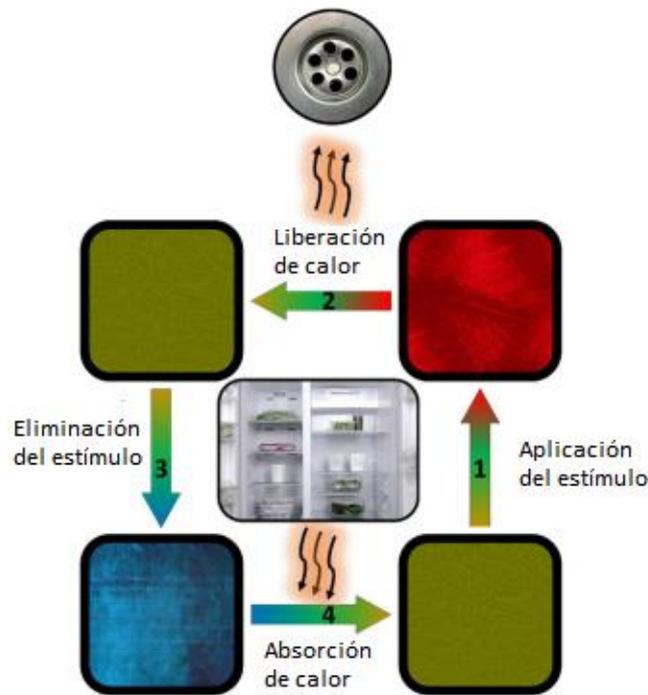


Figura 1. Ciclo de enfriamiento que experimenta un material calórico.³

Los avances que se esperan conseguir con las nuevas tecnologías de refrigeración a base de materiales en estado sólido, son:

- i) Los gases peligrosos y contaminantes son eliminados, ya que solo se requiere el uso de materiales sólidos, y en algunos casos también de fluidos inocuos (alcoholes, aire, agua, etc.) en los que se pueden suspender los sólidos para la transferencia de calor.
- ii) El refrigerante, al ser un sólido, es más sencillo de manipular, reciclar y/o recuperar, minimizando pérdidas económicas por fugas así como riesgos para el usuario y el medioambiente.
- iii) En algunos casos, se elimina el ruido debido al compresor del refrigerante, especialmente en materiales donde el estímulo aplicado es un campo magnético o eléctrico.

- iv) En comparación con la tecnología de compresión de vapor, estos sistemas serán más compactos y eficientes.

A continuación, se describen en detalle los tipos de materiales calóricos existentes.

2.3 Efecto calórico en estado sólido

En este contexto, actualmente podemos clasificar los tres tipos de materiales calóricos en función del estímulo que se emplea para obtener el efecto calórico (ver Figura 2):

- Magnetocalóricos: en los que se emplea un campo magnético externo para inducir el efecto calórico.
- Electrocalóricos: en los que se emplea un campo eléctrico.
- Mecanocalóricos: en los que se emplea como estímulo una fuerza mecánica. Estos pueden clasificarse a su vez en elastocalóricos (cuando la fuerza es aplicada uniaxialmente, ya sea de tensión o de compresión) o barocalóricos (cuando la fuerza empleada es aplicada de forma isostática, como por ejemplo la presión hidrostática).³

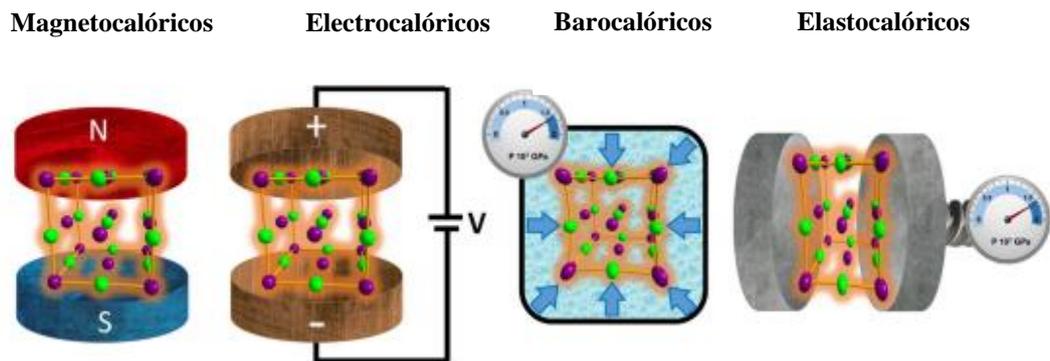


Figura 2. Esquema de la clasificación de los materiales calóricos según el estímulo aplicado.³

Lo más habitual, es que la entropía de un material calórico disminuya cuando se aplica isotérmicamente un estímulo externo ya sea magnético, eléctrico o mecánico; por el contrario, su temperatura aumenta cuando este estímulo se aplica adiabáticamente.

En resumidas cuentas, dichos materiales se calientan bajo la aplicación de un campo externo y se enfrían cuando este se retira. Además, todos ellos pueden ser utilizados para desarrollar sistemas de refrigeración en estado sólido basados en ciclos termodinámicos de refrigeración (véase apartado 2.2).

Hasta ahora, los materiales calóricos más prometedores estudiados, son los que exhiben efectos magnetocalóricos muy grandes, denominados “gigantes”, donde el cambio isotérmico de entropía es igual o superior a $\Delta S = 10 \text{ J K}^{-1} \text{ kg}^{-1}$.

Sin embargo, estos materiales son bastante caros (la mayoría de ellos derivados de tierras raras), lo que supone grandes inconvenientes para su aplicación comercial y/o industrial. Además, requieren la aplicación de campos magnéticos bastante grandes ($H > 2 \text{ T}$).

Otro inconveniente que se ha hallado recientemente, es la existencia en estos materiales del fenómeno conocido como histéresis, el cual, conlleva a pérdidas de la eficiencia de los procesos cíclicos de trabajo en los que el material es sometido a la aplicación y retirada del estímulo encargado de inducir dicho efecto calórico.

A priori, podrían obtenerse sistemas de refrigeración más accesibles económica y tecnológicamente, sustituyendo el campo magnético por un estímulo más sencillo a la hora de su aplicación, como es la presión. Sin embargo, los estudios de estos materiales son más escasos en comparación con el resto de materiales calóricos.

Hoy en día, la mayoría de los estudios sobre materiales mecanocalóricos, y más específicamente barocalóricos, concluyen que los efectos calóricos observados son mínimos debido a la poca sensibilidad y a los pequeños cambios de entropía que presentan estos materiales frente a la presión. Así por ejemplo, en el caso de las perovskitas de PbTiO_3 , BaTiO_3 y en la misma línea, en el óxido mixto $\text{Pr}_{1-x}\text{La}_x\text{NiO}_3$, se ha comprobado que aplicando presiones hidrostáticas del orden de 5 kbar (0,5 kPa) solo se consigue un pequeño enfriamiento efectivo que compite con el fenómeno de calentamiento elástico.

En definitiva, cada uno de los diferentes materiales calóricos presenta dificultades a la hora de su implantación tecnológica, por ejemplo, los voltajes de ruptura dieléctrica en los materiales electrocalóricos, la ruptura por fatiga uniaxial en los materiales elastocalóricos o las grandes presiones que son requeridas en los materiales barocalóricos.

Pero a pesar de estos inconvenientes, recientemente se han encontrado efectos barocalóricos “gigantes” cerca de la temperatura ambiente en algunas aleaciones, en perovskitas de fluoruros y oxifluoruros, y en el compuesto ferrieléctrico sulfato de amonio, pero siempre a presiones relativamente altas ($p > 1 \text{ kbar}$).

En este contexto, recientemente ha surgido un gran avance al encontrarse una familia de compuestos híbridos orgánico-inorgánicos con estructura tipo perovskita.

Estos híbridos, presentan efectos barocalóricos “gigantes” ($\Delta S \sim 37 \text{ J K}^{-1} \text{ kg}^{-1}$) y requieren baja presión ($p < 70 \text{ bar}$) a una temperatura próxima a la temperatura ambiente ($T \sim 330 \text{ K}$). Esto se debe a la combinación de componentes flexibles de naturaleza orgánica e inorgánica que permiten una enorme diversidad estructural y química y además, los hace muy sensibles frente a estímulos externos, como es en este caso la presión.²

2.4 Híbridos derivados de la estructura tipo perovskita

El término de perovskita viene dado por una amplia familia de materiales con el mismo tipo de estructura que el CaTiO_3 , cuya fórmula general es ABX_3 , donde X es normalmente un anión oxígeno, haluro o nitruro, A es un catión alcalino, alcalinotérreo o lantánido, y B es un catión de metal de transición de menor tamaño.

Estos compuestos, presentan una estructura cristalina definida por una red tridimensional de octaedros $[\text{BX}_6]$, que se unen compartiendo vértices, y con los cationes A situados dentro de las cavidades cubo-octaédricas que dejan los octaedros (ver Figura 3).

Existen dos formas intercambiables de representar la celda unidad en estos compuestos:

(i) la primera contiene cationes A situados en las esquinas del cubo, un catión B centrado en el cubo y aniones X en el centro de las caras (ver Figuras 3a), aunque a veces el catión B rodeado por los aniones X se representa como un octaedro $[\text{BX}_6]$ (ver Figuras 3b);

(ii) en la segunda, el catión A está centrado en el cuerpo, los cationes B está situados en las esquinas y los aniones X se sitúan en el centro de las aristas (ver Figura 3c), aunque de nuevo los cationes B rodeados por los aniones X se representan a veces como octaedros $[\text{BX}_6]$ (ver Figura 3d).

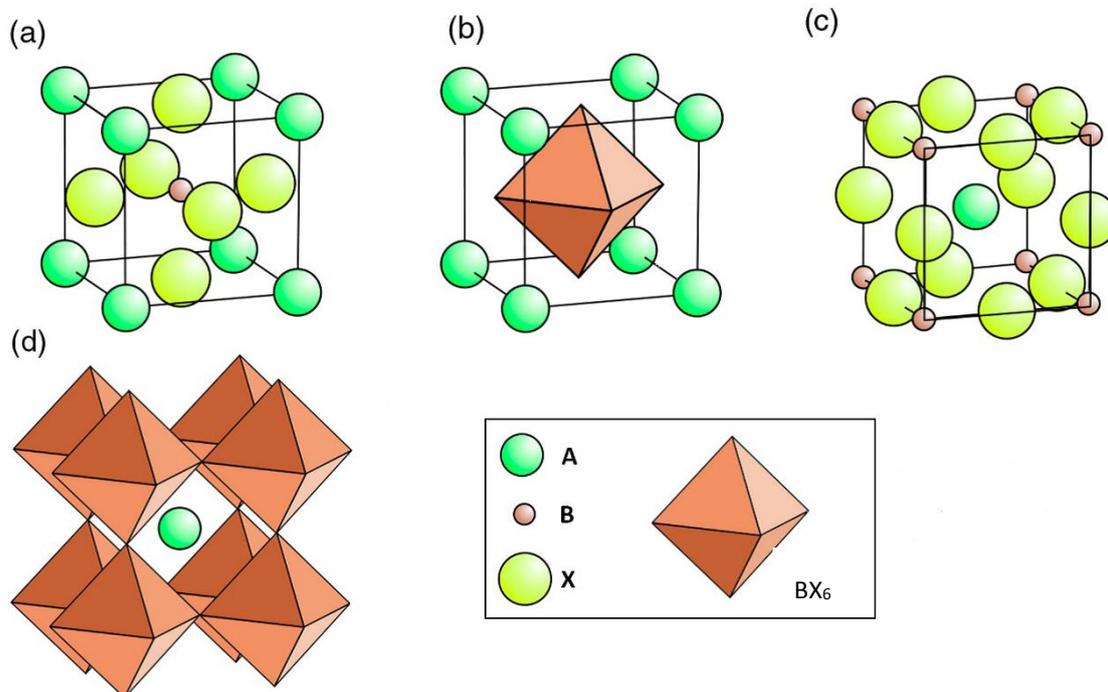


Figura 3. Diferentes representaciones de la estructura cristalina ideal de una perovskita con fórmula ABX_3 .^{3, 4, 5}

Estos materiales tan versátiles, presentan una gran variedad de propiedades, tales como piezoelectricidad, ferroelectricidad, ferromagnetismo, superconductividad, etc. Es por esto que, a lo largo de estos últimos años, los científicos centraron sus estudios en esta familia de materiales, llegándose a encontrar materiales híbridos orgánico-inorgánicos que también presentan dicha estructura tipo perovskita, como se describe a continuación.⁴

Los materiales híbridos orgánico-inorgánicos han recibido mucha atención desde los años 90. Su estructura cristalina está integrada por unidades orgánicas e inorgánicas que consisten, en cationes metálicos unidos por ligandos bidentados puente que forman una red tridimensional y que pueden albergar moléculas (y/o iones) huésped dentro de sus cavidades (ver Figura 4).³

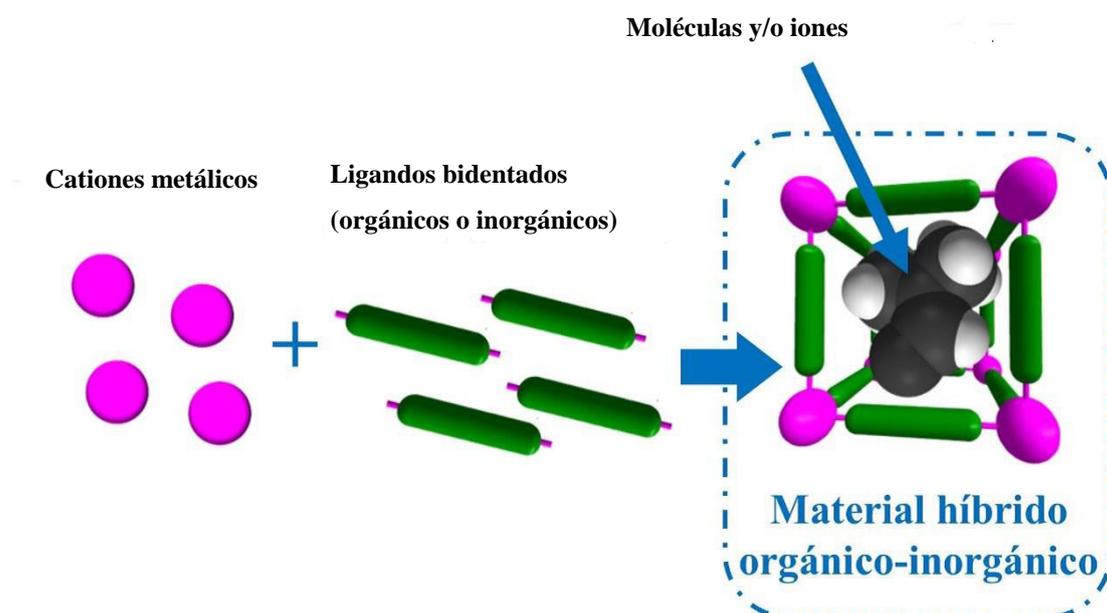


Figura 4. Representación general de un material híbrido orgánico-inorgánico formado por cationes metálicos, ligandos bidentados y moléculas (y/o iones) huésped.³

Estos materiales tienen una gran riqueza estructural y versatilidad funcional, y pueden clasificarse en dos grandes grupos en función de su porosidad:

- i) Híbridos porosos: son aquellos que están constituidos por grandes cavidades que pueden alojar moléculas/iones huésped de gran tamaño, favoreciendo la difusión, adsorción, intercambio, almacenamiento y la liberación de distintos compuestos químicos. Tienen una gran aplicabilidad en el campo de la catálisis, separación molecular, almacenamiento de hidrógeno, captura de CO₂, transporte de fármacos, etc.
- ii) Híbridos densos: son aquellos que presentan una estructura más compacta que los anteriores con cavidades de menor tamaño, lo que supone una movilidad mucho más limitada de las especies huésped. Estos materiales presentan distintas

propiedades funcionales cooperativas, tales como la ferroelectricidad, el magnetismo, piezoelectricidad, etc.³

Los materiales híbridos con estructura cristalina tipo perovskita pertenecen al segundo grupo de híbridos densos. Estos compuestos presentan una estequiometría ABX_3 basada en redes tridimensionales de octaedros $[BX_6]$ (ver Figura 5). En dicha estructura, B son generalmente cationes de metales de transición, y X son aniones orgánicos poliatómicos bidentados puente o ligandos haluro. Estos octaedros forman cavidades pseudo-cuboctaédricas donde se alojan los cationes A de mayor tamaño, que por lo general suelen ser cationes orgánicos de alquilamonio.

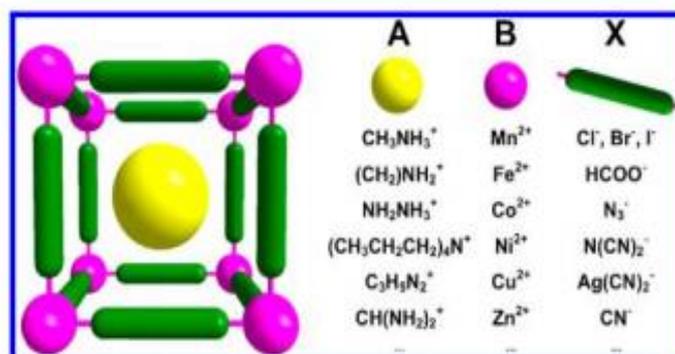


Figura 5. Representación de la estructura general de una perovskita híbrida orgánico-inorgánica, la cual puede combinar distintas especies A, B y X.

En estos híbridos orgánico-inorgánicos ya se conocían propiedades funcionales muy interesantes (ferroelectricidad, magnetismo, ferroelasticidad, etc.), pero ha sido muy recientemente cuando se ha encontrado que también tienen un gran potencial como materiales calóricos para refrigeración en estado sólido, tal y como se describe a continuación^{6, 7, 8}

2.5 Familia de perovskitas híbridas $[TPrA][M(dca)_3]$

La perovskita híbrida con fórmula $[TPrA][M(dca)_3]$ ($TPrA$ = catión tetrapropilamonio, $[CH_3CH_2CH_2]_4N^+$; dca = anión dicianamida, $[N(CN)_2]^-$) fue el primer material híbrido que presentó efectos calóricos, específicamente efectos barocalóricos, muy prometedores para aplicaciones de refrigeración en estado sólido.²

Este compuesto presenta una estructura tipo perovskita, con los cationes de Mn^{+2} unidos por ligandos dca , en una coordinación octaédrica $[MnN_6]$, formando una red tridimensional con cavidades pseudo-cuboctaédricas donde se sitúan los cationes $TPrA$.

El material presenta dos polimorfos, un polimorfo I que posee una estructura cristalina mucho más ordenada y con menos desorden en los ligandos dca y en los cationes $TPrA$ y un polimorfo II, que presenta un desorden mucho mayor en los átomos de carbono y nitrógeno de los ligandos

dca y también en los átomos de carbono de los grupos propilo de los cationes TPrA (ver Figura 6).¹⁰

Los estudios recientes, muestran que este material presenta un efecto barocalórico “gigante” asociado a una transición de fase estructural que ocurre cerca de temperatura ambiente ($T_i \sim 330$ K), y que muestra una gran respuesta frente a la presión, como puede observarse por calorimetría diferencial de barrido (ver Figura 7).

A temperaturas por debajo de dicha transición ($T < T_i$) el material presenta el llamado polimorfo I, mientras tanto, el polimorfo II, se sitúa por encima de la transición de fase ($T > T_i$) (ver Figura 6).

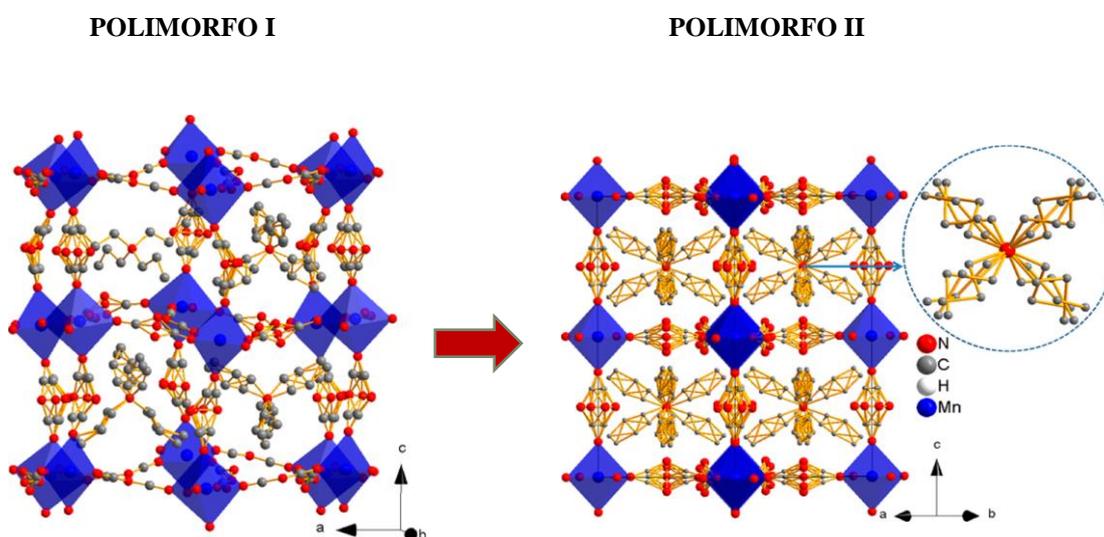


Figura 6. Estructura cristalina de los polimorfos de la perovskita [TPrA][Mn(dca)₃] antes (polimorfo I) y después (polimorfo II) de la transición estructural inducida térmicamente.¹⁰

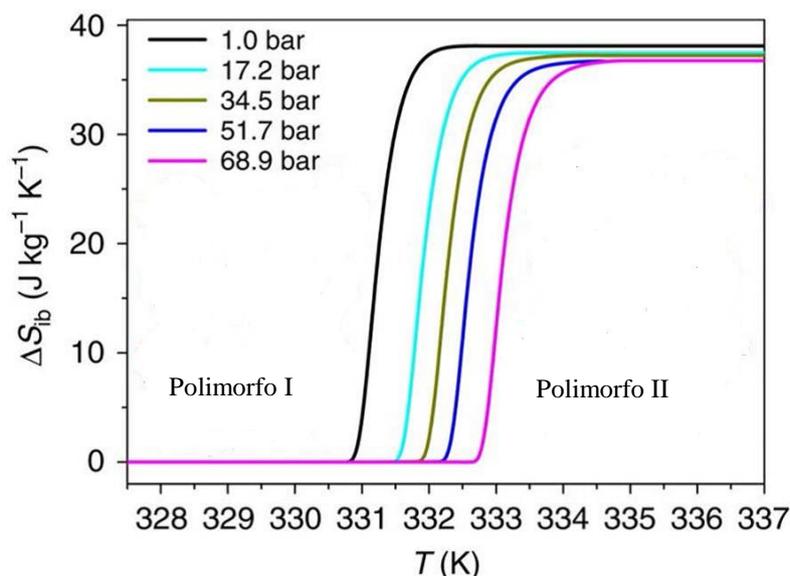


Figura 7. Cambio de entropía frente a la temperatura asociado a la transición de fase del compuesto $[\text{TPrA}][\text{Mn}(\text{dca})_3]$ a distintas presiones hidrostáticas. Nota: la temperatura de transición, indicada por el punto de inflexión de la curva a $\Delta S = 0 \text{ J K}^{-1} \text{ kg}^{-1}$, se desplaza a temperaturas más altas con la presión.²

En la Figura 7 se observa que la transición estructural tiene lugar de manera brusca a una temperatura en torno a 330 K (próxima a la temperatura ambiente), y que va asociada a un cambio de entropía de $68 \text{ J K}^{-1} \text{ kg}^{-1}$. Además, dicha transición estructural se ve afectada al aplicar presión sobre el material (hasta unos 68.9 bar, que es un valor moderado y del orden de las presiones que se aplican en los actuales sistemas de refrigeración por compresión de fluidos), de manera que al aumentar la presión, aumenta ligeramente la temperatura a la que tiene lugar la transición, y se mantiene el valor del incremento de entropía.

Por otra parte, también se ha descrito otro material análogo (con estructura y transiciones estructurales similares) a la perovskita $[\text{TPrA}][\text{Mn}(\text{dca})_3]$ donde el catión Mn^{2+} , ha sido sustituido por otro catión divalente de menor tamaño, como es el caso del Fe^{2+} .

Previamente a este trabajo de Fin de Grado, ya se han estudiado las transiciones estructurales de este material las cuales, tienen lugar en torno a una temperatura de 293 K pero dicho compuesto no había sido preparado en cantidades suficientes para ser estudiado como barocalórico para estas aplicaciones.¹¹

Hasta ahora, los estudios realizados indican que estos materiales híbridos son susceptibles de presentar efectos barocalóricos “gigantes” de gran interés para refrigeración en estado sólido. Sin embargo, hasta hoy no se han realizado estudios de estabilidad química y/o térmica para conocer si estos materiales se podrían implementar en tecnologías de refrigeración de manera práctica y sin deteriorarse en entornos de trabajo. Por ello, este es uno de los principales objetivos del presente Trabajo de Fin de Grado, tal y como se describe a continuación.

3. Objetivos

Los objetivos principales de este Trabajo de Fin de Grado, son la síntesis, caracterización y estudios de la estabilidad térmica, así como de la estabilidad química y solubilidad en diferentes fluidos de la familia de materiales híbridos barocalóricos tipo perovskita con formula general $[TPrA][M(dca)_3]$, específicamente los compuestos $[TPrA][Mn(dca)_3]$ y $[TPrA][Fe(dca)_3]$.

Para llevar a cabo el cumplimiento de estos objetivos, se realizaron las siguientes etapas:

- Búsqueda bibliográfica acerca de las propiedades barocalóricas en materiales híbridos orgánico-inorgánicos, estructura y aplicaciones.
- Planificación y síntesis de los compuestos de interés.
- Caracterización estructural y morfológica de todos los materiales objeto de estudio mediante las técnicas de difracción de rayos X de polvo (XRD), espectrometría infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), análisis termogravimétrico (TGA) con analizador de FTIR y calorimetría diferencial de barrido (DSC).
- Estudio de la estabilidad de los materiales preparados, cuando se suspenden en fluidos susceptibles de ser utilizados como soportes para su uso en dispositivos de refrigeración barocalórica.

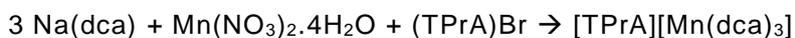
4. Parte experimental

En este apartado se explica la preparación de los materiales y los ensayos de estabilidad realizados.

4.1 Síntesis de [TPrA][Mn(dca)₃]

Reacción general

Para sintetizar el compuesto híbrido orgánico-inorgánico objeto de estudio, se hace reaccionar dicianamida sódica, Na(dca), y bromuro de tetrapropilamonio, (TPrA)Br, con nitrato de manganeso:



Reactivos

En la Tabla 1 se indican las cantidades de reactivos utilizados para cada síntesis.

Compuesto	V (ml)	m (g)	P _m (g/mol)
Na(dca)		6.330	89.03
(TPrA)Br		6.180	266.26
Mn(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O		5.799	251.01
H ₂ O	120		
EtOH	150		

Tabla 1. Cantidades necesarias de reactivos para la preparación de [TPrA][Mn(dca)₃].

Material

- Material filtración a vacío
- Probeta (100 ml)
- Vidrio de reloj
- Pipeta Pasteur
- Pinzas y nuez
- Soporte
- Matraz fondo redondo (500 ml)
- Placa calefactora IKA RTC Basic con sonda
- Vasos de precipitados (250 ml y 100 ml)

Procedimiento experimental

Para la síntesis de 10 g de producto final, se prepararon tres disoluciones por separado: (i) una disolución de 6.176 g de (TPrA)Br (98%) en 150 ml de etanol, (ii) una disolución de 5.789 g de $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (97%) en 50 ml de agua desionizada, y (iii) una disolución de 6.372 g de Na (dca) (96%) en 70 ml de agua desionizada.

Las disoluciones se prepararon en dos vasos de precipitados 100 ml y uno de 250 ml, respectivamente, que se calentaron sobre una placa calefactora a una temperatura de 70°C con agitación magnética hasta su total disolución. Los vasos de precipitados se taparon con un vidrio de reloj para evitar que se evaporase el disolvente. Una vez que alcanzó la disolución completa, se trasvasaron las tres disoluciones a un matraz de fondo redondo de 500 ml y seguidamente la mezcla de reacción se concentró en el rotavapor.²

Finalmente, se obtuvo un polvo cristalino de color blanco (véase Figura 9) y se recogió por filtración lavándolo varias veces con etanol.

4.2 Estudio de la estabilidad de $[\text{TPrA}][\text{Mn}(\text{dca})_3]$

En este trabajo, se realizaron estudios de estabilidad del compuesto $[\text{TPrA}][\text{Mn}(\text{dca})_3]$.

Por un lado se estudió la estabilidad térmica del sólido mediante ATG, y además se estudió la solubilidad y la estabilidad química del sólido en dos fluidos estándar que pueden utilizarse como intercambiadores de calor en sistemas de refrigeración: agua destilada y etilenglicol.

Ensayos de estabilidad térmica

En este apartado se llevó a cabo el análisis térmico del compuesto $[\text{TPrA}][\text{Mn}(\text{dca})_3]$ mediante ATG, en dos atmósferas distintas (aire y nitrógeno), y analizando los gases resultantes de la descomposición con un analizador de FTIR. El programa de temperaturas que se empleó fue un calentamiento desde temperatura ambiente hasta 1000 °C usando una rampa de 5 °C min⁻¹. Estos análisis nos servirán posteriormente para saber hasta qué temperatura son estables los materiales en las distintas atmósferas.

Ensayos de solubilidad

Este estudio consistió en estudiar la solubilidad del material en dos fluidos intercambiadores de calor, en condiciones de temperatura ambiente y durante un tiempo corto (3 horas).

Para ello, en un vaso de precipitados de 50 ml, se añadieron 10 ml de fluido (agua destilada o etilenglicol, según el experimento). Los vasos de precipitados con sus respectivos fluidos se colocaron encima de una placa calefactora fijando la temperatura a 25 °C y se sometieron a

agitación magnética. Se pesaron 1.024 g y 1.020 g de material híbrido [TPrA][Mn(dca)₃], que fueron añadidos a los 10 ml de agua y etilenglicol, respectivamente. Ambas mezclas se dejaron agitando durante 3 horas.

Al cabo de las tres horas se filtraron ambas disoluciones a vacío, recuperando parte de los compuestos sólidos, los cuales se lavaron con 1 ml de etanol, se secaron y se pesaron. Por diferencia de peso se calculó la cantidad de [TPrA][Mn(dca)₃] disuelta en cada uno de los fluidos (ver apartado 6.1.2 de resultados y discusión).

Ensayos de estabilidad química en los fluidos

En este apartado se estudió la estabilidad química del material suspendido en los dos fluidos (agua destilada y etilenglicol) en condiciones de temperatura ambiente y durante tiempos más largos que en el apartado anterior (24 horas y 1 semana). También se estudió la estabilidad de los materiales sólidos al aire, con humedad controlada, durante 1 mes.

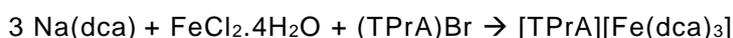
Para el estudio de estabilidad química en los fluidos, en un vaso de precipitados de 50 ml se añadieron 10 ml de fluido (agua destilada o etilenglicol, en cada caso). Los vasos de precipitados, con sus respectivos fluidos, se colocaron encima de una placa calefactora fijando la temperatura a 25 °C y ambos se sometieron a agitación magnética. A continuación, se añadieron 0.5 g por encima del límite de solubilidad del material en cada uno de los fluidos para garantizar la presencia de material sólido sin disolver.

Una vez hecho esto, la mezcla de fluidos con material sólido se dejaron en reposo y expuestas al aire por un tiempo de 24 horas y 1 semana, cada una. Al cabo de este tiempo, el compuesto sólido se recuperó por filtración y tras secarlo fue analizado mediante XRD, FTIR y DSC para ser comparado con los datos obtenidos para la muestra fresca original.

Una vez hecho esto, las muestras sólidas se dejaron expuestas al aire bajo condiciones de humedad controlada. Este proceso se realizó en cristalizadores abiertos colocados en un desecador equipado con un higrómetro para medir la humedad ambiental. Al cabo de 1 mes, las muestras se caracterizaron por XRD, FTIR y DSC.

4.3 Síntesis [TPrA][Fe(dca)₃]

Para sintetizar el compuesto híbrido orgánico-inorgánico objeto de estudio, se hace reaccionar dicianamida sódica, Na(dca), y bromuro de tetrapropilamonio, (TPrA)Br, con con cloruro de hierro (II):



A diferencia del compuesto de Mn, la síntesis del análogo de Fe supuso un mayor reto debido a la baja solubilidad del cloruro de hierro (II) en agua y a la tendencia a la oxidación y a la formación de hidróxidos del catión Fe^{2+} en medio acuoso. Por ello, se realizaron varias síntesis en distintas condiciones, para establecer las condiciones óptimas necesarias para conseguir una buena reproducibilidad, pureza y escalabilidad.

A continuación, se resume en las Tablas 2 y 3 las distintas condiciones de síntesis empleadas en este estudio.

Reactivos

Compuesto	Pm (g/mol)
Na(dca)	89.03
(TPrA)Br	266.26
$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	198.83

Tabla 2: Reactivos utilizados.

Número de síntesis	Cantidad teórica de producto final(g)	Na(dca) (g)	(TPrA)Br (g)	$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (g)	H_2O (ml)	EtOH (ml)
Síntesis 1	1	0.630	0.621	0.460	20	10
Síntesis 2	1	0.630	0.621	0.460	20	10
Síntesis 3	2	1.264	1.234	0.923	50	25
Síntesis 4	1	1.264	1.234	0.923	4	2
Síntesis 5	5	3.159	3.085	2.3038	35	15

Tabla 3. Distintas condiciones de síntesis estudiadas en este trabajo para obtener el compuesto $[\text{TPrA}][\text{Fe}(\text{dca})_3]$.

El material empleado en la síntesis de este material es el mismo que se empleó en la preparación del compuesto análogo de Mn.

Procedimiento experimental

Síntesis 1:

Para la síntesis de 1 g de producto final, se prepararon tres disoluciones por separado: (i) una disolución de 0.625 g de (TPrA)Br (98%) en 10 ml de etanol, (ii) una disolución de 0.452 g de $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (98%) en 10 ml de agua desionizada, y (iii) una disolución de 0.634 g de Na(dca) (96%) en 70 ml de agua desionizada.

A continuación, se trasvasaron las disoluciones a un vaso de precipitados de 250 ml y se colocaron sobre una placa calefactora con agitación magnética, calentando a una temperatura moderada (50 °C) suficiente para obtener una mezcla homogénea.

El vaso de precipitados se tapó con un vidrio de reloj para evitar que se evaporase el disolvente. Una vez que la mezcla de reacción estuvo totalmente homogénea se concentró en la placa a una temperatura de 70°C hasta observar cristales en la superficie. Finalmente, la disolución se dejó enfriar a temperatura ambiente, y los cristales obtenidos fueron recogidos por filtración a vacío y lavados con etanol.¹¹

Síntesis 2-5:

El procedimiento experimental de la síntesis 2, es prácticamente igual a la síntesis anterior descrita, exceptuando el hecho de que solo se calentó previamente la disolución de Na(dca) (96%) ya que esta era difícil de disolver a temperatura ambiente. Por tanto, en este caso el vaso de precipitados se tapó con un vidrio de reloj para evitar que se evaporase el disolvente y finalmente, una vez que se logró disolver totalmente la Na(dca) se procedió a añadir la misma a un vaso de precipitados de 250 ml junto con las dos disoluciones restantes. Por último, se sometió a la mezcla de reacción a un calentamiento de 70°C y se concentró hasta que se observaron cristales. Las cantidades de reactivos se detallan en la Tabla 3.

En cuanto a las síntesis 3, 4 y 5, se llevaron a cabo de la misma forma que la síntesis 2, variando únicamente las cantidades a preparar de producto final y las cantidades de reactivos y disolventes empleados, según se detalla también en la Tabla 3.

5. Instrumental y métodos

5.1 Análisis termogravimétrico (TGA)

El fundamento del análisis termogravimétrico es la medición de la variación de masa de una muestra cuando, en una atmósfera controlada, es sometida a un programa de temperaturas.⁵

Una pérdida de masa en función de la temperatura, supone una pérdida de agua o de elementos volátiles. Por el contrario, una ganancia de peso supondría la oxidación o adsorción de gas. La pérdida o ganancia de masa, nos permite obtener información sobre la composición de la muestra y sobre su estabilidad térmica.

El equipo utilizado fue un analizador STA/TG-DSC (Simultaneous Termogravimetry -Diferencial Scanning Calorimetry) Netzch STA 449 Jupiter, situado en el SAI de la UDC.

El programa de temperaturas usado fue de temperatura ambiente hasta 1000 °C con una rampa de 5 °C min⁻¹.

5.2 Difracción de rayos X (XDR)

La difracción de rayos X de polvo es una técnica no destructiva de caracterización, usada para la identificación cualitativa de las fases cristalinas presentes en un material (identificación estructural, control de la pureza y cristalinidad del producto obtenido).

Esta técnica de caracterización, también es útil para extraer información sobre el tamaño de partícula, simetría del cristal, cuantificación de compuestos en mezclas de fases cristalinas, obtención de parámetros de celda e incluso para determinar posiciones atómicas.

En esta técnica, los rayos X inciden con una longitud de onda determinada sobre la muestra donde las redes cristalinas, formadas por planos atómicos, separadas por distancias del orden de Å, actúan como redes de difracción y finalmente los rayos X salen difractados.⁵

Los denominados máximos de difracción que provienen de las interferencias constructivas de la radiación difractada, se producen a valores de ángulos 2θ y son característicos para cada material, siendo θ el ángulo que forma la radiación incidente con los planos cristalinos. La conocida ecuación de Bragg relaciona el ángulo de incidencia, θ , con la longitud de onda empleada, λ , y el espaciado interplanar para cada familia de planos cristalográficos, d_{hkl} , según

$2d_{hkl} \cdot \sin \theta = n\lambda$, donde n corresponde a un número entero.

El equipo empleado en este trabajo para la caracterización de los compuestos sintetizados es un difractómetro de RX SIEMENS D5000 el cual, está situado en el edificio de Servicios de Apoyo a la Investigación de la Universidad de A Coruña.

5.3 Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)

La espectroscopía FTIR es una técnica de caracterización que permite identificar bandas de absorción como producto de la diferente vibración de los enlaces presentes en un compuesto. Esto nos permite obtener información sobre las características de dichos enlaces.⁵

Para la caracterización de los compuestos se empleó la técnica de espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) de reflectancia total atenuada (ATR). El equipo empleado fue ThermoScientific Nicolet Is10 situado en el centro de Investigaciones científicas Avanzadas (CICA) de la Universidad de A Coruña (ver Figura 8).



Figura 8. FTIR ATR ThermoScientific Nicolet iS10.

5.4 Calorimetría diferencia de barrido (DSC)

La calorimetría diferencial de barrido es una técnica de caracterización que nos permite estudiar cualquier tipo de transición que manifieste un cambio en la energía térmica del sistema, como es el caso de transiciones estructurales y cambios de fase.

En este estudio se empleó el equipo TA Instruments MDSC Q2000 situado en el laboratorio del grupo Proterm en la Escuela Politécnica Superior de la Universidad de A Coruña, Campus de Ferrol. En el interior del equipo, empleando una rampa de calentamiento programado, se sitúan en recipientes de aluminio diferentes el material sintetizado y la muestra de referencia.

El fundamento de esta técnica calorimétrica, es determinar el flujo de calor diferencial empleado cuando se mantienen la muestra del material objeto de estudio y la muestra de referencia inerte, a una misma temperatura.

6. Resultados y discusión

6.1 Caracterización del [TPrA][Mn(dca)₃]

La Figura 9 muestra el compuesto [TPrA][Mn(dca)₃] sintetizado. Como se puede apreciar en la misma, la apariencia del compuesto consiste en un polvo cristalino de color blanco.



Figura 9. Morfología del compuesto [TPrA][Mn(dca)₃] sintetizado.

6.1.1 Análisis termogravimétrico (TGA)

Se realizó la caracterización de [TPrA][Mn(dca)₃] mediante análisis termogravimétrico (TGA).

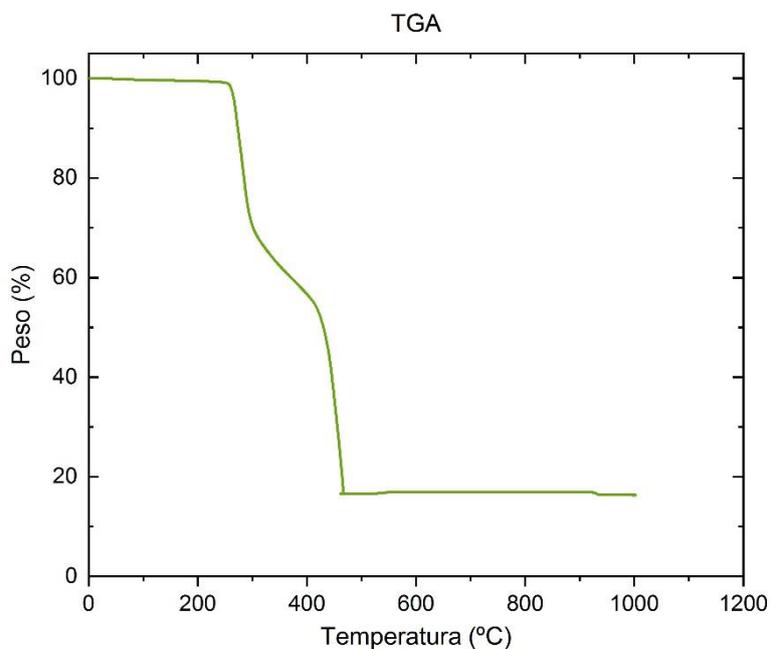


Figura 10. Curva de TGA de la descomposición térmica del compuesto [TPrA][Mn(dca)₃] en atmósfera de aire.

Para conocer cómo es la descomposición, el análisis se llevó a cabo en atmósfera de aire y para ello, se analizan los gases de salida del TGA mediante FTIR.

Como se puede observar, en la gráfica de TGA (ver Figura 10) el compuesto experimenta tres evidentes pérdidas de peso cuando es calentado desde temperatura ambiente hasta 1000°C:

- Una primera pérdida de peso en el intervalo de 250°C hasta 300°C.
- Una segunda pérdida en el intervalo de 300°C hasta 480 °C.
- Una pequeña pérdida de peso que continúa hasta 1000°C.

Por tanto, con los análisis realizados en atmósfera de aire se llega a la conclusión de que el compuesto objeto de estudio, es estable hasta 250°C y superada dicha temperatura, se empieza a descomponer.

Los espectros FTIR de los gases liberados durante el TGA son útiles para ayudarnos

a entender el mecanismo de descomposición del compuesto. A continuación, se muestran cuatro espectros FTIR a diferentes temperaturas (ver Figuras 11-14).

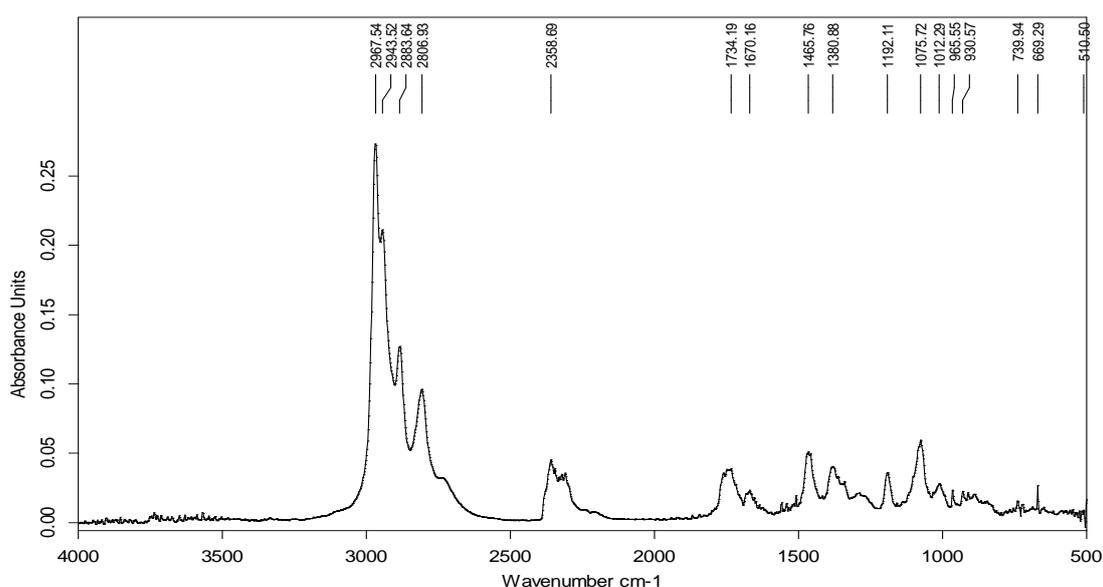


Figura 11 . Espectro de FTIR de los gases liberados durante la descomposición térmica del [TPrA][Mn(dca)₃] a una temperatura de 283.4 °C y en un tiempo de 50.9 minutos.

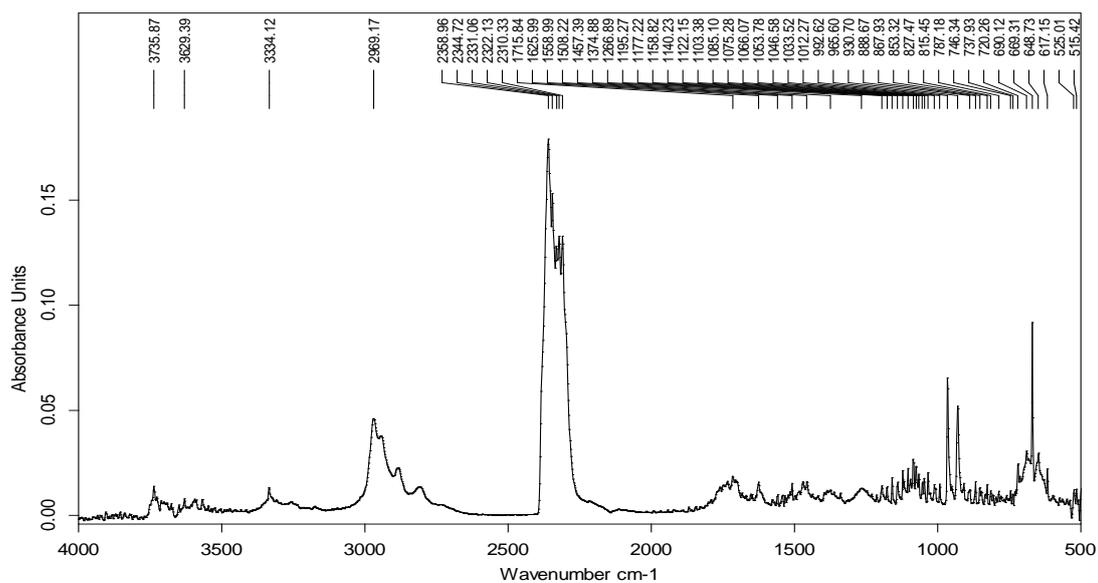


Figura 12 . Espectro de FTIR de los gases liberados durante la descomposicion térmica del [TPrA][Mn(dca)₃] a una temperatura de 300.4 °C y en un tiempo de 54.2 minutos.

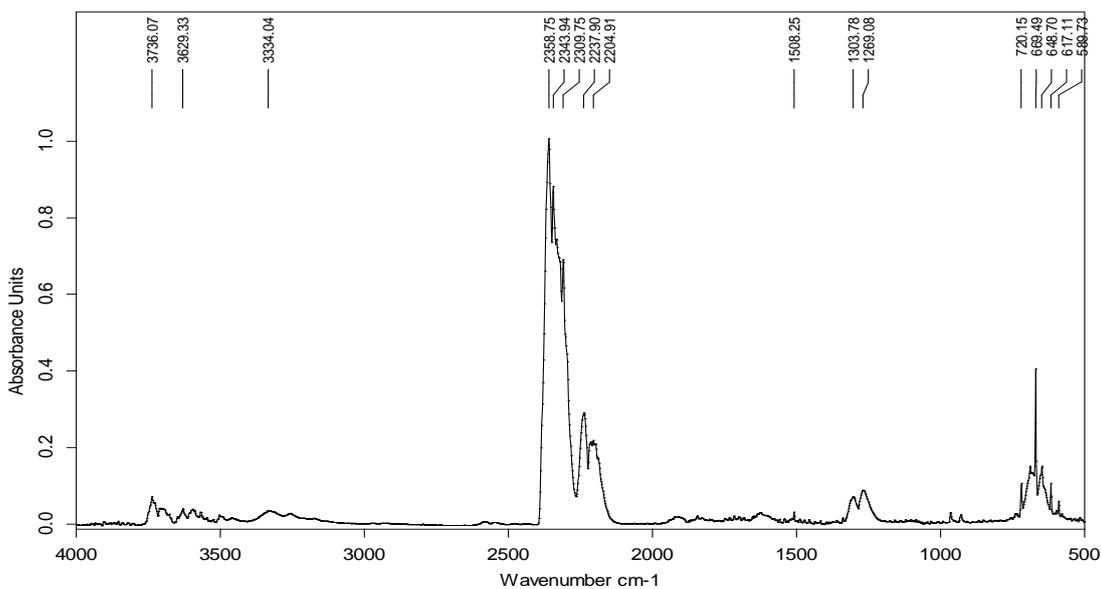


Figura 13. Espectro de FTIR de los gases liberados durante la descomposicion térmica del [TPrA][Mn(dca)₃] a una temperatura de 449.8°C y en un tiempo de 80.7 minutos.

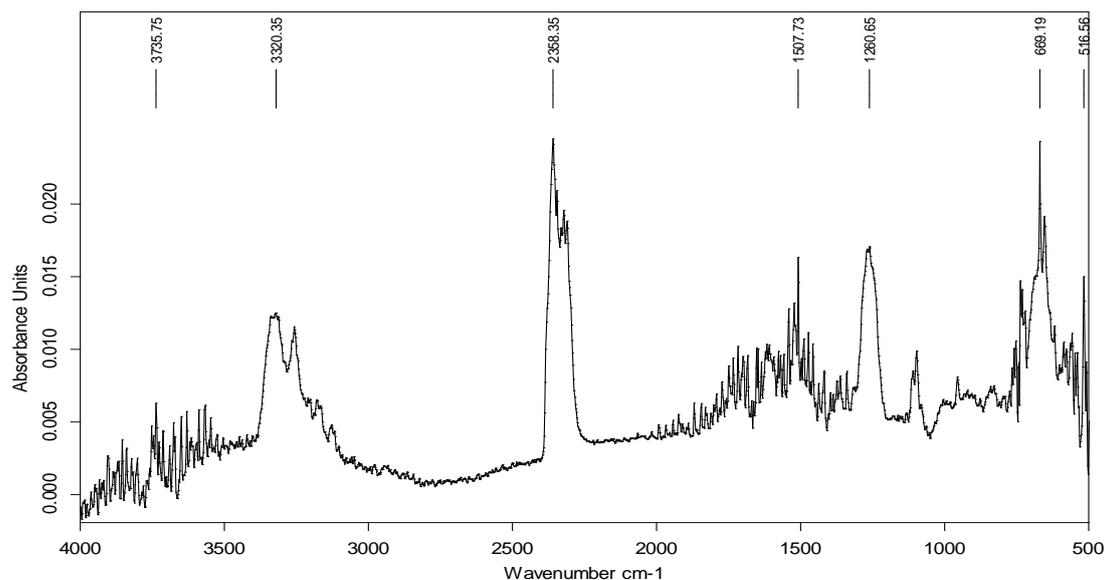


Figura 14 . Espectro de FTIR de los gases liberados durante la descomposición térmica del [TPrA][Mn(dca)₃] a una temperatura de 999.7°C y en un tiempo de 195.9 minutos.

En este contexto, en vista de los cuatro espectros de FTIR anteriores, las bandas situadas alrededor de [2010-2040] cm⁻¹ pueden ser asignadas a vibraciones $\nu(\text{CN})$ y $\nu(\text{C} \equiv \text{N})$ de ligandos dca.

Con respecto a las bandas situadas [2600-3200] cm⁻¹, se asignan a vibraciones $\nu(\text{C-H})$ atribuidas a los cationes TPrA.

A la vista de estos resultados, se puede concluir que el espectro FTIR a una temperatura de 283.4 °C está asociado con la primera pérdida de peso la cual, se ve reflejada en la figura de la descomposición térmica del material. En esta primera etapa, se estaría perdiendo dca y TPrA.

Los espectros FTIR a 300.4 °C y a 449.8°C, se corresponden con la segunda pérdida de peso que se muestra en la gráfica de TGA anterior. A 300.4 °C, se sigue perdiendo TPrA y dca y a 449.8°C, solo se pierde dca.

Finalmente, el último espectro FTIR a una temperatura de 999.7°C, corresponde con la tercera pérdida de peso del diagrama TGA, donde se sigue perdiendo dca y TPrA ^{3, 12}.

Se realizaron los mismos estudios de TGA, empleando atmósfera de nitrógeno.

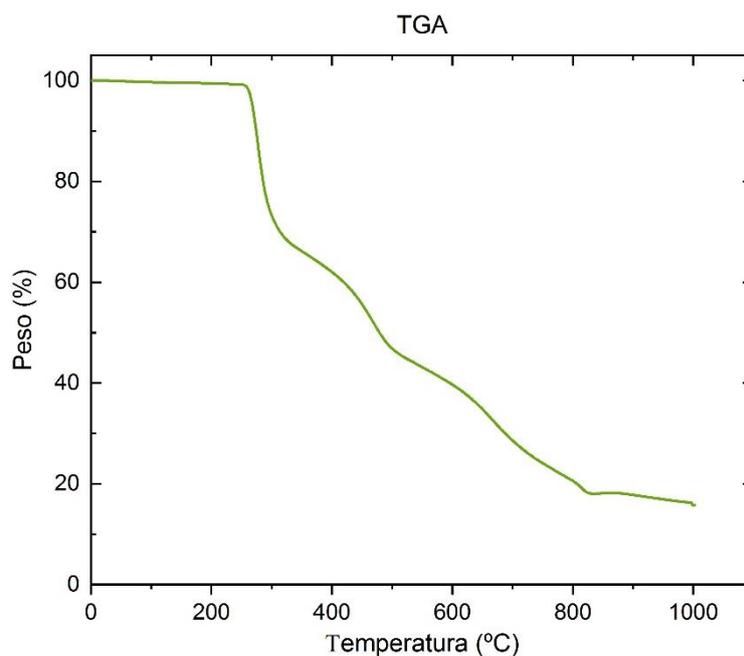


Figura 15. Curva de TGA de la descomposición térmica del compuesto [TPrA][Mn(dca)₃] en atmósfera de nitrógeno.

Como se puede observar, en la gráfica de TGA (ver Figura 15) el compuesto experimenta 5 pérdidas de peso cuando es calentado desde temperatura ambiente hasta 1000°C:

- Una primera pérdida de peso en el intervalo de 250°C hasta 350°C.
- Una segunda pérdida de peso en el intervalo de 350°C hasta 550 °C.
- Una tercera pérdida de peso en el intervalo de 550°C hasta 800°C
- Una cuarta pérdida de peso en el intercalo de 800°C hasta 835 °C
- Una quinta pérdida de peso que continúa hasta 1000 °C.

El compuesto es estable en atmósfera de nitrógeno también hasta unos 250°C.

A continuación, se muestran cuatro espectros FTIR de los gases analizados a la salida del TGA a diferentes temperaturas (ver Figuras 16 - 19).

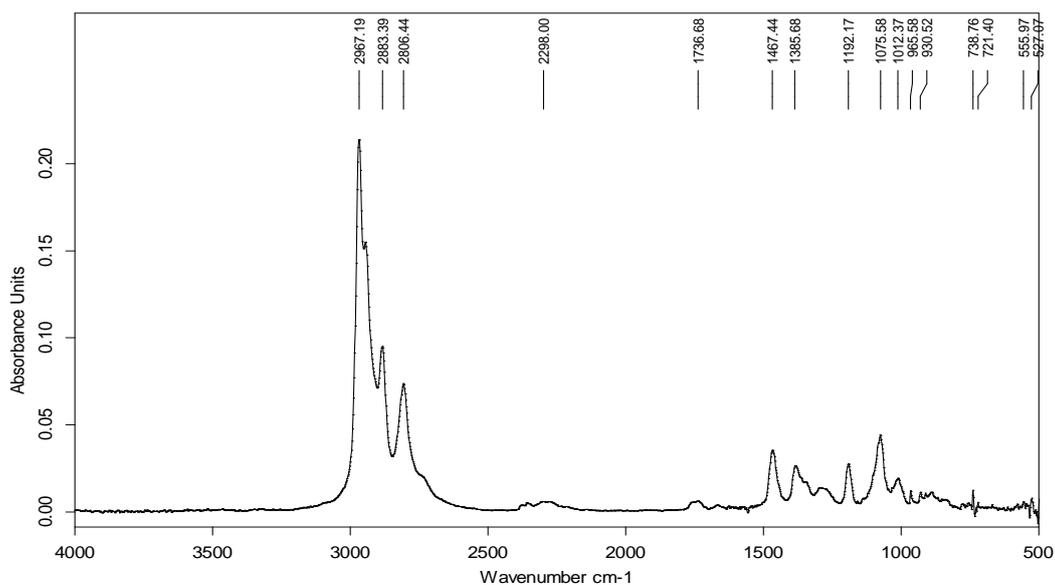


Figura 16: Espectro de FTIR de los gases liberados durante la descomposición térmica del [TPPrA][Mn(dca)₃] a una temperatura de 284,3°C y en un tiempo de 51.7 minutos.

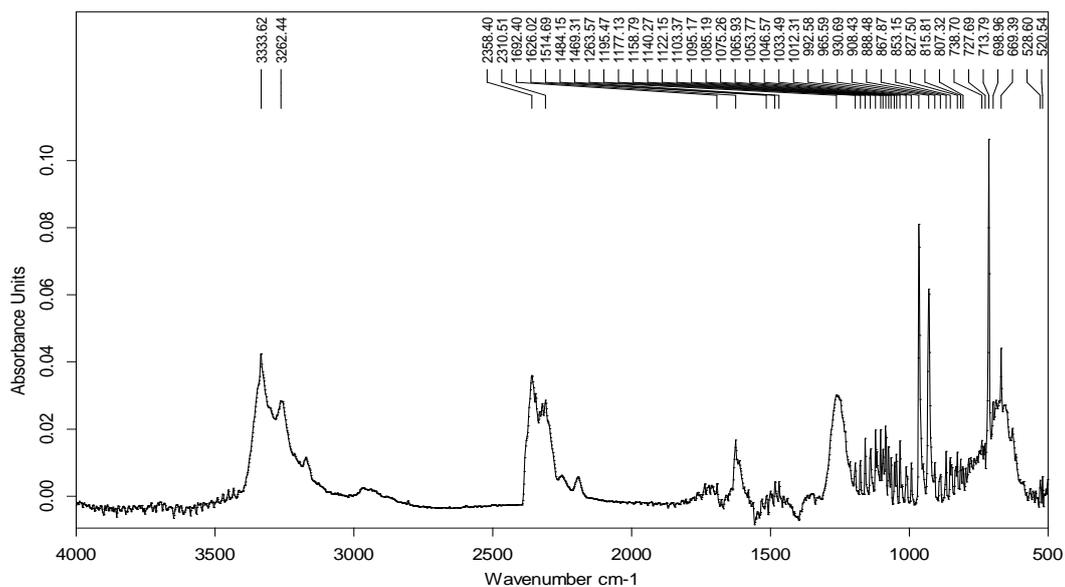


Figura 17 : Espectro de FTIR de los gases liberados durante la descomposición térmica del [TPPrA][Mn(dca)₃] a una temperatura de 487.3 °C y en un tiempo de 92.6 minutos.

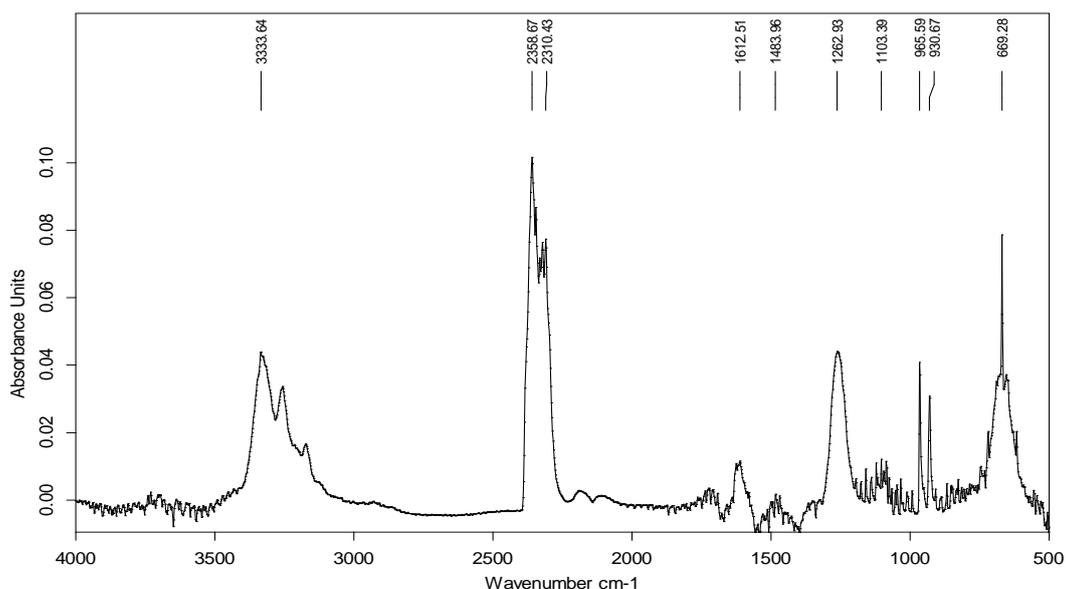


Figura 18 : Espectro de FTIR de los gases liberados durante la descomposición térmica del [TPrA][Mn(dca)₃] a una temperatura de 680.6°C y en un tiempo de 131.5 minutos.

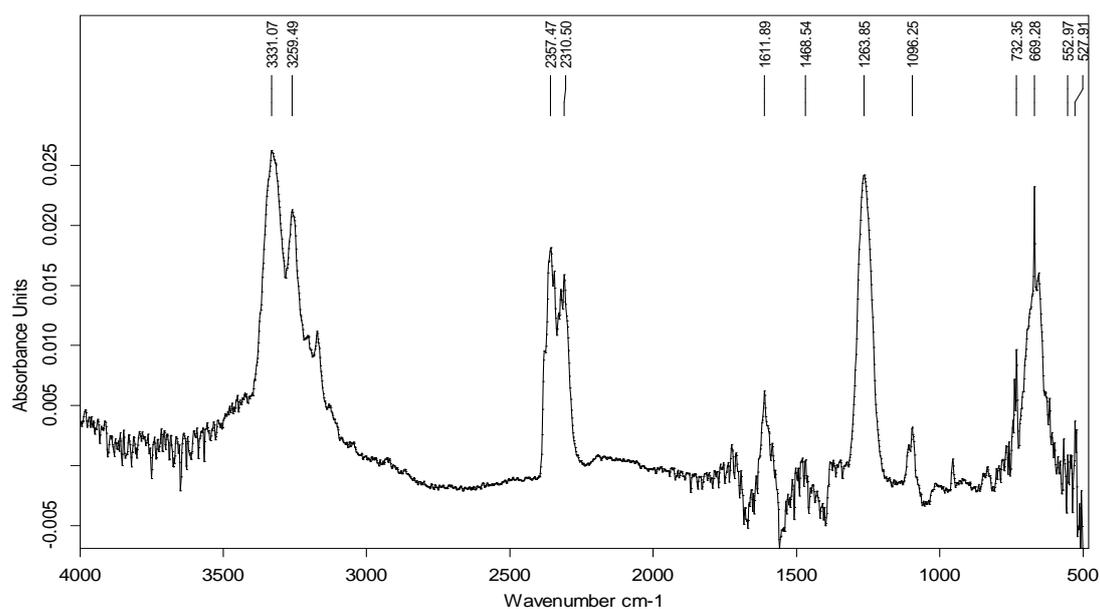


Figura 19: Espectro de FTIR de los gases liberados durante la descomposición térmica del [TPrA][Mn(dca)₃] a una temperatura de 1003°C y en un tiempo de 196.9 minutos.

En este contexto, en vista de los cuatro espectros de FTIR anteriores, las bandas situadas alrededor de [2010-2040] cm^{-1} pueden ser asignadas a vibraciones $\nu(\text{CN})$ y $\nu(\text{C} \equiv \text{N})$ de ligandos dca.

Con respecto a las bandas situadas [3000-3400] cm^{-1} , se asignan a vibraciones $\nu(\text{C-H})$ atribuidas a los cationes TPrA.

Se puede concluir en este caso, que el espectro FTIR a una temperatura de 284,3°C está asociado con la primera pérdida de peso que se ve reflejada en la gráfica de la descomposición térmica del material, por tanto, en esta primera etapa se estaría perdiendo TPrA.

El espectro FTIR a 487.3 °C está asociado a la segunda pérdida de peso del material donde se está perdiendo dca y TPrA.

En cuanto a el espectro FTIR a la temperatura de 449.8°C, se corresponden con la tercera pérdida de peso que se muestra en la gráfica de TGA anterior, donde se está perdiendo TPrA y dca.

Finalmente, el último espectro FTIR a una temperatura de 1000°C, se corresponde con la quinta pérdida de peso del diagrama TGA en la que se sigue perdiendo TPrA y dca.^{3, 12}

Comparando el aspecto de las curvas de TGA en aire y en nitrógeno concluimos que a partir de 250°C, el compuesto se descompone más gradualmente en nitrógeno que en aire.

6.1.2 Resultados de los ensayos de solubilidad

Tras los ensayos de solubilidad (ya mencionados en el apartado 4.2 del trabajo), se obtuvieron los siguientes resultados (ver Tabla 4):

Tiempo	Peso inicial (g)		Sólido sin disolver (g)		Solubilidad (%)	
	En etilenglicol	En agua	En etilenglicol	En agua	En etilenglicol	En agua
3 horas	1.020	1.024	0.386	0.463	62.16	54.79
24 horas	1.102	1.069	0.582	0.711	47.19	33.49
1 semana	1.130	1.067	0.519	0.673	54.10	36.93

Tabla 4. Pesos iniciales, resultados de solubilidad y resultados del material sólido [TPrA][Mn(dca)₃] que queda sin disolver en los fluidos intercambiadores de calor empleados (etilenglicol y agua).

Comparando los resultados de solubilidad del material en agua y etilenglicol, se observa que la solubilidad del compuesto es mayor cuanto menor es el tiempo de exposición al disolvente (en el caso de 3 horas y 1 semana) y este hecho, puede deberse a que en un caso (3 horas) se aplicó agitación magnética al material y en otro caso se dejó en reposo y el sólido pudo precipitar.

En vista de los resultados anteriores, es evidente que el material híbrido de manganeso es menos soluble en agua que en etilenglicol y, por tanto, en el primer fluido presenta más estabilidad química.

6.1.3 Difracción de rayos X (XRD)

Se caracterizó mediante XRD de polvo el material [TPrA][Mn(dca)₃] recién preparado (“de síntesis”) y después de los ensayos de estabilidad química descritos previamente.

A continuación, se muestran los difractogramas del compuesto comparados con un difractograma de referencia simulado por el software Mercury 4.1, a partir de la estructura cristalina obtenida mediante difracción de rayos X de monocristal.

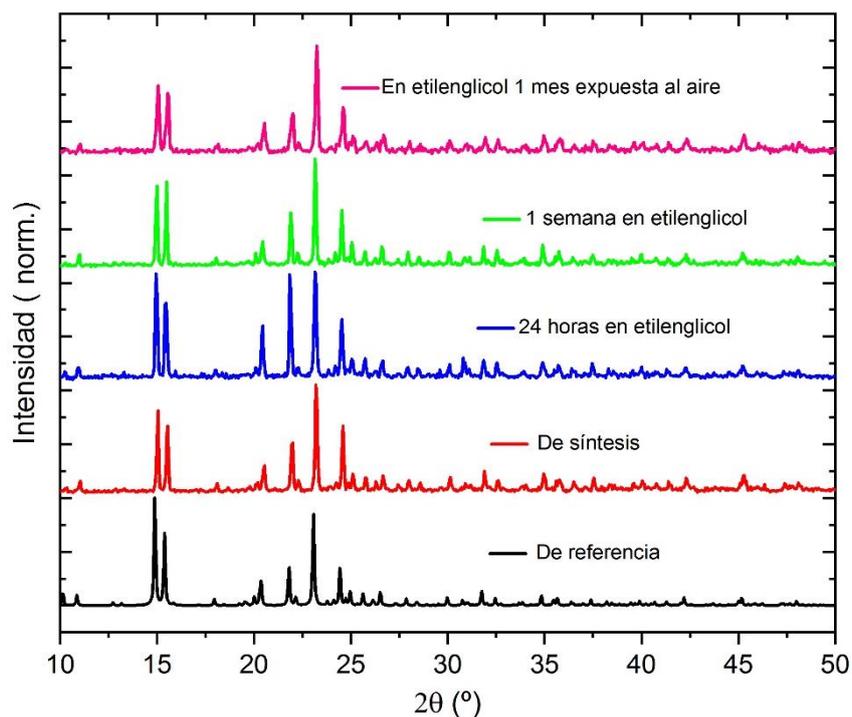


Figura 20. Comparación de los difractogramas de [TPrA][Mn(dca)₃] recién sintetizado y tras los ensayos de estabilidad en etilenglicol para los distintos periodos de tiempo empleados, con el difractograma de referencia simulado a partir de difracción de rayos X de monocristal.

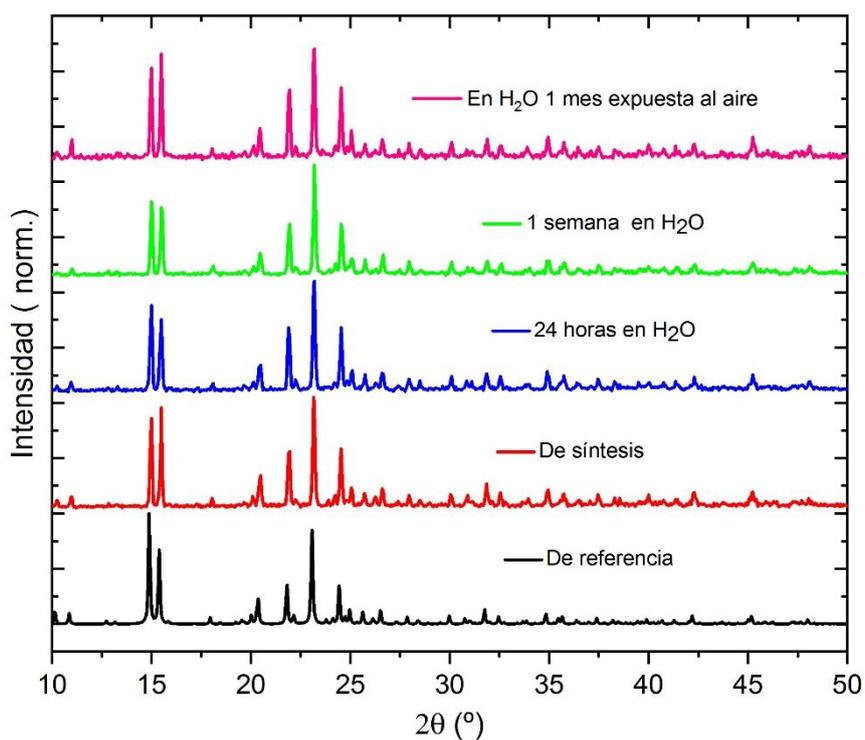


Figura 21. Comparación de los difractogramas de [TPrA][Mn(dca)₃] recién sintetizado y tras los ensayos de estabilidad en agua para los distintos periodos de tiempo empleados, con el difractograma de referencia simulado a partir de difracción de rayos X de monocristal.

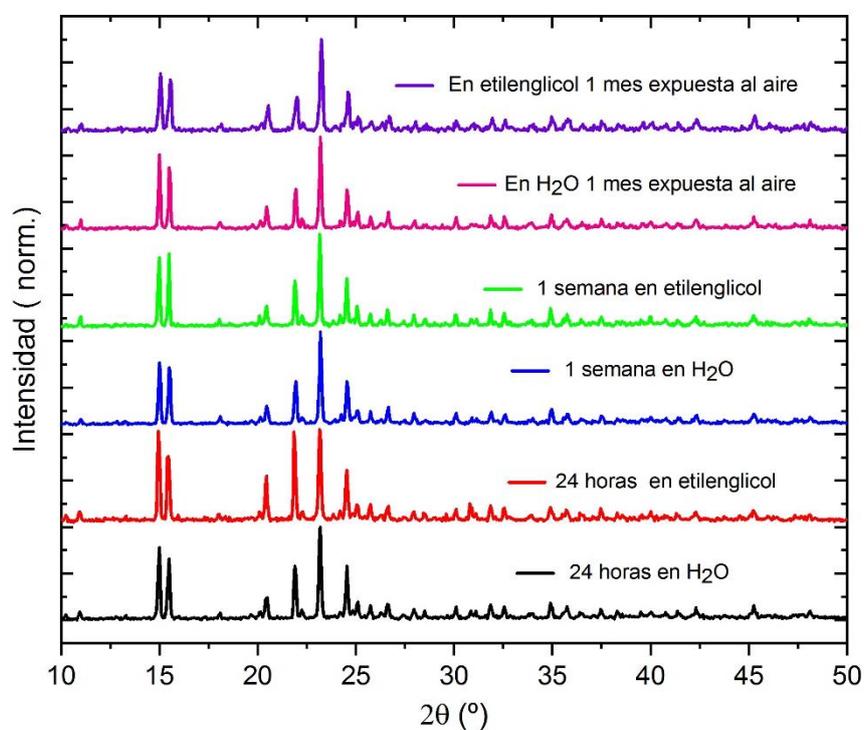


Figura 22. Comparación de los difractogramas de [TPrA][Mn(dca)₃] tras los ensayos de estabilidad en etilenglicol y agua para periodos de tiempo distintos.

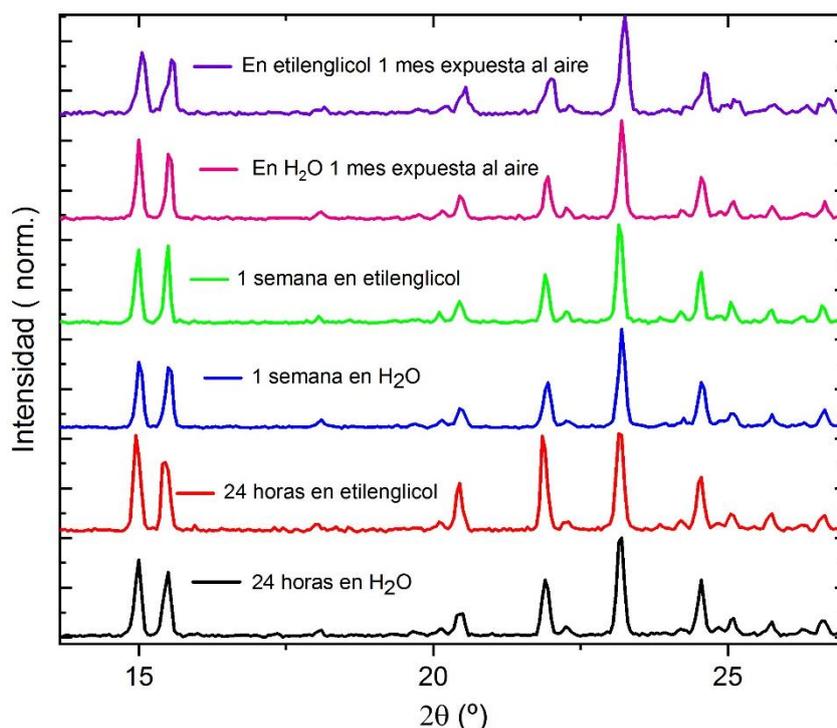


Figura 23 : Detalle de la comparación de los difractogramas de [TPrA][Mn(dca)₃] tras los ensayos de estabilidad en etilenglicol y agua para periodos de tiempo distintos.

A la vista de los resultados obtenidos (ver Figuras 20 - 23), se puede confirmar que el difractograma de referencia y el difractograma del producto de síntesis de [TPrA][Mn(dca)₃] son muy similares en cuanto a la forma y la disposición de los máximos de difracción. La única diferencia entre ellos, es la ligera variación de la intensidad relativa de dichos máximos. Esto, implica que se logró exitosamente sintetizar el compuesto deseado (coincidencia de la posición de los máximos), bien cristalizado (picos bien definidos) y puro (ausencia de picos extra correspondientes a otras fases cristalinas distintas de la deseada).

En cuanto a los difractogramas de las muestras tras permanecer suspendidas en los fluidos ensayados (etilenglicol y agua) durante 24 horas y 1 semana, y al aire durante 1 mes (tras haber estado suspendidas en el fluido correspondiente), ocurre lo mismo. Por tanto, estos resultados nos indican que la estructura del material que no se ha disuelto no se ve afectada por los fluidos ni por la exposición del mismo al aire con unas condiciones de humedad moderadas (aproximadamente un 49% de humedad).

Como se puede observar en la Figura 23, el ancho de los picos no cambia de manera significativa en función del tiempo ni en función del fluido de suspensión. Esto quiere decir que la estructura cristalina del material no parece disgregarse para dar cristales claramente más pequeños durante los ensayos realizados, ya que si fuera así, el ancho de los picos aumentaría. Resultados muy preliminares (que no han podido ser completados durante el trabajo) de microscopía electrónica

de barrido han mostrado una reducción en el tamaño de los cristales tras los ensayos de suspensión, pero sin alcanzar la escala nanométrica.

6.1.4 Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)

Estos productos también se caracterizaron mediante FTIR. A continuación, se muestran los espectros obtenidos (Figuras 24, 25 y 26).

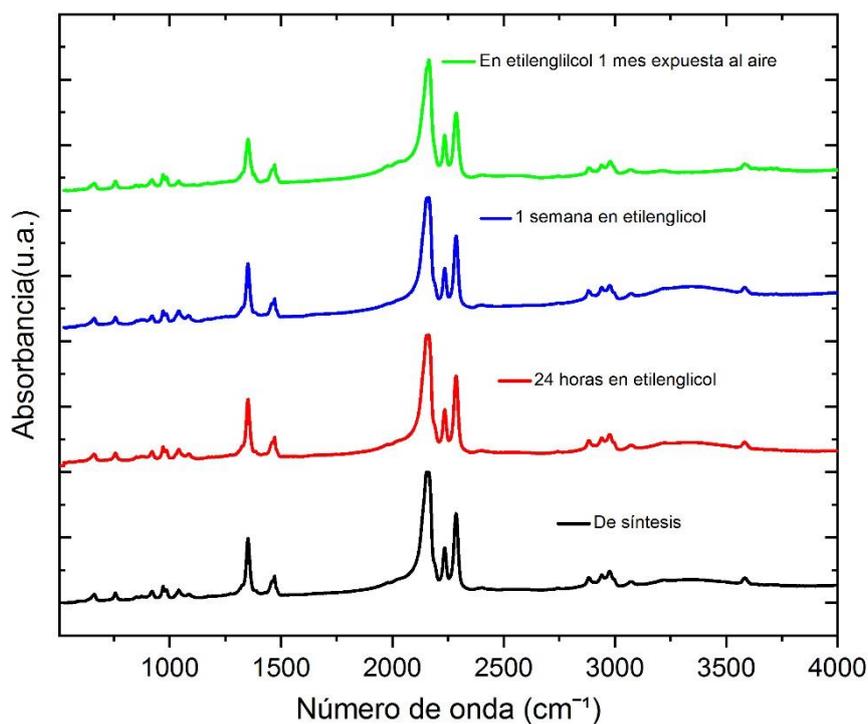


Figura 24. Comparativa de los espectros FTIR correspondientes a [TPrA][Mn(dca)₃] tras la suspensión en etilenglicol.

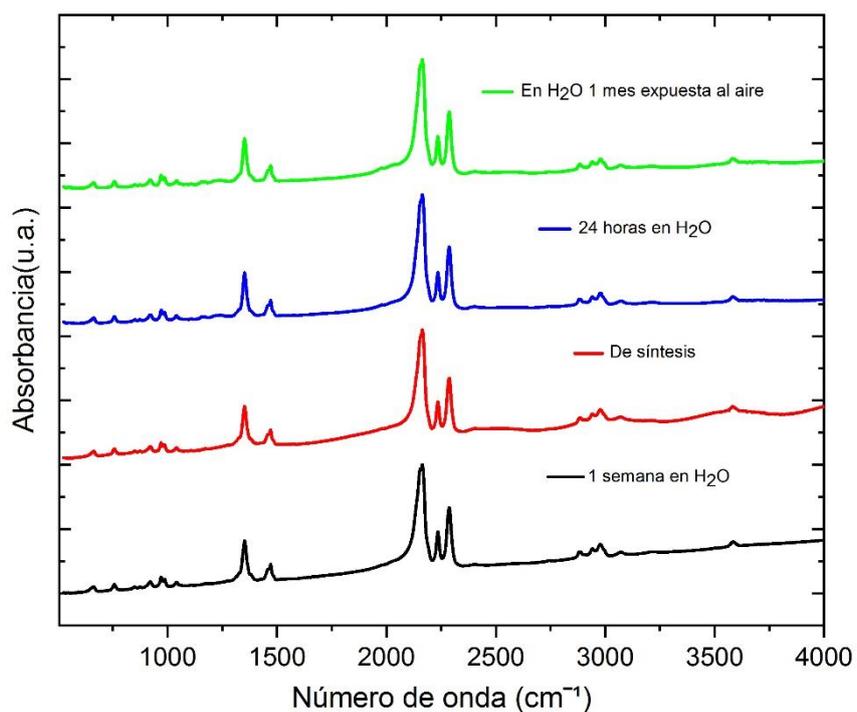


Figura 25: Comparativa de los espectros IR correspondientes a [TPrA][Mn(dca)₃] tras la suspensión en agua.

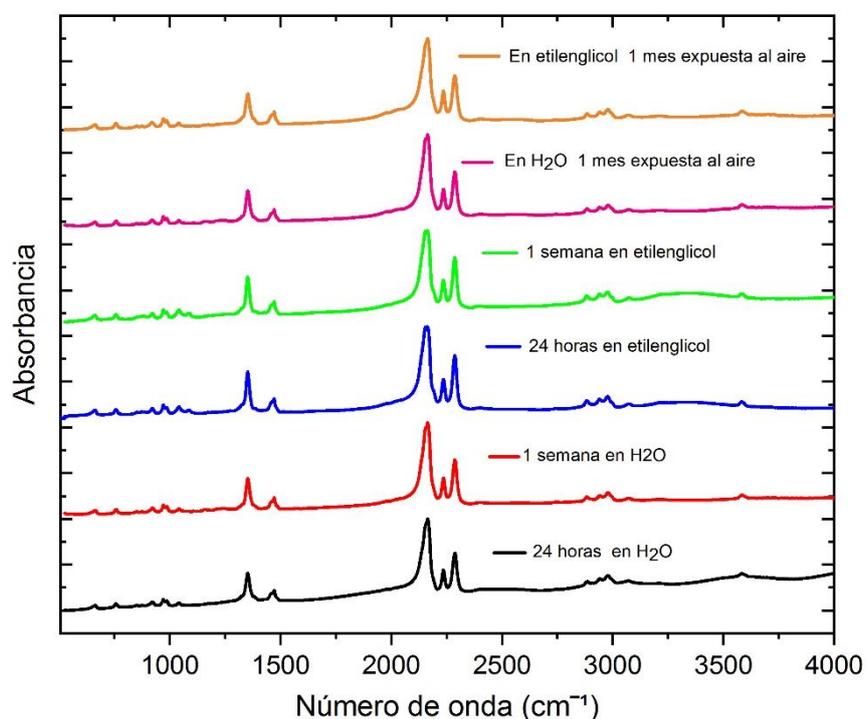


Figura 26: Comparativa de los espectros IR correspondientes a [TPrA][Mn(dca)₃] tras la suspensión en etilenglicol y agua.

Observando las Figuras 24 - 26, se puede apreciar que todos los espectros IR son similares.

Cabe destacar que las bandas que se observan son las debidas a los iones dca y TPrA.

No es posible observar bandas en nuestro espectro IR asociadas a vibraciones de red, ya que no están situadas dentro de la región recogida por el equipo.

Las bandas que se encuentran situadas entre 2000 cm^{-1} y 2360 cm^{-1} son las correspondientes a las bandas de tensión ν (CN) del ligando dicianamida (dca):

A 2286 cm^{-1} se encuentra la banda de tensión simétrica del triple enlace C-N ($\nu_s(\text{C}\equiv\text{N})$), la banda situada 2230 cm^{-1} hace referencia a la tensión asimétrica del enlace sencillo C-N ($\nu_{as}(\text{C}-\text{N})$) y a 2175 cm^{-1} hace referencia a la tensión asimétrica del triple enlace C-N ($\nu_{as}(\text{C}\equiv\text{N})$).

Con respecto a las bandas situadas entre $1300\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$, corresponden con vibraciones $\nu(\text{C}-\text{C})$ atribuidas a los cationes TPrA.

Por último, en la región entre 2800 cm^{-1} y 3200 cm^{-1} del espectro se encuentran las bandas de tensión C-H de los cationes TPrA.^{3, 13}

Si se hace una comparación entre los espectros del compuesto en etilenglicol y en agua se puede ver que no hay diferencias, por lo que podemos confirmar que la composición del compuesto no se ha visto afectado por el entorno químico en las condiciones experimentales utilizadas (ver Figura 26).

6.1.5 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Esta técnica nos permite caracterizar la transición estructural que sufre el material en torno a los $50\text{-}58^\circ\text{C}$ (según la bibliografía, la T_t es $57,85^\circ\text{C}$, tal y como se comentó en el apartado 2.5 de la introducción) y determinar los cambios de entropía y entalpía asociados a dicha transición estructural. En las Figuras 27 y 28 de DSC, se muestran los ciclos de calentamiento y enfriamiento para las muestras del material $[\text{TPrA}][\text{Mn}(\text{dca})_3]$ secas después de haber hecho los ensayos de estabilidad en los dos fluidos con los que se trabajó.

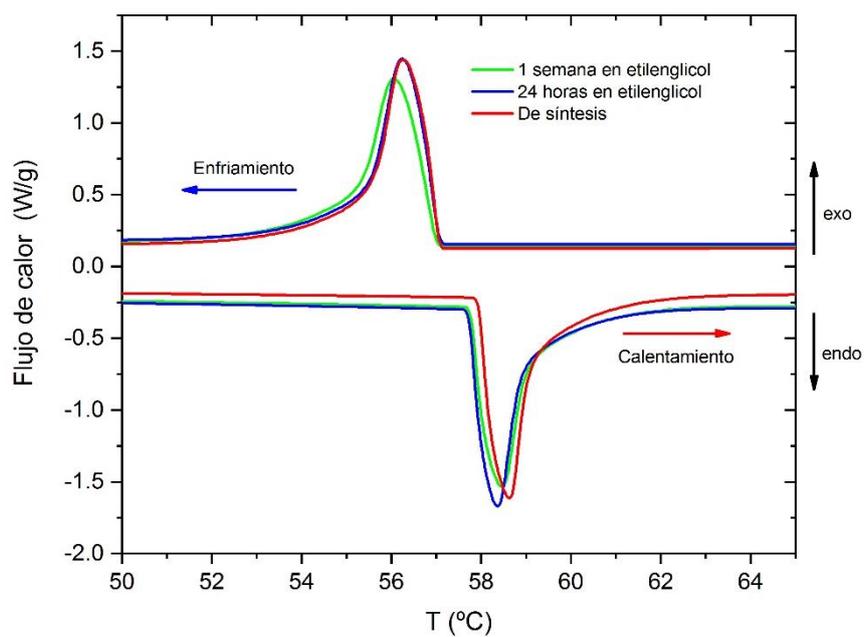


Figura 27. Diagrama de DSC de [TPrA][Mn(dca)₃] después de haber estado suspendido en etilenglicol.

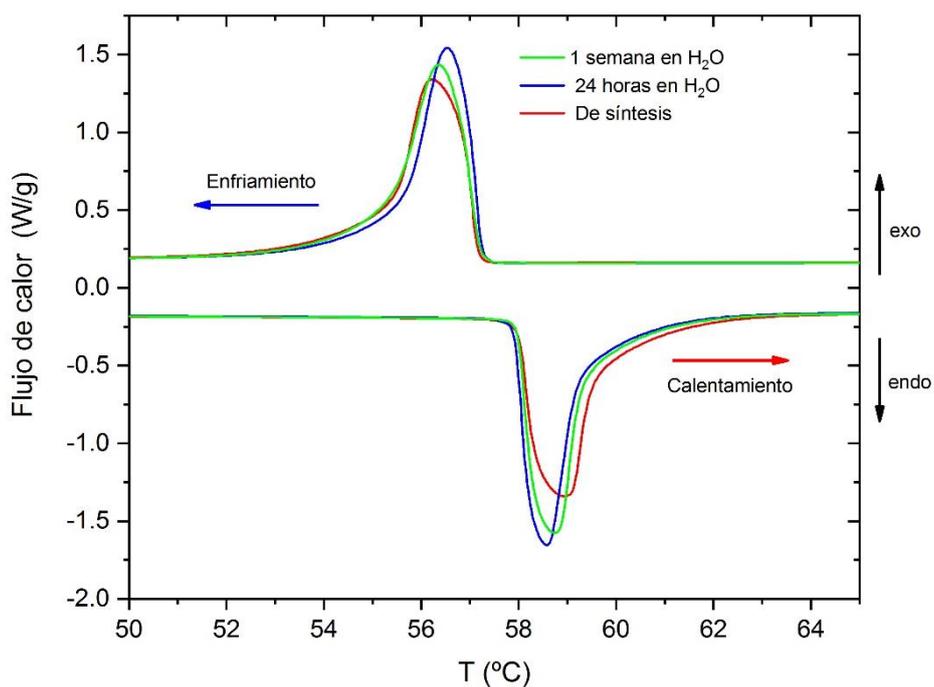


Figura 28. Diagrama de DSC de [TPrA][Mn(dca)₃] después de haber estado suspendido en agua.

De acuerdo con los resultados de DSC de las Figuras 27 y 28, se observa que el material experimenta una transición estructural de fase reversible por encima de la temperatura ambiente.

Además, los ciclos de enfriamiento y calentamiento de [TPrA][Mn(dca)₃] recién sintetizado no varían demasiado con respecto a los ciclos del material tras haber estado suspendido en cualquiera de los dos fluidos (24 horas o 1 semana).

En ambos casos se observa un pico endotérmico agudo alrededor de 332 K cuando se calienta, y un pico exotérmico situado alrededor de 329 K cuando se enfría.

La transición estructural de fase implica cambios de entalpía de $\Delta H_c^\circ \sim 14.5 \text{ J g}^{-1}$ (calentamiento) a $\Delta H_e^\circ \sim 15.25 \text{ J g}^{-1}$ (enfriamiento) y cambios de entropía de $\Delta S_c \sim 43.70 \text{ J K}^{-1} \text{ kg}^{-1}$ (calentamiento) a $\Delta S_e \sim 46.30 \text{ J K}^{-1} \text{ kg}^{-1}$ (enfriamiento), según lo calculado a partir de las áreas bajo la curva y las temperaturas del máximo de los picos.^{10, 14}

Los resultados se muestran en la Tabla 5:

Compuesto [TPrA][Mn(dca) ₃]	Calentamiento			Enfriamiento		
	T_c (K)	ΔH_c° (J g ⁻¹)	ΔS_c (J K ⁻¹ kg ⁻¹)	T_e (K)	ΔH_e° (J g ⁻¹)	ΔS_e (J K ⁻¹ kg ⁻¹)
Al cabo de una semana en etilenglicol	31.81	13.70	41.29	329.06	14.47	43.97
Al cabo de 24 horas en etilenglicol	331.01	13.66	41.27	329.23	14.31	43.47
Recién sintetizado (*1)	331.73	14.48	43.65	329.26	15.17	46.07
Al cabo de una semana en agua destilada	331.75	14.71	44.34	329.36	15.67	47.56
Al cabo de 24 horas en agua destilada	331.57	15.12	45.60	329.54	15.95	48.40
Recién sintetizado (*2)	331.94	15.29	46.06	329.23	15.91	48.32

Tabla 5: Valores de las temperaturas de transición (máximos de los picos) y de las entalpías y las entropías calculadas a partir del área bajo las curvas de calentamiento y enfriamiento de DSC, para el compuesto de [TPrA][Mn(dca)₃] recién sintetizado y tras haber permanecido en suspensión en agua y etilenglicol (*1 y *2 son dos alícuotas idénticas del producto recién sintetizado, una de las cuales se utilizó para los ensayos en agua y otra para los ensayos en etilenglicol).

Con respecto a los valores adjuntos en la tabla, vemos que se han obtenido temperaturas de transición y cambios de entalpía y de entropía muy similares para todos los productos, con variaciones poco significativas. Por tanto, se concluye que estamos ante un proceso de transición estructural reversible, que no se ve alterado de manera sustancial por la suspensión del sólido en los fluidos ensayados.

Tal y como se mencionó en la introducción de este trabajo, nuestro objetivo era conseguir que tras la suspensión en los fluidos ensayados la transición estructural del polimorfo I al II del compuesto se mantuviese próxima a la temperatura ambiente, y que la variación de entropía asociada a dicha transición estructural se mantuviese en valores similares. Observando los datos obtenidos vemos que se cumplen dichos objetivos.

En resumen, podemos decir que la suspensión en agua y en etilenglicol provoca la disolución parcial del compuesto, pero no altera la composición ni el comportamiento del producto que permanece sin disolver.

6.2 Caracterización de $[\text{TPrA}][\text{Fe}(\text{dca})_3]$

A continuación, se muestra la morfología observada para el compuesto híbrido $[\text{TPrA}][\text{Fe}(\text{dca})_3]$ obtenido mediante las distintas condiciones de síntesis mencionadas en la sección 4.3:

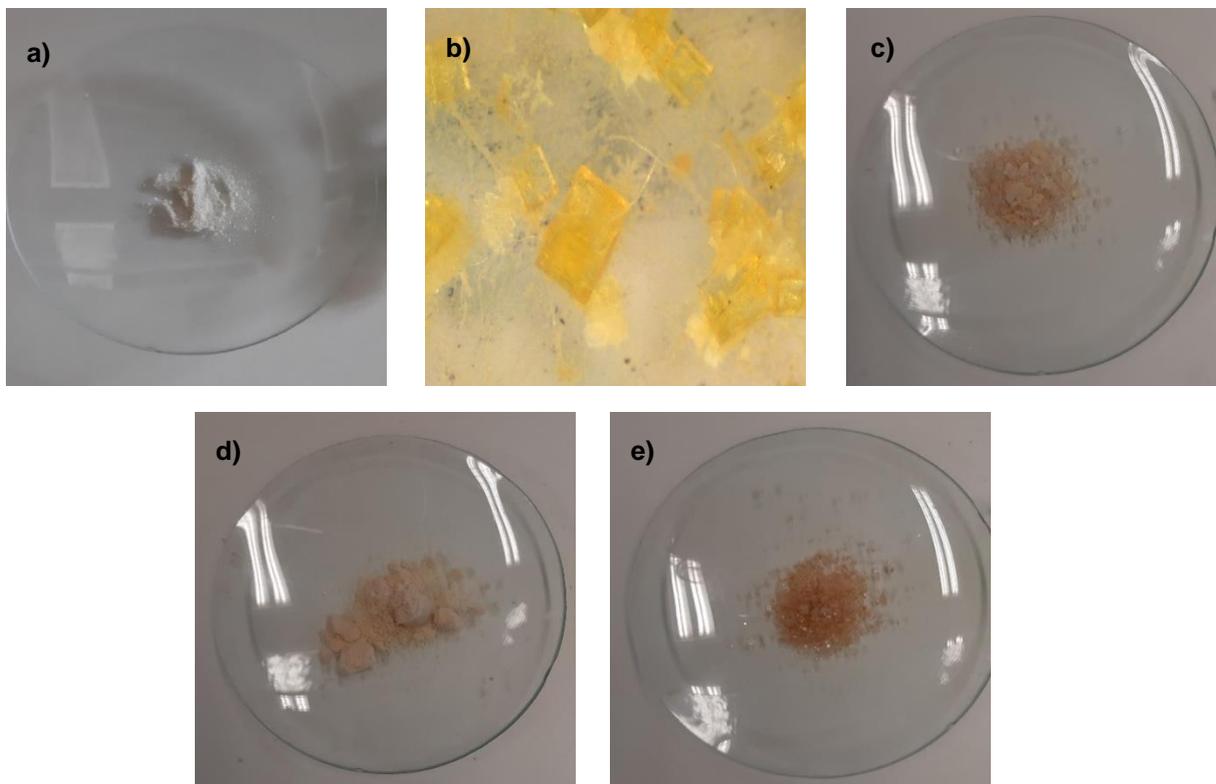


Figura 29. a) Morfología del compuesto [TPrA][Fe(dca)₃] obtenido mediante las condiciones de síntesis 1. b) Morfología del compuesto [TPrA][Fe(dca)₃] obtenido mediante las condiciones de síntesis 2. c) Morfología del compuesto [TPrA][Fe(dca)₃] obtenido mediante las condiciones de síntesis 3. d) Morfología del compuesto [TPrA][Fe(dca)₃] obtenido mediante las condiciones de síntesis 4. e) Morfología del compuesto [TPrA][Fe(dca)₃] obtenido mediante las condiciones de síntesis 5.

Como se puede apreciar en las Figuras 29a-29e, el aspecto y color del [TPrA][Fe(dca)₃] varía notablemente dependiendo de las condiciones de síntesis empleadas:

Se han obteniendo cristales de mayor tamaño y con una tonalidad anaranjada (síntesis 5) hasta un polvo microcristalino de color blanco (síntesis 1). Cabe destacar, que da la impresión de que las muestras con una tonalidad más anaranjada también contienen polvo microcristalino blanco cuyo color, está enmascarado por la presencia de cantidades variables de polvo con una tonalidad más rojiza.

En la Figura 29b, se puede apreciar como los cristales del compuesto tienen forma de cubos, pero no llega a distinguirse claramente la presencia de cristales con diferentes colores.

Se intentó preparar una mayor cantidad de [TPrA][Fe(dca)₃] (10 g concretamente), con el propósito de realizar los estudios de estabilidad pero no fue posible debido a la dificultad del FeCl₂·4H₂O para disolverse en H₂O.

Por este motivo, solo se realizó la caracterización de [TPrA][Fe(dca)₃] mediante XRD, y no se prosiguió con los ensayos de solubilidad ni de estabilidad en los fluidos.

A continuación, se muestran los difractogramas de los productos de las síntesis 4 y 5 respectivamente (ver Figuras 30 y 31). Cabe destacar que solo se ven reflejados en este trabajo estos dos difractogramas, para comparar la influencia del modo de preparación del compuesto en su análisis estructural. Esto es debido, a que el resto de los difractogramas son similares para los compuestos preparados en las mismas condiciones.

Los dos difractogramas de referencia del material (polimorfo I y II) que se usan para comparar con los difractogramas de los productos de la síntesis 4 y 5, son simulados por el software Mercury 4.1, a partir de las estructuras cristalinas obtenidas mediante difracción de rayos X de monocristal.

Los polimorfos I y II se corresponden con las temperaturas por debajo de 286 K y 331 K respectivamente. En teoría, se debería usar solamente el polimorfo de temperatura ambiente, pero hacemos uso de los dos polimorfos ya que pueden coexistir a temperatura ambiente debido a que la transición estructural se encuentra muy cerca de dicha temperatura.

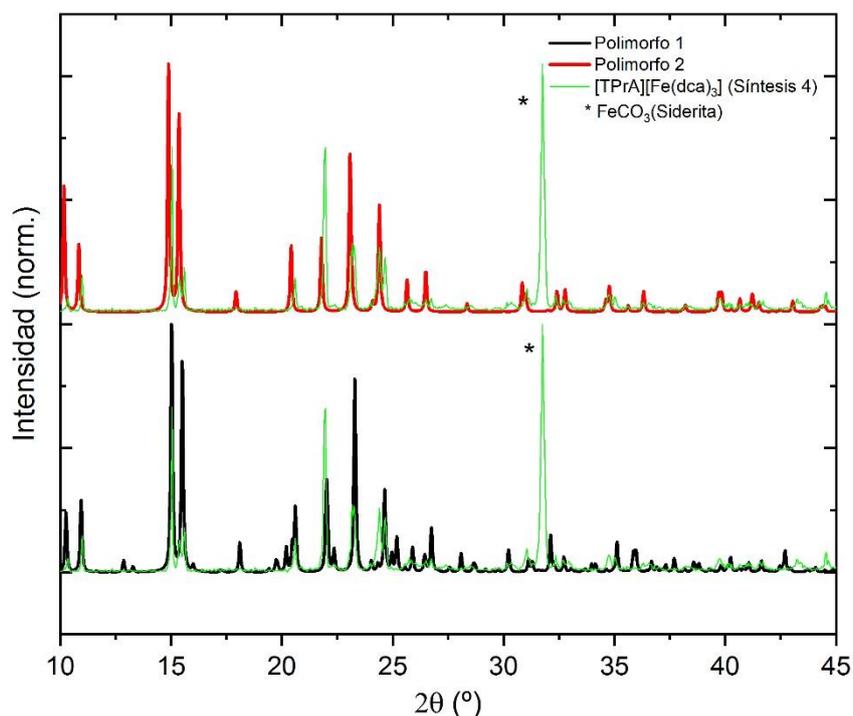


Figura 30: Comparación del difractograma de [TPrA][Fe(dca)₃] de síntesis 4 con los dos polimorfos que presenta el compuesto.

En vista de la Figura 30, comparando los difractogramas se puede apreciar que el correspondiente al compuesto recién sintetizado es muy similar a los de los dos posibles polimorfos de [TPrA][Fe(dca)₃] descritos en la introducción, por lo que podemos tener una mezcla de ambas fases.

De cualquier manera, se confirma que se ha obtenido el producto buscado y en forma cristalina. Pero además, se puede apreciar como los picos con mayor intensidad (marcados con un asterisco) no se corresponden a ningún pico de los respectivos polimorfos de [TPrA][Fe(dca)₃], por tanto estamos ante la presencia de una impureza. Para averiguar de qué impureza se trataba, se hizo uso de difractogramas bibliográficos dados por el programa Match y se concluyó que el pico intenso, se corresponde a la siderita (ficha número 96-210-4758) cuyo nombre hace referencia a un carbonato de hierro (II), y cuya coloración es pardo-amarillenta.¹⁵

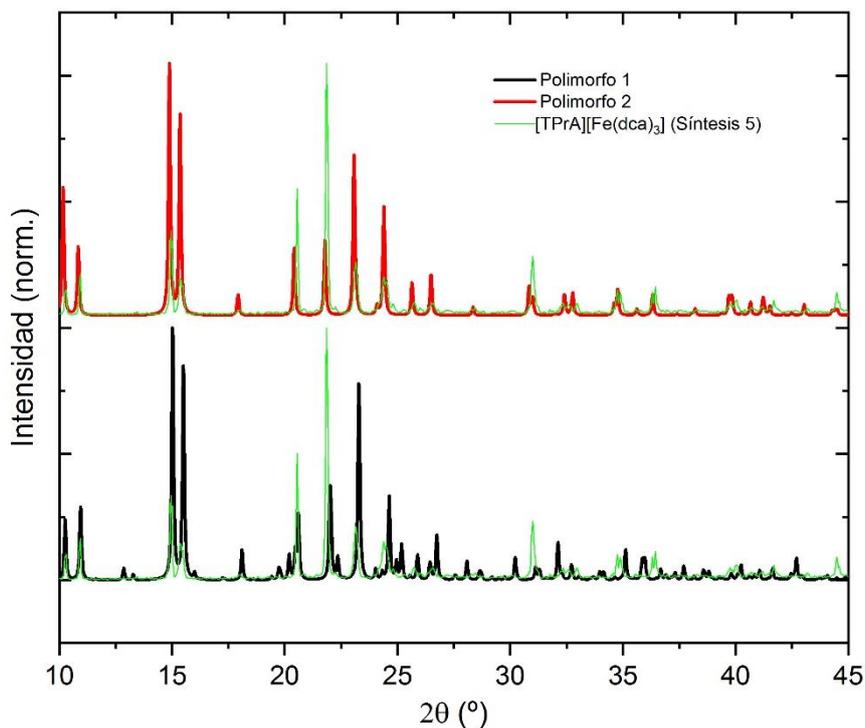


Figura 31: Comparación del difractograma de [TPrA][Fe(dca)₃] de síntesis 5 con los dos polimorfos que presenta el compuesto.

En resumen, cuanto mayor es la concentración de las disoluciones iniciales de reactivos en la síntesis de este material, más impurezas obtenemos. Por ello, el producto de la síntesis 5 es el más adecuado para seguir con el estudio de sus propiedades como compuesto barocalórico así como, su estabilidad térmica y química (aunque no se haya podido hacer en el transcurso de este trabajo).

7. Conclusiones/conclusionés/conclusions

Conclusiones

Las conclusiones de este trabajo de Fin de Grado, en base a los resultados obtenidos son las siguientes:

- Se consiguió sintetizar [TPrA][Mn(dca)₃] mediante un método sencillo y económico en cantidades relativamente grandes.

Mediante TGA con FTIR en atmosfera de aire y nitrógeno se comprobó que, en ambos casos, a partir de 250°C el material empieza a descomponerse (pérdida de peso). Con lo cual, a partir de dicha temperatura el material ya no es estable térmicamente.

Se llegó a la conclusión de que en agua la estructura del material no se ve tan alterada como en etilenglicol. Es decir, en agua el material es más estable químicamente (menos soluble), suponiendo una gran ventaja a la hora de su aplicación como material barocalórico en sistemas de refrigeración.

Los resultados de XRD nos indican que se obtuvo [TPrA][Mn(dca)₃] puro y cristalino y que la estructura del material que no se ha disuelto no se ve afectada por los fluidos ni por la exposición del mismo al aire.

Mediante FTIR se comprobó que el material no se ha visto afectado por el entorno químico en las condiciones experimentales utilizadas, debido a que las bandas de tensión correspondientes a dca y TPrA, están situadas prácticamente en las mismas longitudes de onda (cm⁻¹).

Con los estudios de DSC, se comprobó que estamos ante un proceso de transición estructural reversible del material, y que no se ve alterado de manera sustancial por la suspensión del sólido en los fluidos ensayados. Por tanto, sus propiedades calóricas no disminuyen (haciendo hincapié en el cambio de entropía a presión atmosférica).

- Se consiguió sintetizar [TPrA][Fe(dca)₃] pero en pequeñas cantidades.

En vista de los resultados de XRD de las cinco síntesis realizadas al material, se confirma que se ha obtenido el producto buscado y en forma cristalina. Además, se observó que el producto de la síntesis 5 es el más adecuado para seguir con el estudio de las propiedades del material como compuesto barocalórico, y que cuanto mayor es la concentración de las disoluciones iniciales de reactivos en la síntesis, más impurezas obtenemos.

- En vista de todas las observaciones de este trabajo, es muy posible que haya otros compuestos híbridos que también presenten propiedades barocalóricas. Además, el efecto barocalórico que tiene su origen en el orden y desorden de unidades atómicas, hace que dicho efecto pueda optimizarse en otros posibles estudios.

Conclusións

As conclusións deste traballo de fin de grao, en función dos resultados obtidos son as seguintes:

- É posible sintetizar [TPrA][Mn(dca)₃] mediante un método sinxelo e económico en cantidades relativamente grandes.

A través de TGA con FTIR nunha atmosfera de aire e nitróxeno, comprobouse que en ambos casos, a partir dos 250 °C, o material comeza a descompoñerse (perda de peso). Polo tanto, a partir desa temperatura o material xa non é termicamente estable.

Conclúese que na auga, a estrutura do material non está tan alterada como no etilenglicol. É dicir, na auga o material é máis estable quimicamente (menos soluble), supoñendo unha gran vantaxe na súa aplicación como material barocalórico en sistemas de refrixeración.

Os resultados de XRD indican que se obtivo [TPrA][Mn(dca)₃] puro e cristalino e que a estrutura do material que non se dissolve non se ve afectada polos fluídos nin pola exposición do mesmo ao aire.

Mediante FTIR verificouse que o material non se ve afectado polo entorno químico nas condicións experimentais empregadas, xa que as bandas de tensión correspondentes a dca e TPrA están situadas practicamente nas mesmas lonxitudes de onda (cm⁻¹).

Cos estudos DSC verificouse que estamos ante un proceso de transición estrutural reversible do material, e que non se altera substancialmente pola suspensión do sólido nos fluídos ensaiados. Polo tanto, as súas propiedades calóricas non diminúen (destacando o cambio de entropía a presión atmosférica).

- É posible sintetizar [TPrA][Fe(dca)₃] pero en pequenas cantidades.

Á vista dos resultados XRD das cinco sínteses realizadas no material, confírmase que se obtivo o produto desexado e en forma cristalina. Ademais, observouse que o produto da síntese 5 é o máis axeitado para continuar co estudo das propiedades do material como composto barocalórico, e que canto maior sexa a concentración das solucións de reactivo inicial na síntese, máis impurezas obtemos.

- Á vista de todas as observacións deste traballo, é moi posible que haxa outros compostos híbridos que tamén teñan propiedades barocalóricas. Ademais, o efecto barocalórico que ten a súa orixe na orde e desorde das unidades atómicas, fai que este efecto poida ser optimizado noutros posibles estudos.

Conclusions

The conclusions of this work, based on the results obtained are the following:

- It was possible to synthesize $[\text{TPrA}][\text{Mn}(\text{dca})_3]$ using a simple and economical method (previously described in the literature), but in larger quantities.

Through TGA with FTIR in an atmosphere of air and nitrogen, it was found that in both cases, the material begins to decompose from 250 °C (weight loss). Whereupon, from that temperature the material isn't thermally stable.

We have concluded that in water the structure of the material is less altered than in ethyleneglycol. That is, in water the material is chemically more stable (less soluble), assuming a great advantage when applied as a barocaloric material in refrigeration systems.

The results of XRD indicate that obtained $[\text{TPrA}][\text{Mn}(\text{dca})_3]$ was pure and crystalline, and that the structure of the material that has not dissolved is not affected by fluids or exposure to air.

With FTIR it was verified that, in the experimental conditions, the material has not been affected by the chemical environment, because the bands corresponding to dca and TPrA are practically the same.

With the DSC studies, it was found that we get a reversible structural transition process of the material, and that it is not substantially altered by the suspension of the solid in the tested fluids. Therefore, its caloric properties do not decrease (emphasizing the change of entropy to atmospheric pressure).

- It was possible to synthesize $[\text{TPrA}][\text{Fe}(\text{dca})_3]$ but in small quantities.

In view of the XRD results of the five syntheses performed for this material, it is confirmed that the desired product has been obtained and in crystalline form. In addition, it was observed that the product of synthesis 5 is the most suitable to continue with the study of the properties of the material as a barocaloric compound, and that more impurities are obtained when the concentration of the initial reagent solutions is higher.

- In view of all the observations in this work, it is very possible that there are other hybrid compounds that also have barocaloric properties. In addition, the barocaloric effect that has its origin in the order and disorder of atomic units can be optimized in other possible studies.

8. Cronograma

	Febrero	Marzo	Abril	Mayo	Junio	Julio
Búsqueda bibliográfica	57 horas					
Síntesis	12 horas	8 horas				
Caracterización estructural			29 horas			
Elaboración de la memoria,interpretación y discusión de los resultados				61 horas	33 horas	18 horas

9. Bibliografía

- (1) *Reglamento (UE) n ° 517/2014 del Parlamento Europeo y del Consejo, de 16 de Abril de 2014, sobre los gases fluorados de efecto invernadero y por el que se deroga el Reglamento (CE) n ° 842/2006*; 2014; Vol. 150.
- (2) Bermúdez-García, J. M.; Sánchez-Andújar, M.; Castro-García, S.; López-Beceiro, J.; Artiaga, R.; Señarís-Rodríguez, M. A. Giant Barocaloric Effect in the Ferroic Organic-Inorganic Hybrid [TPrA][Mn(dca)₃] Perovskite under Easily Accessible Pressures. *Nat. Commun.* **2017**, *8*, 15715. <https://doi.org/10.1038/ncomms15715>.
- (3) Bermúdez-García, J. M.; Classic molecular compounds and emergent organic-inorganic hybrid perovskites with (multi) functional properties and (multi)stimuli responsiveness Directores María Antonia Señarís Rodríguez y Manuel Sánchez Andújar. Tese de doutoramento, Universidade de A Coruña. **2016**.
- (4) García Fernández, A. Design, Synthesis and Characterization of Hybrid Organic-Inorganic Materials for Energy and Environmental Applications. Directores: Socorro Castro García y Manuel Sánchez Andújar. Tese de Doutoramento Universidade de A Coruña. Departamento de Química. **2018**.
- (5) Smart, L. E.; Moore, E. A. *Solid State Chemistry, 3rd Edition.*; CRC Press: London, 2005.
- (6) Anthony R. West. Solid State Chemistry and Its Applications. *Pure Appl. Chem.* **1985**, *41* (2), 359–396. <https://doi.org/10.1351/PAC-REP-10-09-14>.
- (7) Bermúdez-García, J. M.; Sánchez-Andújar, M.; Señarís-Rodríguez, M. A. A New Playground for Organic–Inorganic Hybrids: Barocaloric Materials for Pressure-Induced Solid-State Cooling. *J. Phys. Chem. Lett.* **2017**, *8* (18), 4419–4423. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.7b01845>.
- (8) Mañosa, L.; Planes, A. Materials with Giant Mechanocaloric Effects: Cooling by Strength. *Adv. Mater.* **2017**, *29* (11), 1603607. <https://doi.org/10.1002/adma.201603607>.
- (9) Moya, X.; Kar-Narayan, S.; Mathur, N. D. Caloric Materials near Ferroic Phase Transitions. *Nat. Mater.* **2014**, *13* (5), 439–450. <https://doi.org/10.1038/nmat3951>.
- (10) Bermúdez-García, J. M.; Sánchez-Andújar, M.; Yáñez-Vilar, S.; Castro-García, S.; Artiaga, R.; López-Beceiro, J.; Botana, L.; Alegría, Á.; Señarís-Rodríguez, M. A. Role of Temperature and Pressure on the Multisensitive Multiferroic Dicyanamide Framework [TPrA][Mn(dca)₃] with Perovskite-like Structure. *Inorg. Chem.* **2015**, *54* (24), 11680–11687. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.5b01652>.

-
- (11) Bermúdez-García, J. M.; Sánchez-Andújar, M.; Yáñez-Vilar, S.; Castro-García, S.; Artiaga, R.; López-Beceiro, J.; Botana, L.; Alegría, A.; Señarís-Rodríguez, M. A. Multiple Phase and Dielectric Transitions on a Novel Multi-Sensitive [TPrA][M(dca)₃] (M: Fe²⁺, Co²⁺ and Ni²⁺) Hybrid Inorganic–Organic Perovskite Family. *J. Mater. Chem. C* **2016**, *4* (22), 4889–4898. <https://doi.org/10.1039/C6TC00723F>.
- (12) Bermúdez-García, J. M.; Yáñez-Vilar, S.; García-Fernández, A.; Sánchez-Andújar, M.; Castro-García, S.; Mira, J.; Moreira, J. A.; Centeno, T. A.; Señarís-Rodríguez, M. A. A Simple in Situ Synthesis of Magnetic M@CNTs by Thermolysis of the Hybrid Perovskite [TPrA][M(dca)₃]. *New J. Chem.* **2017**, *41*(8), 3124–3133. <https://doi.org/10.1039/C6NJ03672D>.
- (13) Socrates, G.; Socrates, G. *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts*, 3rd ed.; Wiley: Chichester ; New York, 2001.
- (14) Bermúdez-García, J. M.; Sánchez-Andújar, M.; Yáñez-Vilar, S.; Castro-García, S.; Artiaga, R.; López-Beceiro, J.; Botana, L.; Alegría, A.; Señarís-Rodríguez, M. A. Multiple Phase and Dielectric Transitions on a Novel Multi-Sensitive [TPrA][M(dca)₃] (M: Fe²⁺, Co²⁺ and Ni²⁺) Hybrid Inorganic–Organic Perovskite Family. *J. Mater. Chem. C* **2016**, *4* (22), 4889–4898. <https://doi.org/10.1039/C6TC00723F>.
- (15) <http://www.mineralesweb.es/carbono/siderita.htm> (accessed Jul 26, 2019).