



Trabajo Fin de Grado

Caracterización de materiales para refrigeración ecológica basada en el efecto barocalórico

Materials' characterization for sustainable refrigeration based on barocaloric effect

Autor

Eloy Taus Serrano

Directores

Vera Cuartero Yagüe
David Gracia Alcalde

Titulación del autor

Grado en Ingeniería de Tecnologías Industriales

ESCUELA INGENIERÍA Y ARQUITECTURA

2024

RESUMEN

Debido al gran uso y la creciente demanda de equipos de refrigeración surge la necesidad de buscar nuevas alternativas que supongan una mejora respecto a las tecnologías existentes. En ese contexto, la refrigeración por estado sólido supone una opción muy prometedora frente al uso de tecnologías basadas en compresores de vapor, cuyo uso ha sido dominante durante más de 100 años. Este trabajo, realizado en los laboratorios de investigación del Instituto de Nanociencia y Materiales de Aragón (INMA, centro mixto CSIC – Universidad de Zaragoza), se centra en la puesta a punto de un equipo para estudiar la capacidad de refrigeración de materiales barocalóricos, que son aquellos que responden con cambios térmicos reversibles a la variación de presión hidrostática. Además de validar el correcto funcionamiento del montaje experimental, se ha estudiado un compuesto molecular de Fe(II) con transición de espín, cuyo comportamiento bajo presión se ha determinado por primera vez en este trabajo.

Se llevó a cabo el acoplamiento de una celda de alta presión a un criostato que trabaja a temperaturas desde nitrógeno líquido (77 K) hasta unos 380 K. Dentro de la celda de alta presión, se coloca la muestra, un termopar para registrar cambios térmicos y una resistencia cuyo valor depende de la presión, que se encuentran embebidos en un aceite que actúa como transmisor hidrostático de la presión. El primer objetivo del trabajo ha sido la calibración de la resistencia como sensor de presión en el interior de la celda. Posteriormente, el trabajo se centra en determinar el potencial barocalórico del compuesto $\text{Fe}^{II}(\text{pap-5NO}_2)_2$ a partir de la determinación de la capacidad calorífica del material a diferentes presiones en función de la temperatura.

El análisis de los resultados de estas medidas indica que el compuesto $\text{Fe}^{II}(\text{pap-5NO}_2)_2$ presenta efecto barocalórico ($\Delta S_T = 74.20 \text{ J K}^{-1} \text{ kg}^{-1}$ y $\Delta T_{ad} = 31.08 \text{ K}$) para una presión de 2 kbar en un rango cercano a la temperatura ambiente. Tal y como se detallará en esta memoria, estas medidas han permitido validar el correcto funcionamiento, tanto del montaje del equipo como de software, lo que va a permitir el estudio de otros materiales que presenten potencial barocalórico. Por lo tanto, este experimento marca el comienzo en la investigación de materiales barocalóricos en el INMA, con el objetivo de conseguir encontrar y caracterizar nuevos materiales para una refrigeración más sostenible y eficiente.

ABSTRACT

Due to the extensive use and growing demand for refrigeration equipment, there is a need to seek new alternatives that offer improvements over existing technologies. In this context, solid-state refrigeration presents a very promising option compared to vapor compression technologies, which have been dominant for over 100 years. This work, carried out in the research laboratories of the Institute of Nanoscience and Materials of Aragon (INMA, a joint center of CSIC – University of Zaragoza), focuses on the setup of equipment to study the refrigeration capacity of barocaloric materials, which are those that respond with reversible thermal changes to variations in hydrostatic pressure. In addition to validating the proper functioning of the experimental setup, a molecular Fe(II) compound with spin transition has been studied, whose behavior under pressure has been determined for the first time in this work.

A high-pressure cell was coupled to a cryostat operating at temperatures ranging from liquid nitrogen (77 K) to about 380 K. Inside the high-pressure cell, the sample is placed along with a thermocouple to record thermal changes and a resistor whose value depends on pressure; these are embedded in an oil that acts as a hydrostatic pressure transmitter. The first objective of the work was to calibrate the resistor as a pressure sensor inside the cell. Subsequently, the work focused on determining the barocaloric potential of the $\text{Fe}^{II}(\text{pap-5NO}_2)_2$ compound by determining the material's heat capacity at different pressures as a function of temperature.

The analysis of the results from these measurements indicates that the $\text{Fe}^{II}(\text{pap-5NO}_2)_2$ compound exhibits a barocaloric effect ($\Delta S_T = 74.20 \text{ J K}^{-1} \text{ kg}^{-1}$ y $\Delta T_{ad} = 31.08 \text{ K}$) at a pressure of 2 kbar in a range close to room temperature. As detailed in this report, these measurements have validated the correct functioning of both the equipment setup and the software, which will allow for the study of other materials with barocaloric potential. Therefore, this experiment marks the beginning of research into barocaloric materials at INMA, with the goal of finding and characterizing new materials for more sustainable and efficient refrigeration.

Índice

1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS	6
2. EFECTO BAROCALÓRICO	8
2.1 PROCESOS TERMODINÁMICOS.....	8
2.2 CICLO BRAYTON DE REFRIGERACIÓN Y REFRIGERACIÓN BAROCALÓRICA	10
2.3 MATERIALES BAROCALÓRICOS.....	11
3. DETALLES EXPERIMENTALES	14
3.1 DESCRIPCIÓN INSTRUMENTACIÓN	14
3.2 PROCEDIMIENTO DE MEDIDA	16
3.3 CALIBRACIÓN PRESIÓN	17
3.4 MEDIDA DE LA CAPACIDAD CALORÍFICA Y CÁLCULO DE LA ENTROPÍA.....	18
4. RESULTADOS EXPERIMENTALES.....	19
4.1 MEDIDA DE LA CAPACIDAD CALORÍFICA	19
4.2 CÁLCULO ENTROPÍAS.....	21
4.3 CÁLCULO DEL EFECTO BAROCALÓRICO	22
4.4 CÁLCULO COEFICIENTE DE RENDIMIENTO DE REFRIGERACIÓN.....	23
5. CONCLUSIONES.....	25
6. BIBLIOGRAFÍA.....	28

LISTADO ACRÓNIMOS

INMA	Instituto de Nanociencia y Materiales de Aragón
HFC	hidrofluorocarbono
CFC	clorofluorocarbono
BC	barocalórico
SCO	spin cross-over
LS	low spin
HS	high spin

1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

En la actualidad, el consumo de energía destinado a la refrigeración constituye un componente significativo del total de energía demandada en todo el mundo. En concreto, según datos recientes de la Agencia Internacional de Energía (AIE), se estima que aproximadamente el 20% de la electricidad global se utiliza para alimentar sistemas de refrigeración y aire acondicionado [1]. De hecho, esta demanda está en constante aumento debido tanto al crecimiento de la población, como al impacto del cambio climático, que conlleva un aumento la temperatura en muchas partes del mundo.

En consecuencia, la necesidad de aumentar la eficiencia en los procesos de refrigeración es más importante que nunca. Por lo tanto, es imprescindible que exploremos alternativas sostenibles y eficientes en el campo de la refrigeración. Una tecnología alternativa muy prometedora, señalada desde la European Science Foundation [2] es la refrigeración por estado sólido, basada en aprovechar las propiedades calóricas de materiales sólidos. El uso de estos materiales nos ofrece la posibilidad de ser más respetuosos con el medio ambiente y más eficientes en términos energéticos. Además, su potencial para proporcionar soluciones de refrigeración más seguras y duraderas los convierte en un área de gran interés tanto para la comunidad científica como para la industria.

Una de las claves de la refrigeración mediante materiales sólidos, es la eliminación del uso de sustancias químicas que contribuyen significativamente al efecto invernadero y al agotamiento de la capa de ozono, ya que hoy día los gases emitidos en la fabricación, operación y retirada de los sistemas de refrigeración por compresión y expansión de gases suponen un 10% de las emisiones de gases de efecto invernadero [3]. Los primeros refrigerantes usados en los circuitos con compresores de gases, como los hidrofluorocarbonos (HFC) y los clorofluorocarbonos (CFC), fueron prohibidos en la década de los 90 por ser la causa principal del agujero creado en la capa de ozono. Aunque se han implementado regulaciones para reducir su uso de acuerdo al compromiso de la UE de una emisión neta nula de gases de efecto invernadero en 2050 dentro del Pacto Verde Europeo [4], su eliminación completa y su reemplazo por alternativas más sostenibles sigue representando un desafío.

La refrigeración por estado sólido se basa en aprovechar las propiedades calóricas de materiales sólidos en torno a temperatura ambiente. Los efectos calóricos se definen como los cambios reversibles en entropía ΔS_T y temperatura ΔT ante la variación de un campo externo. La consecuencia más relevante de los efectos calóricos en sólidos consiste en una disminución de la temperatura del material tras la retirada del campo (magnético, eléctrico o mecánico, i.e. de tracción o compresión) al que se ha sometido al material, lo que se puede emplear para refrigerar.

Podemos clasificar estos materiales en función del estímulo al que responden. Se clasifican así en magneto- y electro-calóricos, en los que el estímulo es un campo magnético y eléctrico respectivamente, y en otros dos grupos en los que el campo aplicado es mecánico. Aquí distinguimos entre los elastocalóricos, que se someten a

tensiones uniaxiales, y los barocalóricos, que son aquellos que responden a la aplicación de presión hidrostática sobre ellos.

Diferentes tipos de materiales muestran efectos calóricos significativos como los mencionados anteriormente, habiéndose desarrollado dispositivos prototipo en algunos casos, como los magnetocalóricos [5].

Actualmente los materiales barocalóricos (BC) están tomando gran importancia, ya que presentan ciertas ventajas frente al resto de materiales calóricos. Por ejemplo, los imanes permanentes usados para la refrigeración magnetocalórica tienen un coste elevado y los materiales electro- y elasto-calóricos sufren fatiga durante los varios millones de ciclos esperados para una unidad de refrigeración en condiciones de operación reales. Los BC son menos propensos a la fatiga y no requieren componentes costosos para funcionar. Además, los efectos BC gigantes ($\Delta S_T > 10 \text{ J K}^{-1} \text{ kg}^{-1}$) y colosales ($\Delta S_T > 100 \text{ J K}^{-1} \text{ kg}^{-1}$) observados recientemente a presiones relativamente bajas ($< 1 \text{ kbar}$) han generado gran interés en este grupo de materiales como principales candidatos a ser la alternativa a las tecnologías de compresión de vapor [6]. Esta gran variación de entropía indica que estos materiales son capaces de absorber una gran cantidad de calor, asociada con una variación de su volumen en el caso de los barocalóricos, tal y como se detallará en la sección 2.

Con el objetivo principal de dar comienzo a una línea de investigación en materiales BC en el INMA, este trabajo se divide en dos partes, cuyos objetivos son:

- La puesta en marcha de un equipo de medida de variaciones de temperatura escalables a capacidad calorífica (c_p) en función de la temperatura con una celda que controla la presión sobre el material, que nos abrirá camino para futuras investigaciones.
- Determinar el efecto BC del material $\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{FeN}_6\text{O}_6$ ($\text{Fe}^{II}(\text{pap-5NO}_2)_2$), que es un material cuya capacidad calorífica a presión ambiente es conocida en función de la temperatura, y presenta una transición de espín acoplada a un cambio en el volumen.

El trabajo comienza con una introducción del efecto BC en la sección 2, en base a las ecuaciones termodinámicas que rigen el comportamiento de estos materiales (apartado 2.1) y su comportamiento en un ciclo termodinámico como el de Brayton (apartado 2.2). Así pues, entenderemos las condiciones que requiere un material para ser un potencial candidato en la refrigeración BC.

El apartado 2.3 describe la fenomenología de los compuestos moleculares de Fe con transición de espín (SCO, atendiendo a las siglas en inglés de transición de *spin cross-over*) [7], como el $\text{Fe}^{II}(\text{pap-5NO}_2)_2$. Se proporcionarán datos estructurales concretos de este compuesto, necesarios para el análisis de las medidas experimentales de calorimetría.

En la sección 3 se describe el equipo utilizado y se detallan los distintos procedimientos experimentales llevados a cabo para la obtención del valor de presión en el interior de la celda y de las medidas calorimetría, que permitirán determinar el efecto BC de nuestro compuesto. Las medidas realizadas y el tratamiento de estos datos, nos conducirán a la estimación del efecto BC en el compuesto $\text{Fe}^{II}(\text{pap-5NO}_2)_2$. Los resultados serán presentados y explicados en la sección 4 de este trabajo.

Finalmente, las conclusiones de trabajo sobre la puesta a punto del equipo de medida de calorimetría y las medidas del efecto BC en el $\text{Fe}^{II}(\text{pap-5NO}_2)_2$ se recogen en la sección 5.

2. EFECTO BAROCALÓRICO

El efecto BC consiste en la variación de entropía isoterma ΔS_T y de temperatura adiabática ΔT_{ad} que sufre un material susceptible ante la aplicación y retirada de presión hidrostática. Para cuantificarlo, en este apartado se presentan las ecuaciones termodinámicas que describen el efecto BC. También, se detallan los procesos que sufre un material BC en un ciclo de refrigeración como es el de Brayton.

Los parámetros anteriores (ΔS_T y ΔT_{ad}) se pueden determinar experimentalmente a partir de medidas directas sobre el material, midiendo la variación de temperatura adiabática, o bien a partir de métodos indirectos, pudiéndose calcular tanto ΔS_T como ΔT_{ad} . En concreto, este trabajo se centra en la determinación del efecto BC del compuesto $\text{Fe}^{II}(\text{pap-5NO}_2)_2$ utilizando el método indirecto a partir de medidas de capacidad calorífica.

2.1 PROCESOS TERMODINÁMICOS

La entropía de un sistema termodinámico en el que las dos variables relevantes son la temperatura y la presión puede escribirse como $S = S(T, p)$, o en forma diferencial

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T dp. \quad (1)$$

Por otro lado, la capacidad calorífica para un sistema que intercambia calor sometido a presión constante es

$$c_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p. \quad (2)$$

Ya que el calor intercambiado viene dado por $dQ = TdS$. Sustituyendo la expresión (2) en (1) se obtiene que:

$$dS = \frac{c_p}{T} dT + \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T dp. \quad (3)$$

A partir de esta igualdad se describirán tres procesos termodinámicos que pueden tener lugar en nuestro material: el isobárico ($dp = 0$), el isotermo ($dT = 0$) y el adiabático ($dS = 0$)

Proceso isobárico

En este proceso tenemos que $dp = 0$, por lo que la ecuación (3) resulta:

$$\Delta S = \int_{T_o}^{T_1} \frac{c_p}{T} dT. \quad (4)$$

De esta ecuación obtenemos que la transferencia de calor en este proceso, que es $Q = \int T dS$, va a ser $Q = \int c_p(T) dT$. Este proceso, como veremos luego, va a formar parte del funcionamiento de nuestro sistema de refrigeración BC.

Proceso isotermo

En este caso tenemos la condición de $dT = 0$ en la ecuación (3), y considerando la relación de Maxwell $\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$, la ecuación (3) nos lleva a la siguiente expresión

$$\Delta S_T = - \int_{p_o}^{p_1} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dp. \quad (5)$$

Tal y como se verá posteriormente (apartado 3.3), esta relación permite estimar la variación de entropía isotérmica a partir de la variación del volumen de la red con la temperatura.

Proceso adiabático

Para este proceso se impone la condición de $dS = 0$ en la ecuación (3), por lo que podemos calcular ahora la variación de temperatura para el proceso adiabático, es decir, cuando no hay intercambio de calor. En este proceso nos apoyamos también en la misma relación de Maxwell usada en el proceso isotermo, de tal forma que a ecuación (3) se reduce a

$$\Delta T_{ad} = \int_{p_o}^{p_1} \left(\frac{T}{c_p}\right) \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dp. \quad (6)$$

A partir de esta expresión, teniendo en cuenta que tanto la temperatura T como la capacidad calorífica c_p van a ser siempre positivos y que por lo general $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p > 0$, se obtiene que

Si $dp < 0 \Rightarrow \Delta T_{ad} < 0$

Si $dp > 0 \Rightarrow \Delta T_{ad} > 0$

De aquí se deduce que si aumentamos la presión aplicada entonces aumentará la temperatura, y si de forma contraria disminuimos la presión, la temperatura se verá reducida. En el caso de que el material se contraiga con un aumento de temperatura $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p < 0$ ocurriría lo contrario y se observaría un efecto BC inverso.

El potencial refrigerante del material va a depender tanto de ΔS_T como de ΔT_{ad} , que están señaladas en la figura 1. Estas variables se optimizan precisamente en una transición de fase que va acompañada de cambio de volumen al ser $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ máxima, tal y como se deduce de las ecuaciones (5) y (6). Este punto resulta crucial a la hora de seleccionar un material potencialmente candidato para refrigeración BC.

2.2 CICLO BRAYTON DE REFRIGERACIÓN Y REFRIGERACIÓN BAROCALÓRICA

Para explicar un proceso de refrigeración BC nos basaremos en el ciclo de Brayton, que consta de dos procesos isobáricos y dos adiabáticos. Sin embargo, también se pueden utilizar otros ciclos, como el de Ericsson o el de Carnot.

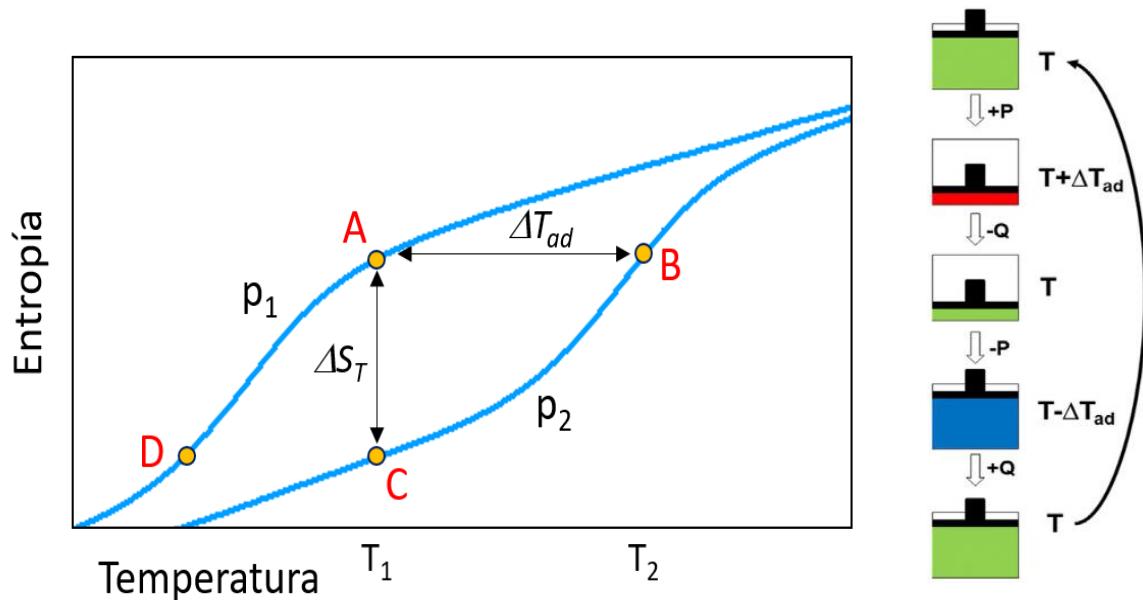


Figura 1: Izquierda: Ciclo de refrigeración BC. Derecha: Ciclo de Brayton para un gas en el que se muestran las diferentes etapas.

El ciclo de refrigeración de Brayton aplicado a un gas consiste en lo siguiente:

A→B: Se comprime el gas adiabáticamente (de p_1 a p_2) generando un aumento de la temperatura desde T hasta $T + \Delta T_{ad}$.

B→C: Se produce un intercambio de calor a presión constante (p_2), con lo que se reduce la temperatura del refrigerante. El material cede calor (Q_{out}) a presión constante hasta alcanzar el equilibrio térmico a una temperatura T .

C→D: Tiene lugar una expansión adiabática en la que se reduce la presión (de p_2 a p_1), provocando la disminución de la temperatura del refrigerante debida al efecto BC ($T - \Delta T_{ad}$).

D→A: El refrigerante absorbe calor del medio a refrigerar, a presión constante (p_1). Es por ello por lo que el material absorbe calor del elemento a refrigerar hasta termalizar con el entorno y alcanzar nuevamente las condiciones iniciales.

En el ciclo obtenemos un intercambio neto de calor Q , que corresponde con el área encerrada en el plano (T, S) que vemos en la figura 1.

$$Q = \int T(S) dS \quad (7)$$

Dicho intercambio de calor se maximiza cuando ΔS_T y ΔT_{ad} también son máximos al ser mayor el área encerrada. A consecuencia de ello nos interesa trabajar en el rango de temperaturas en el que se encuentra la transición de fase de nuestro material. Esto nos lleva a buscar materiales que tengan esta temperatura de transición próxima a temperatura ambiente. Finalmente, para que la refrigeración BC sea eficiente y escalable, es necesario minimizar la histéresis térmica que puede sufrir el material tras ser sometido a los ciclos de compresión y de descompresión.

2.3 MATERIALES BAROCALÓRICOS

Además de los cambios térmicos provenientes del cambio de volumen, maximizados en torno a una transición de fase, otros grados de libertad presentes en el material pueden contribuir también al efecto BC si van acoplados al cambio de volumen de la transición.

En la figura 2 podemos ver varios tipos de grados de libertad que se pueden acoplar al cambio de volumen y que se han demostrado que pueden dar lugar a grandes efectos BC, lo que nos conduce a una gran variedad materiales BC disponibles para explorar.

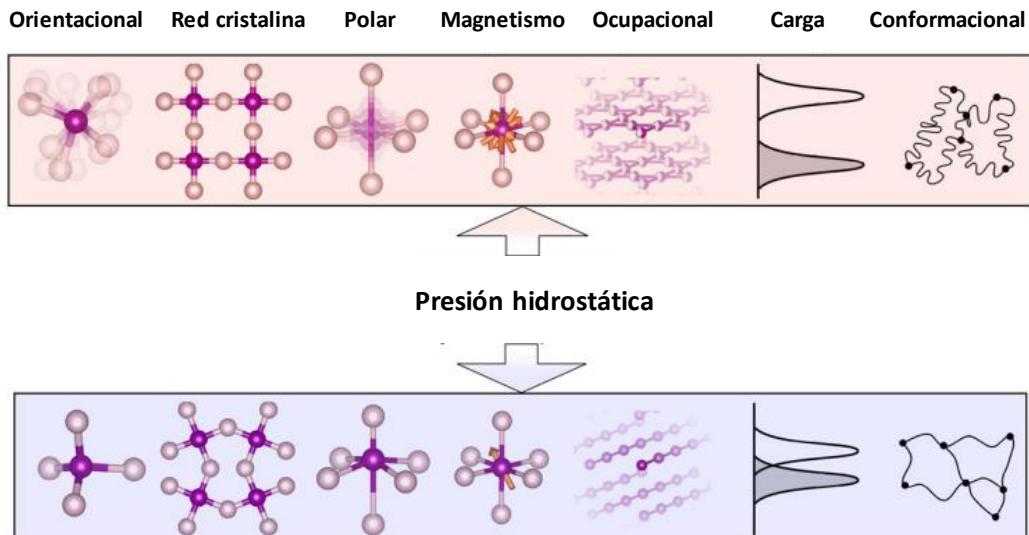


Figura 2: Diferentes grados de libertad de un material que pueden acoplarse al volumen de la red [6].

Algunos de los materiales que presentan acoplamiento magnetoestructural, propiedades ferroelásticas, ferroeléctricas o transiciones de espín son candidatos a exhibir efecto BC significativo. Estos materiales engloban desde fluoruros y oxifluoruros conductores superiónicos a perovsquitas hibridas orgánicas-inorgánicas o polímeros y cristales plásticos [8].

De entre todos estos materiales candidatos para servir en la refrigeración mediante el efecto BC, encontramos que los compuestos con transición de espín (SCO) presentan un alto potencial debido a que presentan cambios significativos en su entropía magnética a la vez que se produce el cambio de volumen. Las transiciones SCO se observan normalmente en compuestos moleculares con Fe(II) en coordinación octaédrica, con configuración electrónica $3d^6$. La transición SCO consiste en un cambio en la configuración electrónica de Fe(II), desde un estado de bajo espín (LS, *low spin*, $t_{2g}^6e_g^0$, $s = 0$) diamagnético a otro de alto espín (HS, *high spin*, $t_{2g}^4e_g^2$, $s = 2$) paramagnético, representado en la figura 3. El cambio en la entropía magnética viene dado por $\Delta S_m = R\ln(2s + 1) = R\ln(5)$, donde R es la constante de los gases ideales.

El cambio en el estado de espín acoplado al cambio de volumen puede entenderse debido al cambio en la energía de campo cristalino, Δ , que depende de las distancias interatómicas al provenir de la interacción electrostática con $\Delta \sim d^{-1}$. Al aumentar el volumen del material, también lo hacen las distancias del Fe con sus ligandos de tal manera que la energía de campo cristalino se reduce. Esto permite un cambio en la ocupación de los niveles de energía de los electrones del nivel de valencia de Fe tal y como se muestra en la figura 3, lo que lleva asociado un cambio en el espín desde $s = 0$ (baja temperatura) a $s = 2$ (alta temperatura) [9].

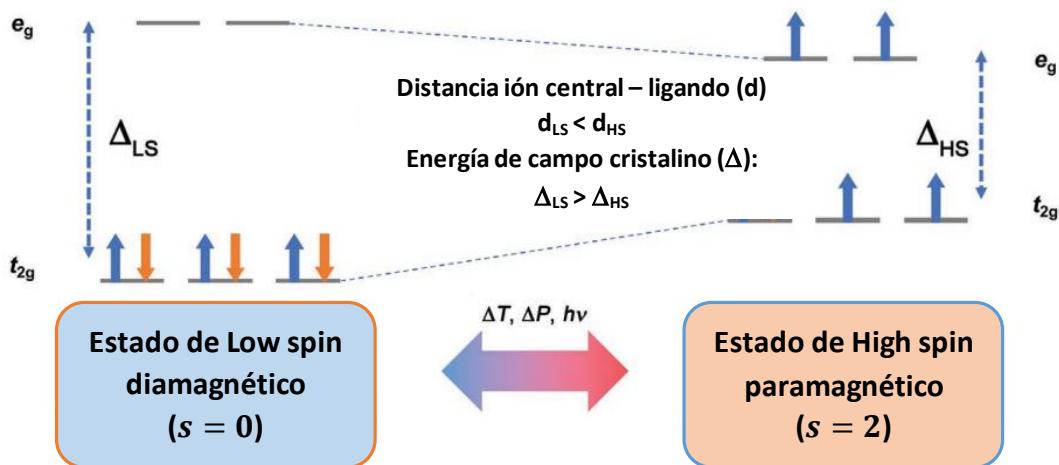


Figura 3: Esquema de la transición SCO (spin cross-over) en un ión metálico con configuración electrónica d^6 [9].

Muy recientemente se han detectado transiciones de SCO originadas por la presión en dos compuestos orgánicos de Fe, que han resultado en la detección de efectos BC gigantes [9].

Dentro del grupo de los compuestos orgánicos del Fe, el empleado será el $\text{Fe}^{II}(\text{pap-5NO}_2)_2$. Este compuesto proviene de la reacción de sales Fe^{II} con los productos de la condensación de piridina-2-carbaldehído con 2-hidroxi-5-nitroanilina (Hpap-5NO_2). El $\text{Fe}^{II}(\text{pap-5NO}_2)_2$ presenta una transición de primer orden ($T\downarrow = 291$ K, $T\uparrow = 308$ K) altamente cooperativa centrada entorno a temperatura ambiente y presión atmosférica [10].

En las figuras 4 y 5 podemos observar el ligando, así como la estructura del compuesto estudiado, que presenta un sistema cristalino monoclínico.

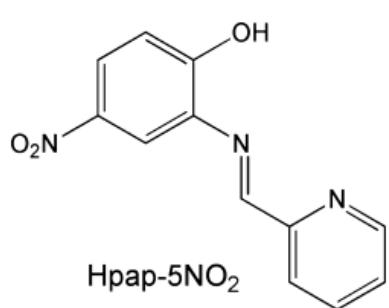


Figura 4: Ligando (Hpap-5NO_2) [10].

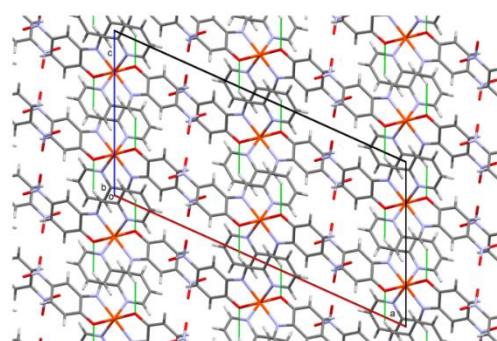


Figura 5: Estructura $\text{Fe}^{II}(\text{pap-5NO}_2)_2$ a 320 K [10].

En la siguiente tabla se presentan las propiedades más relevantes del $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{pap-5NO}_2)_2$ para el análisis de datos posterior.

Masa molar (g mol ⁻¹)	Densidad (g cm ⁻³)	Volumen de celda a 320 K y en estado High Spin (Å ³)	c_p en ausencia de transición (J kg ⁻¹ K ⁻¹)	ΔS estimada (J mol ⁻¹)	ΔV (m ³ kg ⁻¹)
540.28	1.587	2261	700	30	$1.4 \cdot 10^{-5}$

Tabla 1: Propiedades compuesto $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{pap-5NO}_2)_2$ [10].

3. DETALLES EXPERIMENTALES

3.1 DESCRIPCIÓN INSTRUMENTACIÓN

Para realizar todas las medidas de capacidad calorífica en función de presión hemos utilizado un equipo experimental compuesto por diversos componentes, que comprenden: (i) un criostato, (ii) una varilla de inserción donde se acopla la celda de presión de CuBe que lleva en su interior un calorímetro y (iii) la electrónica necesaria para llevar a cabo las medidas.

El criostato de N_2 líquido es un modelo Optistat^{DN}, cuyo esquema podemos ver en la figura 6 y que contiene una cámara de vacío, un reservorio de N_2 líquido, una cámara para introducir la muestra, un intercambiador de calor, una conexión para el controlador de temperatura y una válvula de aguja.

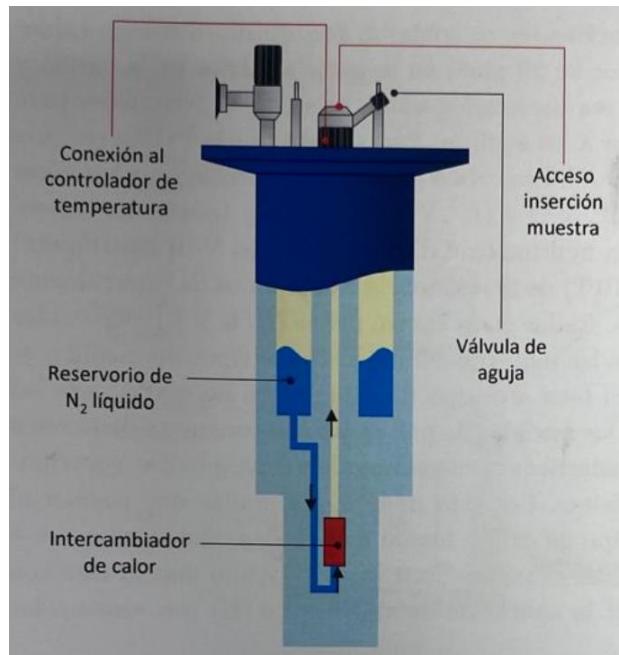


Figura 6: Esquema criostato de N_2 líquido Optista^{DN} [11].

El reservorio de N₂ líquido tiene una capacidad aproximada de 1 litro y se encuentra aislado del exterior mediante una cámara de vacío externa que se encuentra a una presión de vacío de unos 10⁻⁶ mbar.

La temperatura del intercambiador de calor se regula mediante una resistencia calefactora y modificando el flujo de nitrógeno con la válvula de aguja. En nuestro caso, al calentar la muestra la válvula se encontraba completamente cerrada mientras que, al enfriarla, ha permanecido abierta permitiendo con ello que se produjera un enfriamiento de la muestra. La cámara de la muestra la llenábamos con algo de He gas para optimizar el contacto térmico con el intercambiador de calor.

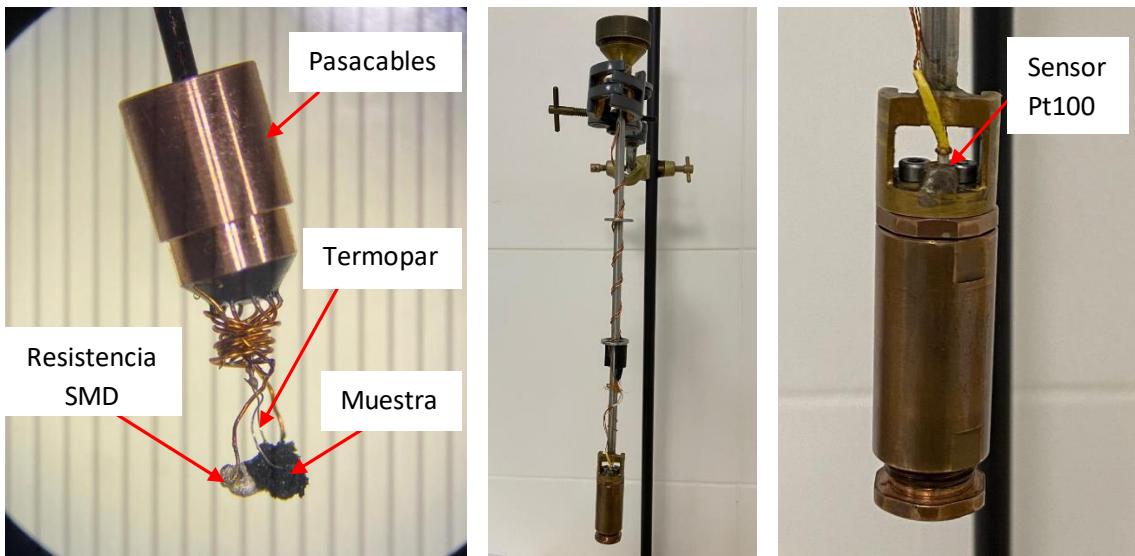


Figura 7: Izquierda: Imagen del pasacables de CuBe y del calorímetro junto con la muestra. Centro: Varilla de inserción. Derecha: Imagen de la celda de CuBe cerrada y atornillada a la varilla de inserción.

La celda de presión con el calorímetro que puede verse en la figura 7, se introducía en la cámara de la muestra sujetada a la varilla de inserción. La temperatura de la celda se ha medido con un sensor Pt100 colocado en la parte superior (fig. 7 derecha), utilizando un multímetro comercial. En el interior de la celda se encontraba el calorímetro (fig. 7 izquierda), dentro de una cápsula de teflón rellena con un líquido (Dafne 7373) para permitir la transmisión de presión de forma hidrostática a la muestra. La cápsula de teflón se sellaba con dos anillos (Figura 8). El calorímetro estaba compuesto por una resistencia SMD (resistor montado en superficie o *surface mount resistor*) y un termopar. La resistencia SMD servía como soporte para muestra y hacía de sensor de presión, al variar su resistencia -10 Ω kbar⁻¹. El termopar era tipo K (cromel/alumel), y en su unión se colocaba la muestra, de forma que con él se medía la diferencia de temperatura entre la muestra y el baño de Dafne 7373. Las conexiones se hacían pasar por un pasacables de CuBe.



Figura 8: Imagen de la celda, junto su cierre superior y el calorímetro, los pistones con los que se le aplica presión, la cápsula de teflón y los anillos de ajuste.

Además de toda la instrumentación usada, teníamos un software desarrollado por el Servicio de Electrónica de la Universidad de Zaragoza, así como software propio para el tratamiento de los datos.

3.2 PROCEDIMIENTO DE MEDIDA

Las medidas realizadas han sido sobre el compuesto de SCO $\text{Fe}^{II}(\text{pap}-5\text{NO}_2)_2$. Antes de empezar a medir, la muestra en polvo se mezclaba con una grasa térmica (apiezon H), para darle consistencia y poder así colocarla sobre la resistencia SMD. El termopar se introducía en la muestra tal como se ve en la figura 7 izquierda.

Una vez colocada la muestra se cubría al calorímetro con la cápsula de teflón previamente rellenada con Dafne 7373. A continuación, la presión se aplicaba con una prensa manual comercial a través de un sistema de pistones.

Una vez aplicada la presión, la celda se atornillaba a la varilla de inserción y se introducía en la cámara del criostato. Llenábamos el reservorio de N_2 líquido y con helio la cámara en la que se encuentra la celda. Una vez hecho comprobábamos que los cables estaban bien conectados, tanto los que van al controlador como al ordenador.

Al acabar el montaje procedíamos al lanzamiento de la medida. Las rampas de calentamiento y enfriamiento se medían en el rango de temperatura desde unos 270 K hasta unos 380 K. En cada medida se tomaban datos de forma que se observase la anomalía de capacidad calorífica y se tuviese una buena línea de base, con el mínimo ruido de fondo. En ambos casos la velocidad tanto de calentamiento como de

enfriamiento está entre 4.5-5.5 K min⁻¹. Para el caso de enfriamiento era necesario abrir la válvula de aguja para dejar pasar el N₂ líquido que enfriaría la muestra, mientras que en el calentamiento la válvula se encontraba completamente cerrada.

En la pantalla del ordenador íbamos viendo durante la medida cómo evolucionaba la diferencia de temperatura entre la muestra y el baño de Daphne, ΔT , muestreando la señal del termopar K con un nanovoltímetro. Esta señal permite identificar transiciones de fase, ya que una transición de primer orden va acompañada de un gran aumento de la capacidad calorífica y la velocidad de calentamiento/enfriamiento de la muestra se ralentizará con respecto a la referencia (baño de Daphne 7373). De este modo ΔT presentará anomalías al ocurrir una transición. El procedimiento para obtener la capacidad calorífica a partir de la señal del termopar está explicado en la sección 4.

3.3 CALIBRACIÓN PRESIÓN

Al hacer presión con la prensa manual se ha utilizado como sensor la resistencia SMD, cuya resistencia se medía a temperatura ambiente. La calibración en presión con la resistencia SMD ha sido contrastada con la medida de una muestra de perovskita híbrida (CH₃NH₃PbBr₃) cuya temperatura de transición es sensible a la presión. Como este comportamiento está caracterizado en la literatura [13], lo hemos utilizado en nuestra calibración. El resultado se muestra en la figura 9, que representa el valor de la resistencia SMD frente a la presión en el compuesto (CH₃NH₃PbBr₃), de acuerdo con la temperatura de transición registrada a diferentes presiones.

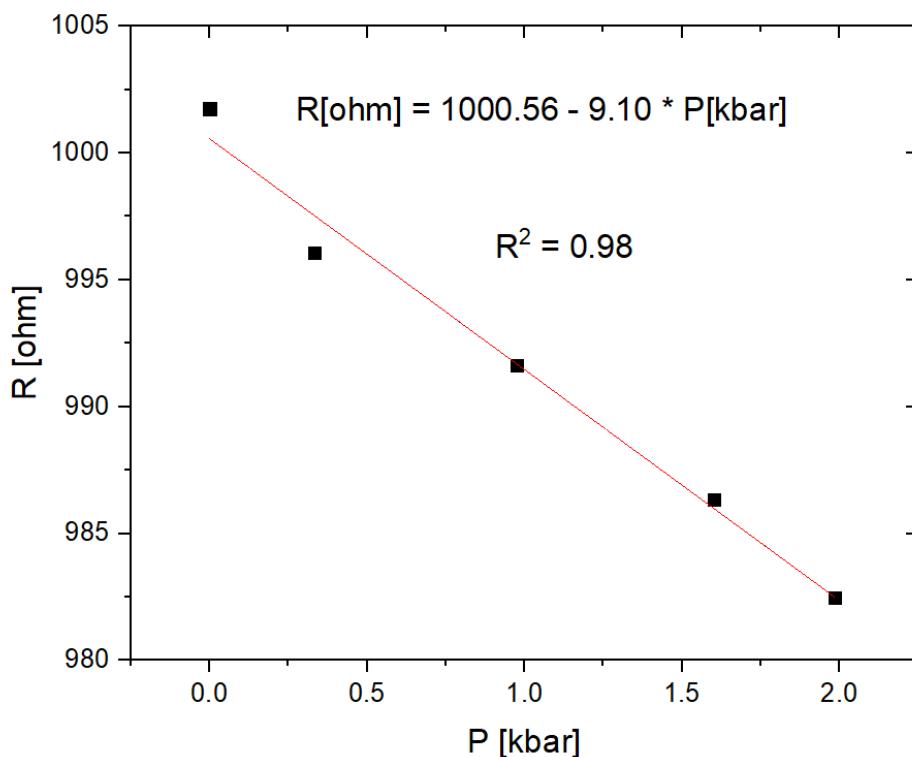


Figura 9: Variación de la resistencia de nuestra resistencia SMD frente a la presión.

En la figura 9 podemos observar el comportamiento de la resistencia SMD respecto a la presión ejercida sobre ella, a razón de unos $-10 \Omega \text{ kbar}^{-1}$.

3.4 MEDIDA DE LA CAPACIDAD CALORÍFICA Y CÁLCULO DE LA ENTROPÍA

Con el procedimiento de medida explicado anteriormente, la anomalía en la capacidad calorífica a presión constante debido a una transición de fase que pueda ocurrir en la muestra, $\frac{\partial Q}{\partial T}$, se puede expresar como

$$\frac{\partial Q}{\partial T} = K \frac{\Delta T}{v} \quad (8)$$

donde ΔT es la señal de termopar, v es la velocidad de calentamiento/enfriamiento y K es una constante para escalar a las unidades adecuadas [12]. Las velocidades típicas empleadas en los experimentos fueron de en torno $4.5 - 5.5 \text{ K min}^{-1}$ y la constante K fue escogida con un valor de $881 \text{ K}^{-1} \text{ kg}^{-1} \text{ min}^{-1}$ para escalar a los resultados obtenidos en medidas anteriores de capacidad calorífica a presión ambiente en el $\text{Fe}^{II}(\text{pap-5NO}_2)_2$, tal y como se detallará en la siguiente sección. La misma constante fue empleada para las medidas hechas a diferentes presiones.

Para el cálculo de la entropía usamos la expresión obtenida de reordenar la ecuación (2) para poder calcular la entropía a referenciada a un valor a una cierta temperatura, $S_0(T_0)$, a partir de medidas de capacidad calorífica [9].

$$S(T, p) - S_0(T_0) = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p=p_0} \Delta p + \int_{T_0}^T \frac{1}{T} \left(c_p + \frac{\partial Q}{\partial T} \right) dT \quad (9)$$

El primer término se corresponde con la variación isoterma de entropía entre dos presiones (ecuación 5), donde se ha supuesto que la variación de volumen con la temperatura no depende de la presión. En los siguientes términos se integra la entropía a partir de la capacidad calorífica de la muestra, que viene dada por la contribución isóbara (c_p) y la anomalía asociada a la transición $\frac{\partial Q}{\partial T}$ que sí depende de la presión. La temperatura a la que se comienza a integrar la entropía es T_0 . Los valores empleados en la ecuación anterior son

$$T_0 = 270 \text{ K}$$

$$c_p = 700 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1} [10]$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p=p_0} = 9.6 \cdot 10^{22} \text{ \AA}^3 \text{ kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Este último valor fue obtenido mediante medidas llevadas a cabo por el Servicio de difracción de rayos-X de la Universidad de Zaragoza.

Una vez calculadas las entropías a las diferentes presiones ΔS_T y ΔT_{ad} pueden ser obtenidos realizando las sustracciones correspondientes siguiendo

$$\Delta S_T = [S(T, p) - S(T, 0)]_T \quad (10)$$

$$\Delta T_{ad} = [T(S, p) - T(S, 0)]_S \quad (11)$$

y así tener determinado el efecto BC del compuesto estudiado.

4. RESULTADOS EXPERIMENTALES

4.1 MEDIDA DE LA CAPACIDAD CALORÍFICA

Una medida típica en bruto de la señal del termopar en la muestra frente a la temperatura se representa en la figura 10 (línea de color rojo). En ella podemos distinguir claramente la transición de fase del compuesto. Además de esta medida en bruto, en la figura 10, podemos distinguir el ajuste del fondo (línea rosa) y la medida obtenida, tras sustraer el fondo (línea azul), que es proporcional a la anomalía de la capacidad calorífica de la muestra, $\frac{\partial Q}{\partial T}$, tal y como se ve en la ecuación (8).

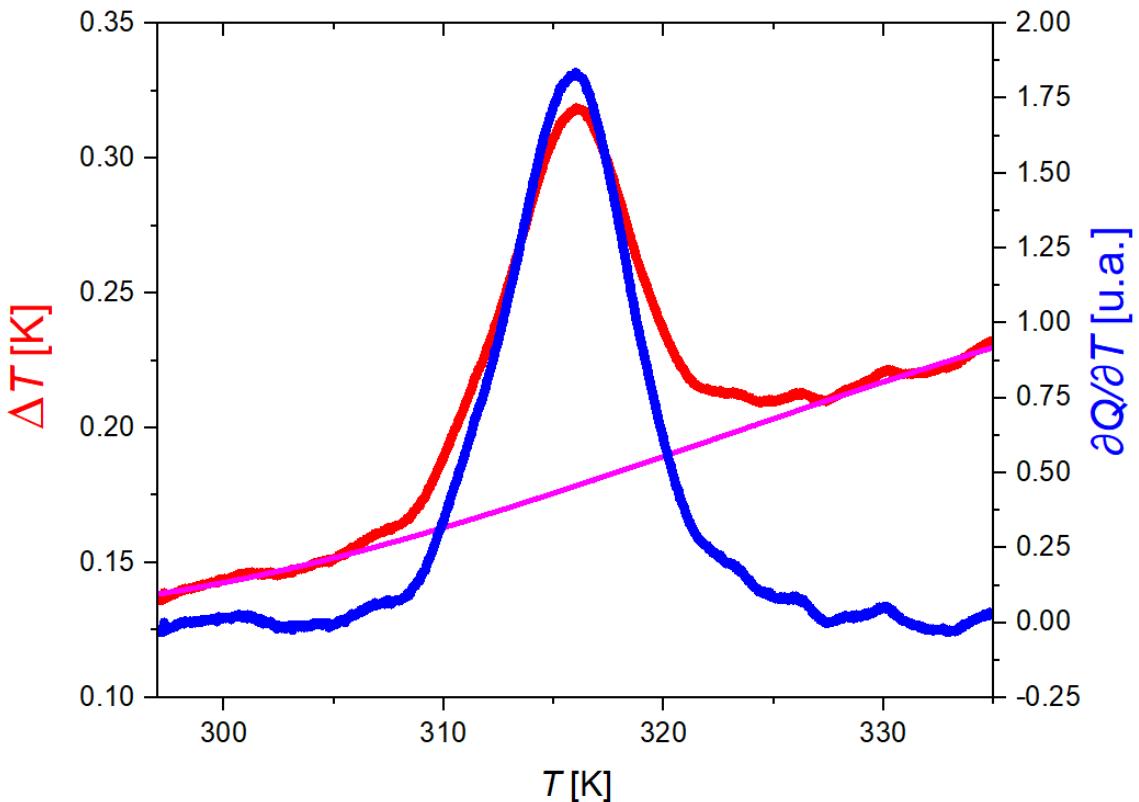


Figura 10: Medida en bruto de ΔT frente a T (línea roja) junto con la medida tras eliminar el fondo (línea azul), en una rampa de enfriamiento para una presión aplicada en la muestra de 1.5 kbar.

Para encontrar la constante de calibración K que nos permite escalar la medida del termopar a la medida de capacidad calorífica, se han utilizado los datos del $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{pap}-5\text{NO}_2)_2$ reflejados en la tabla 1 [10]. Así, la constante K se obtiene considerando que ΔS en la transición es 55.5 J kg K a presión ambiente. Esta constante contiene la masa de la muestra y la conductancia térmica, que se considera independiente de la presión. A continuación, se detallan todos los parámetros utilizados para la determinación de la constante K :

$$\Delta S = 55.5 \frac{\text{J}}{\text{kg} \cdot \text{K}} = \int_{T_i}^{T_f} \frac{1}{T} \left(\frac{K}{v} \Delta T \right) dT \Rightarrow K = \frac{55 \text{ [J/kg K]}}{\int_{T_i}^{T_f} \frac{1}{T} \left(\frac{\Delta T}{v} \right) dT}$$

donde T_i y T_f indican el principio y el final de la anomalía.

Para presión ambiente se obtiene un valor de $K = 881 \frac{\text{J}}{\text{kg} \cdot \text{K} \cdot \text{min}}$

Este valor de K lo asumiremos constante para el resto de presiones.

Las curvas obtenidas de $\frac{\partial Q}{\partial T}$ frente a la T para el $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{pap}-5\text{NO}_2)_2$, en las rampas de calentamiento y enfriamiento, para las distintas presiones aparecen en la figura 11.

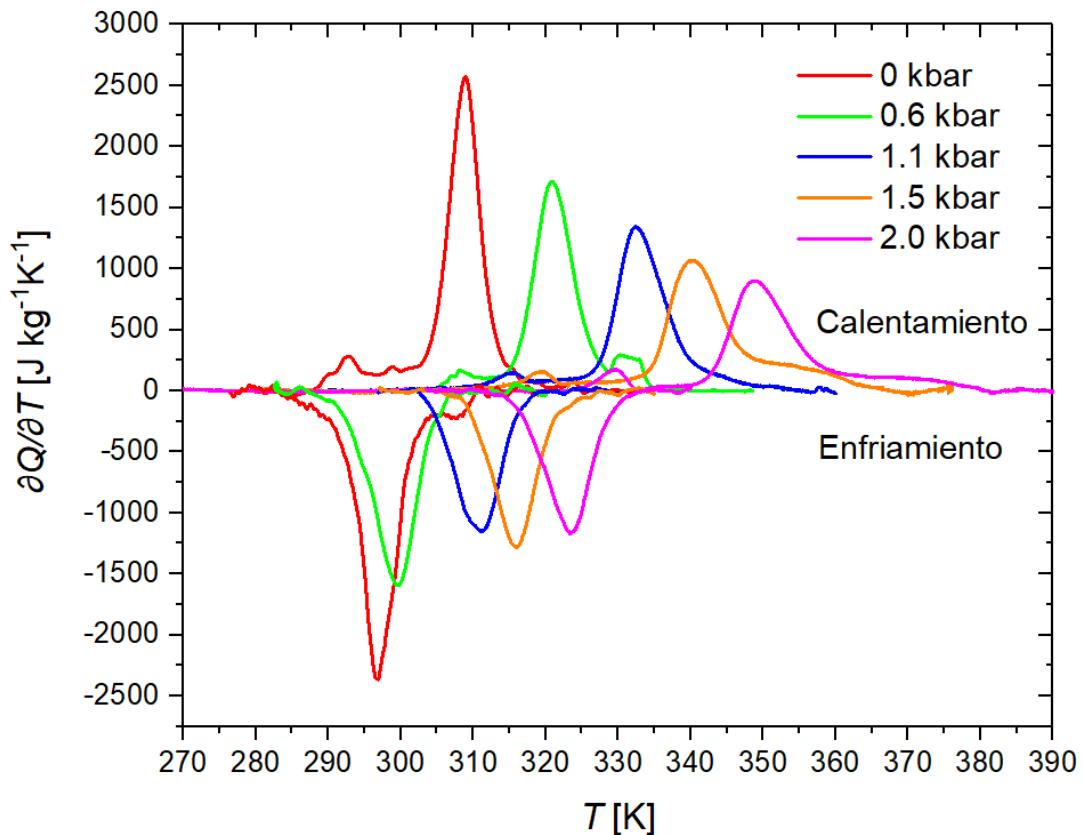


Figura 11 : Medida de $\frac{\partial Q}{\partial T}$ frente a T en rampa de calentamiento y enfriamiento.

Como se puede apreciar en la figura 11, la anomalía de la capacidad calorífica que indica la transición se desplaza a mayores temperaturas al aumentar la presión. La dependencia de este desplazamiento viene dada por la ecuación de Clausius-Clapeyron

$$\frac{dT_t}{dp} = \frac{V_{HT} - V_{LT}}{S_{HT} - S_{LT}} = \frac{\Delta V}{\Delta S}$$

que relaciona el desplazamiento de la temperatura de transición T_t en función de la presión con el cambio de entropía y volumen entre las fases de baja (LT) y de alta temperatura (HT). Al ser ΔS siempre positivo y haberse encontrado que la transición se desplaza a mayores temperaturas al aumentar la presión, se obtiene que $\Delta V > 0$. Esto quiere decir que este material se expande al pasar de la fase de baja a la de alta temperatura.

Además, se aprecia claramente histéresis térmica entre las medidas en calentamiento y enfriamiento a una misma presión, encontrándose el máximo en capacidad calorífica a mayores temperaturas en el caso de los calentamientos. Esto es una característica típica de transiciones de primer orden.

4.2 CÁLCULO ENTROPÍAS

Para la obtención de las gráficas de entropía se utiliza la ecuación (9) junto con los datos medidos. Los cálculos se realizaron con un programa hecho para ese propósito.

En las figuras 12 y 13 se muestran estas graficas de entropía con sus correspondientes unidades, para las rampas de enfriamiento y calentamiento respectivamente.

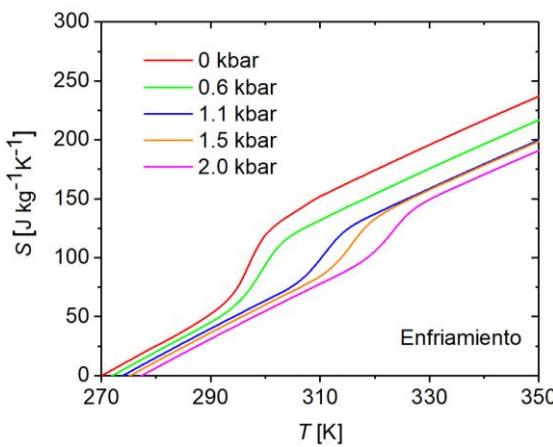


Figura 12 : Entropía S frente a T para enfriamiento.

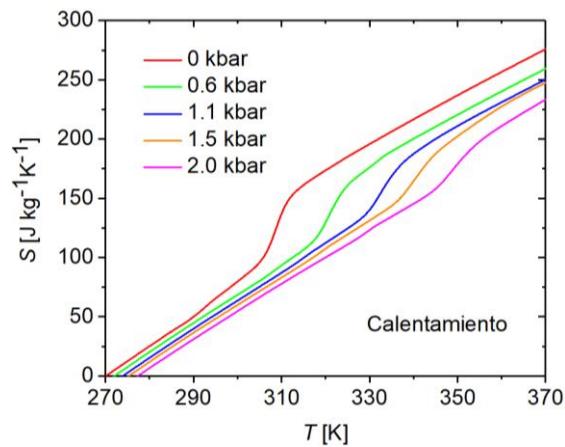


Figura 13 : Entropía S frente a T en calentamiento.

En ambas figuras se puede ver que la entropía crece de forma continua debido a la contribución de c_p . Además, se aprecia un salto debido al salto de entropía asociado a la transición, que se desplaza a mayores temperaturas con la presión siguiendo la dependencia de la capacidad calorífica.

4.3 CÁLCULO DEL EFECTO BAROCALÓRICO

“Para los materiales con efecto BC convencional, la transición inducida por compresión es exotérmica (se favorece la fase con menor volumen) y endotérmica al descomprimir (se favorece la fase con mayor volumen). En este sentido, la línea de coexistencia de fases [en el diagrama p-T] al calentar y descomprimir, y al enfriar y comprimir, coinciden. Por esta razón, los efectos calóricos BC irreversibles al comprimir (descomprimir) se calculan utilizando las curvas de entropía isobárica al enfriar (calentar)” [14].

Para obtener los valores de los dos parámetros característicos del efecto BC ΔS_T y ΔT_{ad} , a partir de las curvas de entropía se han utilizado las ecuaciones (10) y (11). En las figuras 14 y 15 podemos ver cómo quedan las gráficas de dichas curvas. Notar que el calentamiento equivale a descompresión y el enfriamiento a compresión.

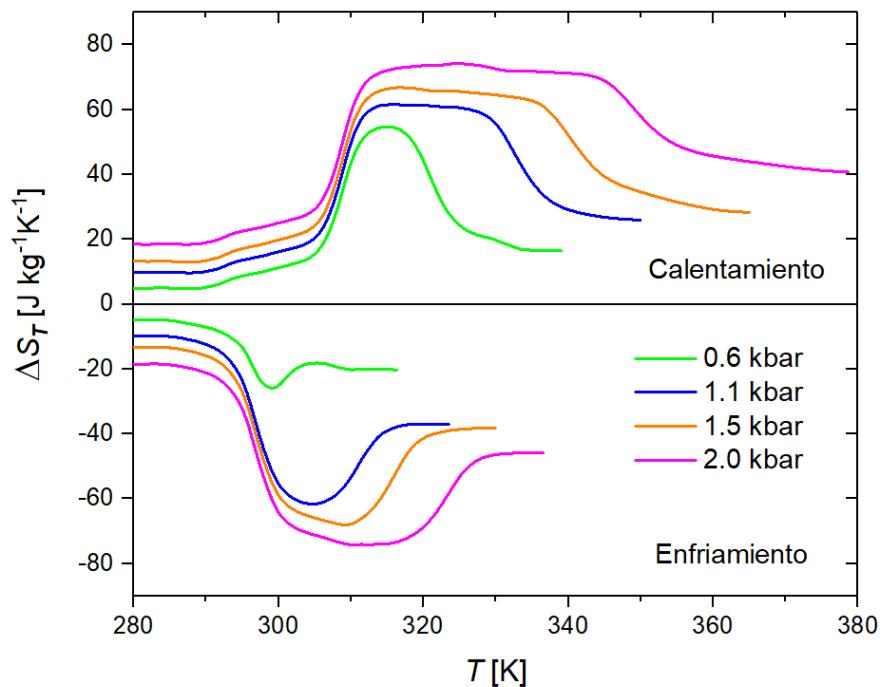


Figura 14 : Medida de ΔS_T frente a T en la fase de calentamiento, que corresponde a descompresión isoterma, y en la fase de enfriamiento, que corresponde a compresión isoterma.

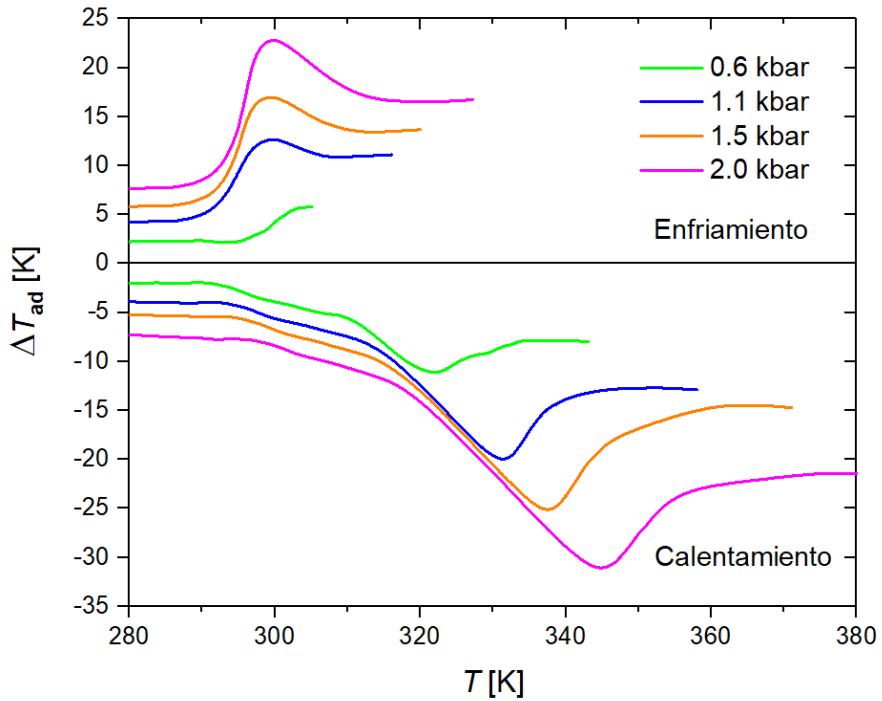


Figura 15 : Medida de ΔT_{ad} frente a T en la fase de calentamiento, que corresponde a descompresión adiabática, y en la fase de enfriamiento, que corresponde a compresión adiabática.

Observamos que para valores de presión bajos ($p = 0.6$ kbar) los cambios de entropía y de temperatura tienen valores de $\Delta S_T = 25.87 \text{ J K}^{-1} \text{ kg}^{-1}$ y $\Delta T_{ad} = 5.77 \text{ K}$ para la compresión y de $\Delta S_T = 54.66 \text{ J K}^{-1} \text{ kg}^{-1}$ y $\Delta T_{ad} = 11.09 \text{ K}$ para la descompresión. Para el mayor valor de presión aplicado ($p = 2$ kbar) alcanzamos $\Delta S_T = 74.20 \text{ J K}^{-1} \text{ kg}^{-1}$ y $\Delta T_{ad} = 22.79 \text{ K}$ para la compresión, así como $\Delta S_T = 74.20 \text{ J K}^{-1} \text{ kg}^{-1}$ y $\Delta T_{ad} = 31.08 \text{ K}$ para la descompresión. Al ser la contribución magnética al cambio de entropía $\Delta S_m = R \ln(5) = 24.8 \text{ J K}^{-1} \text{ kg}^{-1}$, el resto se puede asociar al cambio de volumen de la red. Esto nos indica un gran efecto BC en nuestro material, ya que presenta unas variaciones muy significativas, que podríamos comparar con $\Delta S_T = 120 \text{ J K}^{-1} \text{ kg}^{-1}$ y $\Delta T_{ad} = 35 \text{ K}$ obtenidos para una presión de 2.6 kbar para otro compuesto SCO ($\text{Fe}_3(\text{bntrz})_6(\text{tcnset})_6$) en un estudio reciente y que están entre los mayores valores obtenidos para los materiales BC [9].

4.4 CÁLCULO COEFICIENTE DE RENDIMIENTO DE REFRIGERACIÓN

El *CRP* (coeficiente rendimiento de refrigeración) es una relación entre el calor intercambiado en nuestro sistema y la cantidad de energía consumida para realizar ese intercambio. Por lo tanto, nos permite evaluar la eficiencia de los distintos sistemas de refrigeración y compararlos entre sí. Su fórmula es la siguiente [9]:

$$CRP = \left| \frac{\Delta T_{rev} \Delta S_{rev}}{W} \right| \quad (12)$$

Para ello, ha sido necesario obtener los valores tanto de ΔS_{rev} ΔT_{rev} . Para calcular los cambios reversibles se utilizan las expresiones

$$\Delta S_{rev} = [S_{enfriamiento}(T, p) - S_{calentamiento}(T, 0)]_T \quad (10)$$

$$\Delta T_{rev} = [T(S_{enfriamiento}, p) - T(S_{calentamiento}, 0)]_S \quad (11)$$

que tiene en cuenta el efecto de la histéresis, resultando en menores valores de efecto BC. Los resultados obtenidos aparecen en las figuras 16 y 17. Notar que el valor de 0.6 kbar no ha sido graficado, ya que debido a la histéresis térmica del material es necesario alcanzar una presión que está entre 0.6 kbar y 1.1 kbar para observar un efecto BC reversible.

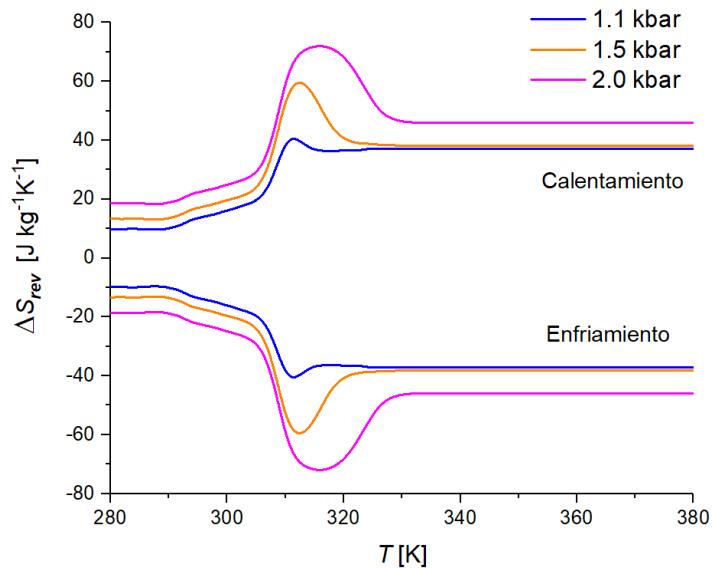


Figura 16: Medida de ΔS_{rev} frente a T en la fase de calentamiento y enfriamiento, que corresponde a descompresión isoterma y compresión isoterma respectivamente.

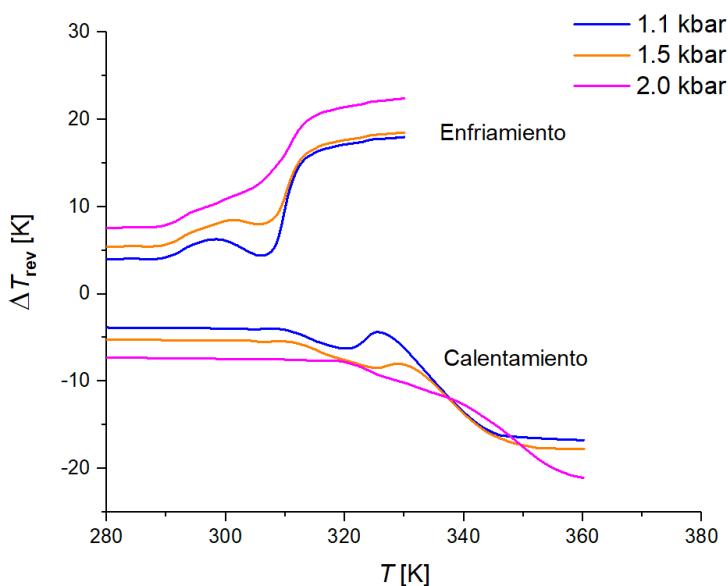


Figura 16: Medida de ΔT_{rev} frente a T en la fase de calentamiento y enfriamiento, que corresponde a descompresión adiabática y a compresión adiabática respectivamente.

A continuación, tras haber obtenido los datos, calculamos el *CRP* de nuestro material refrigerante para $p = 2$ kbar

$$W = \frac{1}{2} p \Delta V = \frac{1}{2} \cdot 200000000 \frac{\text{N}}{\text{m}^2} \cdot 1.4 \cdot 10^{-5} \frac{\text{m}^3}{\text{Kg}} = 2800 \frac{\text{J}}{\text{Kg}}$$

$$CRP = \left| \frac{\Delta T_{rev} \Delta S_{rev}}{W} \right| = \left| \frac{26.26 \text{ K} \cdot 71.95 \frac{\text{J}}{\text{K}\text{Kg}}}{2800 \frac{\text{J}}{\text{Kg}}} \right| = 0.67$$

Este valor lo podemos comparar con el de otros compuestos que ya han sido estudiados y cuyos valores aparecen en diversos artículos. Por ejemplo, para el $\text{Fe}_3(\text{bntrz})_6(\text{tcnset})_6$, un compuesto SCO como lo es el estudiado, encontramos valores de *CRP* entre 1.5 y 1.8 [9]. También se encuentra para el compuesto ferroeléctrico $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ que el *CRP* es de 1.48 para una presión de 2.5 kbar. Por otro lado, para el cristal plástico $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_2$ para esa misma presión tenemos un *CRP* = 0.6.

5. CONCLUSIONES

Para acabar se van a discutir los diferentes resultados obtenidos, junto con los hitos alcanzados y las limitaciones y problemas con los que nos hemos encontrado.

De acuerdo con el primer objetivo planteado de poner en marcha un equipo de medida de capacidad calorífica, se ha conseguido medir un compuesto en el rango que va desde presión ambiente hasta 2 kbar. Se ha validado el correcto acoplamiento del sistema calorímetro-celda-criostato y el sistema electrónico de adquisición de datos. De acuerdo con la literatura explorada, el resistor SMD se ha utilizado por primera vez como sensor de presión en este trabajo. Ha resultado ser un sensor reproducible y por lo tanto fiable, a la vez que resulta muy conveniente por su bajo coste y adaptabilidad al calorímetro por su reducido tamaño. Además de poner en marcha el equipo en su conjunto, se ha validado el software desarrollado para la toma de datos y su tratamiento.

En cuanto al segundo objetivo que era determinar el efecto BC del SCO-PAP podemos decir que se ha cumplido con lo planteado, sin embargo, hemos encontrado algunas limitaciones en el procedimiento de medida. En particular, la presión aplicada sobre la muestra solo se midió a temperatura ambiente, por lo que posibles cambios en la presión debidos a calentar/enfriar la celda no han sido tenidos en cuenta. Sería deseable en registrar la medida del resistor SMD durante las medidas de capacidad calorífica en función de la temperatura, así como calibrar la variación de la resistencia SMD a distintas temperaturas para asegurar una medida precisa de la presión durante las rampas de enfriamiento y calentamiento.

La muestra se ha medido en el rango de temperaturas desde 270 K hasta 370 K y para presiones de hasta 2 kbar. La transición se ha desplazado desde 309 K hasta 349 K al ir aumentando la presión, indicando que la muestra se expande al transitar a la fase de alta temperatura. A partir de los cálculos de entropía se ha podido determinar el BCE, entreránándose valores de hasta $\Delta S_T = 74.2 \text{ J K}^{-1} \text{ kg}^{-1}$ con una $\Delta T_{ad} = 22.8 \text{ K}$ para la mayor presión medida, que ha sido de 2 kbar, en el caso de la compresión. En el caso de la descompresión desde la misma presión, se han encontrado valores de $\Delta S_T = 74.2 \text{ J K}^{-1} \text{ kg}^{-1}$ y una $\Delta T_{ad} = 31.1 \text{ K}$. En la siguiente tabla se varias propiedades de diferentes compuestos barocalóricos.

Compuesto	Grupo	T (K)	ΔT (K)	ΔS_T ($\text{J K}^{-1} \text{ kg}^{-1}$)	CRP	p (kbar)
$\text{Fe}^{II}(\text{pap-5NO}_2)_2$	SCO	349	26	72.0	0.67	2
$\text{Fe}_{49}\text{Rh}_{51}$	Magnetoestructural	310	5	12	0.5	2.5
K_2TaF_7	Fluoruro ferroelástico	486.2	20	36	-	2
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}$	Ferroeléctrico	220	9.4	58	1.49	2.5
AgI	Conductor superiónico	420	18	60	1.17	2.5
$[\text{Fe(hyprz)}_3]\text{A}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$	SCO	273	10	56	-	0.9
Goma de silicona acetoxo	Polímero	250	21	182	-	1.73
$(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_2$	Cristal plástico	315	7.5	421	0.6	2.5

Tabla 2: Propiedades compuestos barocalóricos, mostrando así la temperatura de transición, ΔT , ΔS , CRP y presión a la que se han obtenido esos valores [15].

Así pues, podemos observar las diferencias entre los diferentes grupos a los que pertenecen dichos compuestos y a su vez comparar las propiedades de nuestro compuesto con los ya estudiados en la literatura. Como vemos, el orden de magnitud de las variables para los diferentes materiales es prácticamente el mismo en gran parte de los casos, si bien el valor de ΔT de nuestro compuesto ($\text{Fe}^{II}(\text{pap-5NO}_2)_2$) es superior al resto. Por otra parte el ΔS_T del $\text{Fe}^{II}(\text{pap-5NO}_2)_2$ es muy similar al resto, salvo en el caso del goma de silicona acetoxo y $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_2$, en el que se ve superado notoriamente, ya que la ΔS_T de estos compuestos tiene valores de 182 y $421 \text{ J K}^{-1} \text{ kg}^{-1}$, respectivamente. Desde el punto de vista de eficiencia de nuestro sistema, el CRP cobra gran relevancia. En el caso del $\text{Fe}^{II}(\text{pap-5NO}_2)_2$ se obtiene $CRP = 0.67$, valor muy similar a al 0.5 y 0.6 del

compuesto magnetostructural y del cristal plástico, que vemos en la tabla 2. Estos valores se ven ampliamente superados por el $(\text{NH}_4)_2\text{SO}$ (ferroeléctrico) y el AgI (conductor superiónico), que tienen un valor de CRP de 1.49 y 1.17. Tras esta comparación podemos decir que el compuesto $\text{Fe}^{II}(\text{pap-5NO}_2)_2$ está por encima de los demás en ΔT , pero se sitúa en la media para valores de ΔS_T y CRP .

6. BIBLIOGRAFÍA

- [1] International Energy Agency. The Future of Cooling Opportunities for energy-efficient air conditioning. OECD/IEA, 2018.
- [2] Materials Science and Engineering Expert Committee (MatSEEC). Materials science and engineering in Europe: Challenges and opportunities, ESF, November 2013.
- [3] Yabin Dong, Marney Coleman and Shelia A. Miller. Greenhouse Gas Emissions from Air Conditioning and Refrigeration Service Expansion in Developing Countries. *Annual Review of Environment and Resources* 46:59-83 (2021).
- [4] https://commission.europa.eu/strategy-and-policy/priorities-2019-2024/european-green-deal_es
- [5] Jesús Francisco Beltrán-López, Elías Palacios, David Velázquez, Ramón Burriel. Design and optimization of a magnet for magnetocaloric refrigeration. *J. Appl. Phys.* 126, 164502 (2019).
- [6] David Boldrin. Fantastic barocalorics and where to find them. *Appl. Phys. Lett.* 118, 170502 (2021)
- [7] K.G. Sandeman. Research update: the mechanocaloric potential of spin crossover compounds. *APL Mater.* 4, 111102 (2016).
- [8] Luca Cirillo, Adriana Greco, Claudia Masselli. Cooling through barocaloric effect: A review of the state of the art up to 2022. *Thermal Science and Engineering Progress* 33 (2022) 101380
- [9] Michela Romanini, YiXu Wang, Kübra Gürpinar, Gladys Ornelas, Pol Lloveras, Yan Zhang, Wenkai Zheng, Maria Barrio, Araceli Aznar, Adrià Gràcia-Condal, Baris Emre, Orhan Atakol, Catalin Popescu, Hu Zhang, Yi Long, Luis Balicas, Josep Lluís Tamarit, Antoni Planes, Michael Shatruk, and Lluís Mañosa. Giant and Reversible Barocaloric Effect in Trinuclear Spin-Crossover Complex Fe₃(bntrz)6(tcnset)6. *Advanced Materials* 2021, 33, 2008076
- [10] Olga Iasco, Eric Rivière, Régis Guillot, Marylise Buron-Le Cointe, Jean-Francois Meunier, Azzedine Bousseksou, and Marie-Laure Boillot. Fe^{II}(pap-5NO₂)₂ and Fe^{II}(qsal-5NO₂)₂ Schiff-Base Spin-Crossover Complexes: A Rare Example with Photomagnetism and Room-Temperature Bistability. *Inorganic Chemistry* 2015, 54, 1791-1799
- [11] Tesis Sara Lafuerza. Estudio de las propiedades eléctricas, magnéticas y estructurales de materiales multiferroicos. Universidad de Zaragoza. 2014.
- [12] D. J. David. Determination of Specific Heat and Heat of Fusion by Differential Thermal Analysis Study of Theory and Operating Parameters. 1964.

- [13] Noriko Onoda-Yamamuro, Osamij Yamamuro, Takasuke Matsuo and Hiroshi Suga. p-T PHASE RELATIONS OF CH_nNH_nPbX, (X = Cl, Br, I) CRYSTALS. Department of Chemistry and Microcalorimetry Research Center, Faculty of Science, Osaka University, Toyonaka, Osaka 560, Japan. *J. Phys. Chem. Solids* Vol. 53, No. 2, pp. 277-281, 1992
- [14] Tesis Araceli Aznar. Barocaloric effects at first-order phase transitions. Universidad Politécnica de Barcelona. 2021.
- [15] Pol Lloveras and Josep-Lluís Tamarit, Grup de Caracterització de Materials, Departament de Física, EEBE and Barcelona Research Center in Multiscale Science and Engineering, Universitat Politècnica de Catalunya, Eduard Maristany, 10-14, 08019 Barcelona, Catalonia, Spain. Advances and obstacles in pressure-driven solid-state cooling: A review of barocaloric materials. *MRS Energy & Sustainability* (2021) 8:3–15. The Materials Research Society, 2021 doi:10.1557/s43581-020-00002-4