



---

**Universidad de Valladolid**

Facultad de Ciencias

## **TRABAJO FIN DE GRADO**

Grado en Química

**Cristales Líquidos para Almacenamiento de Energía**

***Autor: María Barcenilla Castellano***

***Tutor: Dr. Silverio Coco Cea***



## **AGRADECIMIENTOS**



**MEMORIA**



## **RESUMEN**





El almacenamiento de energía térmica es un elemento clave en la gestión de procesos térmicos, especialmente en los relacionados con tecnologías renovables en los que se necesita tanto flexibilidad como capacidad de suministro. En procesos en los que se emplea vapor de agua, basados en procesos de condensación/evaporación, el almacenamiento isotérmico y la consecuente liberación de energía es el planteamiento más adecuado. Para ello se necesitan materiales que presenten cambios de estado en los que se almacene el calor latente a temperaturas cercanas a las condiciones de trabajo (aproximadamente desde 140 a 340 °C).

Aunque se han probado diferentes materiales sólidos de cambio de fase (PCM) con este objetivo, no se ha encontrado ninguno que pueda utilizarse de forma óptima debido a que la baja efectividad del mecanismo de transferencia de calor. Este hecho hace que se necesiten dispositivos para mejorar esa transferencia que encarece el coste del proceso.

Con el propósito de solventar estos problemas, el trabajo aborda el uso de cristales líquidos como materiales alternativos para el almacenamiento de energía. La elección de este tipo de sistemas se ha hecho teniendo en cuenta que estos compuestos muestran transiciones de fase entre fases fluidas que pueden absorber y liberar energía a temperatura constante, manteniendo al mismo tiempo su fluidez. Además, los cristales líquidos aptos para esta aplicación deben tener, en principio, temperaturas de transición (por ejemplo la temperatura de aclaramiento) próximas a la temperatura del vapor saturado con el que se opera, así como altas entalpías de transición.

También, hay que tener en cuenta que una ventaja importante para usar compuestos mesógenos como materiales de almacenamiento térmico, es que el mecanismo de transmisión del calor es principalmente la convección, lo cual permite una potencia constante durante la descarga.

En este trabajo se han estudiado tres tipos de materiales, N, N (n-alcanoi-2,3,5,6 tetrametilbenceno 1,4 diamina), ácidos 4- (n-alcoxi) benzoicos y ácidos 4' (n-alcoxi)- 4 bifenil carboxílicos.



## Summary

Thermal energy storage is a key element for thermal processes management especially in the ones related to renewable technologies where both flexibility and dispatchability are required.

If the thermal process entails water condensation/evaporation, isothermal storage/release of energy is the most appropriate approach. This implies storing energy as latent heat with phase change materials (PCM's) that undergo state transitions at temperatures close to the steam working conditions (i.e. 140-340 °C).

Although phase change materials based on solids with melting points in the range of 200-300 °C s have been proposed for this purpose, none of them shows high efficiency of heat transfer, which implies the use of costly heat transfer enhancing devices.

On these grounds decided to study the capacity of liquid crystals as alternative heat storage materials due to these materials display phase transitions between fluid states at temperatures close to the working conditions. In addition, liquid crystals suitable for this application should have high clearing enthalpies.

On the other hand, in liquid crystals, the energy Exchange should take place by convection, which is an efficient heat transfer mechanism, allowing a constant power during discharge.

This project describes the study of three families of liquid crystals, namely N, N (n-alcanoyl-2,3,5,6 tetramethylbenzene 1,4 diamine), 4- (n-alcoxy) benzoic acids and 4' (n-alcoxy)- 4 biphenyl carboxylic acids as latent heat storage materials.



## **Introducción**



## *Compuestos mesógenos o cristales líquidos*

El estudio de nuevos materiales ocupa un lugar relevante en las investigaciones científicas actuales, puesto que la sociedad demanda continuamente nuevos materiales con propiedades específicas o mejoradas.

Un ejemplo particularmente interesante lo constituyen los cristales líquidos, materiales con múltiples aplicaciones tales como las bien conocidas pantallas de cristal líquido.

Los compuestos mesógenos son tremendamente versátiles, pudiendo ser empleados en instrumentos tan dispares como detectores piroeléctricos, dispositivos termoópticos, etc, dadas las propiedades eléctricas, térmicas, ópticas y magnéticas que pueden exhibir.

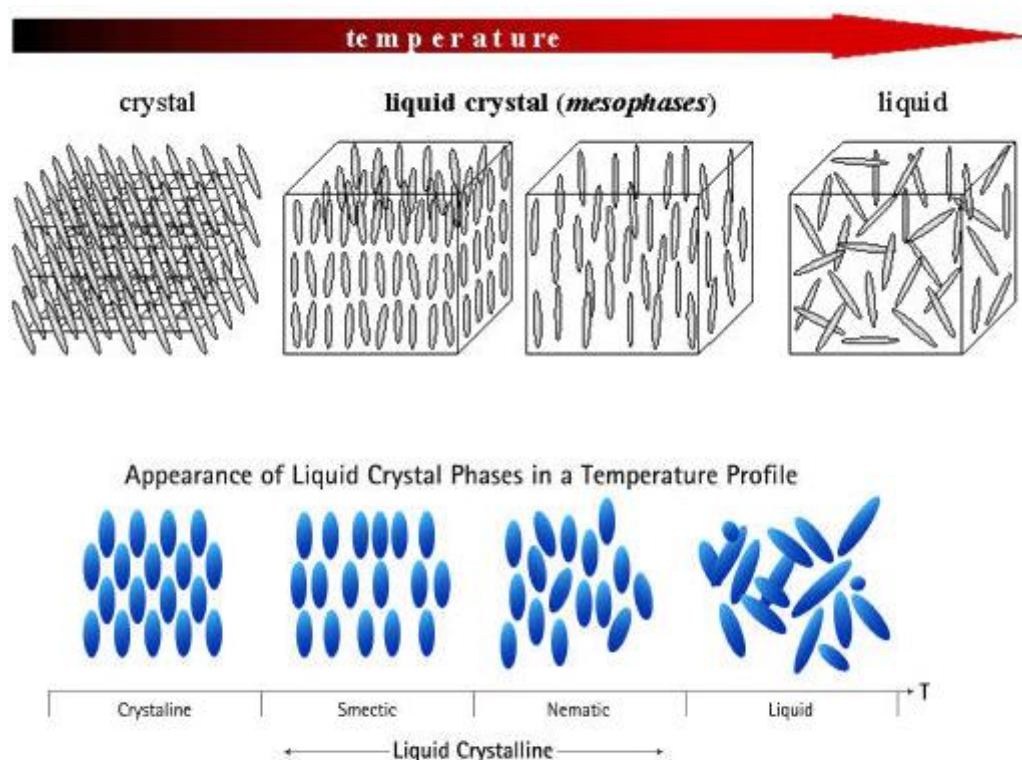
Los cristales líquidos se caracterizan por mostrar mesomorfismo, es decir, mostrar un comportamiento intermedio entre el sólido cristalino y el líquido en determinadas condiciones.<sup>1</sup> En dichas condiciones, los materiales combinan propiedades de ambos estados, comportándose como fluidos con cierta ordenación molecular y manteniendo algunas características propias del estado sólido cristalino, como la anisotropía electrónica u óptica.

La explicación a dicho comportamiento reside en un proceso de autoasociación molecular que tiene lugar mediante interacciones débiles (dipolo-dipolo, enlaces de hidrógeno, fuerzas de dispersión...) entre moléculas, con la intensidad apropiada para dar lugar a una estructura supramolecular que cumple las características de cristal líquido (cierta ordenación molecular para conseguir anisotropía y movilidad molecular para tener fluidez).

La consecución de estas dos propiedades, aparentemente antagónicas, requiere moléculas en las que las interacciones intermoleculares sean mucho más intensas en unas direcciones que en otras, lo cual facilita la ordenación en unas direcciones y la movilidad en otras.

Los cristales líquidos pueden dividirse en dos grandes grupos de acuerdo con el método utilizado para generar las mesofases:

1. **Termótropos:** Son aquellos en los que la mesofase aparece por calefacción de un sólido o por enfriamiento de un líquido isotrópico (**Figura 1**). Generalmente, las mesofases se producen tanto en el calentamiento como en el enfriamiento (materiales enantiotrópicos), pero, puede suceder también que éstas solo aparezcan en el enfriamiento (materiales monótropos).



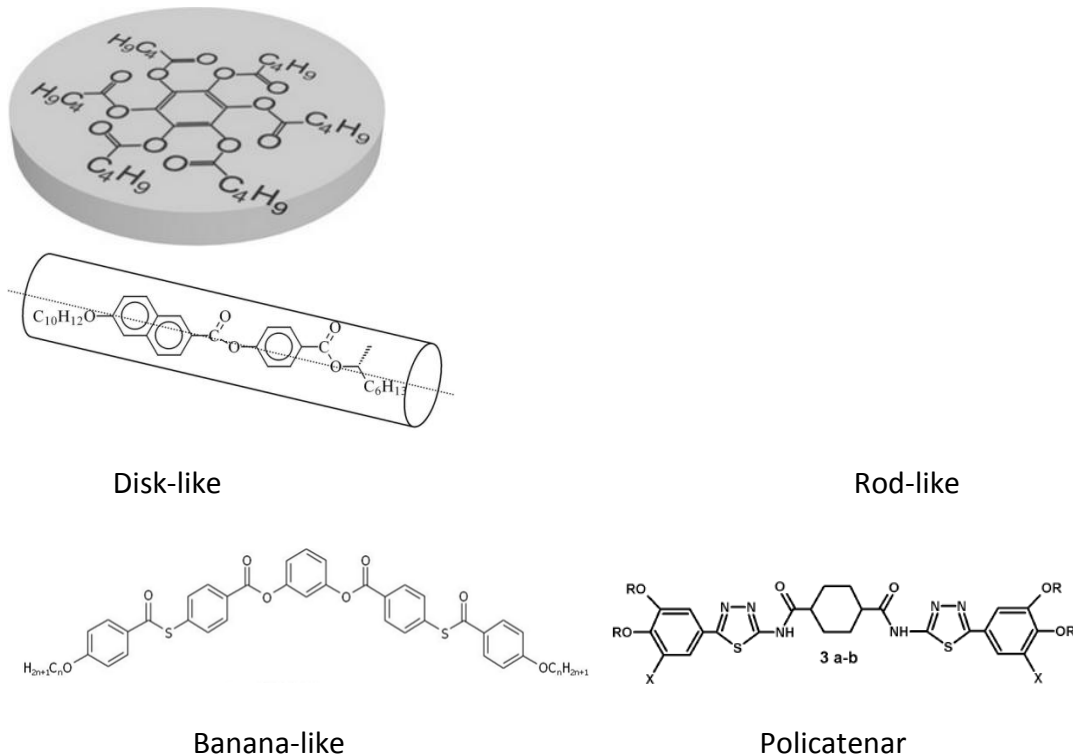
**Figura 1.** Representación gráfica del comportamiento de un cristal líquido termótropo al variar la temperatura.

Dentro de este grupo se pueden diferenciar varios tipos distintos de cristales líquidos, que se clasifican considerando factores estructurales en:

- **Banana:** Formados por moléculas que poseen forma de varilla doblada (bent-core o banana-like). Éstas permiten obtener mesofases quirales, aunque las moléculas de forma individual no lo sean.<sup>2</sup>



- **Calamíticos:** Generados por moléculas que poseen forma de varilla (rod-like), es decir, la longitud de la molécula es significativamente mayor que la anchura de la misma.
- **Discóticos:** Constituidos por moléculas que poseen forma de disco (disk-like), es decir, la anchura de la molécula es significativamente mayor que la longitud de la misma.
- **Policatenares:** Se trata de una situación intermedia entre los dos anteriores.



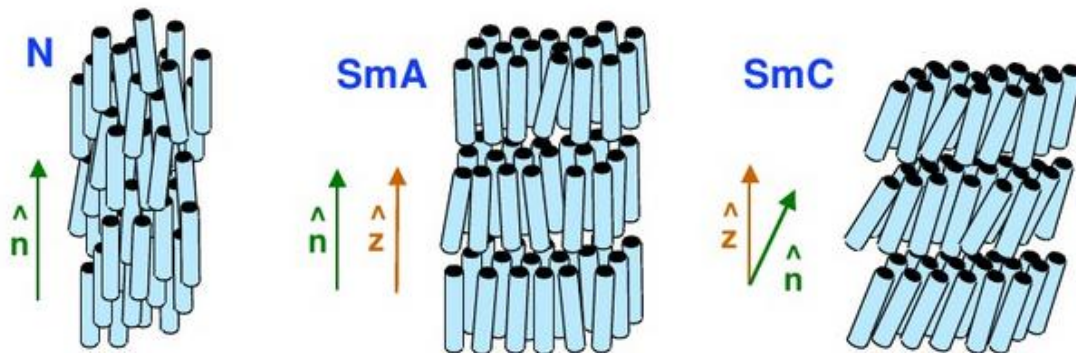
**Figura 2.** Representación de los distintos tipos de cristales líquidos termótrópicos.

La forma de las moléculas condiciona el tipo de autoasociación entre ellas, y, en definitiva, la estructura final de la fase de cristal líquido, que recibe el nombre de mesofase. Así, las mesofases *calamíticas*, a su vez clasifican en:

- ***Esméctica (Sm):*** Está caracterizada por una ordenación de las moléculas en capas, en las que existe una orientación paralela del eje principal de las moléculas definido por el vector director  $n$ .

Existen muchas mesofases de tipo esméctico, a continuación se procederá a describir las más comunes. Si las capas se disponen de forma perpendicular al vector director, entonces se trata de una mesofase *esmética A* (*SmA*); mientras que si dichas capas se encuentran inclinadas con respecto al vector director, se trata de una mesofase *esmética C* (*SmC*).

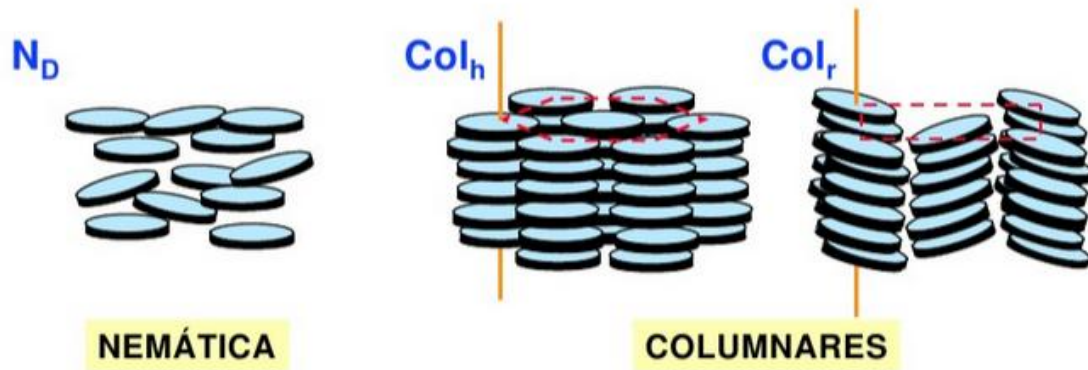
- *Nemática (N)*: Se caracteriza por una distribución espacial molecular, en la cual los ejes principales de las moléculas están alineados en promedio hacia una dirección dada, definida por un vector director  $\hat{n}$ . (Figura 3).



**Figura 3.** Representación esquemática de una mesofase esméctica A, una esméctica C y una mesofase nemática. (Cada cilindro representa una molécula).

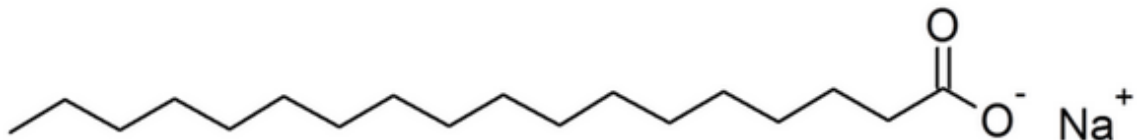
Las mesofases *discóticas*, a su vez se subdividen en dos clases (**Figura 4**);

- *Nemática discótica (N<sub>D</sub>)*: Presenta una estructura similar a la nemática calamítica, pero constituida por unidades en forma de disco.
- *Columnar (Col)*: Se caracteriza por el apilamiento de las moléculas en columnas. En función de la disposición de las columnas, se distinguen diversos tipos de mesofases columnares entre los que se encuentran la nemática columnar ( $N_{col}$ ), columnar hexagonal ( $Col_h$ ) y columnar rectangular ( $Col_r$ ).



**Figura 4.** Representación de los tipos de mesofases discóticas

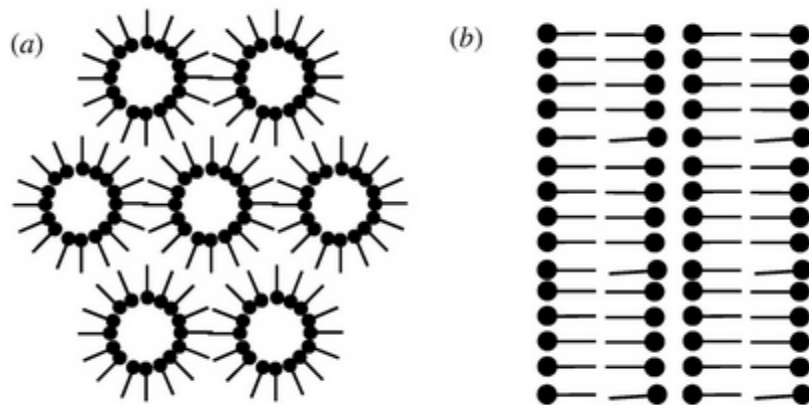
2. Liótropos: Son aquellos en los que la mesofase aparece en disoluciones del compuesto en disolventes apropiados, en una determinada concentración y a una adecuada temperatura. (**Figura 5**).



**Figura 5.** Esterato sódico del ácido octadecanoico.

Los cristales líquidos liótropos pueden subdividirse a su vez en dos clases atendiendo al orden posicional que existe en la mesofase. (**Figura 6**).

- **Lamelar:** Se caracteriza por presentar una estructura similar a la esméctica A, en la que las capas, constituidas por moléculas anfifílicas, están separadas por capas de disolvente.
- **Columnar:** Se trata de mesofases formadas por columnas de unidades anfifílicas, que se hallan rodeadas de moléculas de disolvente.



**Figura 6.** Representación gráfica de mesofases columnares (a) y lamelares

El comportamiento de un compuesto como cristal líquido fue descrito por primera vez por Reinitzer en 1888, cuando observó que el benzoato de colesterilo tenía “dos puntos de fusión”.<sup>3</sup>

Desde entonces, la cantidad y tipología de cristales líquidos descubiertos ha crecido de forma espectacular. Gran parte de ellos están constituidos por moléculas de naturaleza puramente orgánica. Existen también cristales líquidos basados en complejos metálicos (metalomesógenos), que constituyen una temática de estudio e interés, debido a las propiedades que presenta el material, como consecuencia de la presencia de uno o varios centros metálicos.

Como se ha comentado anteriormente, los cristales líquidos son materiales con una gran variedad de aplicaciones debido a las múltiples propiedades que pueden presentar. Así los cristales líquidos liótropos se utilizan como surfactantes tanto en la industria de detergentes como en la alimentaria, mientras que los termótropos se utilizan en aplicaciones tecnológicas por sus propiedades optoelectrónicas.

Sin embargo, respecto a las aplicaciones relacionadas con las propiedades térmicas de los compuestos mesógenos, poca información se encuentra disponible en la bibliografía. Desde esta perspectiva, recientemente ha despertado un gran interés la posibilidad de utilizar cristales líquidos como materiales de almacenamiento térmico; dado que son materiales fluidos, y por lo tanto, adecuados para producir transferencias de calor más fácilmente que un sólido clásico. Por otro lado, los materiales mesógenos, son capaces de exhibir transiciones entre distintas mesofases, cuyas entalpías asociadas pueden llegar a ser relativamente altas, permitiendo así su uso para este fin.

El almacenamiento térmico es la etapa fundamental en la gestión de procesos térmicos, especialmente, de aquellos relacionados con las energías renovables, donde tanto la flexibilidad como la capacidad de suministro son requisitos primordiales. Si los procesos térmicos implican la evaporación/condensación de agua, el almacenamiento y liberación de energía a temperatura constante constituye una de las opciones más razonables para abordar este reto. Esto implica almacenar energía como calor latente en materiales de cambio de fase (Phase Change Materials, PCM), cuyas transiciones tengan lugar a temperaturas cercanas a las de operación.

Aunque se han probado diferentes materiales sólidos de cambio de fase (PCM) con este objetivo, no se ha encontrado ninguno que pueda utilizarse de forma óptima.

Entre los materiales empleados destacan sales inorgánicas como nitrato sódico, cloruro de zinc, cloruro de litio, mezclas eutécticas de éstas o metales como bismuto, plomo y estaño. El uso de metales, pese a su buena conductividad y alta tasa de

almacenamiento térmico, no es recomendable dado su elevado coste, la toxicidad tanto del bismuto como del plomo, y la baja entalpía de cambio de fase del estaño.

La utilización de materiales sólidos presenta un inconveniente adicional importante puesto que, la transferencia de calor está condicionada por el contacto con la pared del intercambiador y es generalmente más efectiva en un líquido que en un sólido, debido al mecanismo de transmisión que opera.

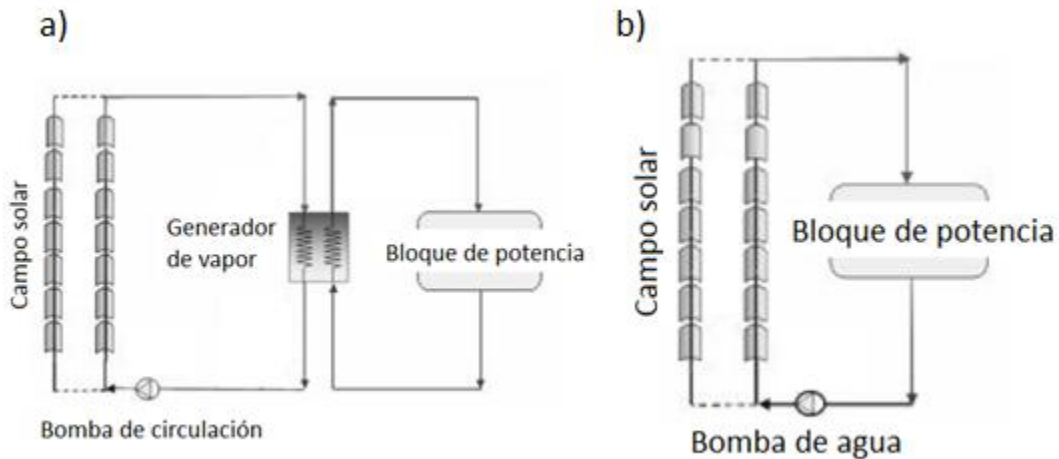
Recientemente se ha propuesto el uso de cristales líquidos termotrópicos como materiales de almacenamiento de calor latente, dada la habilidad de los compuestos mesógenos de absorber y liberar energía en las transiciones entre mesofases manteniendo la fluidez, lo cual permite lograr un suministro constante, que no puede ser conseguido utilizando los PCM actuales. La explicación a este hecho se debe a que en los cristales líquidos, el intercambio de calor tiene lugar por tanto por conducción como por convección, a diferencia del caso de los PCM empleados hoy en día en los que el intercambio se produce principalmente por conducción.

Un caso especialmente importante donde se tienen una aplicación directa este tipo de materiales es en el campo de la energía termosolar.

Un caso especialmente importante donde se tienen una aplicación directa este tipo de materiales es en el campo de la energía termosolar.

Una planta termosolar consta esquemáticamente de dos partes. Por un lado, el campo solar, es decir la parte correspondiente a la captación de energía, y por otro lado, el bloque de potencia (generador-transformador de energía). Dependiendo de cómo estén conectadas ambas partes, es decir, de cómo se genere el vapor que alimenta el bloque de potencia se distinguen dos tipos de plantas (**Figura 8**):

- a) Plantas de tecnología HTF (Heat Transfer Fluid); En este caso se tiene un fluido portador de calor circulando por el campo solar, recorriendo un circuito cerrado e independiente, que una vez caliente, se hace pasar por un sistema de intercambiadores de calor donde cede energía en forma de calor sensible para la generación de vapor.
- b) Plantas de tecnología DSG (Direct Steam Generation); La generación de vapor tiene lugar en los tubos del campo solar.



**Figura 8.** Representación esquemática de una planta termosolar (a) HTF, (b) DSG.

La tecnología DSG presenta una serie de ventajas frente a la HTF;

- Medioambientales, dado que los aceites térmicos o siliconas usados en los sistemas HTF son inflamables y no biodegradables.
- Reducción del tamaño del campo solar para una misma capacidad de generación, puesto que la desaparición del intercambiador aceite – agua, provoca un aumento del rendimiento de la planta, al desaparecer las pérdidas de calor originadas por dicho intercambio.
- Aumenta la temperatura máxima de trabajo del bloque de potencia. Con la tecnología HTF, ésta viene limitada por las propiedades del aceite sintético, que se degradan rápidamente a altas temperaturas, mientras que con la DSG, el límite teórico es el punto triple del agua (218bar, 374 °C).
- Se simplifica el esquema de la planta al no existir sistemas auxiliares asociados al uso de aceite.
- Disminución de los costes de operación y mantenimiento. Los aceites han de ser repuestos y tratados cada cierto tiempo para asegurar su óptimo funcionamiento.

No obstante lleva asociados algunos inconvenientes como son:

- Necesidad de sistemas de control, válvulas y accesorios más robustos que los usados en HTF. Dado que se trabaja a altas presiones, la inversión en componentes es importante.
- Necesidad de mantener caudales medio o altos de agua circulando para mantener la fluidez y evitar regímenes estratificados.

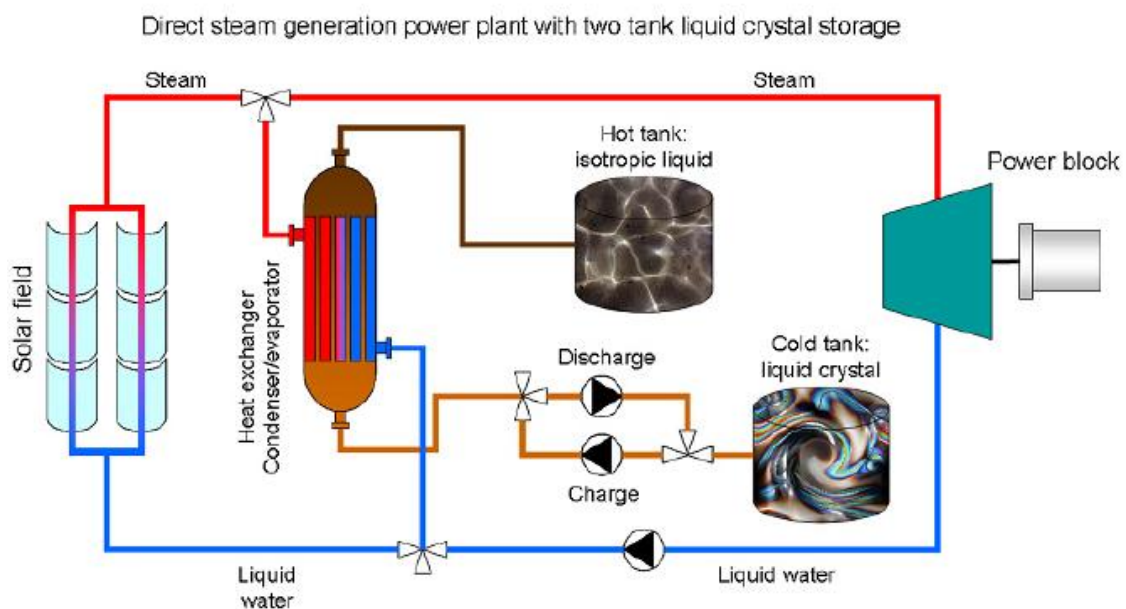
En cualquier caso, en la actualidad el balance ventajas/inconvenientes es claramente favorable para el proceso DSG.

El diseño propuesto para una planta DSG que emplee materiales mesógenos se recoge esquemáticamente en la **Figura 9**.

De manera similar a una planta con aceite térmico como fluido de transferencia de calor, el sistema de almacenamiento está formado por dos tanques: el tanque caliente que contiene la fase líquida isotrópico y el tanque más frío contiene la fase de cristal líquido.

En el proceso de carga, una parte del vapor producido en el campo solar se dirige al bloque de potencia y la otra parte se envía al intercambiador de calor (condensador / evaporador) del sistema de almacenamiento. Durante este proceso, el cristal líquido se bombea desde el tanque frío al tanque caliente a través del intercambiador de calor donde absorbe el calor latente y se convierte en líquido isotrópico, mientras que el vapor se condensa.

En el proceso de descarga, cuando el campo solar no está funcionando porque no hay suficiente irradiación, el bloque de potencia se alimenta con el vapor producido en el sistema de almacenamiento. Durante este proceso, el líquido isotrópico se bombea desde el tanque caliente al tanque frío a través del intercambiador de calor donde libera calor latente, se convierte en la fase de cristal líquido mientras que el agua se evapora.



**Figura 9.** Diagrama de flujo de una planta DSG que emplea cristales líquidos como material de intercambio de energía.



## **OBJETIVOS Y PLANTEAMIENTOS**



Como se ha comentado anteriormente, el almacenamiento térmico es una etapa fundamental en la gestión de procesos térmicos, especialmente, de aquellos relacionados con las energías renovables, donde tanto la flexibilidad como la capacidad de suministro son requisitos primordiales. Si los procesos térmicos implican la evaporación/condensación de agua, el almacenamiento y liberación de energía a temperatura constante es el enfoque más adecuado. Esto implica almacenar energía como calor latente empleando materiales de cambio de fase (Phase Change Materials, PCM), cuyas transiciones tengan lugar a temperaturas cercanas a las de operación. Hasta la fecha, no hay una solución adecuada, dado que los PCM empleados actualmente son sólidos (sales de naturaleza inorgánica, mezclas eutécticas de las mismas y metales), que presentan un inconveniente importante debido a que, la transferencia de calor está condicionada por el contacto con la pared del intercambiador y ésta es más efectiva en un líquido que un sólido, debido al mecanismo de transmisión que opera.

En este contexto, en el marco de un convenio de colaboración entre el Instituto Ciquima de la Universidad de Valladolid y el Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas (CIEMAT) nos hemos planteado el uso de cristales líquidos como materiales alternativos para el almacenamiento de energía.

La elección de este tipo de sistemas se ha hecho teniendo en cuenta que los compuestos tienen que mostrar comportamiento de cristal líquido y además deberían reunir los requisitos siguientes:

- Comportamiento mesógeno a alta temperatura
- Amplio intervalo de mesofase
- Estabilidad térmica, especialmente en la mesofase y el líquido isótropo
- Estabilidad química y ciclabilidad
- Entalpías de aclaramiento, fusión y de transición entre mesofases elevadas
- Viscosidad baja
- Alto calor específico
- Baja inflamabilidad
- Síntesis rápida y asequible económicamente
- Bajo índice de corrosión
- Baja toxicidad

Las temperaturas de trabajo de los sistemas de almacenamiento térmico se aproximan a 300 °C, en consecuencia, para que un compuesto presente comportamiento mesógeno a tales temperaturas, las interacciones intermoleculares deben ser lo suficientemente fuertes para mantener la autoasociación molecular en el sistema. Por

ello se han elegido sustancias en las que se establecen enlaces de hidrógeno y podrían presentar temperaturas y entalpías de transición altas.

Con esta perspectiva, el objetivo del trabajo es la preparación y estudio del comportamiento mesógeno y propiedades térmicas de diferentes tipos de compuestos, con el fin de establecer relaciones estructura/propiedades útiles para analizar su posible uso como materiales de almacenamiento térmico. Concretamente se han estudiado tres familias distintas:

- N, N (n-alcanoil)-2,3,5,6 tetrametilbenceno 1,4 diaminas.
- Ácidos (n-alcoxi) benzoicos
- Ácidos 4'(n-alcoxi)-4 bifenilcarboxílicos

## **PARTE EXPERIMENTAL**



# **TÉCNICAS E INSTRUMENTOS EMPLEADOS EN LA CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPUESTOS Y EL ESTUDIO DE SUS PROPIEDADES MESÓGENAS.**

Los compuestos obtenidos han sido caracterizados mediante las siguientes técnicas; análisis elemental de C, H, N, espectroscopía infrarroja y espectroscopía de resonancia magnética nuclear.

Las propiedades mesógenas de los distintos compuestos han sido estudiadas por microscopía óptica de luz polarizada (POM) y calorimetría diferencial de barrido (DSC).

## **1. Análisis elemental de C, H y N**

Los porcentajes de carbono, hidrógeno y nitrógeno fueron obtenidos mediante un Analizador Elemental Carlo Erba 1108 con muestras de entre 1 y 3 mg.

## **2. Espectroscopía infrarroja**

Todos los espectros de infrarrojo han sido realizados en estado sólido empleando un equipo Perkin Elmer FT-IR Spectrometer Frontier equipado con un equipo de reflectancia atenuada (ATR).

## **3. Espectroscopía de resonancia magnética nuclear**

Los espectros se han sido registrado en espectrofotómetros Bruker AV-400 y Varian 500, empleando como disolventes deuterados dimetil sulfóxido ( $\text{SO}(\text{CD}_3)_2$ ) o cloroformo ( $\text{CDCl}_3$ ). Los valores de desplazamiento químico ( $\delta$ ) se expresan en partes por millón (ppm) relativos a la señal del tetrametilsilano (TMS) utilizado como referencia externa.

Las constantes de acoplamiento (J) se dan en todos los casos en hertzios (Hz).

#### **4. Microscopía óptica**

La identificación de las mesofases y sus temperaturas de transición aproximadas se realizaron observando sus texturas en un microscopio óptico, con polarizadores cruzados, Leica DMRB provisto de una platina calefactora Mettler FP 82 HT equipada con un controlador Mettler FP 90.

El barrido de las muestras se ha realizado a 10 °C/min.

#### **5. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)**

Esta técnica ha sido utilizada para medir las temperaturas y parámetros termodinámicos de las transiciones. El calorímetro utilizado es un aparato Perkin Elmer DSC-7 (pesada de precisión en microbalanza Perkin Elmer AD-2 Autobalance), calibrando con indio (p. f. = 156.6 °C,  $\Delta H = 28.4$  J/g) y H<sub>2</sub>O. La velocidad de barrido ha sido de 10 °C/min.

Como temperatura de transición se da la temperatura de "onset", por ser la que menos fluctúa con las condiciones de trabajo. Las muestras han sido selladas en cápsulas de aluminio.

Las medidas de capacidad calorífica se han realizado mediante medida modulada utilizando un equipo TA Instruments, DSC Q2000 V24, calibrado con zafiro.



**Los datos experimentales y la discusión de resultados serán presentados únicamente en la versión en papel, dado que están sujetos a un acuerdo de confidencialidad.**



## **CONCLUSIONES**



- Se han sintetizado los tres tipos de compuestos siguientes; N, N (n-alcanoil)-2,3,5,6 tetrametilbenceno 1,4 diaminas, ácidos (n-alcoxi) benzoicos y ácidos 4'(n-alcoxi)-4 bifenilcarboxílicos.
- Se ha completado el estudio del comportamiento mesógeno, previamente descrito con medidas de entalpías de transición, y calores específicos en algunos casos, de los compuestos anteriormente indicados..
- Los compuestos del tipo N, N (n-alcanoil)-2,3,5,6 tetrametilbenceno 1,4 diamina muestran un rango de mesofase adecuado, sin embargo, la baja estabilidad térmica a temperaturas próximas a 300 °C, hace que no sea un sistema idóneo para el almacenamiento térmico.
- Los derivados del ácido benzoico presentan gran estabilidad térmica así como varias transiciones entre mesofases, sin embargo, no han resultado sistemas adecuados para el objetivo buscado tanto por sus bajas entalpías de aclaramiento, como por el estrecho intervalo en el que presenta comportamiento mesógeno.
- Se ha conseguido encontrar un sistema que reúne la gran mayoría de las características buscadas.



## **BIBLIOGRAFÍA**





---

<sup>1</sup> Sandeep, Kumar; *“Chemistry of Discotic Liquid Crystals: From Monomers to Polymers”*, CRC Press, **2011**.

<sup>2</sup> Koen, Binnemans; *“Molecular Materials”*, chapter “Physical Properties of Metallomesogens”, Bruce, Duncan W.; O’Hare, Dermot; Walton, Richard I. ;Wiley, **2010**.

<sup>3</sup> Reinitzer, Friedrich; *Monatshefter für Chemie*, **1888**, 9, 421-441.