

RENDIMIENTO TERMOELÉCTRICO EN COMPÓSITOS DE $Ca_{2.94}Y_{0.06}Co_4O_{9+\delta}/Ag$

TERMOELECTRIC PERFORMANCE OF $Ca_{2.94}Y_{0.06}Co_4O_{9+\delta}/Ag$ COMPOSITES

José D. Támara, Julio E. Rodríguez

Departamento de Física, Universidad Nacional de Colombia, Sede Bogotá.

(Recibido: Noviembre/2015. Aceptado: Diciembre/2015)

Resumen

Utilizando el método de reacción de estado sólido se prepararon compósitos de $Ca_{2.94}Y_{0.06}Co_4O_{9+\delta}/Ag$, donde el contenido de plata tomó valores en proporciones de masa entre 0% y 10%. Sus propiedades de transporte se estudiaron en función de la temperatura a partir de mediciones de resistividad eléctrica $\rho(T)$ y coeficiente Seebeck $S(T)$. La magnitud de la resistividad eléctrica decrece con el contenido de plata presente, hasta valores próximos a $3\ m\Omega - cm$. El coeficiente Seebeck es positivo en todo el rango de temperatura estudiado sugiriendo una conducción eléctrica dada por portadores de carga positivos. El rendimiento termoeléctrico se evaluó a partir del cálculo del factor de potencia PF , el cual se incrementa con el nivel de plata adicionada alcanzando valores máximos cercanos a $9.5\ \mu W/K^2 cm$. El comportamiento mostrado por las propiedades de transporte permiten proponer estos compósitos como potenciales materiales con aplicaciones termoeléctricas.

Palabras clave: Rendimiento termoeléctrico, Compósitos de $Ca_{2.94}Y_{0.06}Co_4O_{9+\delta}/Ag$, Propiedades de transporte.

José D. Támara: jdtamaraj@unal.edu.co

Julio E. Rodríguez: jerodriguezl@unal.edu.co

Abstract

By using the solid state reaction method composites of $Ca_{2.94} Y_{0.06} Co_4 O_{9+\delta} / Ag$ were growth, the silver weight ratios take values between 0% and 10%. Their transport properties were studied from electrical resistivity $\rho(T)$ and Seebeck coefficient $S(T)$ measurements as function of temperature. The magnitude of the electrical resistivity decreases with the Ag content present in the composites. The Seebeck coefficient is positive throughout the studied temperature range suggesting a conduction given by positive charge carriers. Thermoelectric performance was assessed through the thermoelectric power factor, PF , which increases with the added Ag level. This parameter reaches maximum values around $9.5 \mu W / K^2 cm$. The observed behaviour in the transport properties become these ceramic composites promising thermoelectric materials.

Keywords: Thermoelectric performance, $Ca_{2.94} Y_{0.06} Co_4 O_{9+\delta} / Ag$ composites, Transport properties.

Introducción

El incremento del consumo de combustibles fósiles utilizados en la generación de energía eléctrica, unido al impacto ambiental derivado de la utilización de estas materias primas ha motivado la búsqueda de nuevas fuentes de energía que puedan mitigar su impacto ambiental. Dentro de las fuentes alternativas de energía limpia, los materiales termoeléctricos permiten la conversión directa de energía térmica en eléctrica y viceversa. Por lo tanto, es de gran interés la investigación encaminada hacia la búsqueda de nuevos materiales con propiedades termoeléctricas, los cuales darían lugar al diseño de dispositivos refrigeradores y generadores eléctricos de estado sólido más eficientes [1].

Actualmente los mejores dispositivos refrigeradores utilizan materiales semiconductores basados en aleaciones binarias de $Bi_2 Te_3$ y $Sb_2 Te_3$, las cuales muestran una figura de merito con valores próximos a la unidad. Éstos producen únicamente moderados niveles de enfriamiento, resultando ineficientes si se les

compara con los refrigeradores convencionales. Como un resultado estos dispositivos se utilizan principalmente en aplicaciones en las cuales la conveniencia y la confiabilidad son más importantes que la economía.

La consecución de nuevos materiales termoeléctricos es una consecuencia del desarrollo de nuevas teorías provenientes de la física del estado sólido, las cuales permiten además de “diseñar” nuevos compuestos con estructuras cristalinas complejas contribuir al entendimiento y optimización de sus propiedades físicas.

Por otro lado, los óxidos cerámicos con propiedades termoeléctricas se caracterizan por mostrar gran estabilidad química, así como por su capacidad para trabajar en un amplio rango de temperatura [2, 3]. Sin embargo, se ha encontrado que sus propiedades de transporte se ven afectadas por factores como las distorsiones de la red cristalina, inhomogeneidades estructurales y redistribución química, por ello es necesario conocer y controlar estos parámetros a fin de optimizar sus propiedades de transporte [4, 5].

La desventaja principal de las cerámicas como materiales termoeléctricos es su elevada resistividad (comparada con los metales y semiconductores convencionales), así que una disminución efectiva de ésta es la clave para incrementar el rendimiento termoeléctrico de estos compuestos. Las estrategias utilizadas para la optimización de sus propiedades de transporte involucran la sustitución parcial de sus elementos constituyentes a fin de alterar la densidad de los portadores de carga y/o la adición de elementos conductores con la finalidad de mejorar las propiedades eléctricas [6]. En este sentido, aquí se muestran los resultados de la preparación de compósitos de $Ca_{2.94}Y_{0.06}Co_4O_{9+\delta}/Ag$ para diferentes niveles de plata adicionada y su caracterización mediante mediciones de resistividad eléctrica y coeficiente Seebeck en función de la temperatura, con la finalidad de evaluar su posible utilidad como material termoeléctrico.

Procedimiento Experimental

Mediante el método de reacción de estado sólido se prepararon óxidos cerámicos con una composición nominal de $Ca_{2.94}Y_{0.06}Co_4O_{9+\delta}$. Esto se realizó a partir de la mezcla de los compuestos $CaCO_3$, Y_2O_3 y Co_3O_4 (Merck 99,99%), los cuales se mezclaron estequiométricamente utilizando un mortero de ágata y un molino de bolas planetario. La mezcla se sometió a un proceso térmico a $900^{\circ}C$ durante 12 horas. El material resultante se molió y empastilló en frío bajo una presión de $234MPa$. Seguidamente se aplicó un segundo tratamiento térmico a $900^{\circ}C$ durante 48 horas en una atmósfera rica en oxígeno. Después de las etapas expuestas se obtuvieron muestras cerámicas con la composición y estructura esperada.

Para la obtención de los compósitos se adicionó nitrato de plata al compuesto cerámico preparado previamente, en tal cantidad que aporte plata en las siguientes proporciones de masa 1%, 3%, 5%, 8%, 10%. Para conseguir esto el material cerámico de $Ca_{2.94}Y_{0.06}Co_4O_{9+\delta}$ y el nitrato de plata se mezclaron homogéneamente y empastillaron en frío. Finalmente, las muestras se trataron térmicamente a $900^{\circ}C$ durante 10 horas.

El método diferencial y el método de cuatro sondas fueron utilizados en la medición del coeficiente Seebeck y la resistividad eléctrica, respectivamente. Adicionalmente, las propiedades estructurales y morfológicas se estudiaron a través de análisis de difracción de rayos-X y microscopía electrónica de barrido.

Resultados

Los patrones de difracción de rayos-X se obtuvieron utilizando un difractómetro *x'pert pro*-panalytical, con una radiación $Cu K_{\alpha}$ = 1.54056\AA , la adquisición de datos se realizó en el rango de 2Θ entre 5° y 65° , con un paso de 0.02° . En la figura 1 se muestran los difractogramas típicos observados en las diferentes muestras estudiadas. El refinamiento de la estructura cristalina se realizó utilizando el software *Powder Cell* [7]. En todos los casos se observa la presencia del compuesto cerámico $Ca_{2.94}Y_{0.06}Co_4O_{9+\delta}$ y en los compósitos con un nivel de plata adicionada mayor

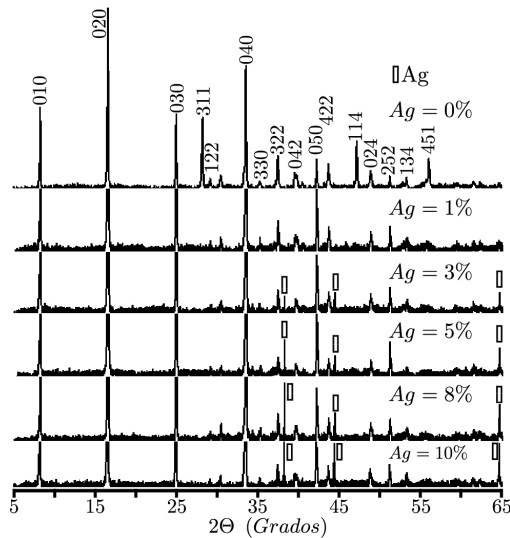


FIGURA 1. Patrones de difracción de rayos-X para los compósitos de $Ca_{2.94}Y_{0.06}Co_4O_{9+\delta}/Ag$ en estudio. Las reflexiones correspondientes a la plata adicionada están señaladas con rectángulos verticales.

al 3% se pueden apreciar las reflexiones correspondientes a la plata metálica. El compuesto cerámico presenta una estructura de carácter ortorrómbico, donde los parámetros de red y el volumen de la celda unitaria no se alteran significativamente con el nivel de plata adicionada (Ver tabla 1). Esto hace evidente la no sustitución de los elementos constitutivos del material cerámico por átomos de la plata adicionada.

Las propiedades morfológicas de las muestras se estudiaron mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), utilizando un detector de electrones retrodispersados (BSE). En la figura 2 se muestran las micrografías típicas detectadas en los compósitos preparados con distintos porcentajes de plata adicionada. En general, se observa una matriz formada por el material cerámico y partículas de plata en el medio intergranular, cuyo tamaño se incrementa con el nivel de plata adicionada (ver recuadros en la figura 2), esto último es el resultado del proceso de glomeración de las micropartículas de plata cuando la densidad de estas se incrementa, alcanzando valores superiores a $1\mu m$ en las muestras con elevadas concentraciones de plata. Este proceso

Contenido de Ag	a (Å)	b (Å)	c(Å)	V (Å) ³
0 %	10.899(1)	10.728(1)	7.987(1)	933.8(3)
1 %	10.901(2)	10.729(2)	7.978(2)	933.1(5)
3 %	10.914(1)	10.729(1)	7.974(1)	933.7(3)
5 %	10.893(5)	10.730(5)	7.979(3)	932.6(3)
8 %	10.910(4)	10.731(4)	7.984(3)	934.7(5)
10 %	10.898(5)	10.730(5)	7.985(4)	933.7(3)

TABLA 1. Parámetros de red y volumen de celda unitaria encontrados en los compósitos de $Ca_{2.94}Y_{0.06}Co_4O_{9+\delta}/Ag$.

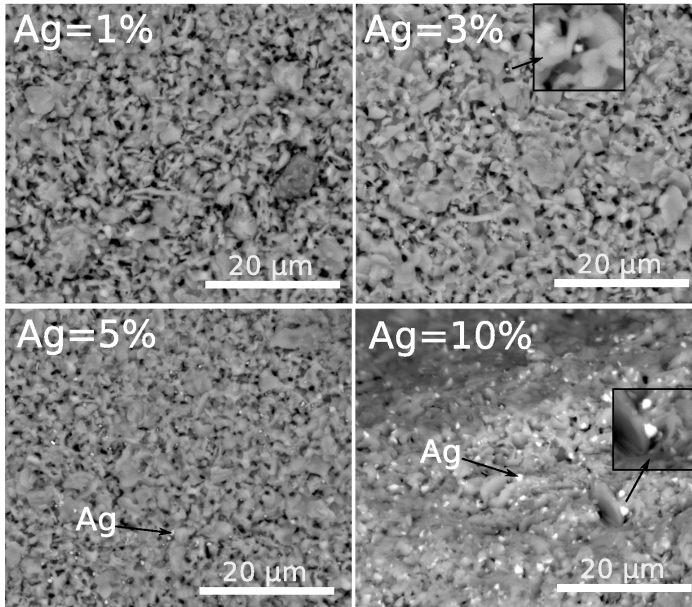


FIGURA 2. Micrografías obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido en compósitos de $Ca_{2.94}Y_{0.06}Co_4O_{9+\delta}/Ag$, con diferentes contenidos de plata adicionada.

de aglomeración da lugar a la pérdida de homogeneidad de la distribución de la plata en las muestras, lo cual es un proceso no es deseado. La dinámica de la aglomeración de elementos conductores en la formación de compósitos con materiales cerámicos ha sido estudiada en trabajos previos con los mismos objetivos del presente

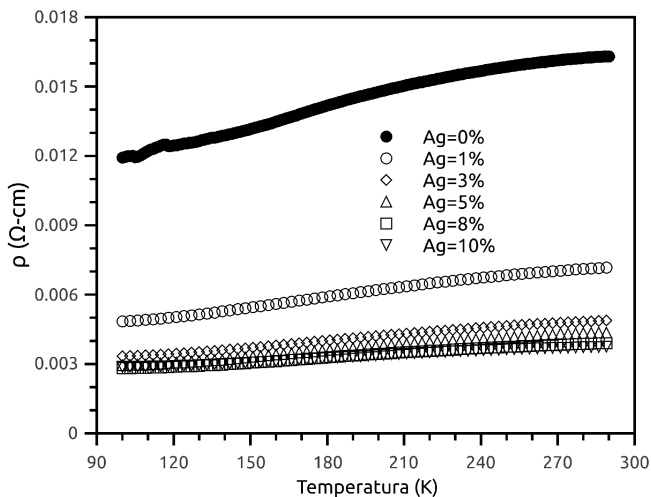


FIGURA 3. Resistividad eléctrica medida utilizando el método de cuatro sondas, en función de la temperatura y el contenido de plata adicionada.

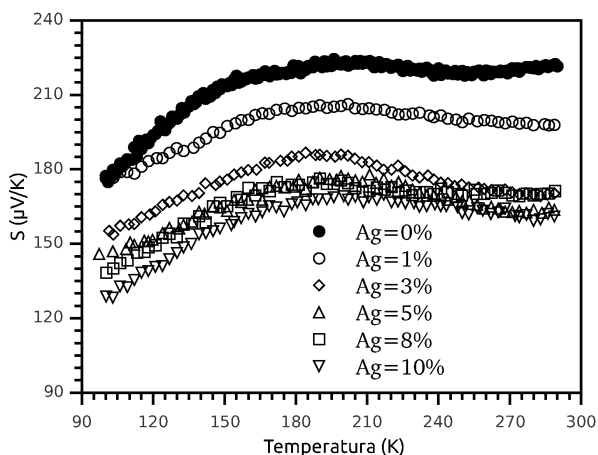


FIGURA 4. Comportamiento de coeficiente Seebeck mostrado por los compósitos de $Ca_{2.94}Y_{0.06}Co_4O_{9+\delta}/Ag$.

trabajo [8–10].

La figura 3 muestra el comportamiento de la resistividad eléctrica en función de la temperatura para los diferentes compuestos preparados. En todos los casos la resistividad se incrementa con la temperatura mostrando un comportamiento de carácter metálico,

mientras que la magnitud de $\rho(T)$ decrece con el contenido de plata, desde aproximadamente $13 \text{ m}\Omega\text{-cm}$ hasta $3 \text{ m}\Omega\text{-cm}$, esto se debe a que las partículas de plata contribuyen al mejoramiento del medio intergranular de la cobaltita, por lo tanto la dispersión entre granos se reduce, y como consecuencia la magnitud de la resistividad del compuesto disminuye.

Por otra parte, el comportamiento del coeficiente Seebeck en función de la temperatura y el contenido de plata se presenta en la figura 4. Como se puede observar, el coeficiente Seebeck es positivo en todo el rango de temperatura considerado. Esto indica que la conducción eléctrica es debida a portadores de carga mayoritariamente positivos [11]. La magnitud de $S(T)$ decrece con el nivel de plata adicionada, lo cual sugiere que las partículas de plata sirven como cortocircuitos para las diferencias de potencial generadas por el gradiente de temperatura, reduciendo, en esta forma, el coeficiente Seebeck del compuesto.

Propiedades termoeléctricas

Los materiales termoeléctricos pueden ser utilizados tanto en la refrigeración como en la generación de potencia, mediante dispositivos de estado sólido. En un refrigerador, por ejemplo, el calor es bombeado desde el extremo frío hacia el extremo caliente, la cantidad de calor que puede ser bombeada usando el efecto Peltier es justamente STI , así, se debe esperar contar con materiales con altos valores para el coeficiente Seebeck, S y bajos valores para la resistividad eléctrica, para así minimizar las pérdidas irreversibles de calor generadas por efecto Joule, I^2R [12]. Finalmente, la conductividad térmica del material debe ser pequeña a fin de reducir el flujo natural de calor del extremo caliente al frío. Teniendo en cuenta estos factores, es posible demostrar que el parámetro que determina la eficiencia del dispositivo termoeléctrico depende de las propiedades de transporte del material. Por otra parte, el principio de funcionamiento de un generador termoeléctrico es similar al de una máquina térmica, la cual emplea los portadores de carga como portadores de energía térmica. La eficiencia de estos dispositivos es gobernada por la eficiencia de Carnot y por su figura de mérito

adimensional del material, ZT . Entonces su eficiencia se define como:

$$\phi = \frac{T_h - T_c}{T_h} \left(\frac{\sqrt{1 + Z\bar{T}} - 1}{\sqrt{1 + Z\bar{T}} + (T_c/T_h)} \right) \quad (1)$$

donde T_h y T_c son las temperaturas de los terminales caliente y frío, respectivamente, \bar{T} es el promedio entre T_h y T_c [12].

La figura de mérito adimensional es una función de las propiedades de transporte y es expresada como[13–15]:

$$ZT = \frac{S^2T}{\kappa\rho} \quad (2)$$

donde, ρ es la resistividad eléctrica, κ la conductividad térmica del material a una temperatura absoluta, T . Es importante notar que en un conductor o semiconductor, el calor es transportado tanto por portadores de carga como por fonones. Así, la conductividad térmica total tiene dos contribuciones: $\kappa = \kappa_e + \kappa_f$.

Este hecho permite minimizar la contribución fonónica mediante la generación de centros de dispersión de fonones, sin alterar en forma significativa las propiedades eléctricas del compuesto. Dando lugar a un cremento de la figura de merito.

El objetivo central de las investigaciones en materiales termoeléctricos lo constituye encontrar compuestos con altos valores para su figura de merito. Esto se puede lograr mediante la reducción de la conductividad térmica y/o a través de la optimización de las propiedades de transporte, éste último proceso debe conducir a un incremento del factor de potencia. Este parámetro de rendimiento es una función de la masa efectiva y la movilidad de los portadores de carga y es definido por la expresión:

$$PF = \frac{S^2}{\rho} \quad (3)$$

Entonces, un buen material termoeléctrico se caracteriza por tener altos valores para su coeficiente Seebeck, lo cual implica la generación de grandes diferencias de potencial por pequeños gradientes térmicos y una baja resistividad eléctrica permite minimizar las pérdidas por calentamiento Joule.

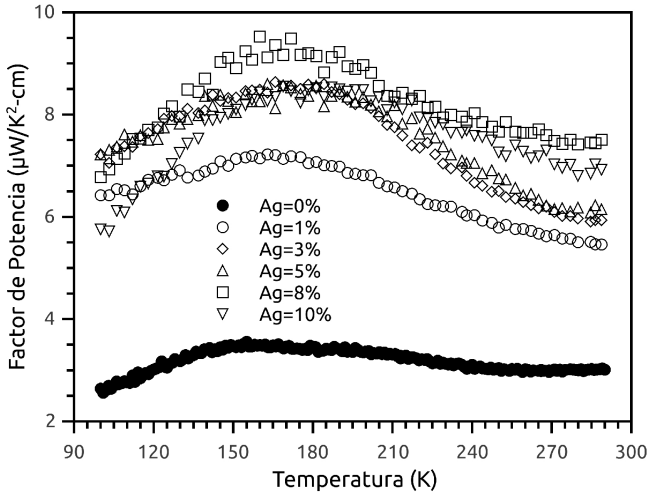


FIGURA 5. Factor de potencia en función de la temperatura para los diferentes compósitos preparados.

A partir de las mediciones de coeficiente Seebeck y resistividad eléctrica fue posible calcular el factor de potencia termoeléctrico de los compósitos en estudio, su comportamiento se observa en la figura 5. Este parámetro se incrementa con la adición de plata alcanzando valores máximos cercanos a $9.5 \mu W/K^2 cm$, para el caso de la muestra con $Ag = 5\%$, mostrando un incremento mayor al 200%, respecto de los compuestos sin plata adicionada. Este comportamiento es debido al decrecimiento de la resistividad eléctrica con la adición de plata en el compuesto, el cual es más significativo que la reducción del coeficiente Seebeck. Sin embargo, se espera que el factor de potencia muestre un valor óptimo dado por los valores mostrados por $S(T)$ y $\rho(T)$ con la adición de plata, pues este parámetro viene dado por la expresión $PF = S^2/\rho$.

Se puede asumir que las partículas de plata tienen un doble papel dentro del compósito. Por una parte, mejora las conexiones eléctricas entre los granos de la cobaltita reduciendo, así, la resistividad eléctrica y por otra parte, forma caminos de fácil conducción, los cuales sirven como cortocircuitos internos los que tienen un efecto degenerativo sobre el coeficiente Seebeck. En consecuencia, si las partículas de plata son más pequeñas que los

granos de la cobaltita y están bien distanciadas su efecto sobre el coeficiente Seebeck es despreciable, pero si por el contrario, éstas están próximas o aglomeradas formando granos comparables con los del material cerámico, entonces los portadores de carga tenderán a circular a través de ellos dando origen a una reducción en el coeficiente Seebeck [16, 17].

Conclusiones

Mediante el método de reacción de estado sólido es posible preparar compósitos del tipo $Ca_{2.94}Y_{0.06}Co_4O_{9+\delta}/Ag$. El estudio de difracción de rayos-X no evidenció la penetración de los elementos conductores a la estructura del material cerámico.

La resistividad eléctrica disminuye por efecto de la adición de plata tomando valores mínimos próximos a $3\text{ m}\Omega - \text{cm}$. Mientras que el coeficiente Seebeck es positivo en todo el rango de temperatura estudiado, indicando una conducción dada por portadores de carga positivos.

El rendimiento termoeléctrico de los compósitos obtenidos se evaluó a través del cálculo del factor de potencia, el cual se incrementa con el nivel de plata adicionado alcanzando valores máximos cercanos a $9.5\ \mu\text{W}/\text{K}^2\text{cm}$ en el caso de la muestra con un 5% de plata adicionada.

El comportamiento exhibido por las propiedades de transporte y el factor de potencia termoeléctrico muestran que la adición de elementos altamente conductores incrementan las propiedades termoeléctricas de estas cerámicas, sin embargo es necesario optimizar los tratamientos térmicos a fin de controlar el proceso de aglomeración de la plata.

Referencias

- [1] J. E. Rodríguez, *Momento* **28**, 3 (2004).
- [2] J. E. Rodríguez, *Rev. Acad. Colombiana de Ciencias* **31**, 545 (2007).

- [3] I. Terasaki, Y. Sasago, and K. Uchinokura, *Phys. Rev. B* **56**, R12685 (1997).
- [4] S. Yamanaka, H. Kobayashi, and K. Kurosaki, *Alloys Comp.* **349**, 321 (2003).
- [5] S. Li, R. Funahashi, I. Matsubara, H. Yamada, K. Ueno, and S. Sodeoka, *Ceram. Int.* **27**, 321 (2001).
- [6] Y. Wang, Y. Sui, J. Cheng, X. Wang, and W. Su, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **41**, 045406 (2008).
- [7] W. Kraus and G. Nolze, *J. Appl. Cryst.* **29**, 301 (1996).
- [8] T. Kimura, T. Yoshimoto, N. Iida, Y. Fujita, and T. Yamaguchi, *J. Am. Ceram. Soc.* **72**, 85 (1989).
- [9] S. Wang, Z. Bai, H. Wang, Q. Lü, J. Wang, and G. Fu, *J. Alloys Compd.* **554**, 254 (2013).
- [10] Y. Wang, Y. Sui, J. Cheng, X. Wang, and W. Su, *J. Alloys Compd.* **477**, 817 (2009).
- [11] A. C. Masset, C. Michel, A. Maignan, M. Hervieu, O. Toulemonde, F. Studer, B. Raveau, and J. Hejtmanek, *Phys. Rev. B* **62**, 166 (2000).
- [12] D. Rowe and C. Bhandari, *Modern Thermoelectrics* (Reston Publishing Company, 1983).
- [13] D. Rowe, *CRC Handbook of Thermoelectrics* (CRC Press, 1995).
- [14] G. Nolas, J. Sharp, and H. Goldsmid, *Thermoelectrics, Basic Principles and New Materials Developments* (Springer-Verlag, 2001).
- [15] G. Mahan, B. Sales, and J. Sharp, *Phys. Today* **50**, 42 (1997).
- [16] M. Mikami, N. Ando, and R. Funahashi, *J. Solid State Chem.* **178**, 2186 (2005).
- [17] P. Xiang, Y. Kinemuchi, H. Kaga, and K. Watari, *J. Alloys Compd.* **454**, 364 (2008).