



**Universidad**  
Zaragoza

## Trabajo Fin de Grado

Optimización de suspensiones coloidales de  $\text{Bi}_2\text{X}_2\text{Co}_2\text{O}_8$  ( $\text{X} = \text{Sr}, \text{Ba}$  o  $\text{Ca}$ ) para la obtención de láminas gruesas termoeléctricas

Optimization of colloidal suspensions of  $\text{Bi}_2\text{X}_2\text{Co}_2\text{O}_8$  ( $\text{X} = \text{Sr}, \text{Ba}$  o  $\text{Ca}$ ) to obtain thermoelectric thick films

Autor/es

María Pilar Alcaine Ginés

Director/es

Mario Juan Mora Alfonso

Escuela de Ingeniería y Arquitectura  
Universidad de Zaragoza  
2018-2019

# AGRADECIMIENTOS

La elaboración de este proyecto no hubiera sido posible sin la ayuda y colaboración de algunas personas, por ello no quisiera finalizar este trabajo sin darles antes las gracias.

En primer lugar, quisiera dar las gracias a mi tutor, Mario Juan Mora Alfonso, por haberme dado la oportunidad de realizar este proyecto, por su dirección y por todas esas tardes en el laboratorio y en el despacho. Gracias por guiarme y apoyarme durante todos estos meses.

Expresar mi especial agradecimiento a Hippolyte Amaveda por su ayuda y consejos en el laboratorio, a Andrés Sotelo, María Antonieta Madre y Miguel Ángel Torres por su trabajo y dedicación, sin la colaboración de todos ellos este proyecto no hubiera sido posible.

Por último, quiero expresar mi más sincero agradecimiento a mi familia por apoyarme en todo momento y a mi marido, Santi, gracias por estar a mi lado tanto en los buenos como en los malos momentos y por tu apoyo incondicional, contigo todo es más fácil.

## RESUMEN

Este proyecto ha consistido en la optimización de suspensiones coloidales de  $\text{Bi}_2\text{X}_2\text{Co}_2\text{O}_8$ , donde  $X = \text{Sr}, \text{Ba}$  o  $\text{Ca}$ , para la obtención de láminas gruesas con propiedades termoeléctricas. Para lograr una suspensión óptima se han estudiado los efectos sobre la estabilidad de la misma de cuatro disolventes, dos defloculantes y un aglutinante, anotados en la Tabla 1.

**Tabla 1. Conjunto de los diferentes aditivos utilizados en la preparación de suspensiones**

Polvo	Medio orgánico	Defloculante	Aglutinante
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_8$	Etanol	-	-
	Etanol/MEK	KD1 o KD24	Disolución de PVB
	MEK	-	-
	Tolueno	-	-
$\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_2\text{O}_8$	Etanol/MEK	KD24	Disolución de PVB
$\text{Bi}_2\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{O}_8$	Etanol/MEK	KD24	Disolución de PVB

El proceso de optimización de la suspensión requirió muchas pruebas de laboratorio, así como una cantidad considerable de polvo cerámico, por lo que, considerando que los tres polvos proceden de la misma familia de los óxidos de cobalto con características muy similares, se procedió a realizar todo el proceso de optimización sobre un único polvo; específicamente el de composición  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_8$ . Los resultados obtenidos en la optimización se aplicaron a los otros dos polvos teniendo en cuenta sus propias propiedades superficiales. Estas suspensiones se utilizaron en los recubrimientos de sustratos de alúmina que luego se trataron térmicamente y se caracterizaron estructural y termoeléctricamente.

El primer paso fue la elección del medio dispersante orgánico. Mediante ensayos de sedimentación se eligió el medio más estable para las partículas que en este caso fue un medio polar, mezcla azeotrópica Etanol/MEK. El segundo paso fue la elección del defloculante más adecuado, KD24 (Fosfato éter de polioxietileno), y su contenido óptimo, determinado mediante medidas de potencial zeta y análisis reológico de las suspensiones preparadas. Según los resultados se produce un fenómeno de adsorción-desorción en función de la cantidad de surfactante que se añade y se detectó que tanto el potencial zeta como la viscosidad siguen el mismo comportamiento. Este fenómeno se comprobó también mediante medidas de Espectroscopia de Infrarrojos por Transformada de Fourier.



Una vez elegido el medio orgánico, el surfactante y su contenido óptimo se determinó el contenido máximo de polvo para obtener las suspensiones con las propiedades reológicas adecuadas y realizar el recubrimiento de los sustratos que permitieron obtener láminas gruesas lo más densas posible. En este caso se caracterizaron reológicamente suspensiones con distinto contenido en sólido midiendo sus curvas de viscosidad. Los resultados se ajustaron al modelo de Cross y con sus parámetros de ajuste se obtuvo la fracción de volumen máximo de contenido en sólido,  $\phi_M = 52,1\%$  (máximo empaquetamiento) utilizando el modelo de Krieger–Dougherty. Por eso el contenido óptimo de polvo empleado en las suspensiones finales fue de un 46% en volumen.

Después de realizar la optimización del polvo de  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_8$  se procedió a la fabricación de las suspensiones con los tres polvos que se han estudiado:  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_8$ ,  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_2\text{O}_8$  y  $\text{Bi}_2\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{O}_8$  adecuando los resultados de la optimización realizada al  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_8$  a las características propias de las superficies de partículas de los otros dos polvos. Se adicionó un aglutinante, Polivinil Butiral (PVB), para proporcionar consistencia a la suspensión una vez realizado el recubrimiento.

Con estas suspensiones se procedió a realizar el recubrimiento de las láminas de alúmina, por el método de inmersión utilizando un dispositivo diseñado en el ICMA.

Se realizaron los tratamientos térmicos necesarios para sinterizar las láminas y finalmente se caracterizaron estructural y termoeléctricamente.

Concluyendo, las láminas que presentaron las mejores propiedades termoeléctricas fueron las de  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_2\text{O}_8$ , sinterizadas con fusión parcial a  $935^\circ\text{C}$  durante 12 minutos y  $805^\circ\text{C}$  durante 24 horas, por tener un alto coeficiente de Seebeck,  $S$ , y una baja resistividad eléctrica,  $\rho$ , lo que conduce a un mayor factor de potencia,  $FP = S^2/\rho$ .

## ÍNDICE

1	INTRODUCCIÓN .....	5
2	PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LOS POLVOS .....	9
2.1	Preparación de los polvos.....	9
2.2	Caracterización de los polvos .....	9
3	ELECCIÓN DEL MEDIO ORGÁNICO .....	11
3.1	Resultados de los ensayos de sedimentación en suspensiones que contienen polvo y disolvente .....	11
4	ELECCIÓN DEL DEFLOCULANTE Y SU CONTENIDO ÓPTIMO .....	13
4.1	Resultados de los ensayos de sedimentación en suspensiones que contienen polvo, disolvente y surfactante .....	15
4.2	Potencial Zeta, $\zeta$ .....	16
4.3	Caracterización reológica .....	18
4.4	Mecanismo de adsorción-desorción del Fosfato éter de polioxietileno, KD24 ... ..	20
4.5	Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier .....	22
5	OPTIMIZACIÓN DEL CONTENIDO EN SÓLIDO DEL POLVO .....	24
5.1	Conservación y reutilización de las suspensiones optimizadas.....	29
6	FABRICACIÓN DE LÁMINAS A PARTIR DE SUSPENSIONES CON LAS CONDICIONES ÓPTIMAS.....	31
6.1	Espesor del recubrimiento .....	34
6.2	Espesor crítico del recubrimiento.....	34
6.3	Análisis de resultados estimados sobre los espesores de las láminas.....	35
7	TRATAMIENTOS TÉRMICOS DE LAS LÁMINAS .....	36
7.1	Resultados del tratamiento térmico.....	38
8	CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL.....	39
8.1	Resultados de las láminas de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_8$ .....	39
8.2	Resultados de las láminas de $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_2\text{O}_8$ .....	40
8.3	Resultados de las láminas de $\text{Bi}_2\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{O}_8$ .....	42
8.4	Espesores de las láminas .....	43
9	CARACTERIZACIÓN TERMOELÉCTRICA .....	44
9.1	Coefficiente de Seebeck .....	45
9.2	Resistividad Eléctrica.....	46
9.3	Factor de Potencia.....	47
10	CONCLUSIONES .....	49
11	BIBLIOGRAFIA .....	50
12	ANEXOS.....	54
12.1	Fabricación de los polvos.....	54
12.1.1	Fabricación de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_8$ .....	54
12.1.2	Fabricación de $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_2\text{O}_8$ .....	55
12.1.3	Fabricación de $\text{Bi}_2\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{O}_8$ .....	56
12.2	Preparación de suspensión diluida que contiene polvo de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_8$ y disolvente.....	56
12.3	Preparación de suspensión diluida que contiene polvo de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_8$ , disolvente y defloculante .....	57
12.4	Preparación de la suspensión concentrada para la elección del contenido óptimo de defloculante y contenido óptimo de polvo .....	58
12.5	Medida densidad del sólido por el método de Arquímedes .....	59
12.6	Preparación de la suspensión concentrada de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_8$ para la fabricación de láminas sobre el sustrato de alúmina. ....	60
12.7	Recubrimiento de láminas por el método de inmersión (Dip Coating) .....	61
12.7.1	Estimación del espesor del recubrimiento por inmersión (Dip Coating)..	63



12.8	Equipos utilizados .....	66
12.8.1	Molino Planetario Retsch PM100.....	66
12.8.2	Ultrasonic Processor UP200S .....	66
12.8.3	LS13320 de Beckman Coulter .....	67
12.8.4	ACCUPYC II de Micromeritics .....	67
12.8.5	ASAP 2020 II de Micromeritics .....	68
12.8.6	VERTEX 70 de Bruker.....	68
12.8.7	Termobalanza Libra F1 de Netzsch .....	68
12.8.8	Zetasizer Nano .....	69
12.8.9	Reómetro Haake™ RS1 .....	69
12.8.10	Microscopio electrónico de barrido (FESEM) .....	70
12.8.11	LSR-3 de LINSEIS .....	71



# 1 INTRODUCCIÓN

Estamos inmersos en una sociedad que necesita una gran cantidad de energía para poder vivir. Aunque a día de hoy existen fuentes de energía abundantes y baratas, lamentablemente, alrededor del 60% de la energía utilizada en los procesos convencionales de conversión/producción se desperdicia, principalmente, en forma de calor. Además, más del 80% de la energía empleada se basa en combustibles fósiles no renovables<sup>1</sup>. Es aquí donde entran en juego los materiales termoeléctricos, capaces de convertir directamente un gradiente térmico en energía eléctrica, que podrían utilizarse para aumentar la eficiencia de tales procesos y, en consecuencia, ayudar a luchar contra el cambio climático mediante la reducción de las emisiones de gases de efecto invernadero<sup>2</sup>. Estos termoeléctricos también pueden producir energía eléctrica a partir de otras fuentes de energía renovables como puede ser, por ejemplo, el sol.

La optimización de los materiales para su empleo en la conversión de energía mediante efecto termoeléctrico pasa, a su vez, por la optimización de sus propiedades de conducción eléctrica y térmica, de manera que se maximice la eficiencia<sup>3</sup>, la cual, para los materiales termoeléctricos viene determinada por la figura de mérito según la siguiente expresión:

$$ZT = \frac{S^2}{(\rho \cdot \kappa)} T = \frac{S^2 \cdot \sigma}{\kappa} T \quad (\text{Ecuación 1.1})$$

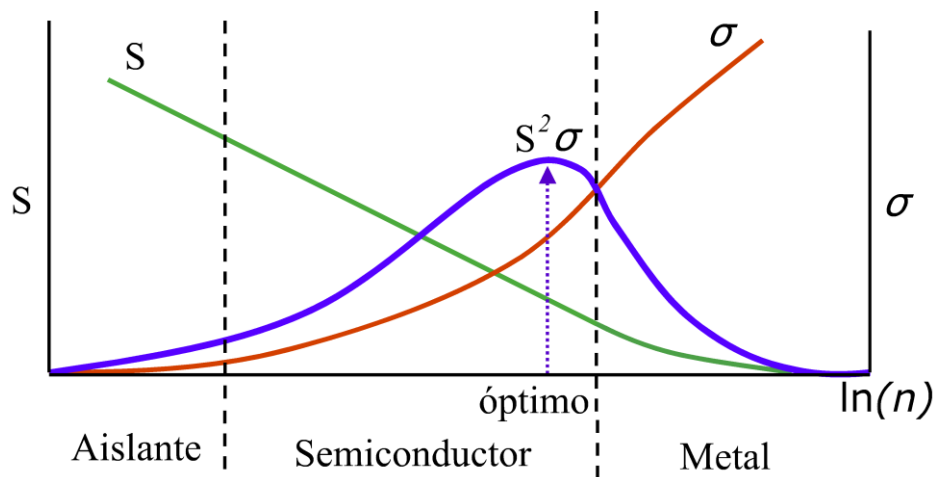
, donde  $S$  es el coeficiente de Seebeck,  $T$  es la temperatura absoluta,  $\rho$  es la resistividad eléctrica,  $\sigma$  es la conductividad eléctrica ( $\sigma = 1 / \rho$ ) y  $\kappa$  es la conductividad térmica. Es importante mencionar que el factor de potencia, FP,

$$FP = \frac{S^2}{\rho} = S^2 \cdot \sigma \quad (\text{Ecuación 1.2})$$

es la parte eléctrica de la figura de mérito e indica cuál es la potencia máxima de generación eléctrica que se puede obtener de estos materiales<sup>4</sup>.

Para maximizar esta eficiencia lógicamente se debe incrementar la figura de mérito lo que se consigue si aumentamos el coeficiente de Seebeck y reducimos la resistividad eléctrica y la conductividad térmica. Sin embargo, esto no es tan sencillo debido a que todos estos parámetros en cierto modo están relacionados y dependen sobre todo de la estructura eléctrica del material. Se sabe que desde el punto de vista de la conducción eléctrica existen 3 tipos de materiales: aislantes, semiconductores y

metales por lo que es conveniente analizar cuáles de ellos pueden ser potencialmente termoeléctricos.<sup>5</sup> Como se observa en la Fig 1 no hay duda de que los metales tienen una buena conductividad eléctrica, sin embargo, su coeficiente de Seebeck es bajo. Por el contrario, los aislantes tienen una baja conductividad eléctrica pero un alto coeficiente de Seebeck. Así que se puede decir que ninguno de ellos posee las mejores propiedades termoeléctricas. Se deduce con la figura que los materiales termoeléctricos óptimos son los que presentan un mayor valor de  $\text{FP} = S^2\sigma$  que corresponde a los materiales semiconductores localizados en la región cercana a los metales.



**Fig 1. Coeficiente de Seebeck,  $S$ , conductividad eléctrica,  $\sigma$ , y factor de potencia,  $\text{FP} = S^2\sigma$ , en función de la concentración de carga,  $n^5$**

Actualmente, se han investigado multitud de materiales para determinar su comportamiento termoeléctrico. Por ejemplo, los calcogenuros, siliciuros de metales de transición, aleaciones silicio-germanio, óxidos termoeléctricos, etc<sup>6</sup>.

Los calcogenuros han sido los más estudiados, presentando una buena eficiencia termoeléctrica. Los calcogenuros de bismuto ( $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  y  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ) son buenos termoeléctricos a temperatura ambiente.

Los siliciuros de metales de transición son también buenos candidatos por ser compuestos de muy alto punto de fusión. Además, son muy fuertes química y mecánicamente, aunque hay que tener en cuenta que no todos los siliciuros muestran un buen comportamiento eléctrico.

Hoy en día, las aleaciones silicio-germanio se consideran unos de los mejores materiales termoeléctricos a altas temperaturas que se utilizan por ejemplo en la industria aeroespacial.





Sin embargo, todos estos materiales termoeléctricos presentan algunas desventajas: algunos de ellos tienen elementos pesados (por ejemplo el Te), son escasos en la naturaleza (por ejemplo Te y Se) y el coste de obtención de estos metales es muy elevado (por ejemplo la obtención del Si), así que es conveniente la introducción de nuevos materiales termoeléctricos.

Recientemente se ha comprobado que los óxidos termoeléctricos son una opción prometedora sobre todo para altas temperaturas gracias a su baja toxicidad, estabilidad térmica y resistencia a la oxidación. Además, del análisis de la distribución y escasez de los recursos naturales, así como de las propiedades de los materiales, efectuada por investigadores de la Universidad de California<sup>7</sup>, se concluye que la principal familia de materiales, que combinan buenas propiedades relacionadas con el rendimiento y la disponibilidad de recursos no críticos son los óxidos de metales de transición. En este grupo se incluyen las cerámicas basadas en óxidos de cobalto que son las que se han estudiado en este proyecto.

Estos termoeléctricos se han presentado fundamentalmente en forma de pastillas policristalinas<sup>8</sup> (bulk), monocristales<sup>9</sup> y láminas delgadas<sup>9</sup>. Sin embargo, por lo que respecta a la revisión bibliográfica realizada, existen escasos estudios sobre las propiedades termoeléctricas de láminas gruesas<sup>10</sup>. Para aplicaciones termoeléctricas a microescala las láminas son las más deseables debido a una reducción de la cantidad de masa a utilizar. Por ello, este estudio se centra en la fabricación en láminas gruesas.

Muchos son los esfuerzos realizados para mejorar las propiedades de los materiales termoeléctricos<sup>4</sup>. Este trabajo se encamina en esa dirección y se propone fabricar láminas gruesas, por el método de ruta coloidal en medio orgánico, de tres materiales de la familia de los óxidos de cobalto con composiciones diferentes, pero con características de polvos muy similares. La idea es obtener suspensiones coloidales concentradas, previamente optimizadas según el medio dispersante y el surfactante, que nos permitan fabricar láminas con excelentes propiedades termoeléctricas. Para mejorar las propiedades termoeléctricas y reducir la resistividad eléctrica es importante que las láminas, que son policristalinas, se texturen con todos sus granos orientados en la dirección preferente de la conducción eléctrica.

Lograr el objetivo propuesto ha requerido de un intenso trabajo metódico de laboratorio y de consultas bibliográficas sobre los temas relacionados con la preparación de cerámicas por ruta coloidal y sobre los ensayos a practicar, que han permitido encontrar las condiciones óptimas de preparación de suspensiones concentradas en



medio orgánico con los polvos de materiales seleccionados de la familia de los óxidos de cobalto.

Esta memoria se ha dividido en diez capítulos, con la siguiente estructura:

El primer capítulo es la introducción de este proyecto. La fabricación y caracterización de los polvos utilizados:  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_8$ ,  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_2\text{O}_8$  y  $\text{Bi}_2\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{O}_8$  se explica en el segundo capítulo. Posteriormente se ha realizado la elección del medio orgánico mediante ensayos de sedimentación expuestos en el tercer capítulo.

En el cuarto capítulo se realiza la elección del defloculante, entre el Hypermer KD1<sup>11</sup> o Hypermer KD24<sup>12</sup>, y la determinación de su contenido óptimo. Para ello se realizaron medidas de potencial zeta y análisis reológico de suspensiones que contienen estos dos defloculantes. Además, para analizar las interacciones del surfactante con las superficies de las partículas del polvo en cuestión se realizaron medidas de Espectroscopia de Infrarrojo por transformada de Fourier (TF).

En el quinto capítulo se optimiza el contenido en sólido del polvo. A continuación, se fabricaron las láminas con las suspensiones óptimas como se expone en el sexto capítulo.

En el séptimo capítulo se explican los tratamientos térmicos realizados a las láminas. Mientras que en los capítulos octavo y noveno se desarrollan la caracterización estructural y termoeléctrica de las distintas láminas, respectivamente. Finalmente, las conclusiones obtenidas en el proyecto se exponen en el décimo capítulo.

## 2 PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LOS POLVOS

### 2.1 Preparación de los polvos

Para poder fabricar y optimizar la suspensión el primer paso ha sido la fabricación de los tres polvos:  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_8$ ,  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_2\text{O}_8$  y  $\text{Bi}_2\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{O}_8$ , que se han estudiado en el proyecto ya que estos no se fabrican de forma comercial. La preparación se describe en la sección 12.1. La cantidad de polvo necesaria para realizar cada uno de los ensayos es considerable así que, teniendo en cuenta que las características de todos ellos son muy similares, se ha decidido realizar la optimización de la suspensión con uno de los polvos, en este caso el  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_8$  y, una vez optimizado el proceso, el resto de suspensiones se fabrican teniendo en cuenta la proporcionalidad entre el contenido de defloculante óptimo en el compuesto de  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_8$  con la superficie específica de cada uno de ellos.

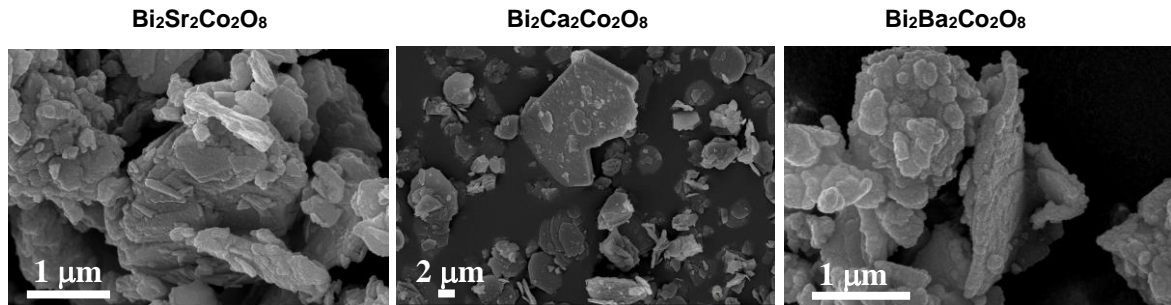
### 2.2 Caracterización de los polvos

Una vez preparados los polvos se procedió a su caracterización. Las técnicas de caracterización empleadas fueron difracción láser, picnometría de helio y fisisorción de nitrógeno del servicio de análisis del Instituto de Carboquímica. Los parámetros que se midieron con ellas fueron: la distribución y el tamaño de las partículas, densidad y superficie específica. En la siguiente tabla se muestran estos parámetros.

Tabla 2. Parámetros obtenidos en la caracterización de los polvos estudiados

	Densidad ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	Superficie específica ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Tamaño medio de partícula, $d_{50}$ ( $\mu\text{m}$ )
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_8$	6,74	3,42	2,78
$\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_2\text{O}_8$	6,39	2,68	2,98
$\text{Bi}_2\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{O}_8$	6,66	4,90	2,37

La caracterización microestructural y la forma de cada uno de los polvos se realizó con un microscopio electrónico de barrido, FESEM, Zeiss Merlin, del servicio general de apoyo a la investigación de la Universidad de Zaragoza. En la Fig 2 se muestran imágenes FESEM de los 3 polvos.



**Fig 2. Micrografía FESEM de los polvos de  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_8$ ,  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_2\text{O}_8$  y  $\text{Bi}_2\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{O}_8$**

Las partículas de los tres polvos están formadas por plaquetas de distintos tamaños. Estas plaquetas se observan claramente en la micrografía del polvo de  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_2\text{O}_8$  por tener un mayor tamaño de partícula.



### 3 ELECCIÓN DEL MEDIO ORGÁNICO

Un coloide es un sistema formado por al menos dos componentes, uno de los cuales es una fase continua que constituye el medio dispersante, mientras que el otro, en menor proporción, es la fase dispersa formada por partículas. En las suspensiones coloidales estas partículas son sólidas y sus tamaños varían de 1nm a  $\sim 10\mu\text{m}$ . En este estudio las partículas sólidas son de los polvos de  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_8$ ,  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_2\text{O}_8$  y  $\text{Bi}_2\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{O}_8$ .

Debido a que estos polvos cerámicos se degradan con el agua, las suspensiones no pueden prepararse en base acuosa, por lo que el medio dispersante tiene que ser orgánico.

La elección del medio dispersante orgánico es importante debido a que es la base de la suspensión, él que confiere su fluidez, disuelve a los aditivos orgánicos y aglutina a todos los componentes que intervienen en la composición de la suspensión. A la hora de escoger el disolvente se debe tener en cuenta no solo la solubilidad de los aditivos orgánicos que va a contener sino también su efecto sobre las partículas y, por ende, sobre la estabilidad de la suspensión. Una suspensión coloidal se considera estable cuando las partículas no se aglomeran y permanecen distribuidas de forma homogénea en el coloide por lo que no ocurre sedimentación alguna. Sin embargo, este concepto de estabilidad solo es válido desde el punto de vista cinético y por tanto relativo al tiempo, el cual puede variar desde algunas horas hasta años.

#### 3.1 Resultados de los ensayos de sedimentación en suspensiones que contienen polvo y disolvente

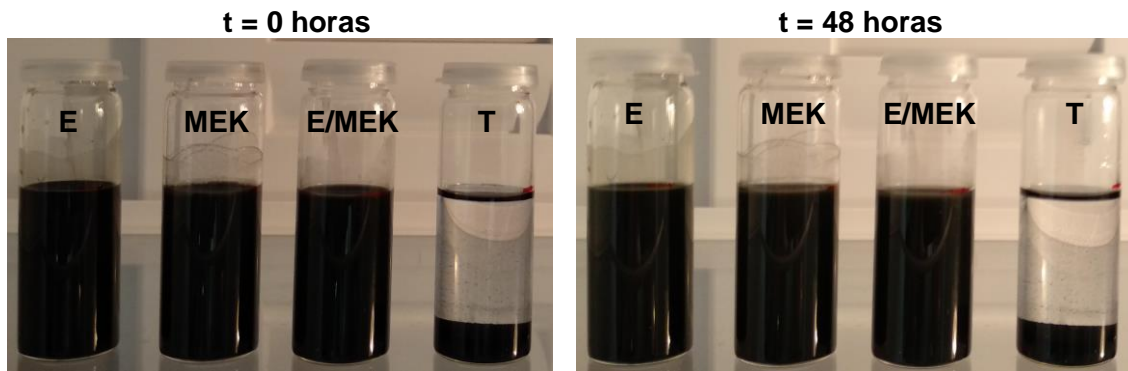
Para la elección del medio orgánico se realizó un estudio basado en ensayos de sedimentación con suspensiones diluidas que contenían solo polvo de  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_8$  y disolvente. La preparación de estas suspensiones está explicada en la sección 12.2.

En primer lugar, se estudió el efecto de la polaridad del medio dispersante en la estabilidad de las suspensiones de  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_8$ . Los medios dispersantes estudiados fueron cuatro: Tolueno (T), Etanol (E), Metil Etil Cetona (MEK) y la mezcla azeotrópica Etanol/ Metil Etil Cetona (34/66). La polaridad de un dispersante se determina mediante su constante dieléctrica,  $\epsilon$ , que para los medios utilizados tienen los siguientes valores mostrados en la Tabla 3.

**Tabla 3. Polaridad de los dispersantes<sup>13</sup>**

Disolvente	Constante dieléctrica, $\epsilon$	Polaridad
Tolueno	2,38	Apolar
MEK	18,50	Polar
Etanol/MEK (34:66)	20,60	Polar
Etanol	24,68	Polar

Los ensayos de sedimentación se realizaron con suspensiones diluidas que contenían un 3% en volumen de  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_8$  y con cada uno de los disolventes. En la siguiente figura se puede observar la evolución de la sedimentación en las distintas suspensiones:



**Fig 3. Evolución sedimentación en suspensiones con un 3% en volumen de  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_8$  con varios disolventes**

Se observó desde un principio que el medio apolar, representado por el Tolueno, no es conveniente debido a que el sólido sedimentó al momento de la preparación. Los 3 disolventes polares se podrían utilizar debido a que la sedimentación no ocurrió en el tiempo analizado. Sin embargo, se decidió utilizar la mezcla azeotrópica Etanol/MEK debido a su reputación como solvente adecuado para dispersar una gran variedad de polvos<sup>14</sup>. Además, análisis reológicos previos determinaron que con esta mezcla se obtienen valores de viscosidad menores<sup>15</sup>.



## 4 ELECCIÓN DEL DEFLOCULANTE Y SU CONTENIDO ÓPTIMO

El defloculante es el compuesto que hace posible que el polvo permanezca disperso en el medio orgánico sin que aparezcan aglomerados que puedan precipitar, es decir, facilitan la dispersión de partículas en un medio líquido. Cuando se produce la dispersión del polvo en el líquido se desarrollan espontáneamente fuerzas de interacción de van der Waals, que son fuerzas atractivas fuertes. La estabilización de las partículas en el seno del medio de dispersión exige el desarrollo de fuerzas repulsivas que permiten que las partículas estén rodeadas por el medio líquido y eviten el contacto entre ellas<sup>16</sup>. Esto se puede lograr actuando de distintas formas sobre las fuerzas coloidales, lo que da origen a mecanismos de estabilidad:

- Repulsión electrostática (interacción entre superficies cargadas) que se puede conseguir modificando el pH, si el medio es acuoso, añadiendo disoluciones de electrolito o defloculantes iónicos.
- Estabilización polimérica, proporcionada por la presencia de moléculas de elevado peso molecular. Puede ser causada por la presencia de moléculas de polímero libres en el medio (estabilización por depleción) o debida a la adsorción de polímeros sobre la superficie de las partículas (mecanismo estérico).
- También se puede originar un mecanismo en el que se combinan la repulsión electrostática y el impedimento estérico cuando los polímeros están cargados (mecanismo electroestérico).

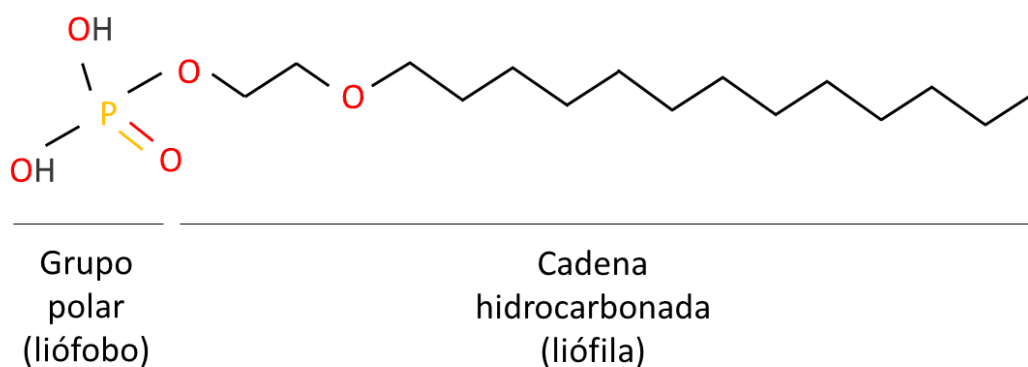
Para que se produzcan estos mecanismos es necesaria la presencia de aditivos (polielectrolitos, tensoactivos o surfactantes y agentes de acoplamiento) que se denominan defloculantes. Los polímeros con carga se conocen como polielectrolitos, los compuestos orgánicos que se adsorben sobre la superficie de las partículas, aunque su peso molecular sea demasiado bajo para proporcionar un efecto estérico real se denominan tensoactivos o surfactantes y las moléculas que no se adsorben sino que reaccionan químicamente con la superficie se denominan agentes de acoplamiento.

En este estudio se han utilizado dos de los defloculantes más empleados en estos medios orgánicos: Hypermer KD1 e Hypermer KD24.

El Hypermer KD1, polímero poliéster/poliamida, es un defloculante polimérico catiónico diseñado para crear dispersiones estables de partículas a base de solventes orgánicos<sup>11</sup>. Los copolímeros en bloque de poliéster-poliamida se sintetizan a partir de componentes de nylon y poliéster. Esta síntesis se realiza en dos pasos: esterificación y polimerización.

El KD1 está compuesto por un grupo de anclaje, que se adsorbe en la superficie de la partícula, y una cadena polimérica con una estructura química diseñada para dar una estabilización óptima a la dispersión. El peso molecular del KD1 es elevado, superior a 10000 g/mol. Este defloculante tiene una buena funcionalidad en solventes con polaridad media, como el MEK<sup>17</sup>.

El Hypermer KD24 es un surfactante oligomérico aniónico, Fosfato éter de polioxietileno, diseñado para crear dispersiones estables de partículas, tanto en sistemas de base disolvente orgánicos como en sistemas de base acuosa. En comparación con el KD1, el KD24 es un compuesto de menor tamaño cuyo peso molecular puede oscilar entre 1000 y 10000 g/mol<sup>12</sup>. La estructura de este surfactante es la mostrada en la Fig 4, donde R (cadena) =  $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_7(\text{CH}_2)_9\text{CH}_3$  es el Polioxietileno:

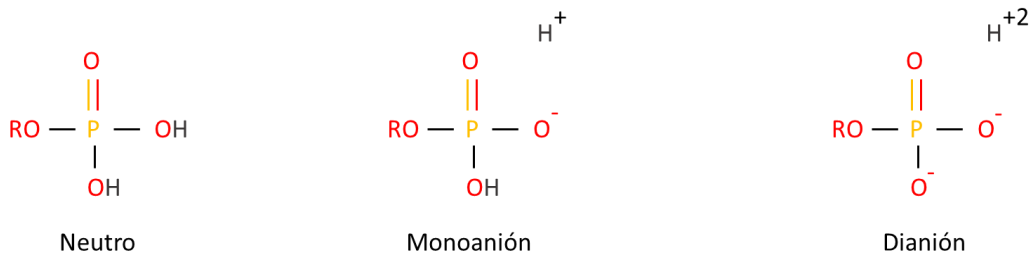


**Fig 4. -Fosfato éter de polioxietileno, KD24**

Este compuesto consta de dos regiones bien definidas: una cadena hidrocarbonada (cola) y un grupo polar o iónico (cabeza) como se ilustra en la figura anterior. La parte hidrocarbonada es soluble en medios de dispersión orgánicos, por lo que es liófila, mientras que el grupo iónico o polar es soluble en agua, es decir, liofóbica. La forma en que se adsorben los surfactantes depende enormemente del medio de dispersión, en un medio de dispersión orgánico es la cola (liófila) la que se extiende hacia el medio, por lo que la adsorción sobre las partículas tiene lugar por los



grupos polares<sup>16</sup>. Los grupos P-OH del compuesto contienen hidrógenos ácidos que se pueden ionizar en el agua y en los líquidos polares, creándose un éster neutro, monoanión o dianión, como se muestran en la Fig 5. Esta disociación se acelera en presencia de partículas de óxidos metálicos<sup>15</sup>.



**Fig 5. Estructura de éster neutro, monoanión y dianión**

La ionización de los ésteres en los líquidos polares permite que el polímero actúe como un surfactante aniónico.

A continuación, se explican los ensayos que se realizaron para elegir el defloculante y su contenido óptimo, el cual depende de la superficie específica de las partículas. Sin embargo, para la mayoría de las aplicaciones, entre el 2-3% es suficiente para crear una dispersión estable, aunque el rango adecuado oscila entre el 0,1 y el 10% en peso según CRODA<sup>11-12</sup>. Los defloculantes KD1 y KD24 deben agregarse al disolvente y mezclarse hasta que sea homogéneo, antes de la adición de polvo.

#### **4.1 Resultados de los ensayos de sedimentación en suspensiones que contienen polvo, disolvente y surfactante**

Después del primer estudio de sedimentación y seleccionar la mezcla azeotrópica Etano/MEK como el medio dispersante a utilizar, se prepararon suspensiones que contenían diferente contenido de defloculante respecto al polvo para comprobar su efecto sobre la estabilidad de las suspensiones. La preparación de estas suspensiones está explicada en la sección 12.3.

Se prepararon suspensiones diluidas que contenían un 3% en volumen de  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_8$  y se fue variando el contenido de defloculante entre 0,5, 1, 1,5, 2 y 2,5%. En este proyecto se analizaron los dos defloculantes mencionados con anterioridad, Hypermer KD1 e Hypermer KD24.

En las Fig 6 y Fig 7 se muestran la evolución de la sedimentación producida en las distintas suspensiones:

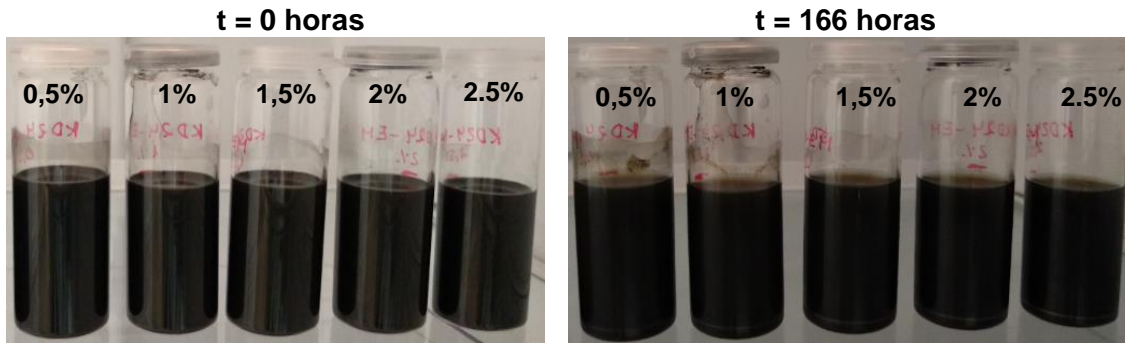


Fig 6. Evolución sedimentación en suspensiones con un 3% en volumen de  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_8$  con distintas fracciones de KD24 en Etanol/MEK

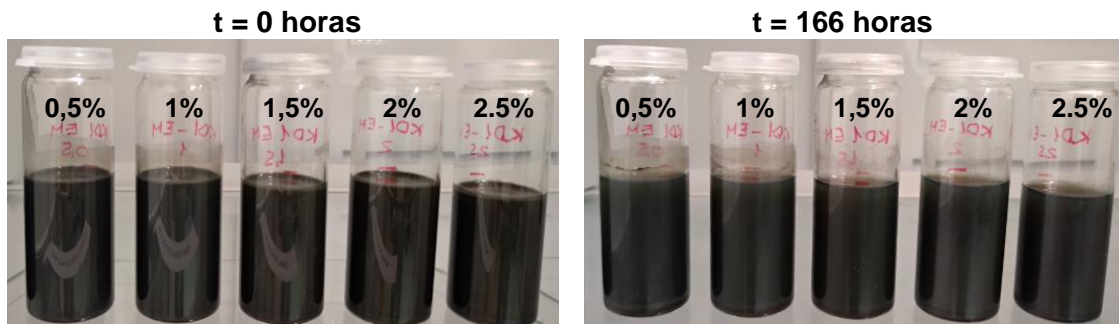


Fig 7. Evolución sedimentación en suspensiones con un 3% en volumen de  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_8$  con distintas fracciones de KD1 en Etanol/MEK

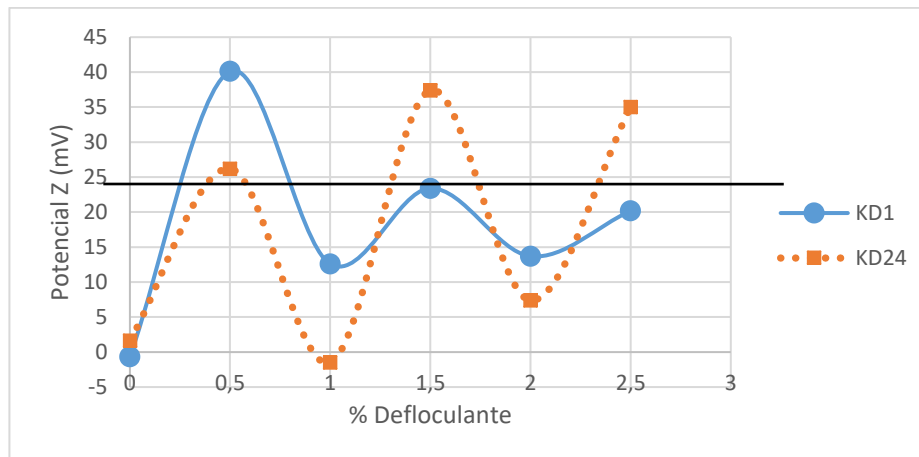
Con ambos defloculantes y para todos los contenidos estudiados se obtuvieron suspensiones estables por lo que no se pudo discriminar con este ensayo ni el defloculante utilizado ni el contenido óptimo por debajo del cual la suspensión es inestable. Por eso se hizo necesaria la realización de otras medidas para elegir la fracción óptima de defloculante tanto del KD1 como del KD24.

## 4.2 Potencial Zeta, $\zeta$

Las partículas de óxidos cerámicos en contacto con un medio dispersante polar desarrolla a su alrededor la llamada doble capa eléctrica. La teoría de la doble capa eléctrica expone que existe una capa rígida, denominada capa de Stern, que es la más cercana a la superficie de la partícula y donde se produce el fenómeno de adsorción/desorción seguida de una capa difusa donde se encuentran los iones más móviles dispersos en la solución. Cuando la partícula cargada se mueve bajo la acción de un campo eléctrico arrastra consigo a la capa de Stern y a una pequeña parte de la capa difusa.

El potencial zeta o potencial electrocinético,  $\zeta$ , es el potencial que hay entre el plano formado por la capa de Stern y la capa difusa respecto del seno del fluido. Expresa la energía potencial eléctrica en la doble capa eléctrica que rodea las superficies de los coloides de la suspensión. Es máximo en la superficie y disminuye gradualmente con la distancia, aproximándose a cero fuera de la capa difusa y es una manera efectiva de controlar el comportamiento del coloide puesto que indica cambios en el potencial de la superficie y en las fuerzas de repulsión entre los coloides<sup>18</sup>. Cuando la magnitud del potencial zeta es alta, la repulsión entre partículas también lo es y por lo tanto la estabilidad de la suspensión aumenta. En la práctica para que la suspensión se considere estable  $|\zeta| > 25$  mV.

Para las medidas de potencial zeta se prepararon suspensiones diluidas a partir de las muestras del estudio de sedimentación con 0, 0,5, 1, 1,5, 2 y 2.5% de KD1 (o KD24) en Etanol/MEK. Para ello se mezcló 1 ml de la parte sobrenadante, extraída de los tubos con la suspensión de la sedimentación, con 1 ml del disolvente Etanol/MEK, se dejó en agitación magnética durante 24 horas y antes de realizar la medición en el equipo Zetasizer Nano se aplicaron ultrasonidos durante 1 minuto (Amplitud 90% en el equipo Ultrasonic Processor UP200S de 200W). La Fig 8 muestra el potencial zeta en función del contenido de defloculante tanto para el KD1 como KD24.



**Fig 8. Potencial Zeta vs. % Defloculante (KD1 y KD24)**

El potencial zeta en ambos defloculantes presenta el mismo comportamiento oscilante en función del % de defloculante. Para los contenidos de defloculante 0, 1 y 2% se obtuvieron valores bajos. Mientras que para 0,5, 1,5 y 2,5% se obtuvieron valores altos. Así que, si solo se tuviera en cuenta el potencial zeta a la hora de elegir el contenido de defloculante se debería elegir el contenido cuyo  $|\zeta| > 25$  mV. En la siguiente

tabla se resumen los contenidos óptimos para cada defloculante teniendo en cuenta que el  $|\zeta| > 25$  mV:

**Tabla 4. Contenido óptimo de defloculante en función del potencial zeta**

Defloculante	Contenido óptimo de surfactante con $ \zeta  > 25$ mV
KD1	0,5%
KD24	0,5, 1,5 y 2,5%

El efecto de estos defloculantes y su contenido sobre la estabilidad de las suspensiones de  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_8$  se complementa con el análisis reológico. El contenido óptimo de defloculante es aquel que minimiza la curva de viscosidad en la suspensión en cuestión.

### 4.3 Caracterización reológica

El análisis reológico para estudiar las curvas de viscosidad (viscosidad vs. velocidad de cizalla) se llevó a cabo utilizando el reómetro Haake RS1 que es capaz de realizar medidas tanto en el modo CR (velocidad controlada) como en el modo CS (esfuerzo controlado). En este caso se utilizó el reómetro en modo CR para evaluar procesos controlados por la velocidad de cizalla.

En primer lugar, se quiso elegir el defloculante entre el KD1 o KD24, y para ello se decidió realizar solo el análisis reológico con un contenido de surfactante de 0,5 y 1% y con una suspensión concentrada del 40% de  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_8$ . En la sección 12.4, se explican los pasos seguidos para la preparación de estas suspensiones.

Los valores de viscosidad extraídos de las curvas de viscosidad para cada uno de los defloculantes estudiados a  $50 \text{ s}^{-1}$  se muestran en la Tabla 5.

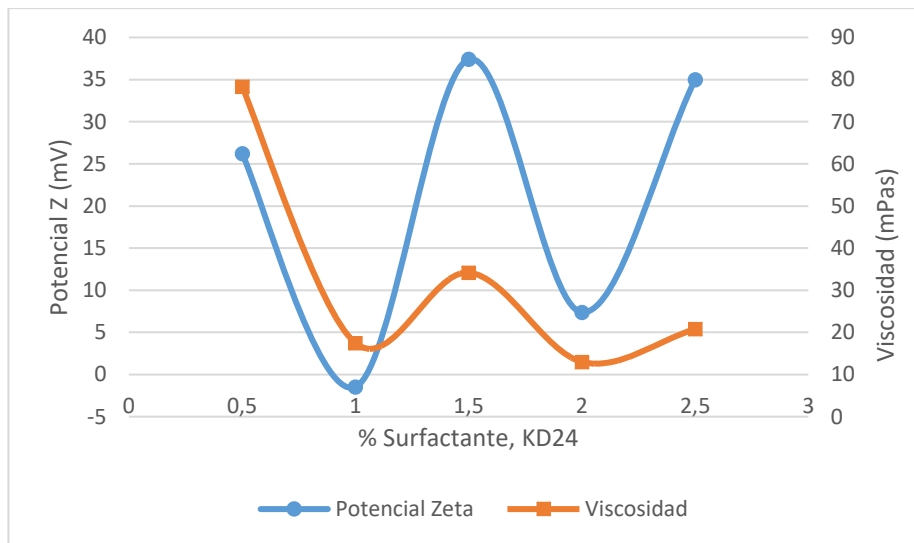
**Tabla 5. Viscosidad obtenida de las curvas de viscosidad a  $50 \text{ s}^{-1}$  en suspensiones con diferente defloculante**

	0,5% surfactante	1% surfactante
<b>Viscosidad suspensión con KD24 (mPas)</b>	144,7	15,43
<b>Viscosidad suspensión con KD1 (mPas)</b>	73,41	23,63

El objetivo final es obtener una suspensión con el mayor contenido en sólido posible pero con la mínima viscosidad. De la tabla se observó que la viscosidad se reduce considerablemente con la adición del defloculante. Esta reducción es mayor en la suspensión de KD24 con una reducción de la viscosidad de aproximadamente el 89% frente a tan solo el 68% de la suspensión del KD1. Aunque ambos defloculantes son

adecuados se decidió seguir el estudio con el KD24 por tener una viscosidad menor cuando el contenido de éste es del 1%.

Una vez elegido el defloculante se realizó un análisis reológico completo de las suspensiones variando el contenido del surfactante, KD24. En la Fig 9 se ha representado tanto el potencial zeta como la viscosidad a  $100 \text{ s}^{-1}$  frente a la concentración de surfactante. Se puede comprobar que el comportamiento oscilante en ambos casos es similar. Este comportamiento es inusual porque normalmente cuando el potencial zeta es alto el valor de la viscosidad es bajo.



**Fig 9. Potencial Zeta y Viscosidad vs % Surfactante**

Con el análisis reológico se determinó que las concentraciones de surfactante para las que se obtuvieron valores de viscosidad menores fueron 1 y 2% respecto al polvo. Aunque el potencial zeta en estos casos fue menor son más significativos los resultados obtenidos con las curvas de viscosidad debido a que el compromiso es obtener una suspensión con la mínima viscosidad posible.

Se ha tomado el 2% como el contenido óptimo de KD24 debido a que la viscosidad obtenida con este es menor. Además, en la práctica se observó que al usar una mayor cantidad de surfactante el polvo se suspendía mejor para una misma cantidad de disolvente por lo que podría obtenerse un contenido máximo en polvo mayor al utilizar un 2% de KD24.



#### 4.4 Mecanismo de adsorción-desorción del Fosfato éter de polioxietileno, KD24

Los resultados que se obtuvieron con la medida del potencial zeta y el análisis reológico se pueden explicar mediante el mecanismo de interacción del surfactante con la superficie de la partícula propuesto por Fowkes<sup>19</sup>. Según este mecanismo, en los sistemas no acuosos, el surfactante primero se adsorbe como una molécula neutra en la superficie sólida. Después de la adsorción, el surfactante se disocia y transfiere un protón a la superficie sólida creando una superficie cargada.

Conociendo la estructura del surfactante Fosfato éter de polioxietileno, KD24, y los resultados aquí obtenidos se sugiere un mecanismo que consiste en la carga y descarga eléctrica de las partículas mediante la adsorción-desorción del KD24 como se explica a continuación.

Cuando el contenido de surfactante es bajo (0,5%) éste se adsorbe en forma de molécula neutra en la superficie del  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_8$ , tal y como sugiere Fowkes. Una vez adsorbido en la superficie, el surfactante se ioniza, transfiere un protón a la superficie del sólido, crea una superficie cargada positivamente y se desorbe de la superficie al disolvente cargado negativamente donde actúa como un contra-ión en la superficie cargada positivamente. De esta forma se crea una doble capa eléctrica a lo largo de la superficie y el potencial zeta se manifiesta con un valor alto positivo.

A medida que el contenido de surfactante aumenta (1%) las moléculas de este, cargado negativamente, son forzadas hacia la superficie, donde neutraliza la carga positiva y se produce su adsorción adquiriendo el potencial zeta un valor prácticamente nulo. Este comportamiento también se observó en la dispersión del óxido de titanio (rutilo) en EtOH/MEK en presencia del fosfato de éster y el mecanismo de adsorción propuesto coincide con el nuestro<sup>20</sup>. Sin embargo, a diferencia de la interacción del fosfato con el rutilo, en nuestro caso, al adicionar una mayor cantidad de surfactante (1,5%) se vuelve a producir el mecanismo inicial de desorción con el aumento consecuente del potencial zeta.

En general se cumple que si el potencia zeta es elevado (>25mV) la interacción electrostática entre las partículas es superior a las fuerzas atractivas de van der Waals, lo cual evita la aglomeración y sedimentación de las partículas. En este caso se alcanza un estado estable y la suspensión es fluida con una baja viscosidad. Sin embargo, esto no ocurre en este estudio, donde se comprueba que la viscosidad es elevada cuando el

potencial zeta también lo es. Esto significa que para el medio dispersante y surfactante elegido para estabilizar las suspensiones de  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_8$ , cuando el potencial zeta es elevado las interacciones electroestáticas entre las partículas son fuertes como para contrarrestar las fuerzas atractivas y por consiguiente evitar la sedimentación de ésta si la suspensión es diluida (Fig 6 y Fig 7). Por el contrario, si la suspensión es concentrada (40%), aun cuando el potencial zeta es elevado las interacciones electroestáticas parecen ser débiles, incapaces de contrarrestar las fuerzas atractivas entre las partículas produciéndose aglomeración lo que conduce a un aumento de la viscosidad.

Es evidente que cuando el surfactante se adsorbe, con un contenido del 1 y 2%, se produce un cambio en las propiedades de la superficie de la partícula, disminuyendo la tensión superficial líquido-sólido, mejorando la fluidez y por tanto la estabilidad de la suspensión, que se manifiesta con una reducción de la viscosidad.

En la siguiente figura se muestra el mecanismo de adsorción-desorción propuesto y a continuación su reacción, según va aumentando la concentración del KD24:

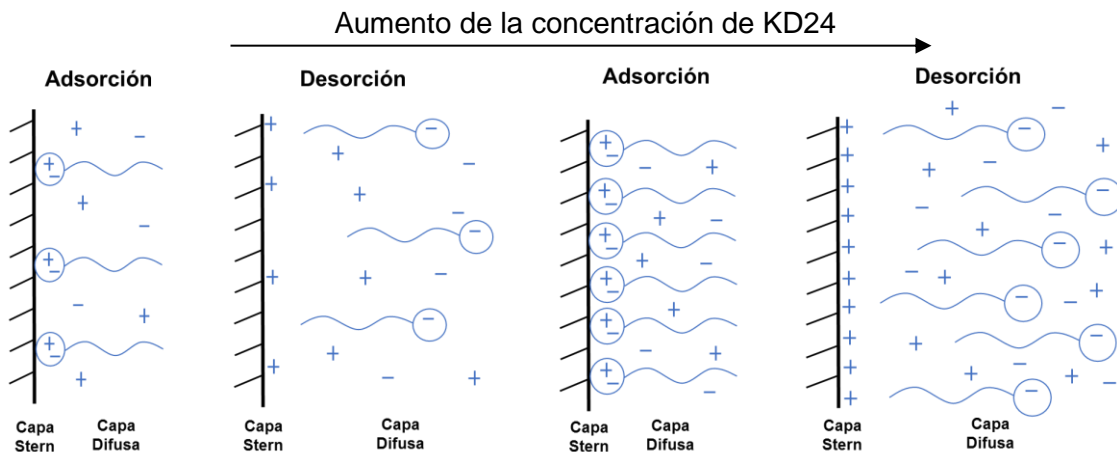


Fig 10. Proceso de adsorción-desorción del KD24 en la superficie del  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_8$

En el caso específico del surfactante KD24 en Etanol/MEK el mecanismo de carga eléctrica de la partícula mediante transferencia de protón es:

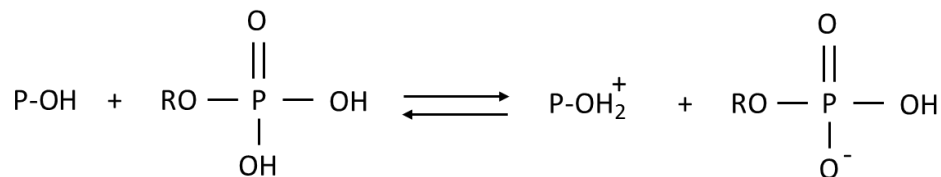


Fig 11. Reacción de adsorción-desorción del KD24 en la superficie del  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_8$ , donde P simboliza la partícula





La reacción ocurre en un sentido u otro en función de la concentración del surfactante. A baja concentración de surfactante (0,5%) la reacción se dirige a la derecha (desorción) y conforme esta aumenta (1%) se dirige en sentido contrario y las cargas eléctricas de las partículas y el surfactante se neutralizan (adsorción).

#### 4.5 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier

La espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) es una técnica analítica utilizada para identificar compuestos orgánicos (y en algunos casos inorgánicos). Esta técnica mide la absorción de la radiación infrarroja por el material de la muestra en función de la longitud de onda. Bajo la acción de la energía de los rayos infrarrojos los diferentes tipos de enlaces se excitan según la longitud de onda absorbida. Las bandas de absorción infrarroja identifican los componentes y estructuras moleculares.

Los espectros FTIR se presentan generalmente como gráficos de intensidad frente al número de onda (en  $\text{cm}^{-1}$ ). El número de onda es el inverso de la longitud de onda. La intensidad puede ser graficada como el porcentaje de transmitancia o absorbancia de la luz en cada número de onda.

Para identificar el material que se está analizando, el espectro de absorción de IR desconocido se compara con espectros estándar en bases de datos o con un espectro obtenido de un material conocido. Las coincidencias de espectro identifican el polímero u otro(s) componente(s) de la muestra. Las bandas de absorción en el rango de 4000 - 1500 números de onda se deben típicamente a grupos funcionales (por ejemplo, -OH, C=O, N-H,  $\text{CH}_3$ , etc.). La región de 1500 a 400 números de onda se denomina región de huellas dactilares. Las bandas de absorción en esta región se deben generalmente a fenómenos intramoleculares y son altamente específicas para cada compuesto<sup>21</sup>. En la Fig 12 se observa la huella dactilar que corresponde a los enlaces entre el fosfato de éster con la superficie de la partícula de  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_8$ . Al observar esa figura se detectan varias bandas de absorción que se identifican con la excitación de los siguientes grupos funcionales<sup>22</sup>:

- P = O ( $1320 - 1040 \text{ cm}^{-1}$ )
- P - O - C ( $1088 - 920 \text{ cm}^{-1}$ )
- P - O - H ( $1040 - 909 \text{ cm}^{-1}$ )
- P - O ( $845 - 725 \text{ cm}^{-1}$ )



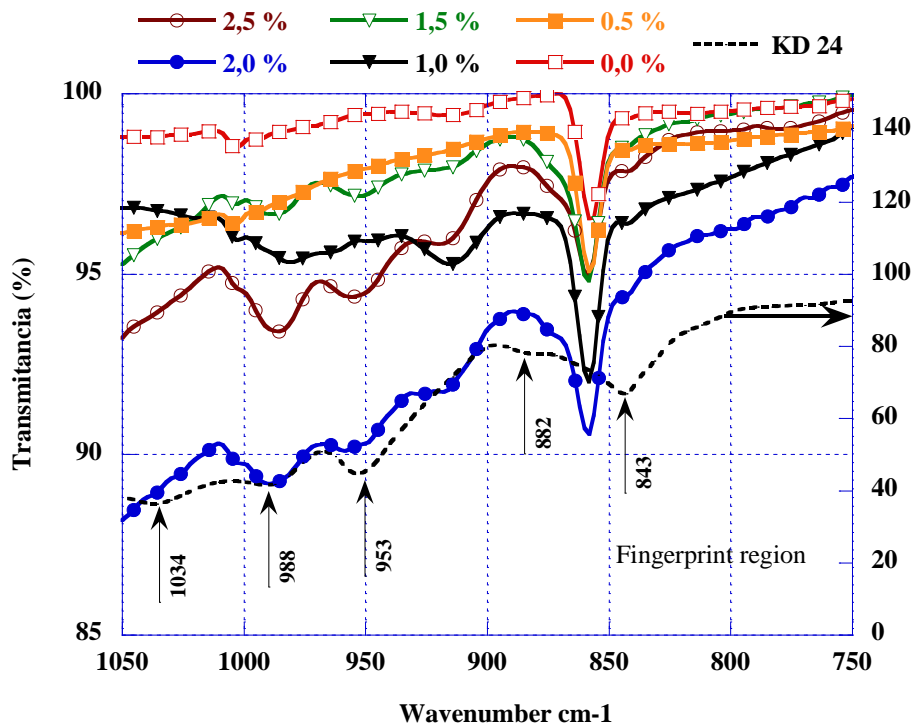


Fig 12. Espectro IR: Transmitancia vs. número de onda en la región de la huella dactilar del KD24 en muestras de  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_8$  con diferentes contenidos de KD24

Para visualizar mejor la transmitancia en función del contenido de KD24, esta se ha representado en la Fig 13 sólo para los números de onda entre 988 y 953  $\text{cm}^{-1}$ . En la figura se observa que en las suspensiones donde hay adsorción, 1 y 2% de KD24, la transmitancia es menor (la absorbancia es mayor), mientras que para el resto 0,5, 1,5 y 2,5% la transmitancia es mayor (absorbancia es menor) en comparación con la del 2%. Estos resultados refuerzan el mecanismo propuesto de adsorción-desorción.

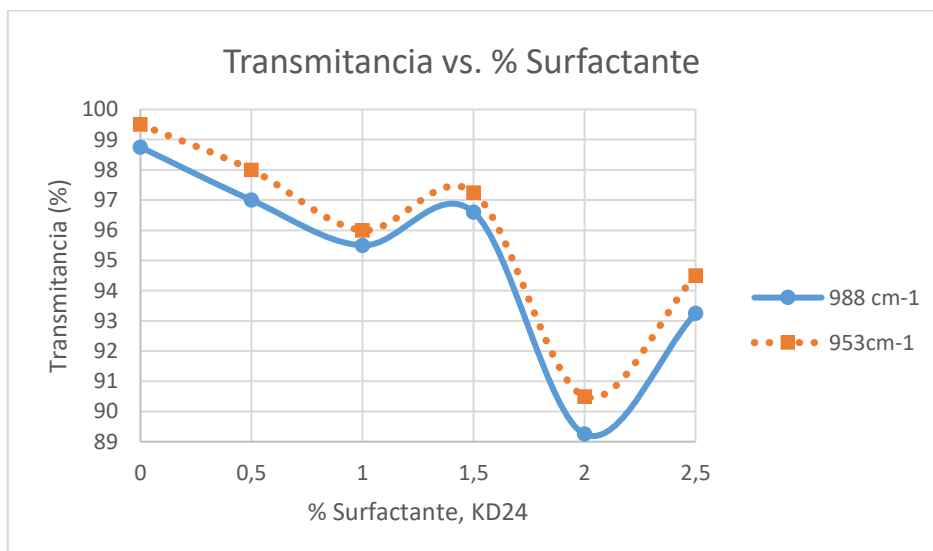


Fig 13. Transmitancia vs. % surfactante para 988 y 953  $\text{cm}^{-1}$

## 5 OPTIMIZACIÓN DEL CONTENIDO EN SÓLIDO DEL POLVO

La densidad de las láminas en gran medida es función directa del contenido en sólido de la suspensión a depositar y por tal motivo se hace imprescindible maximizar el contenido de polvo en la suspensión. Para ello, se preparan suspensiones concentradas con distinto contenido en sólido explicado en la sección 12.4. A continuación, se muestra una tabla con la composición para cada una de las suspensiones estudiadas.

Tabla 6. Composición de las suspensiones preparadas para la optimización del contenido de  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_8$

Contenido $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_8$ , $\phi$		Volumen Etanol/MEK	Contenido KD24	
% Vol.	g	ml	% Peso	g
25	11,23	5	2	0,225
30	14,44	5	2	0,289
35	18,15	5	2	0,363
40	22,47	5	2	0,449
43	25,42	5	2	0,508
46	28,71	5	2	0,574

Una vez preparadas las suspensiones se realizó un análisis reológico de cada una ellas. En la Fig 14 se muestran las curvas de viscosidad obtenidas.

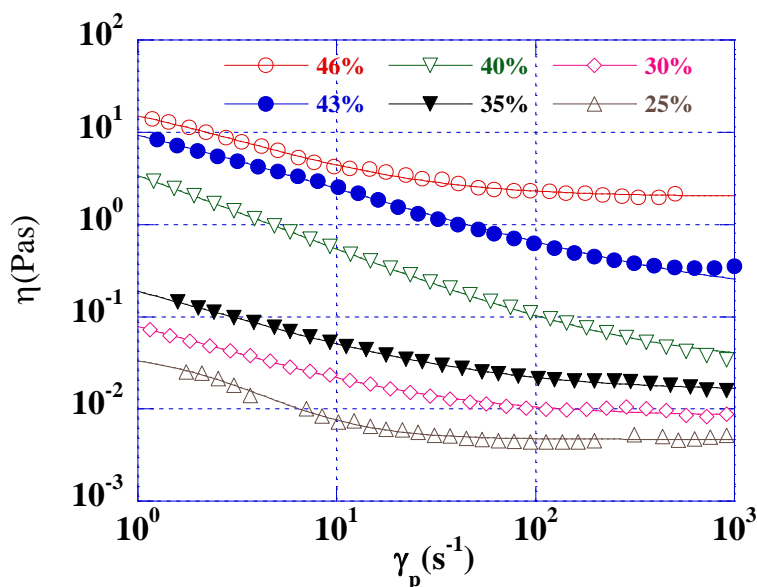


Fig 14. Evolución de las curvas de viscosidad con el contenido en sólido,  $\phi$ , en suspensiones con un 2% de KD24 y MEK/etanol como disolvente. Las líneas muestran los ajustes obtenidos utilizando el modelo de Cross

Todas las curvas presentan un comportamiento pseudoplástico, es decir, su viscosidad disminuye al aumentar la velocidad de cizalla. Este tipo de comportamiento se obtiene en suspensiones floculadas y es ideal para fabricar láminas o recubrimientos.

Para describir el comportamiento de la viscosidad en nuestras suspensiones se utilizó el modelo de Cross<sup>16, 23-26</sup>. Éste es uno de los modelos más empleados para describir los fluidos pseudoplásticos (fluidificantes). Este modelo supone la existencia de un valor de viscosidad finita tanto a una velocidad de cizalla nula ( $\eta_0$ ) como a una velocidad de cizalla infinita ( $\eta_\infty$ ) y expresa la relación existente entre la viscosidad ( $\eta$ ) y velocidad de cizalla ( $\dot{\gamma}$ ) a partir de la siguiente ecuación:

$$\eta = \eta_\infty + \frac{\eta_0 - \eta_\infty}{1 + \left(\frac{\dot{\gamma}}{\dot{\gamma}_b}\right)^n} \quad (\text{Ecuación 5.1})$$

, donde  $\dot{\gamma}_b$  es la velocidad de cizalla a la que se produce la transición entre el estado floculado a baja cizalla y el estado disperso a alta velocidad y  $n$  es el índice de potencia de la transición.

En la Tabla 7 se muestran los valores de  $\eta_0$ ,  $\eta_\infty$ ,  $\dot{\gamma}_b$  y  $n$ , derivados del ajuste, para todas las suspensiones estudiadas.

**Tabla 7. Parámetros de ajuste al modelo de Cross para suspensiones con 2% KD24 en MEK/Etanol**

$\phi$	$\eta_0$ (mPas)	$\eta_\infty$ (mPas)	$\dot{\gamma}_b$ (s <sup>-1</sup> )	$n$	Regresión
<b>0,25</b>	41,98	4,69	2,11	1,58	0,9965
<b>0,30</b>	335,00	8,35	0,20	0,72	0,9993
<b>0,35</b>	983,20	15,32	0,13	0,76	0,9998
<b>0,40</b>	31461	30,72	0,08	0,86	0,9999
<b>0,43</b>	39917	153,23	0,17	0,69	0,9995
<b>0,46</b>	32277	2008,7	0,75	0,94	0,9987

Tanto en la Tabla 7 como en la Fig 14 se observa que a medida que aumenta el contenido en sólido la viscosidad aumenta, como es evidente. Por otro lado, a medida que aumenta el contenido en sólido también lo hace la viscosidad a cero cizalla ( $\eta_0$ ). Esto es importante para la estabilidad de las suspensiones porque en la situación de reposo, a cero cizalla ( $\eta_0$ ), donde solo actúa la gravedad, una viscosidad elevada impide la sedimentación según la Ley de Stoke<sup>27</sup>, modificada para suspensiones concentradas,

$$v = \frac{d^2 \cdot \Delta\rho \cdot g}{18 \cdot \eta} (1 - \phi)^n \quad (\text{Ecuación 5.2})$$

, que relaciona la velocidad de sedimentación,  $v$ , con la viscosidad,  $\eta$ , siendo  $d$  el diámetro de la partícula,  $\Delta\rho$  la variación entre la densidad de las partículas y del fluido,  $g$  la aceleración de la gravedad,  $\phi$  el contenido en sólido y  $n \approx 5$ .

El contenido máximo de sólido de  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_8$  que se puede emplear para preparar las suspensiones lo más concentradas posible se ha determinado utilizando, en este caso, el modelo de Krieger-Dougherty<sup>28</sup>. Este modelo describe la dependencia de la viscosidad con la fracción de volumen del contenido en sólidos en la suspensión y, además, de forma implícita tiene en cuenta el efecto de la forma de las partículas. El modelo relaciona la viscosidad relativa ( $\eta_s/\eta_L$ ) con el contenido en sólido mediante la expresión:

$$\eta_s = \eta_L \cdot \left(1 - \frac{\phi}{\phi_M}\right)^{-[\eta] \cdot \phi_M} \quad (\text{Ecuación 5.3})$$

, donde  $\eta_s$  es la viscosidad de la suspensión,  $\eta_L$  es la viscosidad del medio líquido,  $\phi$  es la fracción en volumen del contenido en sólido,  $\phi_M$  es la fracción de máximo empaquetamiento para la cual el flujo está bloqueado o la viscosidad es infinita y  $[\eta]$  es la viscosidad intrínseca del material. La viscosidad intrínseca  $[\eta]$  depende de factores como la distribución de tamaño de partícula y la forma de la partícula en sí. Se pueden utilizar diversas fórmulas empíricas para estimar el valor de la viscosidad intrínseca en función de la forma de las partículas, una de estas fórmulas es la deducida por Barnes<sup>16, 26-28</sup> que se aplica para partículas en forma de plaquetas:

$$[\eta] = \frac{3}{10} \cdot \left(\frac{L}{e}\right) \quad (\text{Ecuación 5.4})$$

, donde  $L/e$  es la relación de forma. Por ejemplo, en partículas esféricas  $[\eta] = 2.5$  y se obtendría el mayor empaquetamiento en volumen, aproximadamente  $\phi_M \approx 0.74$ . A medida que la esfericidad disminuye el empaquetamiento máximo también disminuye.

En la siguiente figura se muestra la dependencia de la viscosidad en el infinito con la fracción de volumen del  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_8$  en suspensiones basadas en Etanol/MEK y un 2% de KD24, que ha sido ajustada con el modelo de Krieger-Dougherty.

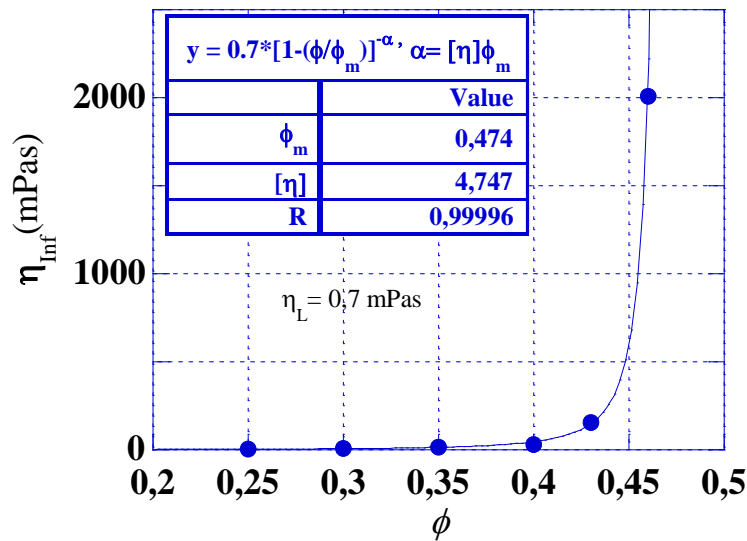


Fig 15. Valores de  $\eta_{\infty}$ , obtenidos del ajuste de la curva de viscosidad con el modelo de Cross, en función de la fracción en volumen para suspensiones basadas en Etanol/MEK y 2% KD24. La línea representa el mejor ajuste al modelo de Krieger-Dougherty

La viscosidad del medio dispersante,  $\eta_L$ , (mezcla azeotrópica Etanol/MEK) medida en laboratorio es de 0,7 mPas. Utilizando la variación de la viscosidad en el infinito con el contenido en sólido y aplicando el modelo de Krieger–Dougherty se calculó la fracción de volumen máxima del contenido en sólido  $\phi_M$  (máximo empaquetamiento), valor para el cual se obtiene una viscosidad de valor infinito. En la Fig 15, se muestran estos datos y el ajuste correspondiente. A partir de los resultados del ajuste se obtiene un máximo empaquetamiento de  $\phi_M = 47.4\%$  en volumen. Este valor equivale al 88,4 % en peso de polvo de  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_8$ .

Con el objetivo de corroborar estos resultados se preparó una suspensión con el 87,7% en peso de polvo de  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_8$  (46% vol.) y se depositó en un molde de escayola para medir la densidad de las piezas coladas una vez secadas, siendo la densidad teórica del  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_8$  6,74  $\text{g}/\text{cm}^3$ . Utilizando el método de Arquímedes para el cálculo de densidad, explicado en la sección 12.5, se obtiene un valor medio de  $3,46 \pm 0,09 \text{ g}/\text{cm}^3$ , lo que corresponde aproximadamente al  $\approx 51.4\%$  de la densidad teórica (esta magnitud se define como la medida de la densidad dividida por la densidad teórica). Se observa que existe una diferencia del 4% entre la densidad de las piezas coladas y el empaquetamiento máximo. Esto se debe a que en el ajuste mediante el modelo de Krieger-Dougherty solo se tiene en cuenta el volumen de las partículas de polvo cerámico. Sin embargo, siendo que para el 2% de KD24 estas partículas están recubiertas de una película del surfactante, la fracción en volumen efectiva de sólido

debe ser mayor<sup>29</sup>. Este volumen efectivo se puede obtener a partir de la siguiente ecuación<sup>30-31</sup>:

$$\varphi_{ef} = \varphi \cdot \left[ 1 + \frac{D_S S_e \Delta}{1000} \right] \quad (\text{Ecuación 5.5})$$

, donde  $D_S$  es la densidad del polvo ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ),  $S_e$  es la superficie específica ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) del mismo y  $\Delta$  es el espesor de la película de surfactante adsorbido en su superficie (nm). Para este caso,  $D_S = 6.74 \text{ g}/\text{cm}^3$ ,  $S_e = 3.42 \text{ m}^2/\text{g}$  y  $\Delta = 4.5 \text{ nm}$ <sup>29</sup>. Por lo tanto, se obtiene que  $\phi_{ef}$  es  $1.1\phi$ . Con este volumen efectivo se tiene en cuenta el aumento de volumen debido a la capa de interposición. En la Fig 16 se muestra la nueva representación de la viscosidad en función del contenido efectivo con su correspondiente ajuste con el modelo de Krieger-Dougherty. Con este reajuste se obtiene un valor de empaquetamiento máximo de 52,1%, el cual se asemeja en mayor medida al valor de densidad obtenido en las piezas coladas en el molde de escayola (51,4%).

Como el objetivo es conseguir una suspensión con un alto contenido en sólido y una buena fluidez se determina que el contenido óptimo de sólido es del 46% por ser menor que el máximo empaquetamiento donde la viscosidad es infinita.

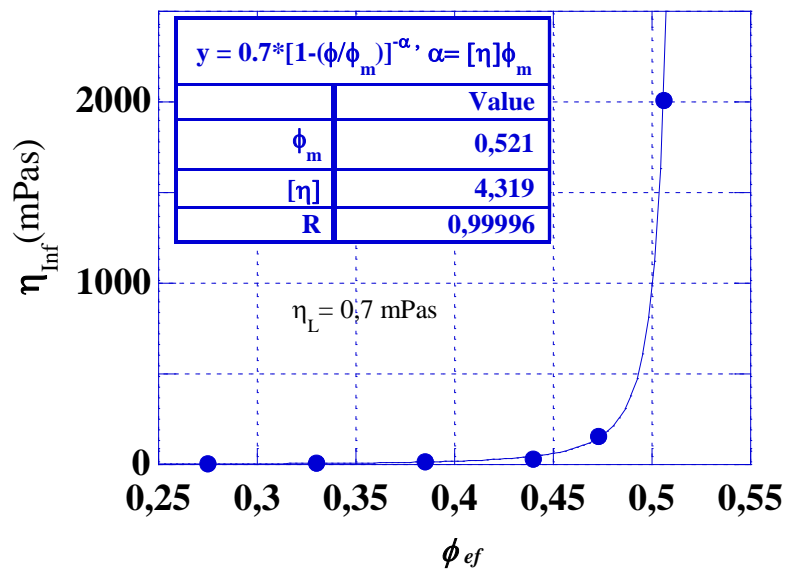


Fig 16. Valores de  $\eta_{\infty}$ , obtenidos del ajuste de la curva de viscosidad con el modelo de Cross, en función de la fracción en volumen efectivo ( $\phi_{ef} = 1.1\phi$ ) para suspensiones basadas en MEK/etanol y 2% de KD24. La línea representa el mejor ajuste al modelo de Krieger-Dougherty

Con estos resultados del ajuste de Krieger-Dougherty se obtiene una  $[\eta] = 4,319$ , valor que casi duplica al que se deduce en el modelo cuando las partículas son esféricas  $[\eta] = 2,5$ . Este resultado está de acuerdo con la forma de las partículas del polvo utilizado (plaquetas) debido a que  $[\eta]$  aumenta de valor a medida que la esfericidad de las

partículas disminuye<sup>28</sup>. Si se aplica la relación de Barnes,  $[\eta] = 3/10 (L/e)$ , se obtiene un factor de forma  $(L/e) \approx 14,39$  y considerando que las propiedades reológicas están determinadas por los granos de tamaño medio, se puede aproximar  $L \approx d_{50} \approx 2,78\mu\text{m}$  obteniendo así un espesor medio de 193nm. Siguiendo la definición de  $d_{50}$ , el 50 % de la masa del polvo presenta un espesor medio inferior a 193nm, lo cual concuerda con las observaciones realizadas mediante microscopía electrónica de barrido de los granos de polvo precursor, que presentan un espesor medio de 110nm como se observa en las medidas de espesores obtenidas en el FESEM.

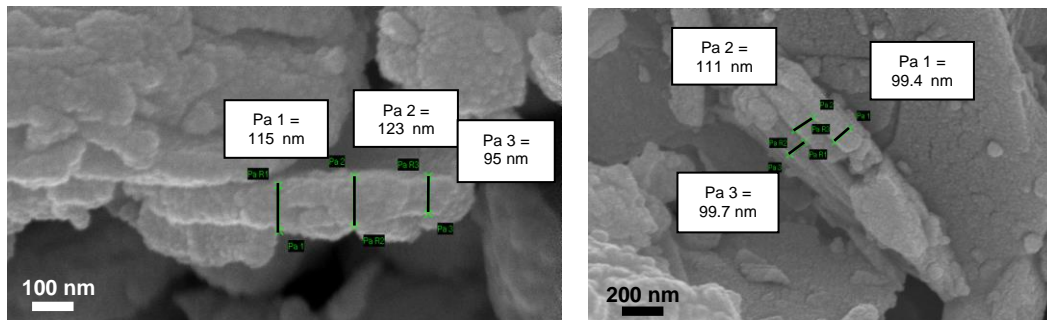


Fig 17. Imagen de plaquetas de  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_8$  y sus espesores obtenidas en el FESEM

### 5.1 Conservación y reutilización de las suspensiones optimizadas

Gracias al análisis reológico también se puede determinar si las suspensiones fabricadas se pueden conservar y reutilizar cuando se necesiten. Usualmente las suspensiones se conservan en botes cerrados a bajas temperaturas y cuando se necesitan se calientan hasta temperatura ambiente. Para esto es necesario que la viscosidad de la suspensión dependa de la temperatura de tal manera que su magnitud aumente con el enfriamiento o disminuya con el calentamiento. Si esto ocurre, la suspensión cumple con la ecuación de Arrhenius que indica una disminución de la viscosidad  $[\eta]$  con el aumento de la temperatura (T en Kelvin). Esto se debe a que, conforme aumenta la temperatura, las fuerzas viscosas son superadas por la energía cinética, provocando una disminución de la viscosidad.

Partiendo de la expresión de Arrhenius<sup>28</sup>, se tiene que:

$$\eta(T) = \eta(T_0) \cdot \exp\left[\frac{Q}{K_B} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right] \quad (\text{Ecuación 5.6})$$

, donde  $\eta$  es la viscosidad para una determinada temperatura (T),  $\eta_0$  es la viscosidad para  $T_0 = 0^\circ\text{C}$  (273K), Q es la energía de activación y  $K_B$  la constante de Boltzmann. Tomando el logaritmo neperiano en ambos lados de la ecuación 5.6 se obtiene. En la

Fig 18 se han representado los datos experimentales del logaritmo neperiano de la viscosidad  $[\ln(\eta)]$  frente a la inversa de la variación de las temperaturas  $(1/(T-T_0))$  y el buen ajuste lineal, el cual indica que, conforme aumenta la temperatura, la viscosidad disminuye o viceversa.

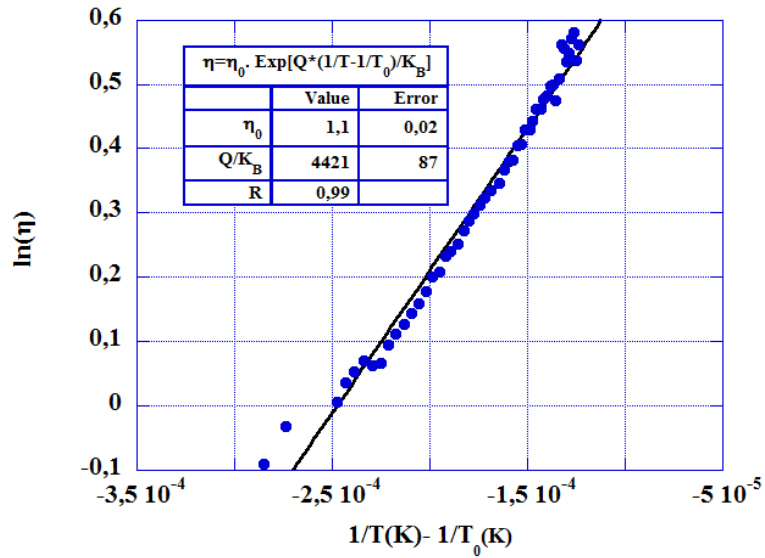


Fig 18. Dependencia de la viscosidad con la temperatura





## 6 FABRICACIÓN DE LÁMINAS A PARTIR DE SUSPENSIONES CON LAS CONDICIONES ÓPTIMAS

Como consecuencia de todos los ensayos realizados con anterioridad se ha determinado finalmente que para preparar la suspensión óptima se debe utilizar la mezcla azeotrópica Etanol/MEK como disolvente, un 2% respecto al polvo de KD24 como surfactante y hasta un 46% en volumen de polvo.

Cabe destacar que es necesario añadir también a la suspensión un aglutinante para cohesionar la lámina, que en el caso de estas suspensiones fue el Polivinil Butiral (PVB). El papel del aglomerante es proporcionar a la lámina la suficiente consistencia para poder ser manipulada con facilidad una vez evaporado el disolvente. Debido a la dificultad para disolver el PVB en la disolución de Etanol/MEK y por tanto en la suspensión, se preparó con antelación una disolución de PVB con la composición que se recoge en la Tabla 8.

Tabla 8. Composición de la disolución

Compuesto	Cantidad (g)
Etanol/MEK (Disolvente)	50
PVB (Aglomerante)	25
PAG (Plastificante 1)	12,5
DBP (Plastificante 2)	12,5

La adición de los plastificantes es necesaria para reducir la temperatura de transición vítrea del PVB ( $\approx 60$  °C).

Esta disolución contiene disolvente Etanol/MEK por lo que al añadirla a la suspensión de partida la fracción en volumen de polvo utilizada se reduce. Por ello, aunque se parte de aproximadamente un 46% en volumen de polvo, la fracción final será menor.

A continuación, se muestra la Tabla 9 con la composición de las suspensiones, antes y después de la adición del aglutinante (4% de PVB respecto al polvo), donde se observa que la suspensión varía de un 46% a un 35% en volumen de polvo con la adición del aglutinante.

**Tabla 9. Composición de las suspensiones de  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_8$  antes y después de la adición del aglutinante**

		<b>Contenido en sólido de BiSr</b>	
		<b>≈ 46 vol.% (sin disolución de PVB)</b>	<b>≈ 35 vol.% (con disolución de PVB)</b>
	<b>Componente</b>	<b>Masa (g)</b>	<b>Masa (g)</b>
Polvo	$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_8$	76,27	76,27
Surfactante	KD24 (2%)	1,53	1,53
Disolvente	Etanol/MEK	10,71	10,71 + 6,1
Aglomerante	PVB (4%)	0	3,05
Plastificante 1	PAG (2%)	0	1,53
Plastificante 2	DBP (2%)	0	1,53

En la sección 12.6 se explica la preparación de la suspensión de  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_8$  para el recubrimiento de láminas de alúmina partiendo de los contenidos mostrados en la tabla. Este es el mismo procedimiento que se sigue para preparar las suspensiones para la fabricación de láminas de  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_2\text{O}_8$  y  $\text{Bi}_2\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{O}_8$ , excepto porque la fracción de surfactante cambia para ambas suspensiones por tener distintas superficies específicas, por lo tanto, la fracción de surfactante necesaria también es diferente.

Para 1g de  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_8$  la superficie específica es de 3,42 m<sup>2</sup> y se utiliza 2% de KD24, así que para 1g de  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_2\text{O}_8$ , cuya superficie específica es de 2,68 m<sup>2</sup>, se necesita 1,57% de KD24 y para 1g de  $\text{Bi}_2\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{O}_8$ , cuya superficie específica es de 4,89 m<sup>2</sup>, se necesita 2,86% de KD24. La siguiente tabla muestra la composición de las suspensiones, antes y después de la adición de un 4% de PVB con respecto al  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_2\text{O}_8$ .

**Tabla 10. Composición de las suspensiones de  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_2\text{O}_8$  antes y después de la adición del aglutinante**

		<b>Contenido en sólido</b>	
		<b>≈ 46 vol.% (sin disolución de PVB)</b>	<b>≈ 35 vol.% (con disolución de PVB)</b>
	<b>Componente</b>	<b>Masa (g)</b>	<b>Masa (g)</b>
Polvo	$\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_2\text{O}_8$	75	75
Surfactante	KD24 (1,57%)	1,18	1,18
Disolvente	Etanol/MEK	11,12	11,12 + 6
Aglomerante	PVB (4%)	0	3
Plastificante 1	PAG (2%)	0	1,5
Plastificante 2	DBP (2%)	0	1,5

La Tabla 11 muestra la composición de las suspensiones, antes y después de la adición de un 4% de PVB con respecto al  $\text{Bi}_2\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{O}_8$ .

Tabla 11. Composición de las suspensiones de  $\text{Bi}_2\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{O}_8$  antes y después de la adición del aglutinante

		Contenido en sólido	
		≈ 46 vol.% (sin disolución de PVB)	≈ 35 vol.% (con disolución de PVB)
	Componente	Masa (g)	Masa (g)
Polvo	$\text{Bi}_2\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{O}_8$	75	75
Surfactante	KD24 (2.86%)	2,15	2,15
Disolvente	Etanol/MEK	10,67	10,67 + 6
Aglomerante	PVB (4%)	0	3
Plastificante 1	PAG (2%)	0	1,5
Plastificante 2	DBP (2%)	0	1,5

Antes de la fabricación de las láminas se realizó un control reológico de las tres suspensiones finales, las cuales contienen aproximadamente un 35% en volumen de polvo,  $\text{Bi}_2\text{X}_2\text{Co}_2\text{O}_8$ , (donde X = Sr, Ba o Ca) y un 4% en peso de PVB. En la siguiente figura se representan las curvas de viscosidad.

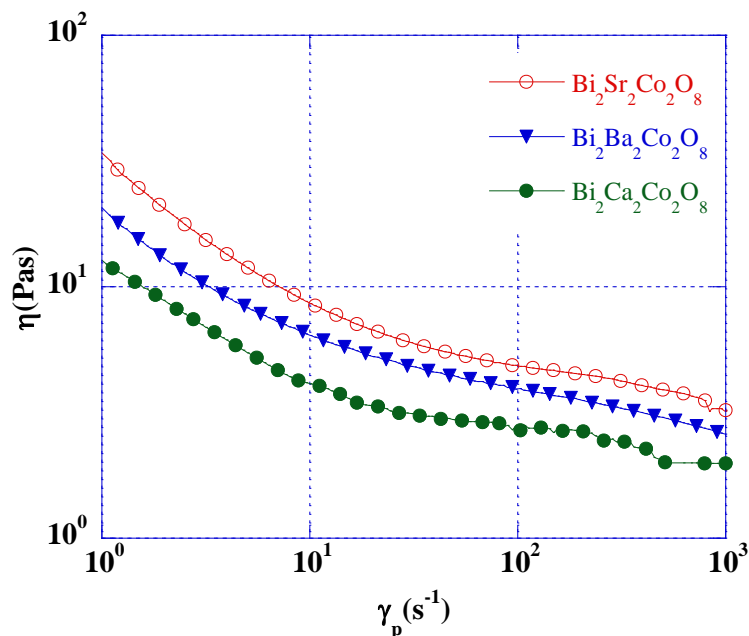


Fig 19. Evolución de las curvas de viscosidad en las suspensiones finales con un 35% vol. de polvo y un 4% de PVB

La viscosidad de las suspensiones depende de varios factores como la distribución de tamaño, del tamaño medio y forma de las partículas, así como también de la interacción entre ellas. En la Fig 19 se observa que las tres suspensiones presentan un comportamiento pseudoplástico, siendo la suspensión menos viscosa la de  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_2\text{O}_8$  para un mismo contenido. El hecho de que su viscosidad sea menor se

explica por tener una distribución y un tamaño de partícula mayor que el resto<sup>32</sup>. Además, parece que la interacción del surfactante, KD24, con la superficie de las partículas de  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_2\text{O}_8$  es más efectiva que con el resto de compuestos analizados.

Una vez realizado el análisis reológico se procede al recubrimiento de las láminas mediante el método de inmersión (DIP Coating), explicado en la sección 12.7.

## 6.1 Espesor del recubrimiento

Es importante estimar el espesor de recubrimiento húmedo, es decir, el espesor de la capa que se crea con la extracción al realizar la inmersión. Cuando la lámina es arrastrada fuera del líquido intervienen las fuerzas que están en equilibrio: la fuerza viscosa y la fuerza debida a la gravedad, si se desprecia la de tensión superficial. En la sección 12.7.1 se realiza una estimación de los espesores obtenidos en el recubrimiento por inmersión de las tres suspensiones utilizadas  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_8$ ,  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_2\text{O}_8$  y  $\text{Bi}_2\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{O}_8$ . En la siguiente tabla se resumen los resultados obtenidos.

Tabla 12. Estimación del espesor del recubrimiento obtenido en el proceso de inmersión de los tres compuestos estudiados

	$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_8$	$\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_2\text{O}_8$	$\text{Bi}_2\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{O}_8$
$h_d$ (μm)	261	263	176

## 6.2 Espesor crítico del recubrimiento

El espesor crítico es el mínimo espesor que debe de tener una lámina o recubrimiento para que no se produzcan grietas espontaneas durante el secado. Este espesor crítico corresponde al espesor que no deben superar las láminas durante el secado. Varias son las expresiones derivadas para estimar el espesor crítico. Una de las expresiones más explícita derivada para las suspensiones floculadas, como las aquí tratadas, es la siguiente<sup>33</sup>:

$$h_{\text{crítico}} = 0,64 \cdot \sqrt{\left[ \frac{4 \cdot G \cdot M \cdot R^3 (1 - \phi)^3}{27 \cdot \gamma_{L-V} \phi^2 \cos^3 \theta} \right]} \quad (\text{Ecuación 6.1})$$

, donde  $G$  es el modulo elástico en cizalla,  $\phi$  es la fracción final en volumen de partícula,  $M$  es el número de coordinación,  $R$  es el radio de la partícula y  $\gamma_{L-V}$  es la tensión superficial del medio dispersante. Si la suspensión moja totalmente la partícula se tiene que  $\theta = 0^\circ$  y  $\cos^3 \theta = 1$ .

Para el  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_8$ , el  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_2\text{O}_8$  y el  $\text{Bi}_2\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{O}_8$ ,  $R$  toma el valor de 1,39, 1,49 y 1,2  $\mu\text{m}$ , respectivamente. Por otro lado,  $G \approx 25 \text{ GPa}^{34}$ ,  $\phi \approx 0.64$  y  $M \approx 6$  si consideramos que el empaquetamiento de las partículas en las láminas corresponde a una distribución aleatoria.  $\gamma_{L-V} \approx 0,024 \text{ N/m}$  para el medio dispersante utilizado, Etanol/MEK. Utilizando la expresión de la Ecuación 6.1 se obtienen los espesores críticos recopilados en la Tabla 13.

### 6.3 Análisis de resultados estimados sobre los espesores de las láminas

En la siguiente tabla se muestran los espesores estimados de los recubrimientos obtenidos en el proceso de inmersión y los espesores críticos deducidos de la Ecuación 6.1.

Tabla 13. Estimación del espesor crítico y espesor del recubrimiento obtenido en el proceso de inmersión de los tres compuestos estudiados

	$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_8$	$\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_2\text{O}_8$	$\text{Bi}_2\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{O}_8$
$h_{\text{crítico}} (\mu\text{m})$	340	378	274
$h_d (\mu\text{m})$	261	263	176

A partir de estos datos se concluye que dado que en todos los casos  $h_d < h_{\text{crítico}}$  las láminas no deberían agrietarse en el proceso de secado, hecho que se confirmó experimentalmente donde todas las láminas secadas presentaban un buen acabado superficial y no se detectaron grietas visibles a simple vista.

## 7 TRATAMIENTOS TÉRMICOS DE LAS LÁMINAS

El sinterizado es el proceso de consolidación mediante un tratamiento térmico de un producto que ha sido conformado a partir de polvo del material en cuestión. La sinterización es un ejemplo de aplicación del fenómeno de difusión atómica que se activa con la temperatura. La sinterización se realiza en hornos, a temperatura y velocidad controlada, y en una atmósfera adecuada. El propósito de este tratamiento térmico de calentamiento es que la pieza adquiera mayor resistencia y consistencia generada por la fuerte cohesión de las partículas del polvo (enlaces fuertes entre las partículas).

El tratamiento térmico utilizado para sinterizar las láminas de  $\text{Bi}_2\text{X}_2\text{Co}_2\text{O}_8$  consta de varias etapas. El primer tratamiento se realiza para eliminar los aditivos orgánicos de las láminas, mientras que el segundo tratamiento se realiza para que se produzca la cohesión entre las partículas (sinterizado). El tratamiento térmico se eligió en base a los resultados de los análisis termogravimétricos (TGA) efectuados a las muestras y a los conocimientos obtenidos en estudios previos sobre compuestos similares.

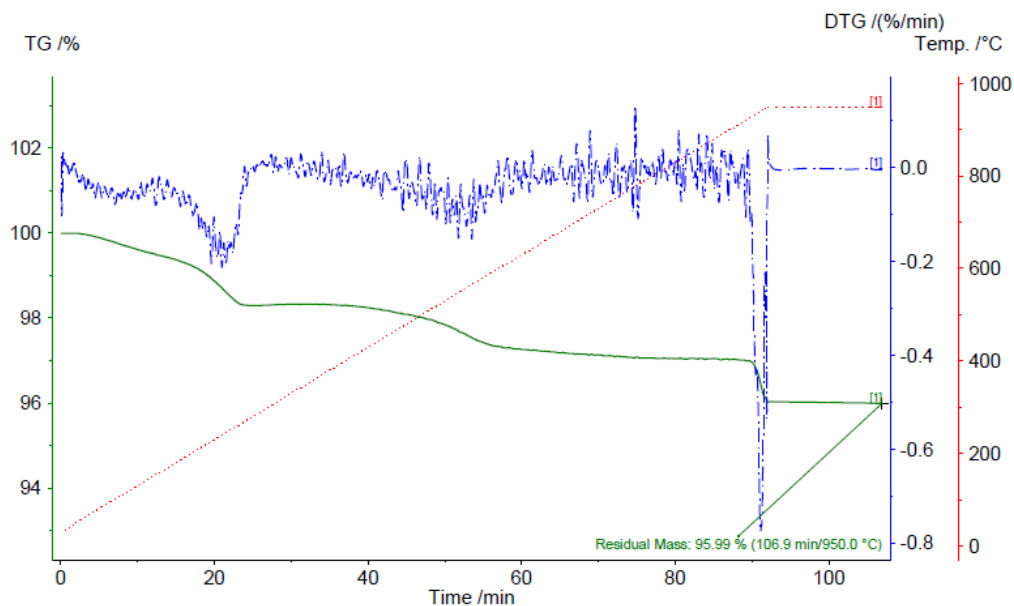


Fig 20. TGA de la suspensión de  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_8$

Según el TGA<sup>12</sup> del KD24 proporcionado por CRODA este compuesto se descompone a unos 768°C. Sin embargo, en el análisis termogravimétrico efectuado a los polvos de  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_8$  con el surfactante, KD24, mostrado en la Fig 20, se observan tres pérdidas de masa localizadas en 300°C, 600°C y 940°C. A 300°C se produce la



combustión de la cadena hidrocarbonada del surfactante mientras que a 600°C se elimina el éster de fosfato. La fusión total de la muestra ocurre a 940°C. De estudios previos<sup>26</sup> se determinó que la temperatura de combustión del PVB se sitúa alrededor de 450°C. Así que partiendo de estos datos se decidió realizar dos tratamientos de sinterizado distintos para cada una de las láminas y se estudió con cuál de ellos se obtuvieron mejores propiedades. Las primeras cuatro etapas de los dos tratamientos térmicos son iguales diferenciándose solamente en la etapa del sinterizado. A continuación, se explican los dos tratamientos térmicos realizados.

Etapas realizadas en el horno para las muestras sometidas al primer tratamiento de sinterizado:

- 1) Subida a 450°C con una velocidad de 0.4°C/min.
- 1) Mantenimiento durante 2 horas a 450°C. En esta etapa se produce la combustión de todo el PVB y de parte del surfactante.
- 2) Subida a 750°C con una velocidad de 0.5°C/min.
- 3) Mantenimiento durante 2 horas a 750°C. En esta etapa se produce la eliminación total de KD24.
- 4) Subida a 805°C a 5°C/min.
- 5) Mantenimiento durante 24 horas a 805°C. En esta etapa las partículas se cohesionan entre sí y se completa la formación de la fase termoeléctrica del  $\text{Bi}_2\text{X}_2\text{Co}_2\text{O}_8$ .
- 6) Enfriamiento de las muestras dentro del horno.

Etapas realizadas en el horno para las muestras sometidas al segundo tratamiento de sinterizado. Este tratamiento consiste en el sinterizado asistido con fusión parcial:

- 1) Realizar exactamente los pasos 1, 2, 3 y 4 del primer tratamiento de sinterizado.
- 2) Subida a 935°C con una velocidad de 5°C/min.
- 3) Mantenimiento durante 12 minutos a 935°C. A esta temperatura y durante este corto periodo de tiempo se produce una fusión parcial de la muestra, como se ha deducido con el TGA.
- 4) Bajada a 805°C a 5°C/min.
- 5) Mantenimiento durante 24 horas a 805°C. En esta etapa las partículas se cohesionan entre sí y se completa la formación de la fase termoeléctrica del  $\text{Bi}_2\text{X}_2\text{Co}_2\text{O}_8$ .
- 6) Enfriamiento de las muestras dentro del horno.



Con el sinterizado mediante fusión parcial se puede producir una densificación mayor de la muestra y el desarrollo de una textura de los granos.

## 7.1 Resultados del tratamiento térmico

Todas las muestras se procesaron correctamente, exceptuando las de  $\text{Bi}_2\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{O}_8$  tratadas con el primer sinterizado que presentaron grietas, así que no se pudo realizar la caracterización termoeléctrica de estas.

Una vez sinterizadas las muestras se prepararon para su caracterización estructural y termoeléctrica. Dado que los sustratos de alúmina no son conductores eléctricos se pintaron los contactos eléctricos con pintura de plata. En la siguiente figura se muestra una de las láminas de  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_2\text{O}_8$  sinterizada con fusión parcial con los contactos eléctricos.



Fig 21. Ejemplo de lámina preparada para ser caracterizada termoeléctricamente



## 8 CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL

Además de la caracterización termoeléctrica de las láminas, es necesario realizar una caracterización estructural para conocer el espesor de las láminas, la densidad y la composición elemental de cada una de ellas (forma, textura, tamaño granos...).

Se realizó una caracterización microestructural con un microscopio electrónico de barrido de emisiones de campo (FESEM, Zeiss Merlin), equipado con un dispositivo de espectroscopia de rayos X de dispersión de energía (EDS), utilizado para determinar cualitativamente la composición elemental de las diferentes fases.

### 8.1 Resultados de las láminas de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_8$

En la Fig 22 se muestra una micrografía FESEM de una de las láminas de  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_8$  sinterizada a  $805^\circ\text{C}$ . En la imagen se observan pequeños granos en forma de placas orientados aleatoriamente. También se puede apreciar que la muestra es muy porosa.

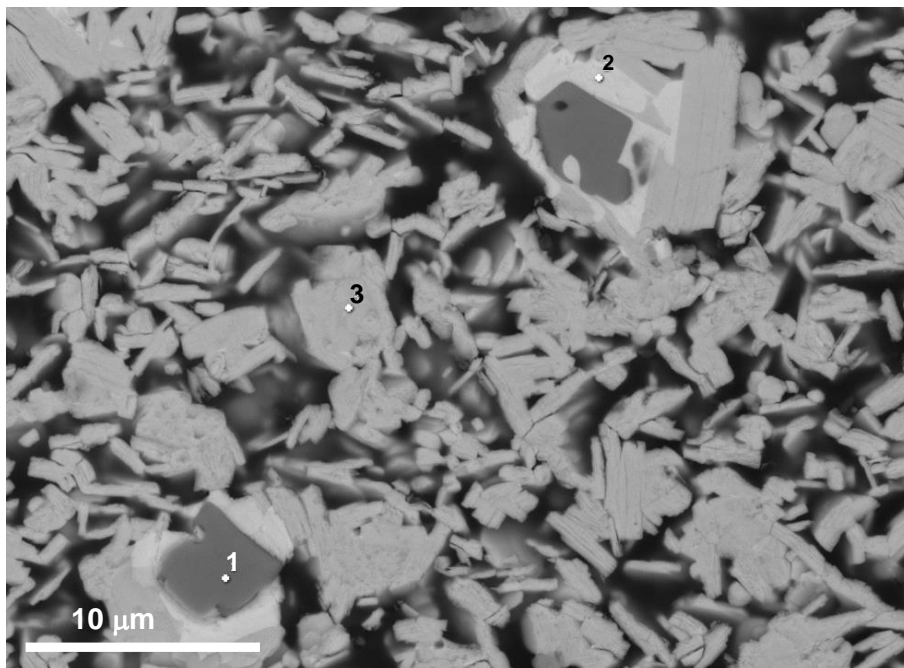
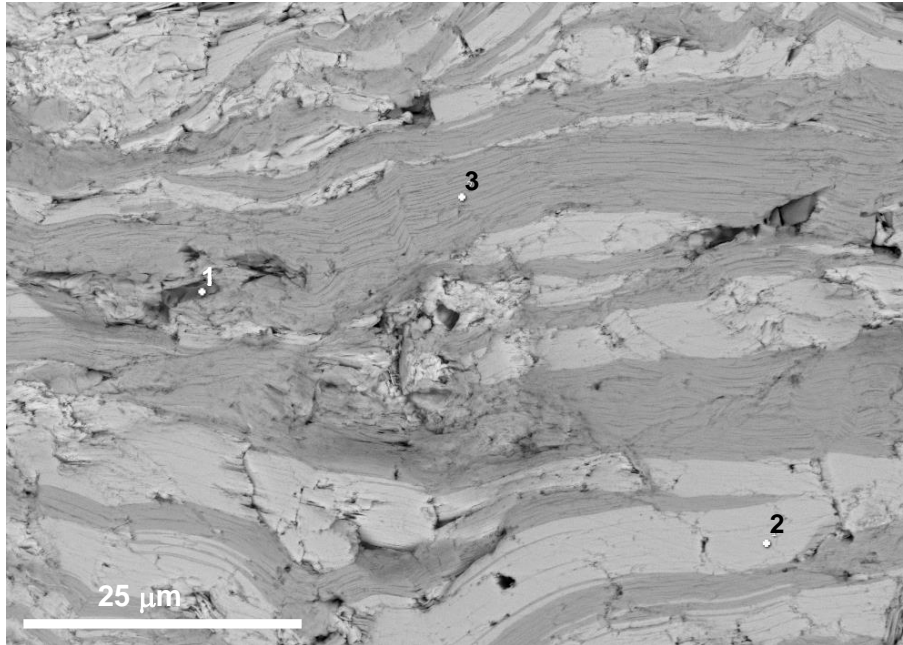


Fig 22. Análisis microestructural de láminas de  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_8$  sinterizadas a  $805^\circ\text{C}$  durante 24 horas

Las láminas de  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_8$  sinterizadas con fusión parcial presentaron un aspecto más uniforme, más denso y con granos texturados, es decir, con granos orientados en la dirección longitudinal de la lámina como se puede observar en la Fig 23.



**Fig 23. Análisis microestructural de láminas de  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_8$  sinterizadas con fusión parcial a  $935^\circ\text{C}$  durante 12 minutos y a  $805^\circ\text{C}$  durante 24 horas**

En las figuras obtenidas en el FESEM se identifican claramente 3 contrastes: gris oscuro (1), gris claro (2) y gris medio (3).

En ambas figuras, Fig 22 y Fig 23, el contraste gris medio (3) corresponde a la fase principal termoeléctrica  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_8$  que además es la fase mayoritaria en ambas muestras. El contraste gris oscuro (1) se identifica con  $\text{CoO}$  que no ha reaccionado durante el proceso de calcinación. Por otro lado, el contraste gris claro (2) corresponde a la fase secundaria  $\text{Bi}_{12,7}\text{Sr}_{3,8}\text{CoO}_{22,5}$  en la Fig 22 y a la fase secundaria  $\text{Bi}_3\text{SrO}_{5,3}$ , no despreciable, como se observa en la Fig 23.

## 8.2 Resultados de las láminas de $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_2\text{O}_8$

Las láminas de  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_2\text{O}_8$  sinterizadas a  $805^\circ\text{C}$  presentan un aspecto más uniforme que en el caso del  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_8$ , con una cierta textura aunque sigue siendo porosa como se puede ver en la Fig 24. La lámina que se ha sinterizado mediante fusión parcial de la muestra está compuesta por granos de termoeléctricos bien alineados y orientados en la dirección longitudinal de la lámina como se puede ver en la Fig 25.

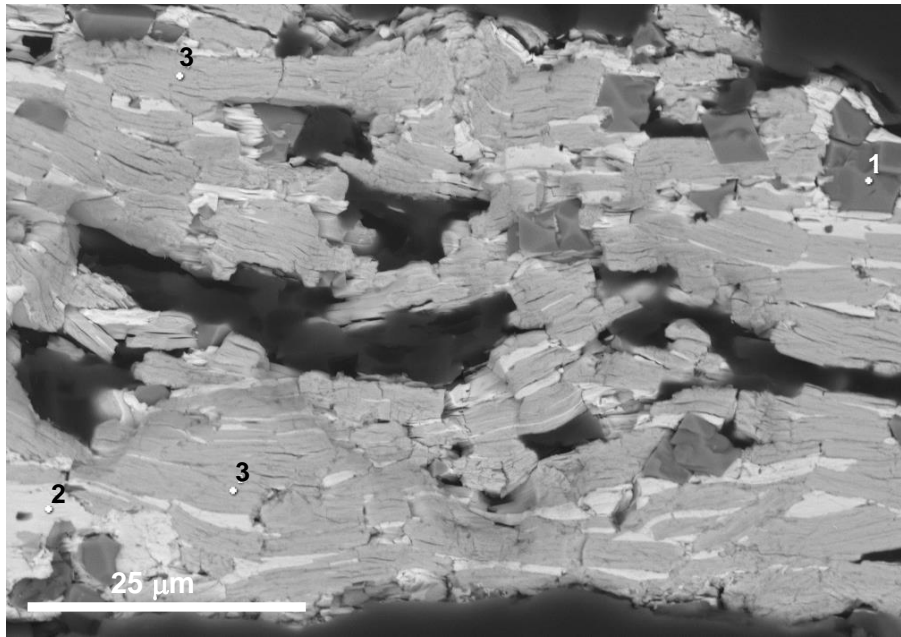


Fig 24. Análisis microestructural de láminas de  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_2\text{O}_8$  sinterizadas a  $805^\circ\text{C}$  durante 24 horas

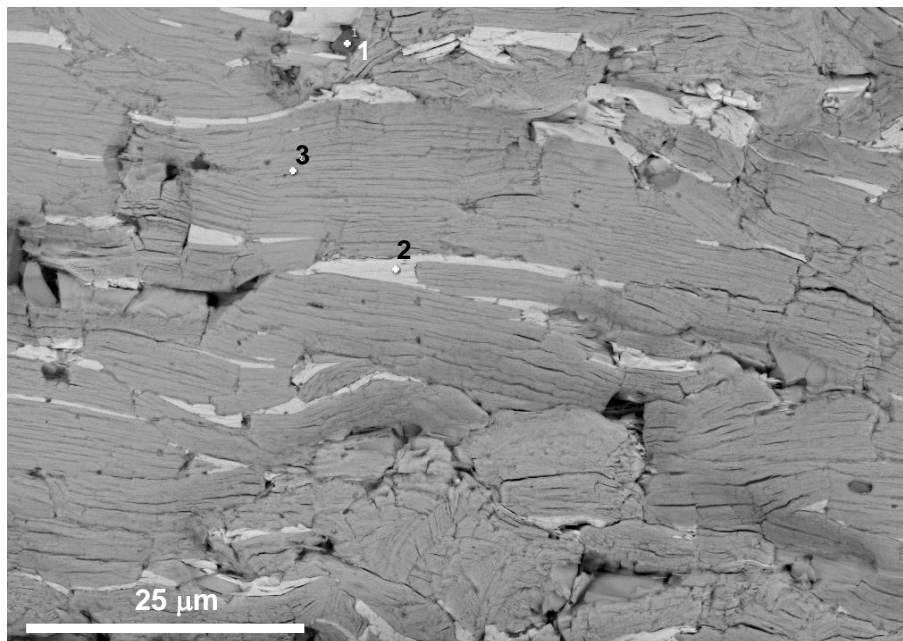


Fig 25. Análisis microestructural de láminas de  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_2\text{O}_8$  sinterizadas con fusión parcial a  $935^\circ\text{C}$  durante 12 minutos y a  $805^\circ\text{C}$  durante 24 horas

En ambas figuras, Fig 24 y Fig 25, el contraste gris medio (3) corresponde a la fase principal termoelectrica  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_2\text{O}_8$  que además es la fase que predomina en ambas muestras. El contraste gris oscuro (1) se identifica con  $\text{CoO}$  que no ha reaccionado durante el proceso de calcinación. Por otro lado, el contraste gris claro (2) corresponde a la fase secundaria  $\text{Bi}_{5,2}\text{CaO}_{7,1}$  en la Fig 24 y a la fase secundaria  $\text{Bi}_{3,9}\text{CaO}_{5,7}$  en la Fig 25.



### 8.3 Resultados de las láminas de $\text{Bi}_2\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{O}_8$

Las láminas de  $\text{Bi}_2\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{O}_8$  sinterizadas a  $805^\circ\text{C}$  muestran pequeños granos orientados aleatoriamente en forma de placas, la muestra es porosa como se puede ver en la Fig 26.

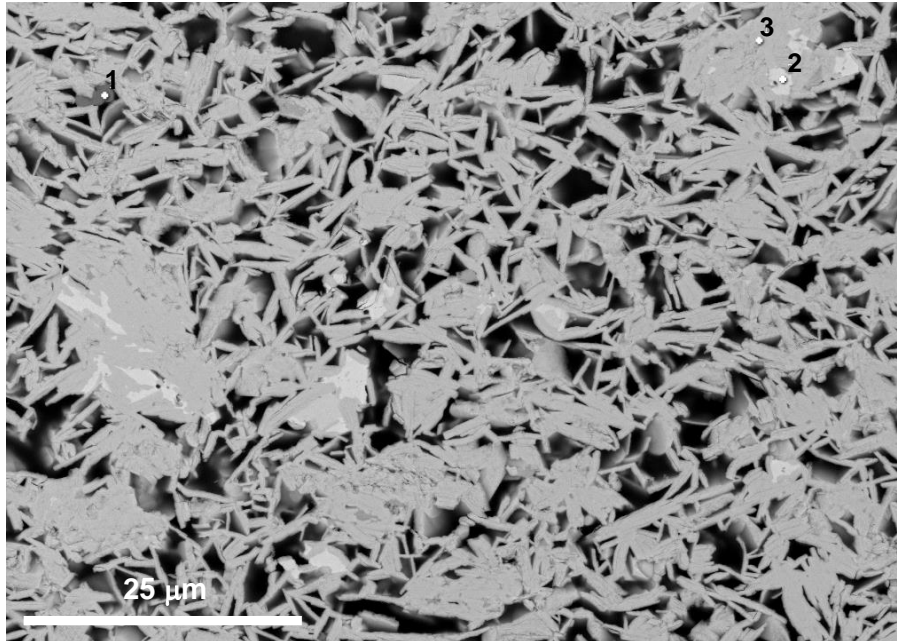


Fig 26. Análisis microestructural de láminas de  $\text{Bi}_2\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{O}_8$  sinterizadas a  $805^\circ\text{C}$  durante 24 horas

Por otro lado, la lámina que ha sido sinterizada con fusión parcial de la muestra presenta un aspecto más uniforme. En este caso la muestra es más densa y los granos se han texturado como se aprecia en la Fig 27.

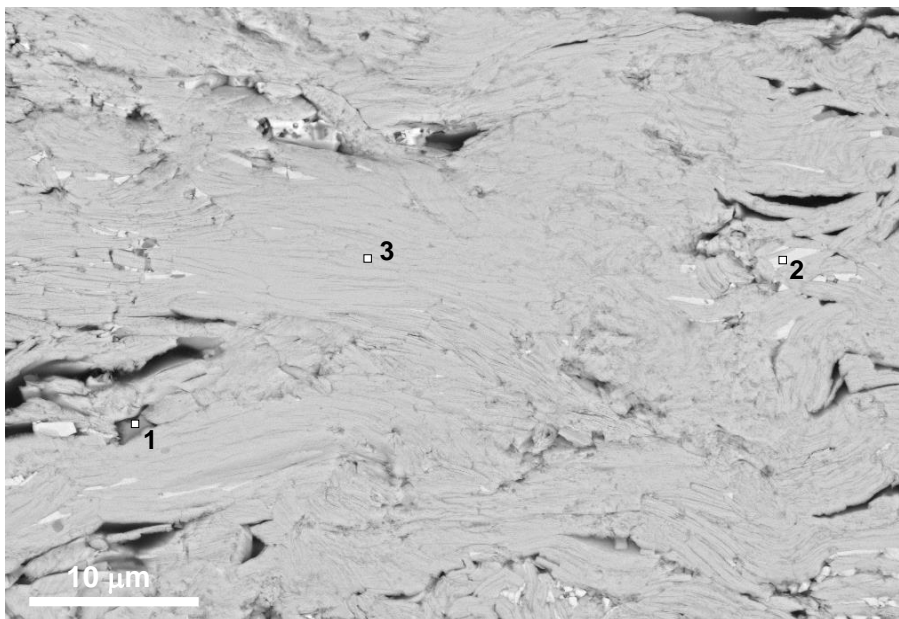


Fig 27. Análisis microestructural de láminas de  $\text{Bi}_2\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{O}_8$  sinterizadas con fusión parcial a  $935^\circ\text{C}$  durante 12 minutos y a  $805^\circ\text{C}$  durante 24 horas

En ambas figuras, Fig 26 y Fig 27, el contraste gris medio (3) corresponde a la fase principal termoeléctrica  $\text{Bi}_2\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{O}_8$  que además es la fase que predomina en ambas muestras. El contraste gris oscuro (1) se identifica con CoO que no ha reaccionado durante el proceso de calcinación. Por otro lado, el contraste gris claro (2) corresponde a la fase secundaria  $\text{Bi}_{2,7}\text{BaO}_{4,2}$  en la Fig 26 y a la fase secundaria  $\text{Bi}_{9,6}\text{Ba}_{3,4}\text{Co}_{17,3}$  en la Fig 27.

Se concluye que además de la fase principal termoeléctrica,  $\text{Bi}_2\text{X}_2\text{Co}_2\text{O}_8$  (X = Sr, Ca, Ba), en cada una de las muestras también se han identificado otras fases como el CoO y  $\text{Bi}_i\text{X}_j\text{O}_k$  (X = Sr, Ca, Ba).

## 8.4 Espesores de las láminas

Para poder definir la resistividad eléctrica es necesario conocer área de la sección transversal de la muestra por la que circula perpendicularmente la corriente durante la medida. El ancho en la lámina se mide directamente con un calibre, mientras que el espesor se ha determinado con la ayuda del FESEM. A continuación, se muestra una tabla con los espesores obtenidos con el FESEM de las distintas láminas.

Tabla 14. Espesores de las capas de  $\text{Bi}_2\text{X}_2\text{Co}_2\text{O}_8$

Muestra	Espesor (micras)
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_8$ sinterizadas 24h a 805°C	200
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_8$ sinterizadas con fusión parcial 12 min a 935°C y 24 h a 805°C	150
$\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_2\text{O}_8$ sinterizadas 24h a 805°C	200
$\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_2\text{O}_8$ sinterizadas con fusión parcial 12 min a 935°C y 24 h a 805°C	150
$\text{Bi}_2\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{O}_8$ sinterizadas 24h a 805°C	150
$\text{Bi}_2\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{O}_8$ sinterizadas con fusión parcial 12 min a 935°C y 24 h a 805°C	100

En todas las muestras sinterizadas mediante fusión parcial se obtuvo un espesor menor, es decir, la densificación de estas fue mayor. En todos los casos y como es de esperar el espesor de la lámina en verde se reduce en el sinterizado pasando de un  $h_{\text{dip}} \approx 260\mu\text{m}$  a 200-150 $\mu\text{m}$  para el  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_8$  y el  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_2\text{O}_8$ , respectivamente y de un  $h_{\text{dip}} \approx 176\mu\text{m}$  a 150-100 $\mu\text{m}$  para el  $\text{Bi}_2\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{O}_8$  en función del sinterizado aplicado.



## 9 CARACTERIZACIÓN TERMOELÉCTRICA

Los materiales termoeléctricos tienen la propiedad de transformar el calor en energía eléctrica y viceversa. La ventaja de estos materiales es que no emiten gases contaminantes al generar energía.

La optimización de los materiales para su empleo en la conversión de energía mediante efecto termoeléctrico pasa, a su vez, por la optimización de sus propiedades de conducción eléctrica y térmica, de manera que se maximice la eficiencia<sup>3</sup>, la cual, para los materiales termoeléctricos viene determinada por la figura de mérito según la siguiente ecuación:

$$ZT = \frac{S^2}{(\rho \cdot \kappa)} T \quad (\text{Ecuación 9.1})$$

, donde  $S$  es el coeficiente de Seebeck,  $T$  es la temperatura absoluta,  $\rho$  es la resistividad eléctrica y  $\kappa$  es la conductividad térmica. Este parámetro se define como adimensional por lo que permite comparar la eficiencia termoeléctrica entre materiales que no pertenecen a la misma familia. Es importante mencionar que  $S^2/\rho$  es el factor de potencia, FP, es la parte eléctrica de la expresión y está relacionado con la potencia máxima de salida eléctrica que se puede obtener de estos materiales<sup>4</sup>.

Un buen material termoeléctrico debe tener un alto coeficiente de Seebeck y una baja resistividad eléctrica (minimiza el efecto Joule) por lo que su Factor de Potencia también será alto. También es conveniente que tengan una baja conductividad térmica porque permite mantener altos gradientes de temperatura entre el extremo frío y el caliente.

En este estudio de las láminas no se puede conocer la figura de mérito por no poder medir la conductividad térmica. Sin embargo, sí que se pueden obtener el resto de parámetros para poder determinar que muestras presentan mejores propiedades termoeléctricas. La resistividad eléctrica ( $\rho$ ) y el coeficiente de Seebeck se han determinado, en ambos casos, por la técnica estándar de cuatro puntos (de corriente continua) en un sistema de medición LSR-3 (LINSEIS), en un rango de temperaturas que va de 50 a 650°C. El factor de potencia, FP, para determinar el rendimiento de las muestras, se ha calculado con los datos de resistividad eléctrica y con los coeficientes de Seebeck obtenidos<sup>4</sup>.

Este sistema de medida está formado, principalmente, por dos termopares encargados de medir las temperaturas de los extremos de la muestra para poder



determinar las características de la misma y dos focos, uno caliente y el otro frío, que permiten que entre los propios extremos del compuesto estudiado exista un gradiente de temperaturas<sup>35</sup>. Para utilizar este método, el sustrato debe tener unas medidas determinadas y la forma debe ser la de un paralelepípedo.

Como se ha comentado anteriormente, las muestras de  $\text{Bi}_2\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{O}_8$  sinterizadas a 805°C durante 24 horas se agrietaron así que no se pudieron caracterizar termoeléctricamente, aunque si se pudieron caracterizar estructuralmente como se ha visto anteriormente. Por lo tanto, todos los datos obtenidos en la caracterización termoeléctrica relativos al  $\text{Bi}_2\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{O}_8$  son de las muestras que fueron sinterizadas mediante fusión parcial.

## 9.1 Coeficiente de Seebeck

Sometiendo a la muestra a un gradiente de temperatura y midiendo el voltaje entre sus extremos se obtiene el coeficiente de Seebeck ( $\mu\text{V}/\text{K}$ ).

El coeficiente de Seebeck con la temperatura ha sido determinada para 5 muestras distintas. Tres muestras de Estroncio, Calcio y Bario que fueron sometidas al segundo tratamiento de sinterización, asistido con fusión parcial y 2 muestras de Estroncio y Calcio que fueron sometidas al primer tratamiento de sinterización. Los resultados obtenidos se muestran en la Fig 28.

En la gráfica se observa que las dos muestras de  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_2\text{O}_8$  presentan los valores más altos de Seebeck siendo la mejor de ellas la sometida al tratamiento de sinterización con fusión parcial por presentar los valores más altos. En el resto de muestras el coeficiente de Seebeck es considerablemente menor y apenas se observa diferencia entre las dos muestras de  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_8$ . Siendo la muestra de  $\text{Bi}_2\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{O}_8$  la que presenta los valores más bajos.

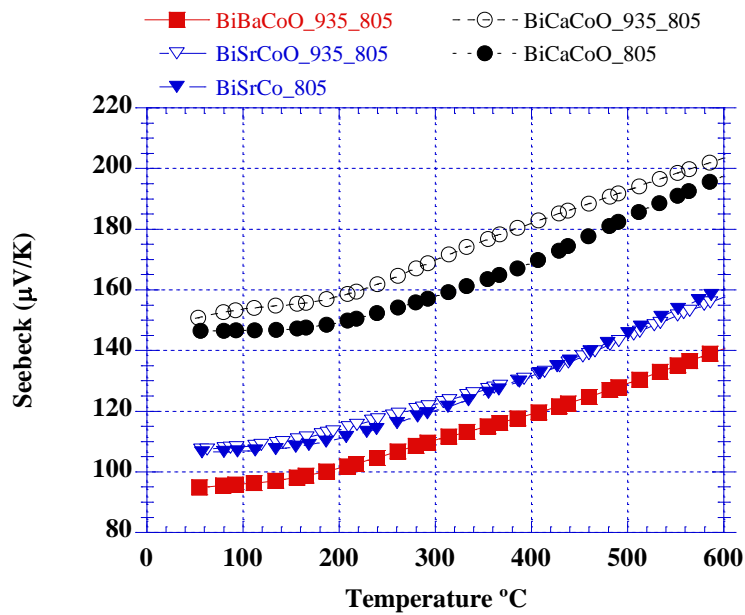


Fig 28. Coeficiente de Seebeck en función de la temperatura para las distintas muestras de Estroncio, Calcio y Bario con dos tratamientos distintos de sinterizado

## 9.2 Resistividad Eléctrica

La resistividad eléctrica se ha determinado por el método de 4 puntas. La variación de ésta con la temperatura ha sido determinada para las mismas 5 muestras de las que se ha estudiado previamente el coeficiente de Seebeck. Los resultados obtenidos se muestran en la Fig 29.

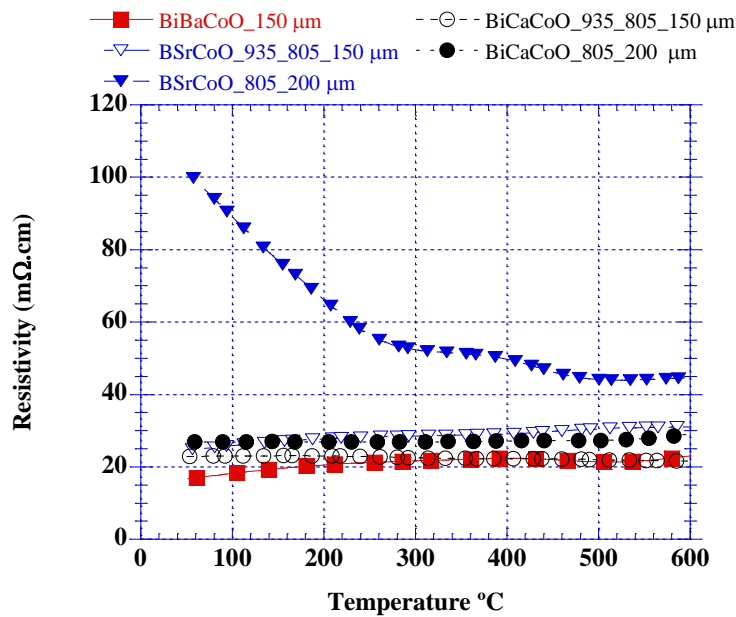


Fig 29. Resistividad eléctrica en función de la temperatura para las distintas muestras de Estroncio, Calcio y Bario con dos tratamientos distintos de sinterizado



Como puede observarse en la figura, todas las muestras, excepto la de  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_8$  sinterizada a  $805^\circ\text{C}$ , muestran un comportamiento ligeramente metálico ( $dp/dT > 0$ ) muy similares entre si en todo el rango de temperatura medido. La resistividad eléctrica aumenta ligeramente a medida que aumenta la temperatura en prácticamente todo el rango de medida.

La resistividad de la lámina de  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_8$ , sinterizada a  $805^\circ\text{C}$ , es la que presenta los valores más altos y su comportamiento corresponde con la de un semiconductor ( $dp/dT < 0$ ). Sin embargo, a partir de  $500^\circ\text{C}$  la resistividad sufre una transición de semiconductor a metálico con una pendiente muy similar a la del resto de las muestras. Este comportamiento probablemente sea consecuencia de la falta de textura y la baja densidad de la lámina como se observa en la micrografía de la Fig 22.

En la Fig 29 se observa que las muestras de  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_2\text{O}_8$  y de  $\text{Bi}_2\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{O}_8$  tratadas con fusión parcial son las muestras menos resistivas.

### 9.3 Factor de Potencia

Como se ha explicado anteriormente el factor de potencia se obtiene relacionando el coeficiente de Seebeck y la resistividad eléctrica. Este factor de potencia determina la capacidad de un termoeléctrico para generar energía eléctrica. Los resultados obtenidos para las 5 muestras estudiadas se pueden ver en la Fig 30 donde se ha representado el factor de potencia en función de la temperatura.

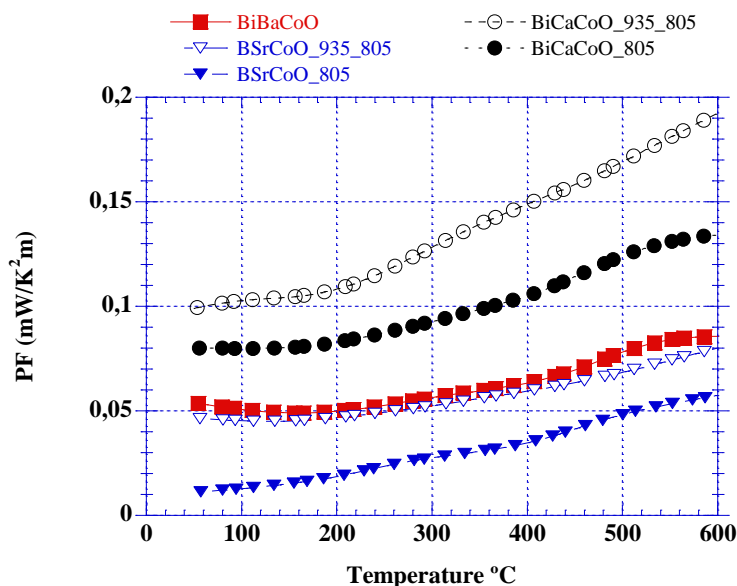


Fig 30. Factor de potencia en función de la temperatura para las distintas muestras de Estroncio, Calcio y Bario con dos tratamientos distintos de sinterizado

Coincidiendo con los datos obtenidos anteriormente de resistividad y el coeficiente de Seebeck, se observa que las muestras de  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_2\text{O}_8$  exhiben los mejores valores de factor de potencia. Entre las dos muestras de Calcio, la mejor de ellas es la muestra de  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_2\text{O}_8$  sometida al sinterizado con fusión parcial por presentar un valor superior en todo el rango de temperatura analizado. A altas temperaturas su valor supera los 0,2 mW/K<sup>2</sup>m.

Le siguen en orden las láminas de  $\text{Bi}_2\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{O}_8$  y  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_8$  sinterizadas con fusión parcial y por último la de  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_8$  sinterizada a 805°C.

A continuación, se muestra una tabla resumen con los valores de los parámetros obtenidos en la caracterización termoeléctrica de las distintas láminas a 50°C y a 650°C.

**Tabla 15. Resumen de los parámetros obtenidos en la caracterización termoeléctrica de las muestras estudiadas**

Lámina	Coeficiente Seebeck ( $\mu\text{V}/\text{K}$ )		Resistividad Eléctrica ( $\text{m}\Omega \cdot \text{cm}$ )		Factor de Potencia ( $\text{mW}/\text{K}^2\text{m}$ )	
	50°C	650°C	50°C	650°C	50°C	650°C
<b><math>\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_2\text{O}_8</math> a 935°C</b>	151	209	23	21	0,097	0,205
<b><math>\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_2\text{O}_8</math> a 805°C</b>	146	206	27	31	0,080	0,135
<b><math>\text{Bi}_2\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{O}_8</math> a 935°C</b>	64	146	17	25	0,056	0,086
<b><math>\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_8</math> a 935°C</b>	108	164	24	32	0,048	0,086
<b><math>\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_8</math> a 805°C</b>	107	166	101	45	0,013	0,062

Los factores de potencia obtenidos en este estudio son comparables con los obtenidos en estudios previos. En el caso de las muestras de  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_2\text{O}_8$  se ha obtenido un valor superior al que se obtuvo en muestras de  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_2\text{O}_x$  texturadas por láser<sup>36</sup>, cuyo FP fue de 0,09 mW/K<sup>2</sup>m a 650°C. Sin embargo, en las muestras de  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_8$  y  $\text{Bi}_2\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{O}_8$  se han obtenido valores inferiores a los obtenidos anteriormente. En muestras de  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_x$  y de  $\text{Bi}_2\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{O}_x$  por métodos de síntesis<sup>37-38</sup> se obtuvieron unos factores de potencia de 0,15 y 0,20 mW/K<sup>2</sup>m, respectivamente.



## 10 CONCLUSIONES

En este proyecto se ha llevado a cabo la optimización de suspensiones coloidales de  $\text{Bi}_2\text{X}_2\text{Co}_2\text{O}_8$  (X = Sr, Ba o Ca) con el objetivo de obtener, por ruta coloidal, láminas gruesas con las mejores propiedades estructurales y termoeléctricas. Las láminas se conformaron mediante el recubrimiento de sustratos de alúmina por inmersión (DIP Coating) en las suspensiones optimizadas. Estas fueron sinterizadas con dos tratamientos térmicos diferentes y finalmente fueron caracterizadas estructural y termoeléctricamente. En este estudio se concluyó que:

- El medio orgánico más conveniente para preparar suspensiones de  $\text{Bi}_2\text{X}_2\text{Co}_2\text{O}_8$  fue la mezcla azeotrópica Etanol/MEK.
- El defloculante elegido fue el Fosfato éter de polioxietileno (Hypermer KD24), siendo su contenido óptimo del 2% con respecto al polvo por minimizar la viscosidad de las suspensiones concentradas.
- Según los resultados de potencial zeta y los análisis reológicos se propuso un mecanismo de interacción entre el surfactante KD24 con las partículas del polvo de adsorción-desorción según la concentración de surfactante.
- En las suspensiones de  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_8$  se obtuvo un empaquetamiento máximo de 52,1% que se comprobó mediante la densidad de muestras coladas en molde de escayola, cuyo valor fue de 51,4% respecto a la densidad teórica.
- Tanto la caracterización estructural como la termoeléctrica determinó que los recubrimientos de  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_2\text{O}_8$ /alúmina, sinterizadas con fusión parcial, presentaron las mejores propiedades termoeléctricas, por tener un alto coeficiente de Seebeck, una baja resistividad térmica lo que conduce a un mayor factor de potencia. A altas temperaturas el factor de potencia es superior a 0,2  $\text{mW/K}^2\text{m}$ .

Muchos han sido los esfuerzos realizados para mejorar las propiedades termoeléctricas de estos materiales bien mediante la reducción de la resistividad eléctrica o conductividad térmica o bien mediante el aumento del coeficiente Seebeck. En este estudio con un simple tratamiento térmico de fusión parcial se ha logrado mejorar las propiedades termoeléctricas de estos materiales.

Como continuación de este trabajo se propone realizar una optimización de los tratamientos térmicos para las láminas de  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_8$  y  $\text{Bi}_2\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{O}_8$  para lograr mejores propiedades estructurales y termoeléctricas.

## 11 BIBLIOGRAFIA

- <sup>1</sup> World Energy Outlook 2011, International Energy Agency, Paris, France, 2011.
- <sup>2</sup> Funahashi. R., Barbier. T., Combe. E. (2015). Thermoelectric materials for middle and high temperature ranges. *J. Mater. Res.*, 30 (17), 2544-2557.
- <sup>3</sup> Termoelectricidad. (8 de julio de 2019). En *Wikipedia, La enciclopedia libre*. Recuperado el 10 de julio del 2019 de <https://es.wikipedia.org/wiki/Termoelectricidad>
- <sup>4</sup> Diez. J.C., Rasekh. Sh., Madre. M.A., Torres. M.A., Sotelo. A. (2018). High thermoelectric performances of Bi-AE-Co-O compounds directionally growth from the melt. *Bol. Soc. Esp. Ceram. V.*, 57, 1-8.
- <sup>5</sup> Zheng. J.C. (2008). Recent advances on thermoelectric materials. *Front. Phys. China*, 3 (3), 269-279.
- <sup>6</sup> Undurraga. A. (2013). Viabilidad de los materiales termoeléctricos. Universitat de Barcelona.
- <sup>7</sup> Gaultois. M., Sparks. T., Borg. C., Seshadri. R., Bonificio. W., Clarke. D. (2013). Data-Driven Review of Thermoelectric Materials: Performance and Resource Considerations. *Chem. Mater.*, 25, 2911-2920.
- <sup>8</sup> Flahaut. D., Allouche. J., Sotelo. A., Rasekh. Sh., Torres. M.A., Madre. M.A., Diez. J.C. (2015). Role of Ag in textured-annealed  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1.7}\text{O}_x$  thermoelectric ceramic. *Acta Mater.*, 102, 273-283.
- <sup>9</sup> Zhenyu. D., Lee. H.N., Chisholm. M.F., Jin. R. (2017). Thermoelectric properties of  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_y$  thin films and single crystals. *Physica B.*, 511, 42-46.
- <sup>10</sup> Woon-Ha. Y., Jungho. R., Jong-Jin. C., Byung-Dong. H., Joon. H.C., Byoung-Kuk. L., Jae-Hyung. C., Dong-Soo. P. (2010). Enhanced Thermoelectric Properties of textured  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  Thick Film by Aerosol Deposition. *J. Am. Ceram. Soc.*, 93 (8), 2125-2127.
- <sup>11</sup> Hypermer™ KD1. En *CRODA Advanced Materials*. Recuperado el 10 de julio de 2019 de [https://www.crodaadvancedmaterials.com/en-gb/products-and-applications/product-finder/product/1027/Hypermer\\_1\\_KD1](https://www.crodaadvancedmaterials.com/en-gb/products-and-applications/product-finder/product/1027/Hypermer_1_KD1)
- <sup>12</sup> Hypermer™ KD24. En *CRODA Advanced Materials*. Recuperado el 10 de julio de 2019 de [https://www.crodaadvancedmaterials.com/en-gb/products-and-applications/product-finder/product/1037/Hypermer\\_1\\_KD24](https://www.crodaadvancedmaterials.com/en-gb/products-and-applications/product-finder/product/1037/Hypermer_1_KD24)
- <sup>13</sup> Propiedades de los solventes más comunes. En *Jenck S.A.* Recuperado el 25 de agosto de 2019 de <http://jenck.com/utilidades/propiedades-de-los-solventes-mas-comunes>



- <sup>14</sup> Murphy. M., Armstrong. T., Smith. P. (1997). Tape Casting of Lanthanum Chromite. *J. Am. Ceram. Soc.*, 80 (1), 165-170.
- <sup>15</sup> Cannon. W.R. (1988). Deflocculants for Tape Casting Barium Titanate Dielectrics. Department of Ceramics Rutgers. The State Univ New Brunswick.
- <sup>16</sup> Moreno. R. (2005). *Reología de suspensiones cerámicas*. Madrid: Biblioteca de Ciencias. CSIC.
- <sup>17</sup> Xu. X., Oliveira. M., Ferreira. J.M.F. (2003). Effect of solvent composition on dispersing ability of reaction sialon suspensions. *J. Colloid Interface Sci.*, 259, 391-397.
- <sup>18</sup> Potencial Zeta: Un curso completo en 5 minutos. Recuperado el 30 de julio de 2019 de [http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/PotencialZeta\\_1246.pdf](http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/PotencialZeta_1246.pdf)
- <sup>19</sup> Fowkes. F. M. (1972). Donor-Acceptor Interactions at Interfaces. *J. Adhesion*, 4 (2), 155-159.
- <sup>20</sup> Chia-Jung. C., Jau-Ho. J. (2007). Dispersion of Titania Powder in an Electronic Ink for Electrophoretic Display. *J. Am. Ceram. Soc.*, 90 (11), 3490-3495.
- <sup>21</sup> Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR). En Materials Evaluation and Engineering. Inc. Recuperado el 6 de Agosto de 2019 de <https://www.mee-inc.com/hamm/fourier-transform-infrared-spectroscopy-ftir/>
- <sup>22</sup> Hampton. C., Demoin. D., Glaser. R.E. Vibrational Spectroscopy Tutorial: Sulfur and Phosphorus. Fall 2010 Organic Spectroscopy. Recuperado el 10 de Agosto de 2019 de [https://faculty.missouri.edu/~glaserr/8160f10/A03\\_Silver.pdf](https://faculty.missouri.edu/~glaserr/8160f10/A03_Silver.pdf)
- <sup>23</sup> Barnes. H.A., Walters. K. (1985). The yield stress myth? *Rheologica Acta*, 24 (4), 323-326.
- <sup>24</sup> Cross. M.M., Colloid. J. (1965). Rheology of non-Newtonian fluids: a new flow equation for pseudoplastic systems. *J. Colloid Sci.*, 20 (5), 417-437.
- <sup>25</sup> Quemada. D. (1998). Rheological modelling of complex fluids. I. The concept of effective volume fraction revisited. *Eur. Phys. J-Appl. Phys.*, 1, 119-127.
- <sup>26</sup> Gimeno. F.J. (2009). Fabricación y caracterización de materiales superconductores de alta temperatura con geometrías que permitan alcanzar grandes longitudes para su uso en limitadores de corriente. Universidad de Zaragoza - CSIC.
- <sup>27</sup> Detloff. T., Sobisch. T., Lerche. D. (2007). Particle size distribution by space or time dependent extinction profiles obtained by analytical centrifugation (concentrated systems). *Powder Technol.*, 174, 50-55.
- <sup>28</sup> Barnes. H.A., Hutton. J.F., Walters. K. (1989). *An Introduction to Rheology*. Amsterdam: Elsevier Science B.V.



- <sup>29</sup> Gutierrez. C.A., Moreno. R. (2003). Interparticle Potentials in Nonaqueous Silicon Nitride Suspensions. *J. Am. Ceram. Soc.*, 86 (1), 59-64.
- <sup>30</sup> Bergstrom. L., Amer. J. (1996). Rheological Properties of Concentrated, Nonaqueous Silicon Nitride Suspensions. *J. Am. Ceram. Soc.*, 79 (12), 3033-3040.
- <sup>31</sup> Ferreira. J.M.F., Diz. H.M.M., Amer. J. (1999). Effect of Solid Loading on slip Casting Performance of Silicon Carbide Slurries. *J. Am. Ceram. Soc.*, 82 (8), 1993-2000.
- <sup>32</sup> 10 ways to Optimize rheology to increase dispersión / colloidal / emulsion stability. (2009). Malvern.
- <sup>33</sup> Karnail B.S., Laxman R. B., Mahesh S. T. (2009). Cracking in Drying Colloidal Films of Flocculated Dispersions, *Langmuir*, 25 (8), 4284-4287.
- <sup>34</sup> Mora. M., Sotelo. A., Amaveda. H., Madre. M.A., Diez. J.C., Capel. F., López. J.M. (2007). Properties variation of Bi-2212 directionally solidified induced by 0.4Pb substitution. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 27 (13-15) 3959-3962.
- <sup>35</sup> Oliva. C. (2011). Estudio de las propiedades termoeléctricas de la cerámica  $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_9$  ( $0 \leq x \leq 2$ ). Universidad de Zaragoza.
- <sup>36</sup> Rasekh. Sh., Madre. M.A., Sotelo. A., Guilmeau. E., Marinel. S., Diez. J.C. (2010). Effect of synthetic methods on the thermoelectrical properties of textured  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1.7}\text{O}_x$  ceramics. *Bol. Soc. Esp. Ceram. V.*, 49 (1), 89-94.
- <sup>37</sup> Sotelo. A., Rasekh. Sh., Madre. M.A. (2017). Torres. M.A., Diez. J.C., Preparation of high performances  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_{1.8}\text{O}_x$  thermoelectric materials from nanosized precursors. *Adv. Appl. Ceram.*, 116 (7), 383-391.
- <sup>38</sup> Sotelo. A., Torres. M.A., Rasekh. Sh., Madre. M.A., Diez. J.C. (2017). Effect of precursors on the microstructure and electrical properties of  $\text{Bi}_2\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{O}_x$ . *J. Aust. Ceram. Soc.*, 53 (2), 583-590.
- <sup>39</sup> Gugliemi, M., y Zenezini, S. (1990). The thickness of sol-gel silica coatings obtained by dipping. *J. Non-Cryst. Solids.*, 121 (1-2), 303-309.
- <sup>40</sup> Molino planetario de bolas PM 100. En *Retsch Milling Sieving Assisting*. Recuperado el 08 de Septiembre de <https://www.retsch.es/es/productos/molienda/molinos-de-bolas/molinos-planetarios-bolas-pm-100-cm/funcionamiento-caracteristicas/>
- <sup>41</sup> UP200H/UP200S – Energía ultrasónica para el laboratorio. En *Hielscher Ultrasound Technology*. Recuperado el 08 de Septiembre de [https://www.hielscher.com/es/200s\\_p.htm](https://www.hielscher.com/es/200s_p.htm)



- <sup>42</sup> Caracterización textural. En *Servicios de análisis. Instituto de Carboquímica*. Recuperado el 05 de Septiembre de <https://www.icb.csic.es/servicio-de-analisis/caracterizacion-de-solidos/carac-textural/>
- <sup>43</sup> Espectroscopías Raman y FTIR. En *Servicios de análisis. Instituto de Carboquímica*. Recuperado el 05 de Septiembre de <https://www.icb.csic.es/servicio-de-analisis/caracterizacion-de-solidos/espectroscopia-raman-y-ftir/>
- <sup>44</sup> Análisis térmico. En *Servicios de análisis. Instituto de Carboquímica*. Recuperado el 05 de Septiembre de <https://www.icb.csic.es/servicio-de-analisis/caracterizacion-de-solidos/analisis-termico/>
- <sup>45</sup> Zetasizer Nano. En *Malvern Panalytical a spectris company*. Recuperado el 08 de Septiembre de <https://www.malvernpanalytical.com/es/products/product-range/zetasizer-range/zetasizer-nano-range/zetasizer-nano-zs>
- <sup>46</sup> Reómetros HAAKE™ RheoStress™ 1. En *Instrumentos Físicos Ibérica SL*. Recuperado el 08 de Septiembre de <http://www.ifi.es/productos/thermo/reometros-y-viscosimetros/haake-rs1/>
- <sup>47</sup> Microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FESEM) Carl Zeiss MERLIN™. En *Servicio de microscopia electrónica de materiales*. Recuperado el 05 de Septiembre de <http://sai.unizar.es/microscopia-electronica-de-materiales/dotacion-instrumental>
- <sup>48</sup> LSR-3. En *LINSEIS*. Recuperado el 08 de Septiembre de <https://www.linseis.com/es/productos/termoelectrica/lsr-3/>