

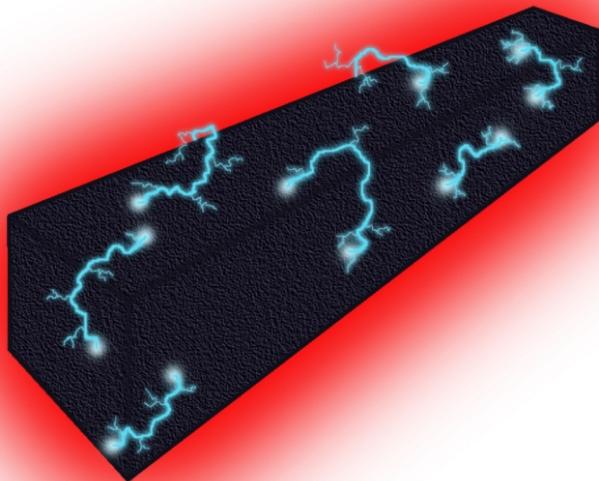


—UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA—
ESCUELA UNIVERSITARIA DE INGENIERÍA
TÉCNICA INDUSTRIAL DE ZARAGOZA



PROYECTO FINAL DE CARRERA

**ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES
TERMOELÉCTRICAS DE LA CERÁMICA**



AUTOR: Oliva Mazcaray, Carlos

ESPECIALIDAD: Mecánica

DIRECTOR: Sotelo Mieg, Andrés

FECHA: Septiembre 2011

Me gustaría agradecer a Andrés Sotelo Mieg su ayuda e interés en la realización de este proyecto, así como a María Antonieta Madre Sediles por su colaboración y seguimiento.

Igualmente agradecer a Shahed Vazeh Rasekh Modabberi su disposición y ayuda al comienzo; y a Iván Serrano Canals su ayuda y consejos en el laboratorio y su colaboración en la obtención de resultados.

En general, al ICMA por poner a mi disposición sus instalaciones y permitirme realizar el presente proyecto.

Por último agradecer, en especial, a mis padres, hermana y amigos, el apoyo y paciencia en estos años de carrera.



ÍNDICE

1.-MOTIVACIÓN Y OBJETIVOS:	4
2.-INTRODUCCIÓN TEÓRICA	6
2.1.-TERMOELECTRICIDAD	6
2.1.1.-PROPIEDADES DE LOS MATERIALES TERMOELÉCTRICOS	6
2.1.1.1.-El efecto Seebeck	6
2.1.1.2.-El efecto Peltier	7
2.1.1.3.-El efecto Thomson	8
2.1.1.4.-Figura de mérito y factor de potencia	9
2.1.2.-MATERIALES TERMOELÉCTRICOS	13
2.1.2.1.-Semiconductores	13
2.1.2.2.-Cerámicas Termoeléctricas	14
2.1.2.3.-Aplicaciones de los materiales termoeléctricos	17
2.2.-TÉCNICAS DE PROCESADO DE CERÁMICAS AVANZADAS	18
2.2.1.-PREPARACIÓN DEL MATERIAL	18
2.2.2.-COMPACTACIÓN	19
2.2.3.-SINTERIZACIÓN	19
2.3.-EQUIPOS DE ANÁLISIS	22
2.3.1.-MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE BARRIDO	22
2.3.2.-MÁQUINA DE 4 PUNTOS	23
3.-FASE EXPERIMENTAL	24
3.1.-CÁLCULOS PREVIOS	24
3.2.-PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS	26
3.3.-PREPARACIÓN DE LAS PROBETAS Y SINTERIZADO	31
3.4.-PREPARACIÓN PARA SEM	35
3.5.-ANÁLISIS QUÍMICO DE LA CONCENTRACIÓN DE OXÍGENO	36
4.-RESULTADOS	39
4.1.-COEFICIENTE DE SEEBECK	39
4.2.-RESISTIVIDAD	41
4.3.-FACTOR DE POTENCIA	43
4.4.-OBSERVACIÓN SEM	45
4.5.-CONCENTRACIÓN DE OXÍGENO	52
4.6.-AHORRO ECONÓMICO POR SUTITUCIÓN CON HIERRO	54
5.-CONCLUSIONES	56
6.-BIBLIOGRAFÍA	57



1.-MOTIVACIÓN Y OBJETIVOS:

El presente proyecto pretende estudiar las propiedades del compuesto termoeléctrico $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ al sustituir parte del Cobalto (Co) con Hierro (Fe) en distintas proporciones ($\text{Ca}_3\text{Co}_{4-x}\text{Fe}_x$ ($0 \leq x \leq 2$)), al ser éste último un material más barato, buscando economizar la producción del compuesto.

El objeto de utilizar materiales termoeléctricos es el aprovechamiento energético por pérdidas de calor en distintos sistemas de generación termoeléctrica. La sociedad en el último siglo se ha desarrollado de una forma exponencial, demandando cada vez más cantidad de energía. El aprovechamiento en un sistema de generación de energía ronda el 30%, perdiendo el resto principalmente en forma de calor, necesitando mucho consumo de materias primas contaminantes como los combustibles fósiles.

La termoelectricidad es una propiedad que transforma el calor en energía eléctrica y viceversa. En 1821 Seebeck descubrió que al poner dos metales distintos en serie y manteniendo los dos extremos de la unión a diferentes temperaturas, circulaba por ellos una pequeña corriente eléctrica. Implementando ésta propiedad en las máquinas y dispositivos tradicionales, se pueden aprovechar las pérdidas de calor para cogeneración, disminuyendo las pérdidas y por tanto necesitando una menor cantidad de materia prima para generar la misma energía.

Los materiales termoeléctricos generan energía sin emisión de gases contaminantes, de una forma silenciosa y con una gran fiabilidad puesto que carecen de partes móviles que requieran un mantenimiento continuado por desgaste. Son materiales que con el uso continuado a altas temperaturas mejoran su eficiencia y no requieren dispositivos adicionales para estabilizar las máquinas en las que se utilicen, por vibraciones o estrés mecánico.

Hoy en día el problema de éste tipo de materiales es que tienen unas eficiencias muy pequeñas (en torno al 5-6%) al necesitar ser muy buenos transmitiendo la electricidad, pero no el calor. De ese modo, un extremo del aparato puede calentarse mientras el otro permanece frío, en lugar de que el material iguale rápidamente la temperatura. En la mayoría de los materiales, la conductividad eléctrica y la térmica van de la mano. Así que las líneas de investigación tienen que encontrar formas de modificar los materiales para separar las dos propiedades.

La clave para hacerlos más prácticos es crear materiales semiconductores especiales en los cuales se crean diminutos patrones para alterar el comportamiento de los materiales. Esto puede incluir la incorporación de nano partículas o nano cables en una matriz de otro material. Estas estructuras nanométricas interfieren con el flujo de calor pero permiten a la electricidad fluir libremente. De esta forma, hacer la nanoestructura más conveniente



permite controlar de manera independiente estas características.

En definitiva, en la búsqueda de nuevas formas de aprovechamiento energético que sean respetuosas con el medio ambiente, la termoelectricidad es una línea de investigación a tener en cuenta.



2.-INTRODUCCIÓN TEÓRICA

2.1.-TERMOELECTRICIDAD

La Termoelectricidad se considera como la rama de la termodinámica superpuesta a la electricidad donde se estudian los fenómenos en los que intervienen el calor y la electricidad; el fenómeno más conocido es el de electricidad generada por la aplicación de calor a la unión de dos materiales diferentes. Si se unen por ambos extremos dos alambres de distinto material (este circuito se denomina termopar), y una de las uniones se mantiene a una temperatura superior a la otra, surge una diferencia de tensión que hace fluir una corriente eléctrica entre las uniones caliente y fría. Este fenómeno se conoce como efecto Seebeck.

Cuando se hace pasar una corriente por un circuito compuesto de materiales diferentes cuyas uniones están a la misma temperatura, se produce el efecto inverso. En este caso, se absorbe calor en una unión y se desprende en la otra. Este fenómeno se conoce como efecto Peltier.

Se conoce como Efecto Thomson a una propiedad termoeléctrica en la que se relacionan el efecto Seebeck y el efecto Peltier. Así, un material (excepto los superconductores) sometido a un gradiente térmico y recorrido por una corriente eléctrica intercambia calor con el medio exterior. Recíprocamente, una corriente eléctrica es generada por el material sometido a un gradiente térmico y recorrido por un flujo de calor.

La diferencia fundamental entre los efectos Seebeck y Peltier con respecto al efecto Thomson, es que éste último existe para un solo material y no necesita la existencia de una soldadura.

2.1.1.-PROPIEDADES DE LOS MATERIALES TERMOELÉCTRICOS

2.1.1.1.-El efecto Seebeck

En 1821 el científico alemán Thomas Johann Seebeck (1770 – 1831) encontró que un circuito conformado por la unión de dos metales distintos homogéneos deflactaba la aguja de una brújula al colocar a distintas temperaturas las soldaduras entre los dos metales.

Descubrió que en este circuito formado los metales, A y B, con dos uniones a diferente temperatura, T y $T + \Delta T$, aparece una corriente eléctrica J ; o bien, si se abre el circuito, una fuerza electromotriz (f.t.e.m.) E_{AB} , que depende de los metales utilizados en la unión y de la diferencia de temperatura entre las dos uniones (fig.2.1)

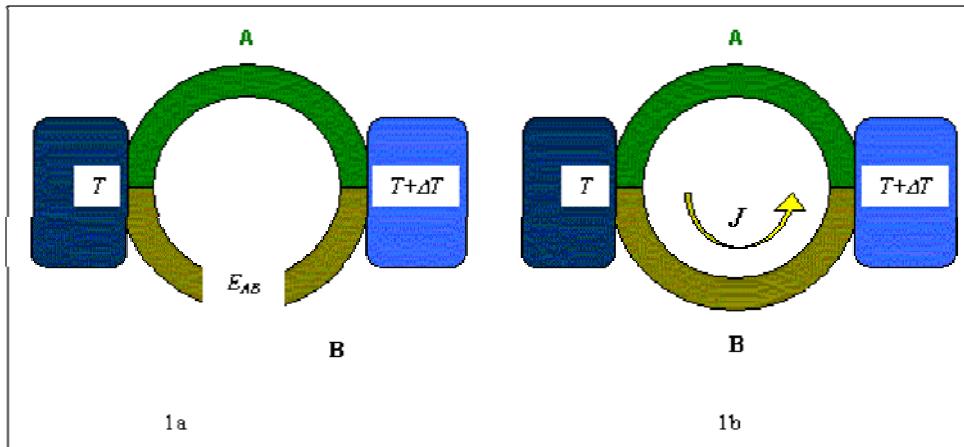


Figura 2.1-Esquema del efecto Seebeck

La relación entre la f.t.e.m., E_{AB} , y la diferencia de temperaturas entre las uniones, ΔT , define el coeficiente Seebeck, α_{AB} [Rowe, D. M. 1995]:

$$\alpha_{AB} = \frac{dE_{AB}}{dT} = \alpha_A - \alpha_B$$

$\alpha_A(T)$ y $\alpha_B(T)$ son respectivamente las potencias termoeléctricas absolutas de A y B y son características de cada metal. En general, α_{AB} no es constante, sino que depende de la temperatura T.

2.1.1.2.-El efecto Peltier

El efecto Peltier fue descubierto en el año 1834 por el físico francés Peltier J. C. A. surgió sobre la base del descubrimiento Thomas Seebeck. La esencia del efecto Peltier, que básicamente es el contrario del efecto Seebeck, consiste en hacer pasar una corriente procedente de una fuente de energía eléctrica continua, a través de un circuito formado por dos conductores de distinta naturaleza, provocando que una de sus uniones absorba calor y la otra lo ceda.

En resumen, el efecto Peltier consiste en el enfriamiento o calentamiento de una unión entre dos conductores distintos al pasar una corriente eléctrica por ella y depende exclusivamente de la composición y temperatura de la unión.

La potencia calorífica intercambiada en la unión entre A y B es [Biel J. G., 1997]:

$$\dot{Q}_P = \pm \pi_{AB} J = \pm JT(\alpha_B - \alpha_A)$$



Donde π_{AB} es el llamado coeficiente Peltier, que se define como el calor intercambiado en la unión por unidad de tiempo y de corriente que circula a través de la misma:

$$\pi_{AB} = \frac{\dot{Q}_P}{\int_S J \cdot dS} = T(\alpha_B - \alpha_A)$$

J: flujo de corriente eléctrica

S: superficie

T: temperatura absoluta (K)

α_A, α_B : coeficiente Seebeck de los materiales A y B respectivamente

2.1.1.3.-El efecto Thomson

El efecto Thomson, descubierto en 1857 por Thompson W., consiste en la absorción o liberación de calor por parte de un conductor eléctrico homogéneo, con una distribución de temperaturas no homogénea, por el que circula una corriente [Biel J. G., 1997].

El flujo neto de potencia calorífica por unidad de volumen, en un conductor de resistividad ρ , con un gradiente longitudinal de temperatura, por el que circula una densidad de corriente J será:

$$\dot{q} = \frac{J^2}{\rho} + \tau \nabla T \cdot J$$

Donde τ es el coeficiente Thomson. El primer término corresponde al efecto Joule, irreversible, mientras que el segundo expresa el efecto Thomson, reversible.

Desarrollando esta expresión para obtener la relación entre el coeficiente Thomson y Seebeck y teniendo en cuenta las ecuaciones que rigen los efectos Peltier y Seebeck, se llega a:

$$\tau \equiv \frac{\dot{q}_\tau}{\nabla T \cdot J} = T \frac{\partial \alpha}{\partial T}$$

Quedando para la unión:



$$\tau_A - \tau_B = T \frac{\partial \alpha_A}{\partial T} - T \frac{\partial \alpha_B}{\partial T} = T \frac{\partial}{\partial T} (\alpha_A - \alpha_B)$$

2.1.1.4.-Figura de mérito y factor de potencia

La eficiencia del proceso de conversión energética depende de la diferencia de temperatura entre los extremos del dispositivo y, sobre todo, de las propiedades que tiene el propio material para el transporte de energía eléctrica que determinan la Figura de Merito. La eficiencia en un ciclo térmico se expresa:

$$\phi = \frac{\text{energía aplicada}}{\text{energía absorbida en forma de calor}}$$

Si se asume que la conductividad térmica, la eléctrica y el coeficiente de Seebeck son las mismas en todo el elemento del generador y que la resistencia es casi nula en la unión, comparada con la resistencia total del elemento, la eficiencia puede ser expresada como:

$$\phi = \frac{I^2 \cdot R}{\alpha_{ab} IT_H = \lambda' (T_H - T_C) - \frac{1}{2} I^2 R}$$

Donde λ' es la conductividad térmica de los elementos en paralelo y R es la resistencia de los elementos en serie. En los materiales termoeléctricos α , σ , λ' varían con la temperatura y, tanto para la generación como para la refrigeración, deben ser tenidas en cuenta. Sin embargo, la expresión obtenida para eficiencia puede, aun así, ser empleada con bastante precisión. La eficiencia es proporcional a la resistencia de carga, que es la suma total de las resistencias de los elementos que forman el generador.

La máxima potencia se puede calcular a partir de la expresión:

$$\Phi_p = \frac{T_h - T_c}{\frac{3T_h}{2} \frac{T_c}{2} \frac{4}{Z_c}}$$

Mientras que la máxima eficiencia se define según la ecuación:

$$\Phi_{max} = \eta_c \cdot \gamma$$



Donde:

$$\eta_c = \frac{T_h - T_c}{T_h}$$

Además,

$$\gamma = \frac{\sqrt{1 + Z_c \bar{T}} - 1}{\sqrt{1 + Z_c \bar{T}} + \frac{T_c}{T_h}}$$

La temperatura media \bar{T} se define como

$$\bar{T} = \frac{T_h + T_c}{2}$$

Y Z_c es la Figura de Merito de la unión :

$$Z_c = \frac{\alpha_{ab}^2}{R\lambda'}$$

La máxima eficiencia es, por tanto, el producto de la eficiencia de Carnot, siendo menor que la unidad y, γ es un parámetro que varia según el tipo de material.

Si la geometría de los elementos (p y n) esta igualada para minimizar la absorción de calor:

$$Z_c = \frac{\alpha_{ab}^2}{\left[\left(\frac{\lambda_a}{\sigma_a} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{\lambda_b}{\sigma_b} \right)^{\frac{1}{2}} \right]^2}$$

Normalmente los generadores estan formados por elementos que tienen constantes similares, por tanto la ecuacion anterior se puede simplificar de la siguiente manera:

$$Z = \frac{\alpha^2 \sigma}{\lambda}$$



La Figura de Merito tiene como dimensión $[\text{T}]^{-1}$. Si se define este factor como adimensional, la eficiencia termoeléctrica se podrá comparar entre materiales que no pertenezcan a la misma familia, principalmente se comparan materiales semiconductores con materiales óxidos. Al multiplicar la Figura de Merito por la temperatura, la expresión se transforma en:

$$ZT = \frac{\alpha^2 T}{\rho \cdot k}$$

Siendo,

α : Coeficiente de Seebeck;

T : temperatura absoluta;

k : conductividad térmica;

ρ : resistividad eléctrica;

Como se ha comentado en el párrafo anterior, ZT permite comparar la eficiencia de los materiales termoeléctricos. Para poder analizar la resistividad en elementos y materiales que están englobados dentro de una misma familia se necesita definir un nuevo término, denominado factor de potencia. En general:

$$ZT = \frac{PF}{k} T$$

$$PF = \frac{\alpha^2}{\rho}$$

Si se comparan dos materiales con diferente Figura de Merito e igual conductividad térmica ($k_1 = k_2$), se obtiene la comparación del factor de potencia:

$$\frac{ZT_1}{ZT_2} = \frac{\frac{PF_1}{k_1} T}{\frac{PF_2}{k_2} T} = \frac{PF_1}{PF_2}$$



Los materiales termoeléctricos de altas prestaciones deben tener altos coeficientes de Seebeck (α), baja resistividad eléctrica (ρ) y baja conductividad térmica (k). La baja resistividad eléctrica es necesaria para poder minimizar el efecto Joule, mientras que una baja conductividad térmica ayuda a mantener altos gradientes de temperaturas entre el extremo caliente y el frío. Los tres factores anteriores junto con la temperatura (T), definen un nuevo factor adimensional, la Figura de Merito.



2.1.2.-MATERIALES TERMOELÉCTRICOS

En teoría, prácticamente todos los materiales conductores tienen propiedades termoeléctricas, aunque se considera que un material es termoeléctrico cuando $ZT < 0.5$.

Los primeros materiales considerados termoeléctricos han sido históricamente los semiconductores. En la actualidad las líneas de investigación están orientadas a la utilización de óxidos cerámicos que dan mejores propiedades termoeléctricas. Ahora se procederá a hablar un poco de los semiconductores y posteriormente se comentarán los óxidos cerámicos.

2.1.2.1.-Semiconductores

Los semiconductores son materiales que tienen propiedades intermedias entre los metales y los no metales. Son elementos que se comportan como un conductor o como aislante dependiendo de diversos factores, como por ejemplo el campo eléctrico o magnético, la presión, la radiación que le incide, o la temperatura del ambiente en el que se encuentre. El funcionamiento de los semiconductores se explica mediante la teoría de bandas y la presencia de ciertos defectos en la estructura del mismo.

Los semiconductores intrínsecos son aquellos que tienen una estructura cristalina pura. La energía entre las bandas de valencia y de conducción, en los semiconductores, es pequeña y como consecuencia, algunos de los electrones poseen suficiente energía para entrar en la capa de conducción. En los semiconductores intrínsecos, variando la temperatura se controla la concentración de portadores de carga y, en consecuencia, la conductividad eléctrica. Si se aumenta la temperatura, la probabilidad de que se ocupe un nivel de energía es mayor y viceversa. Es decir, si se aumenta la temperatura, el nivel de energía se puede ocupar o desocupar, perdiendo las propiedades originales que estos tenían. El mayor inconveniente en los semiconductores intrínsecos es que ligeras variaciones de temperatura cambian la conductividad. Para solucionarlo, se introducen dos tipos de impurezas (en pequeñas cantidades) en la estructura cristalina del semiconductor puro. Como resultado, se obtiene otro tipo de material denominado semiconductor extrínseco.

Los semiconductores finales pueden ser de tipo p(dopante positivo) o de tipo n(dopante negativo). El funcionamiento termoeléctrico de los semiconductores consiste en unir con un metal dos dispositivos, uno de tipo p y otro de tipo n.

En la figura 2.1 se muestra el esquema de lo que sería un generador termoeléctrico.



Si se invierten los focos de calor obtenemos un refrigerador. Los elementos p y n están unidos por un metal y el aislante eléctrico del sistema está constituido por dos placas de aluminio. Los elementos termoeléctricos y las placas de recubrimiento pueden unirse a través de soldaduras porque las temperaturas de trabajo en los dispositivos comerciales son relativamente bajas.

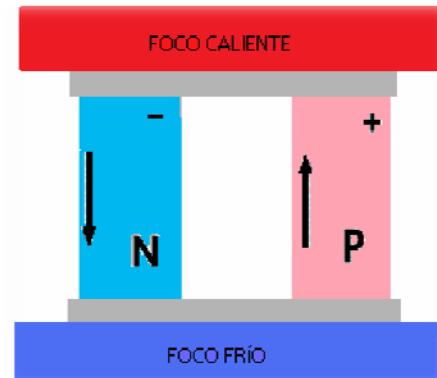


Figura 2.1-dispositivo termoeléctrico

Los materiales termoeléctricos que nos encontramos en los dispositivos comerciales están basados principalmente en semiconductores de metales pesados Bi_2Te_3 . Tienen las desventaja de ser bastante peligrosos por la descomposición y volatilización de los elemento metálicos. Están limitados a usos entre 400-500 °K y tienen un rendimiento no superior al 10%.

Se han conseguido mejores prestaciones con la aleación Sb_2Te_3 que posee la misma estructura cristalina que el Bi_2Te_3 . En ambos casos los valores de la Figura de Mérito (ZT) se aproximan a la unidad a temperaturas próximas a la ambiente.

La tendencia en la actualidad es investigar estructuras complejas, como por ejemplo ekuteruditas parcialmente rellenas ($\text{Yb}_{0.19}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$; $\text{Ba}_{0.24}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$; $\text{Na}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$).

2.1.2.2.-Cerámicas Termoeléctricas

En la actualidad la mayoría de dispositivos termoeléctricos que nos encontramos en el mercado están basados en aleaciones de semiconductores, con valores de ZT cercanos a la unidad. La necesidad de buscar materiales que pudiesen trabajar a altas temperaturas ha hecho que las líneas de investigación actuales estén orientadas hacia los óxidos cerámicos.

Históricamente los óxidos cerámicos fueron despreciados como termoeléctricos, porque los portadores tenían baja movilidad, hasta que en 1997 se encontró que el Na_xCoO_2 presentaba buenas propiedades. Este nuevo compuesto presenta un conjunto de propiedades inusuales. Variando la concentración relativa de Na frente al Co y jugando con el nivel de oxigenación del compuesto, se llega a obtener un comportamiento eléctrico tipo metálico, con bajos valores de resistividad, junto con un gran poder termoeléctrico y altos valores de la Figura de Merito, ZT (sobre 0,26 a 300 K).

A partir de entonces se han descubierto numerosos óxidos basados en capas de óxidos de Co, dónde la estrategia a seguir es unir capas de baja conductividad térmica con



bloques con buenas propiedades termoeléctricas (fig.2.3)

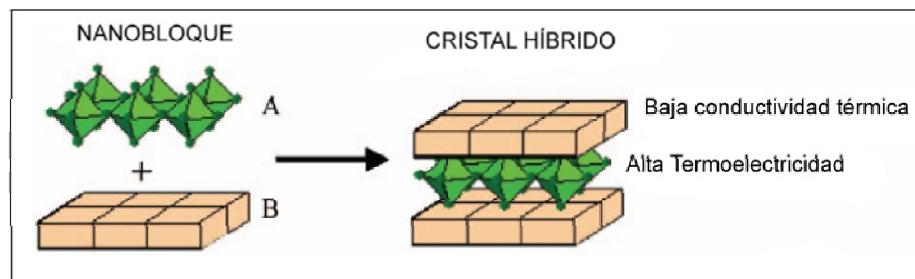


Figura 2.3-integración de nanobloques

Otro tipo de óxidos cerámicos que han dado buenas propiedades son los basados en el titanato de estroncio. El objetivo con éstos compuestos es aumentar ZT dopando el compuesto y aplicando la filosofía de nanobloques antes comentada; con bloques de óxido de estroncio (SrO) y de titanato de estroncio (SrTiO_3) alternados periódicamente ($(\text{SrO}(\text{SrTiO}_3)_n \quad \forall n \in \mathbb{N})$), en fases de Ruddlesden Popper; dicha configuración está mostrada a continuación:

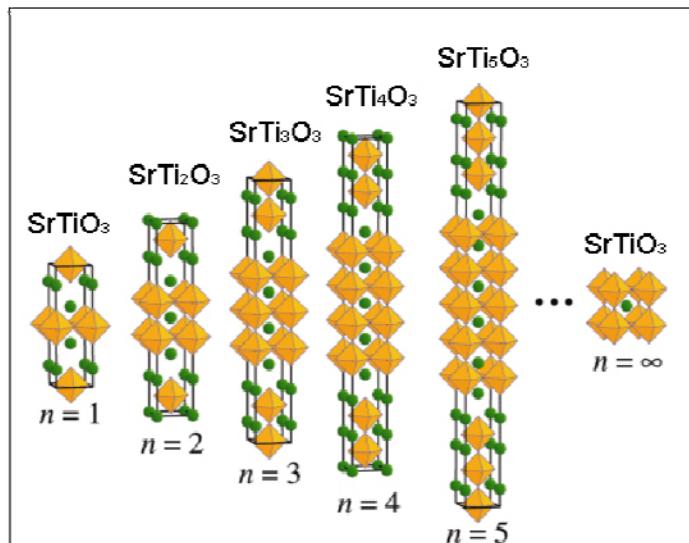


Figura 2.4-nanobloques con fases de Ruddlesden Popper

En general se han encontrado numerosos óxidos cerámicos con interesantes propiedades termoeléctricas, como por ejemplo CaMnO_3 con sustituciones de calcio por lantánidos (Ce, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy); o también óxidos de tipo p (positivo) con compuestos Bi-M-Co-O. Numerosos materiales basados en el óxido de cobalto han presentado, también, buenas propiedades termoeléctricas como el $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_y$.

El presente proyecto va a estudiar en concreto una cobaltita ($\text{Ca}_3\text{Co}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_9$) por lo que



vamos a analizar la estructura de este tipo de óxidos. Generalmente presentan una estructura monoclinica compuesta de dos capas: una conductora formada por el óxido de cobalto (CoO) con estructura $\text{I}2\text{Cd}$ y el resto de cationes se disponen en capas cuya estructura se asemeja a la de cloruro sódico (NaCl) y que separan las capas de cobalto (Fig.2.5-izqda). Las dos estructuras tienen los parámetros a , c y el ángulo β iguales. El único parámetro que varía es b y de ahí recibe, esta estructura, el nombre de misfit o no encajantes. El cociente entre ambos valores (b_1/b_2) se denomina “modulo misfit” y normalmente, estos dos parámetros generan una frecuencia que no se puede medir y que se define como “frecuencia misfit” (fig.2.5-dcha).

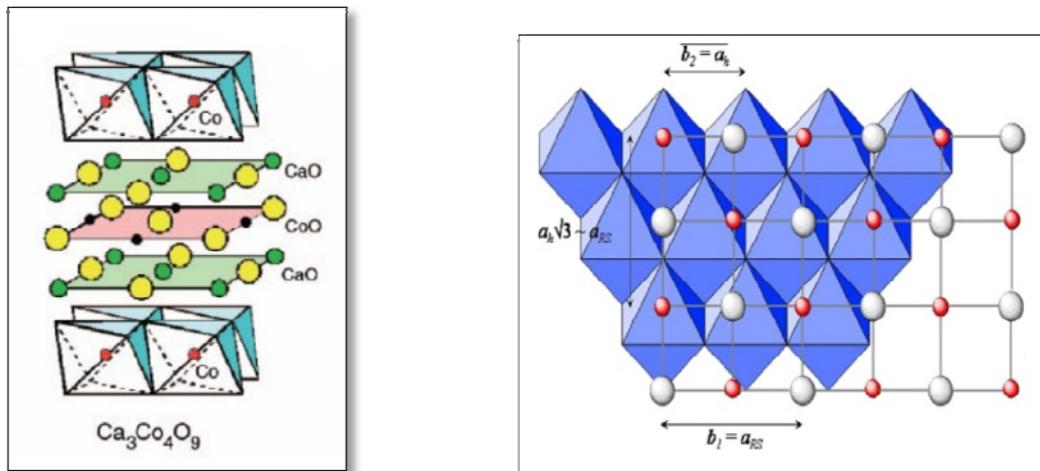


Figura 2.5-Configuración del $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ (izqda.).Estructura octaédrica "misfit" (dcha.).

Las ventajas de este tipo de materiales son varias, pueden trabajar establemente a altas temperaturas y no están formados por elementos contaminantes, entre otras. Son compuestos muy resistentes a la oxidación a altas temperaturas, por estar ya oxidados, lo que los hace muy interesantes para fines industriales.

Por el contrario se han encontrado problemas en su fabricación, al tener baja resistencia mecánica y una elevada resistencia en el contacto entre óxidos y electrodos. Los óxidos presentan una gran anisotropía por lo que es necesario orientar los granos para aumentar el contacto entre ellos y así conseguir mejores propiedades a la vez que se evita la aparición de molestas fases secundarias.

A pesar de su reciente descubrimiento, este tipo de materiales se ha situado a la cabeza de las investigaciones en termoelectricidad, aunque todavía quede mucho camino por recorrer.



2.1.2.3.-Aplicaciones de los materiales termoeléctricos

La utilización de los materiales termoeléctricos está enfocada principalmente a dos aplicaciones; sistemas de refrigeración y sistemas de generación

Los sistemas de refrigeración son los que están basados en el efecto Peltier y comercialmente nos encontramos con sistemas formados por semiconductores con una eficiencia en torno al 10%. Sus aplicaciones son en pequeños equipos de refrigeración como por ejemplo: refrigeradores portátiles, enfriamiento de elementos electrónicos, control de temperatura en satélites (parte expuesta al sol),etc.

Con la llegada de las cerámicas termoeléctricas, se podrá buscar un aumento del rendimiento y unas aplicaciones en equipos de mayor magnitud, como la climatización en automóviles.

Los sistemas de generación son los que están basados en el efecto Seebeck y comercialmente también estas formados por materiales semiconductores, cuya eficiencia también ronda el 10%. Se han utilizado principalmente en el sector aeroespacial por la necesidad de energía en el espacio profundo. También ha sido utilizad para la protección catódica de tuberías y para equipos de radiometría. Actualmente con el aporte de los óxidos cerámicos, se están buscando aplicaciones en el sector de la automoción para aprovechar las pérdidas en forma de calor, o en la generación de energía mediante paneles solares.

En general los materiales termoeléctricos ofrecen una gran fiabilidad al no disponer de sistemas mecánicos que propicien el desgaste, pudiendo estar más de 30 años sin ningún tipo de mantenimiento, con una vida útil que puede resultar superior.



2.2.-TÉCNICAS DE PROCESADO DE CERÁMICAS AVANZADAS

La cerámica es uno de los primeros materiales que el ser humano comenzó a utilizar desde muy antiguo utilizando materiales térreos para la fabricación de recipientes, ladrillos, vidrios, etc. A este tipo de cerámicas se le denominan cerámicas tradicionales y son compuestos de arcilla sílice y feldespato.

Con el desarrollo tecnológico se han ido descubriendo una serie de compuestos cerámicos con propiedades muy variadas. Éste tipo de cerámicas se denominan cerámicas avanzadas, formadas por compuestos químicos sinterizados.

Las cerámicas avanzadas tienen un procesado diferente a las tradicionales en factores como el prensado, la calidad y granulometría de la materia prima o las temperaturas de sinterización. En el presente proyecto se estudian las propiedades termoeléctricas de una cerámica avanzada, por lo que a continuación se va a explicar la manera de procesar una cerámica de este tipo.

Las etapas básicas para el procesado de las cerámicas son:

1. Preparación del material.
2. Compactación.
3. Sinterización.

2.2.1.-PREPARACIÓN DEL MATERIAL

La preparación va a consistir, principalmente, en obtener la granulometría correcta. La materia prima serán polvos cerámicos y se les someterán a etapas de moleteado para disminuir el tamaño de partícula (fig.2.6)

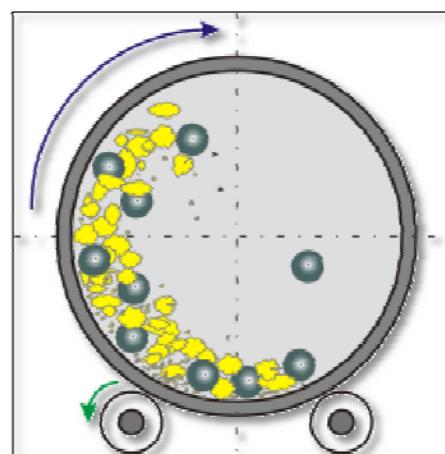


Figura 2.6-Esquema molino de bolas



En este proceso se suelen añadir lubricantes para favorecer la homogeneización de las mezclas. Para facilitar la posterior conformación, se someten a los compuestos a un secado para evaporar los lubricantes. Generalmente en este tipo de cerámicas se utilizan lubricantes de fácil evaporación por lo que no necesitan grandes temperaturas de secado.

No siempre es necesaria la utilización de lubricantes por lo que es posible pasar del moleteado al conformado directamente.

2.2.2.-COMPACTACIÓN

En la compactación se obtiene la forma deseada de la pieza, por medio de una fuerte compresión del polvo que rellena un molde que, como en la colada, es el negativo de la pieza a obtener. En la compactación se distinguen tres fases: el llenado del molde, la compresión y la expulsión.

En la fase de llenado, el molde se llena con el polvo que se ha mezclado previamente.

En la fase de compresión, la presión se ejerce con prensas mecánicas o hidráulicas. La presión se transmite a la masa de polvos principalmente de dos formas

- Presión uniaxial en seco. La presión de compactación sólo se aplica a la masa de polvos en uno de los ejes de la geometría. Obtenemos formas prismáticas.
- Compactación isostática. En este proceso el polvo cerámico se carga en un recipiente flexible (generalmente de caucho), hermético, que está dentro de una cámara de fluido hidráulico, a la que se aplica presión. La fuerza de esta presión compacta el polvo uniformemente en todas las direcciones. Obtenemos formas cilíndricas.

Una vez se ha alcanzado la forma indicada por el molde, se extrae lo que constituye la pieza en verde. El proceso requiere que la pieza en verde tenga la suficiente resistencia que permita su manipulación para pasar a la etapa de sinterizado.

2.2.3.-SINTERIZACIÓN

Es la operación más importante del proceso, dónde se va a determinar la microestructura final del material cerámico, por lo que hay que tener el máximo control en todos los parámetros del proceso.

Normalmente la cocción se realiza a temperaturas inferiores a la de fusión, en hornos muy diversos. Hay que controlar la temperatura de trabajo, y muy especialmente las



curvas de calentado/enfriado, así como el tiempo que empleamos.

Durante la cocción, la unión de las partículas se produce por sinterizado. Éste es un proceso por el cual se consigue que pequeñas partículas de un material se unan por difusión en el estado sólido. Durante este proceso los iones de las partículas se difunden primero a lo largo de los límites y superficie de grano y hacia los puntos de contacto entre partículas, proporcionando una conexión y un puente entre los granos individuales (fig.2.7)

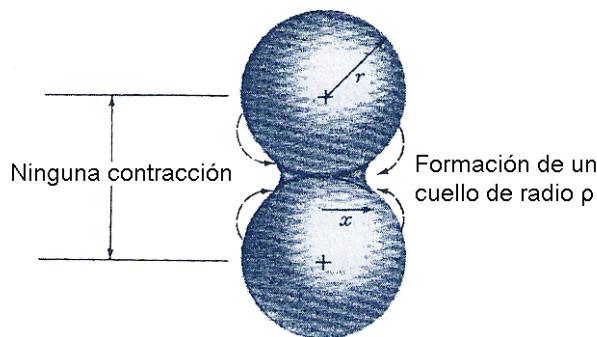


Figura 2.7-Sinterización de dos partículas

Se diferencian tres etapas en el proceso de sinterizado:

1.- Primera etapa o inicial

Se producen los siguientes fenómenos: reordenamiento; formación de cuellos o puentes entre partículas y su crecimiento; se presentan enlaces en los contactos entre las partículas; formación de los límites de grano; Suavizado de la superficie de las partículas; redondeo de los poros abiertos interconectados; difusión de dopantes segregados y disminución de la porosidad (< 12 %).

2.- Segunda etapa o intermedia (Cubre la mayor parte del proceso de sinterización)

Se producen los siguientes procesos: contracción de los poros abiertos por intersección con los límites de grano; crecimiento de cuellos; crecimiento lento de granos; alta contracción (Densificación); la porosidad decrece significativamente; los poros van siendo esféricos y aislados y por último hay fase continua de poros.

3.- Tercera etapa o final

- Final (1)

En última instancia: la densidad es, aproximadamente, del 92 % de la teórica (> 85 % en materiales heterogéneos); se produce un intenso crecimiento de granos; hay fase discontinua de poros (formación de porosidad cerrada) que forman poros aislados e interceptan los límites de grano; se produce una contracción de los poros a un tamaño limitado o incluso desaparecen; se eliminan los poros en las juntas de grano y los poros



mayores que los granos contraen relativamente lento. En general, hay movilidad de poros y borde de grano.

- Final (2)

Si se continúa con el sinterizado aparecen rápidamente granos mucho mayores y se produce una contracción lenta de los poros que se encuentran en el interior de los granos grandes.

En definitiva, a la hora de controlar la microestructura sinterizada final hay que tener en cuenta: tamaño de grano, tamaño de poro, forma de poro, cantidad de poros.

Este control se realiza principalmente a través de la temperatura de sinterizado y el tamaño inicial de las partículas.



2.3.-EQUIPOS DE ANÁLISIS

2.3.1.-MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE BARRIDO:

El *Microscopio electrónico de barrido* o SEM (*Scanning Electron Microscope*), es aquel que utiliza un haz de electrones en lugar de un haz de luz para formar una imagen. Tiene una gran profundidad de campo, la cual permite que se enfoque a la vez una gran parte de la muestra. También produce imágenes de alta resolución, que significa que, características espacialmente cercanas en la muestra pueden ser examinadas con gran detalle mediante zoom digital. La preparación de las muestras es relativamente fácil pues la mayoría de SEMs sólo requieren que estas sean conductoras.

En el microscopio electrónico de barrido la muestra generalmente es recubierta con una capa de carbón o una capa delgada de un metal como el oro para darle propiedades conductoras a la muestra. Posteriormente es barrida con los electrones acelerados que viajan a través del cañón. Un detector mide la cantidad de electrones enviados que arroja la intensidad de la zona de muestra, siendo capaz de mostrar figuras en tres dimensiones, proyectados en una imagen de TV o una imagen digital. Su resolución está entre 4 y 20 nm, dependiendo del microscopio. Inventado en 1931 por Ernst Ruska, permite una aproximación profunda al mundo atómico. Permite obtener imágenes de gran resolución en materiales pétreos, metálicos y orgánicos. La luz se sustituye por un haz de electrones, las lentes por electroimanes y las muestras se hacen conductoras metalizando su superficie.

Esquemáticamente el microscopio para la observación de muestras no biológicas consta de tres partes diferenciadas: la cámara de vacío que contiene la muestra, el haz de electrones que efectúa el barrido en la superficie de la muestra y el detector de señales para formar la imagen.

La imagen se obtiene al captar la emisión de electrones de la superficie al ser bombardeados por el haz de e^- que envía el microscopio. Para ello, el microscopio dispone de una fuente de electrones con una determinada energía que son focalizados mediante campos magnéticos para crear el haz sobre la muestra. Con las bobinas deflectoras se barre este fino haz de electrones sobre la muestra, punto por punto y línea por línea, generando la imagen gracias al detector.



2.3.2.-MÁQUINA DE 4 PUNTOS:

Es un sistema de medida simultánea de resistividad eléctrica y coeficiente de Seebeck. Con este sistema se determinan las propiedades termoeléctricas de un material por la técnica de cuatro puntas. Está formada principalmente por dos termopares, que son los 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 que se está estudiando exista un gradiente de temperaturas.

Es importante que la muestra este correctamente posicionada y que tenga unas medidas determinadas. Por ello, la cerámica termoeléctrica, en este caso en forma de prisma rectangular, se coloca en posición vertical entre los apoyos superior e inferior. La muestra aumenta su temperatura por la parte inferior, mientras que en el superior se mantiene constante creando, por tanto, un gradiente de temperatura entre los extremos.

Para medir el coeficiente de Seebeck se necesitan los termopares, que deben estar en contacto con una cara del prisma. De esta manera se registran tanto los valores de las altas y bajas temperaturas como los de la fuerza electromotriz.

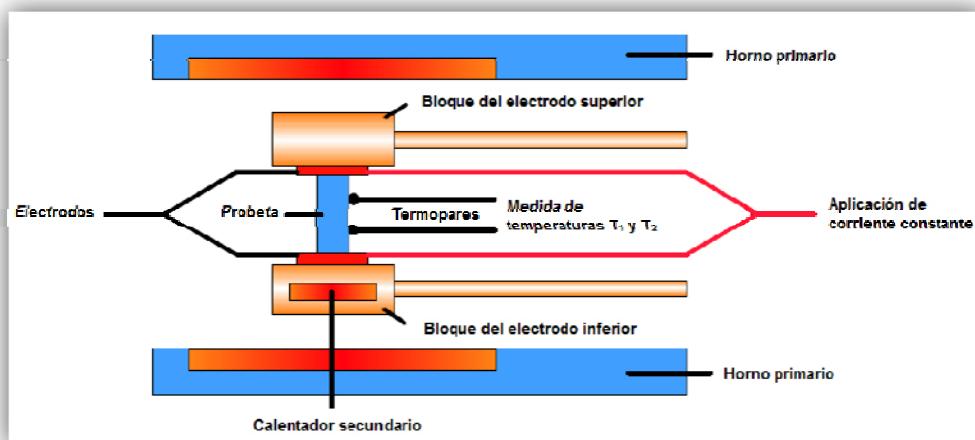


Figura 2.8-Esquema máquina de cuatro puntos

La resistencia eléctrica que presentan los materiales se determina con el paso de una corriente continua mediante el método de las cuatro puntas. La corriente eléctrica es aplicada a ambos extremos de la muestra para medir y determinan el voltaje en el propio alambre del termopar, conociendo la fuerza termoeléctrica entre los apoyos.

Los datos que se obtienen tras someter a la diferencia de potencial y de temperatura las muestras, se recogen en unas graficas-resumen con la ayuda de un software. La correcta interpretación de los datos determinara si un compuesto reúne suficientes características para definirse como un buen material termoeléctrico.



3.-FASE EXPERIMENTAL

3.1.-CÁLCULOS PREVIOS:

Se pretende estudiar la variación de las propiedades termoeléctricas del Ca_3Co_4 al sustituir el Co por Fe en distintas proporciones y a distintas temperaturas de sinterización, con la obtención final de $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-x}\text{Fe}_x$ ($0 \leq x \leq 2$), buscando el resultado óptimo. El objetivo inicial es obtener 15g de cada uno de los 5 compuestos que hemos decidido estudiar. Nuestra materia prima van a ser compuestos en distintas proporciones que nos van a dar los elementos que necesitamos. Sabemos que:

ELEMENTOS	MASA ATÓMICA (g/mol)
Ca	40.078
Co	58.9332
Fe	55.847
O	15.9994
C	12.01115

Tabla 3.1-masa atómica de los elementos

Los compuestos a utilizar para la obtención del Ca, Co y Fe serán CoO , Fe_3O_4 y CaCO_3 . En general tenemos la siguiente reacción:



La masa molecular de los diferentes compuestos es:

$$3 \cdot \text{Mas.at}_{\text{Ca}} + (4-x) \cdot \text{Mas.at}_{\text{Co}} + x \cdot \text{Mas.at}_{\text{Fe}} = \text{Mm}(\text{Ca}_3\text{Co}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_y)$$

Moles en 15 gramos de compuesto:

$$e = \frac{15g}{\text{Mm}(\text{Ca}_3\text{Co}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_y)} \text{moles}$$

Sabiendo:



MATERIA PRIMA	Masa molar (g/mol)
CoO	74.9326
Fe_2O_3	159.6922
CaCO_3	100.08935

Tabla 3.2-Masa molar de los polvos iniciales

Masa final de cada compuesto inicial:

$$m(\text{CaCO}_3) = Mm(\text{CaCO}_3) \cdot 3 \cdot e$$

$$m(\text{CoO}) = Mm(\text{CoO}) \cdot (4-x) \cdot e$$

$$m(\text{Fe}_2\text{O}_3) = Mm(\text{Fe}_2\text{O}_3) \cdot x \cdot e$$

COMPUESTO $\text{Mm}(\text{mol})$	COEFICIENTES $b=$ $c=$ $e=\text{moles}$	MASAS (gramos)
$\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_y$ $\text{Mm}(355.96\text{g/mol})$	$b=4$ $c=0$ $e=0.04\text{moles}$	$\text{CoO}=11.988\text{g}$ $\text{CaCO}_3=12.01068\text{g}$
$\text{Ca}_3\text{Co}_{3.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_y$ $\text{Mm}(354.42\text{g/mol})$	$b=3.5$ $c=0.5$ $e=0.04\text{moles}$	$\text{CoO}=10.49\text{g}$ $\text{Fe}_2\text{O}_3=1.597\text{g}$ $\text{CaCO}_3=12.01068\text{g}$
$\text{Ca}_3\text{Co}_3\text{Fe}_1\text{O}_y$ $\text{Mm}(352.877\text{g/mol})$	$b=3.0$ $c=1.0$ $e=0.0425\text{moles}$	$\text{CoO}=9.516\text{g}$ $\text{Fe}_2\text{O}_3=3.393\text{g}$ $\text{CaCO}_3=12.762\text{g}$
$\text{Ca}_3\text{Co}_{2.5}\text{Fe}_{1.5}\text{O}_y$ $\text{Mm}(351.335\text{g/mol})$	$b=2.5$ $c=1.5$ $e=0.04269\text{moles}$	$\text{CoO}=7.995\text{g}$ $\text{Fe}_2\text{O}_3=5.11\text{g}$ $\text{CaCO}_3=12.81\text{g}$
$\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{Fe}_2\text{O}_y$ $\text{Mm}(349.794\text{g/mol})$	$b=2.0$ $c=2.0$ $e=0.0428823\text{moles}$	$\text{CoO}=6.426\text{g}$ $\text{Fe}_2\text{O}_3=6.847\text{g}$ $\text{CaCO}_3=12.87\text{g}$

Tabla 3.3-Proporción en gramos de cada materia prima



3.2.-PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS

Con los datos obtenidos en el apartado anterior se ha de proceder pesando los distintos polvos en la proporción indicada.

Disponemos en laboratorio de óxido ferrítico (Fe_2O_3) y carbonato de calcio (CaCO_3), sin embargo para la obtención del Cobalto tenemos óxido de cobalto III (Co_3O_4) el cual tendremos que someter a un tratamiento térmico para disociarlo hasta conseguir el óxido de cobalto (CoO) que necesitamos.

Trataremos térmicamente una cantidad sin determinar (lo que quepa en un crisol de alúmina mediano Fig.3.1).El proceso será introducir en el horno el compuesto unas 9 horas a 900°C de las cuales 3h serán de calentamiento y otras tantas de enfriamiento.



Figura 3.1-Crisol con CoO

Una vez disponemos de todos los compuestos iniciales procedemos a pesar en una balanza de precisión modelo Sartorius TE124S.



Figura 3.2-Balanza de precisión pesando(de izqda. a dcha.)Ca, Co y Fe

Los polvos se manipulan con el instrumental de laboratorio (fig.3.3) esterilizado con alcohol etílico o ácido nítrico (HNO_3) entre pesadas, para conservar la pureza y proporción de los compuestos. El lugar donde iremos depositando los polvos para su mezcla será una cubeta que en su interior tiene unas bolas de ágata para la molienda. Es necesaria una junta de goma para sellar bien el recipiente y así evitar pérdidas en el proceso.

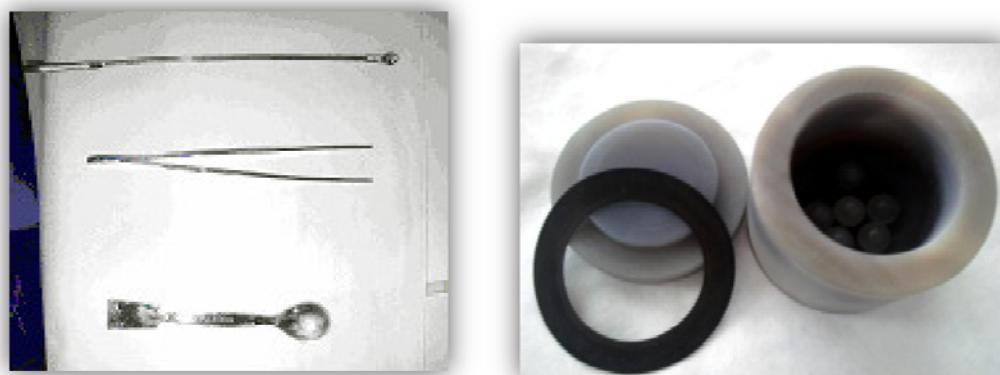


Figura 3.3-Instrumental(izqda.).Cubeta, bolas y junta de goma(dcha.)

Los polvos se pesan en la báscula dentro de un recipiente de material polimérico y se van introduciendo en la cubeta añadiendo también acetona ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$) hasta empapar bien la mezcla.

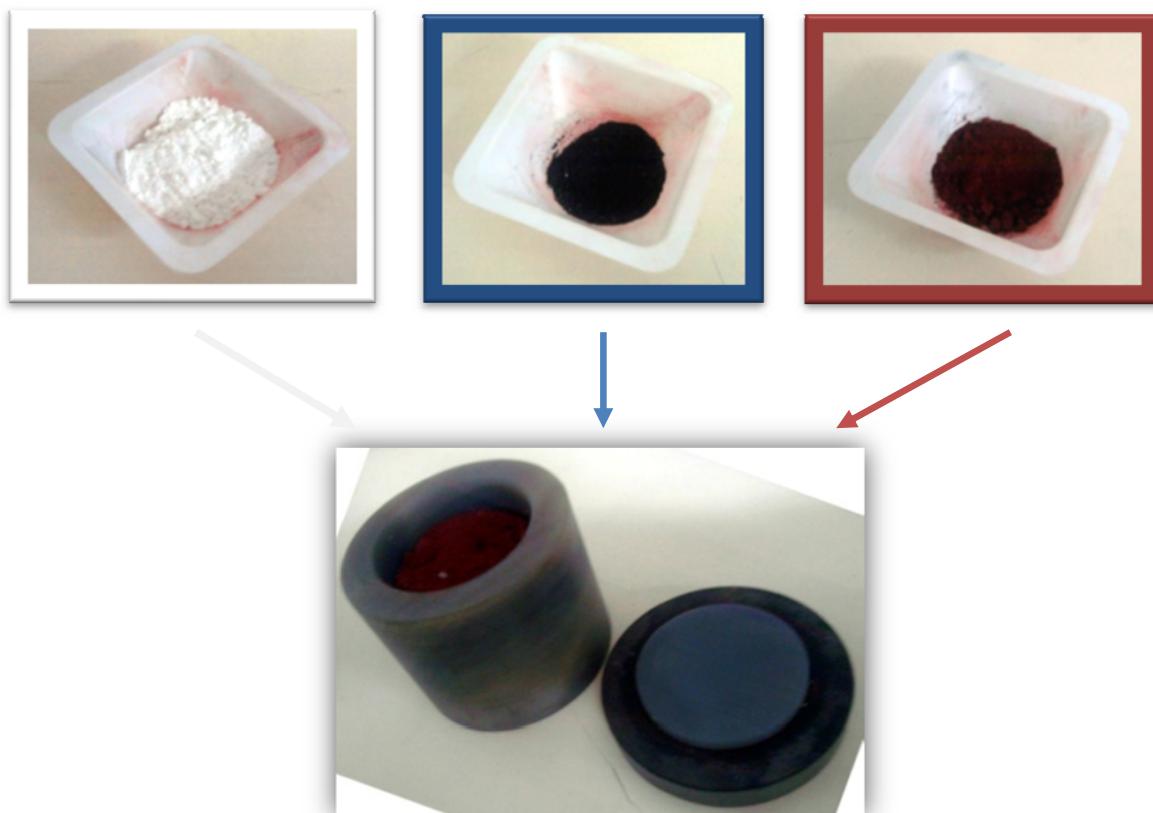


Figura 3.4-Recipientes poliméricos con Ca, Co, Fe (arriba de izqda. a dcha.).Cubeta con mezcla(abajo)

La cubeta la introducimos en un molino de bolas modelo Retsch S100 (fig.3.5-izqda) durante treinta minutos y a 300rpmn, con lo que se consigue homogeneizar bien el compuesto y reducir el tamaño de las partículas.



El molino tiene un contrapeso formado, en nuestro caso, por veinte pesos de 100 gramos cada una de ellas. Para calcular el número de pesas necesarias se utiliza la expresión que adjunta el fabricante en el folleto:

$$x = \frac{m - 500g}{122}$$

Siendo: X: numero de discos necesarios para el equilibrado.

m: peso en gramos de la cubeta de molienda, incluyendo la carga del adaptador.

En el caso de que las fuerzas no estuviesen equilibradas se podrían dañar los componentes mecánicos y desestabilizar la máquina, debido a las vibraciones.



Figura 3.5-molino de bolas Retsch S100 (izqda.).Lámpara infrarroja(dcha.)

Una vez finalizado el proceso de molienda vertemos el contenido en un recipiente de vidrio pírex y lo dejamos al aire libre para con ayuda de una lámpara de infrarrojos se evapore la acetona (fig.3.5-dcha).

Después del secado depositamos en un crisol de alúmina (fig.3.7) nuestra muestra para poder darle un tratamiento térmico de 12h a 750°C que ayude a la des carbonatación (con sus correspondientes curvas de calentamiento/ enfriamiento de 10°C/min). Al sacar del horno machacaremos con el mortero de ágata para disminuir el tamaño de partícula.



Figura 3.6-mortero

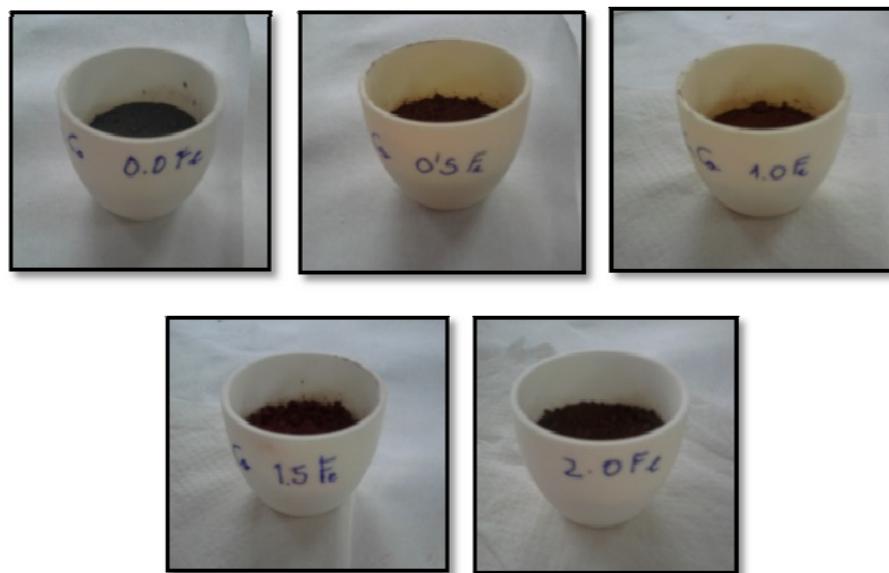


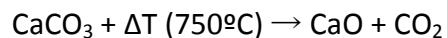
Figura 3.7-Crisoles con compuestos en distinta concentración de Fe

Repetiremos todo el proceso una vez más (moleteado con acetona, secado, t. térmico y mortero) con los mismos parámetros; salvo el tratamiento térmico, que será a una temperatura de 800ºC.

Para finalizar se hace un tercer tratamiento térmico a 850ºC para favorecer la compactación de los polvos resultantes.

En total tendremos dos moleteados y tres tratamientos térmicos para disminuir todo lo posible el tamaño de partícula y perder todo el CO₂.

Se aconseja la eliminación de CO₂ a las temperaturas progresivas de 750ºC, 800ºC y 850ºC para ir descarbonatando poco a poco a la vez que vamos reduciendo el tamaño de partícula mecánicamente, y a tales temperaturas porque el CaCO₃ comienza la pérdida del dióxido de carbono en torno a 750ºC:



Una vez finalizado el tercer tratamiento térmico se introduce la muestra en un frasquito de plástico hermético indicando la concentración de hierro que tiene (Fe). Cabe mencionar que entre el segundo y el tercer tratamiento térmico se realiza un primer prensado para una posterior sinterización a 900ºC; ante la dificultad al prensar, se opta por el tercer tratamiento térmico para mejorar la capacidad de trabajar los compuestos.

Efectuamos todo éste proceso para las cinco muestras a estudiar (fig.3.8).

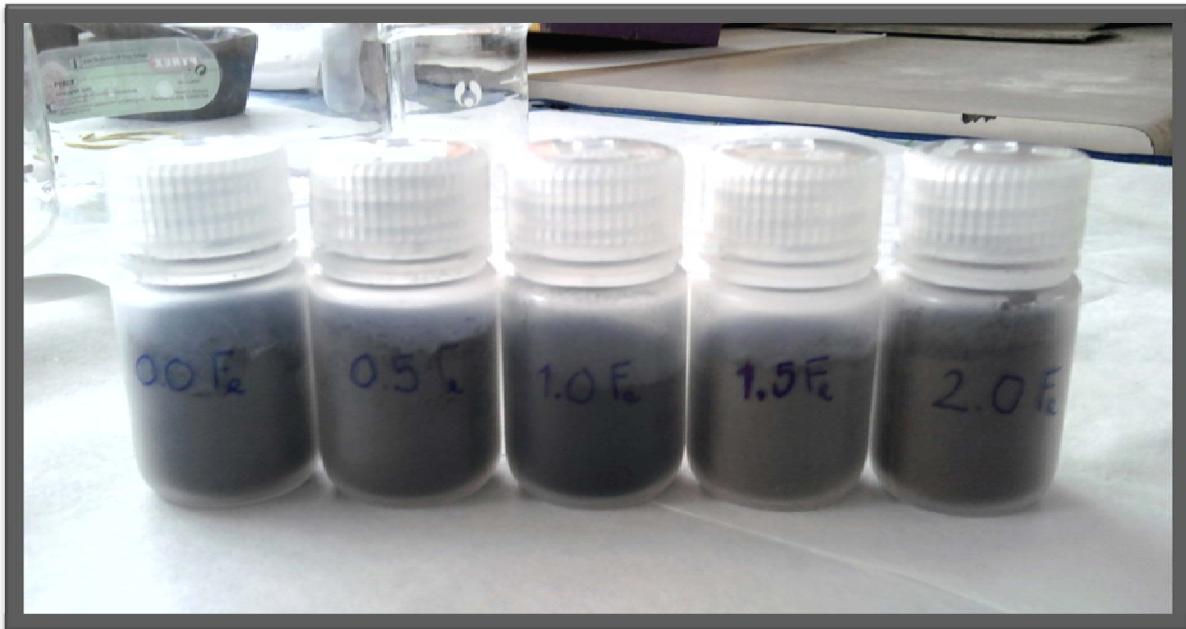


Figura 3.8-Compuestos en frascos listos para prensado



3.3.-PREPARACIÓN DE LAS PROBETAS Y SINTERIZADO

En este punto ya disponemos de los polvos que conformaremos en pastillas con forma de prisma rectangular para luego sinterizar y estudiar la termoelectricidad de los distintos compuestos.

Para el conformado de las muestras utilizaremos el molde con capacidad para comprimir 4 pastillas. En todo el proceso dispondremos de acetona diluida en agua destilada para la limpieza de todas las partes del molde y de ácido esteárico para la lubricación (fig.3.9). La lubricación es aplicada con un pincel en las partes que van a estar en contacto con los compuestos para facilitar el prensado y la extracción de las pastillas, evitando así la fractura en la medida de lo posible.

En cada uno de los huecos del molde, introduciremos 0.300 gramos de compuesto pesándolos en la balanza de precisión con sumo cuidado. La necesidad de ajustarse al peso, es para conservar al máximo la simetría de la composición del molde evitando deformaciones en sus distintas partes ante la presión aplicada.



Figura 3.9-ácido esteárico(izqda.).Acetona(dcha.)



Figura 3.10-Partes del molde(izqda.).Molde montado y lubricado(dcha.).

Seguidamente prensamos uniaxialmente en la prensa (fig.3.11) en torno a 6 toneladas de presión durante un minuto.

El mecanismo de funcionamiento de la prensa consiste en un émbolo al cual mecánicamente vamos aplicando presión con una palanca. Se crea el vacío en el sistema del émbolo mediante una válvula lateral que enrosca/desenrosca y con ella liberaremos la



presión una vez hayamos prensado. El aplique de presión se intenta hacer lo más lentamente posible así como la liberación de carga, para evitar la aparición de grietas o la rotura de las pastillas.



Figura 3.11-Prensa uniaxial

Todo el proceso de prensado lo efectuamos tantas veces como muestras tenemos (en nuestro caso 5). Cada vez que se termina limpiamos el molde para un posterior uso y depositamos las pastillas en un crisol de alúmina (fig.3.12) anotando cuidadosamente que composición tiene cada grupo de pastillas ya que al sinterizar adquieren todas un aspecto similar.



Figura 3.12-Crisol con muestras lista para ir al horno.



Figura 3.13-horno modelo Obersal

Mantendremos en el horno 24horas a la temperatura máxima deseada, con sus correspondientes fases de calentamiento y enfriamiento. Una vez sinterizadas las probetas las depositaremos dentro de unos frascos de cristal (fig.3.14) indicando con claridad la formulación completa del compuesto y la temperatura a la que hemos sinterizado.



Figura 3.14-frascos de cristal con probetas sinterizadas

Vamos a sinterizar a cuatro temperaturas distintas 860, 880, 900 y 920°C por lo que necesitaremos repetir el proceso de prensado cuatro veces para cada compuesto. En general el procedimiento a seguir es:

- Prensar cada compuesto una vez (obtenemos 4 probetas por prensado, salvo roturas).
- sinterizar .



- clasificar en frascos.

Repetimos tantas veces cómo temperaturas de sinterización deseamos estudiar. Con las distintas temperaturas mediremos las propiedades termoeléctricas y concentración de oxígeno de las muestras.



3.4.-PREPARACIÓN PARA SEM

Para analizar los resultados que obtendremos de la termoeléctricidad de nuestras muestras, observaremos la configuración de la microestructura en el microscopio electrónico de barrido(SEM). El SEM se basa en la emisión de electrones sobre la muestra a examinar, cuya principal característica es que deben ser conductoras. En consecuencia, es obligatorio que las pastillas que se sometan a estudio necesiten un tratamiento previo.

La creación de las muestras se encarga al propio laboratorio del SEM y de forma general el proceso a seguir es el que se explica a continuación. Para empezar, se miden las probetas que se desean estudiar y se mecanizan si fuese necesario. Posteriormente vienen unos procesos de pulido para luego recubrir con una resina epoxy que soporta muy bien el vacío y al polimerizar sufre pocas contracciones. Luego se suceden, de nuevo, distintas etapas de pulido con medios líquidos y sólidos en los que hay que tener en cuenta la composición de las probetas para escoger medios que no reaccionen químicamente y las estropeen.

Finalmente se limpian bien las superficies para recubrir con una capa de carbono amorfo de unos 15 nanómetros, que es lo que va a proporcionar el carácter conductor que necesitamos en nuestras muestras.



3.5.-ANÁLISIS QUÍMICO DE LA CONCENTRACIÓN DE OXÍGENO

Con el estudio de la concentración de oxígeno analizaremos cómo las muestras reaccionan con el oxígeno en el proceso de sinterizado a distintas temperaturas y en función de su composición.

TEORÍA:

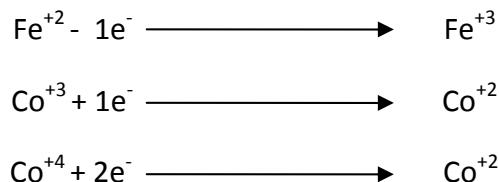
Nuestras muestras están compuestas por Calcio (valencia 2), Cobalto (valencias 2,3 y 4), Hierro (valencias 2 y 3) y por último Oxígeno (valencia 2). Supondremos 3 capas en la organización molecular del compuesto base en la siguiente proporción:

Configuración $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$:

1. CoO (proporción $\rightarrow (2.5-z) \cdot \text{Co}$)
2. CaCoO (proporción $\rightarrow 3 \cdot \text{Ca}; 1.5 \cdot \text{Co}$)
3. CoO (proporción $\rightarrow z \cdot \text{Co}$)

La estructura será la misma al ir sustituyendo el Fe por Co en distintas proporciones.

Suponemos en la capa intermedia la valencia del Cobalto Co^{+2} ; y en las externas, que son las que se analizan, Co^{+3} y Co^{+4} con proporción entre ellos desconocida. De lo que se trata es de saturar el compuesto con Hierro Fe^{+2} , cediendo electrones necesarios al cobalto, quedándose de esta forma Co^{+2} y Fe^{+3} :



Cuando las muestras están dopadas ($\text{Ca}_3\text{Co}_{4-x}\text{Fe}_x$ ($0 \leq x \leq 2$)); el hierro que se encuentra es Fe^{+3} por lo que el estudio será igualmente válido considerando todo el compuesto Co (en proporciones 1.5 capa interna; 2.5 capas exteriores juntas), ya que lo que nos va a interesar medir es la cantidad de Fe^{+2} que pasa a Fe^{+3} y por tanto el Oxígeno que tenemos en las capas externas (el interno lo sabemos).

PROCEDIMIENTO:

El proceso a seguir va a ser una valoración de oxidación-reducción con Cerio (Ce). Se satura el preparado con Fe^{+2} , que reacciona con las muestra dando Fe^{+3} y posteriormente se añade el Cerio para que reaccione con el Fe^{+2} restante. En función de la cantidad de Ce añadido y de la cantidad inicial de saturación de Fe, sabremos cuánto ha reaccionado con la muestra inicial.

Primero se pesa en la báscula una cantidad determinada de probeta y de $\text{Cl}_2\text{Fe}_2\text{H}_2\text{O}$ (es



el que nos proporciona el Fe^{+2}).

Por otro lado se crea una disolución de 100ml de Argón + 1mol de HCl y se trata en un girador magnético para que pierda todo el Oxígeno durante 1hora. Ésta disolución disuelve la suma de la pastilla y el compuesto que cede Fe, sin contaminarlos.

Lo siguiente es introducir un indicador que nos da color ,en este caso $\text{C}_{36}\text{H}_{24}\text{FeN}_6\text{O}_4\text{S}$, para detectar el momento en el que el Ce ha reaccionado con todo el Fe^{+2} que quedaba (pasará de rojo a verde).Por último se añade con una pipeta graduada Ce en concentración 0.1molar, hasta el cambio de color y se anota la cantidad.

CÁLCULOS:

Con todos los datos se procede al cálculo. Sabiendo que:

COMPUESTO	Masa molecular (g/mol)
$\text{FeCl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$	198.81436

DISOLUCIÓN	Concentración
Ce	0.1 molar

Hallamos los moles de muestra, saturador y Cerio utilizados:

- Probeta $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-x}\text{Fe}_x$ ($0 \leq x \leq 2$): $\frac{\text{Masa(gramos)}}{Mm (\frac{g}{mol})}$ moles \longrightarrow Multiplicamos por 2.5 (cantidad de $\text{Co}^{+3}, \text{Co}^{+4}$)
- $\text{Cl}_2\text{Fe} + 4\text{H}_2\text{O}$: $\frac{\text{Masa (gramos)}}{Mm}$ moles
- Ce: $\frac{\text{Volumen (ml)} \cdot \text{concentración(molar)}}{1000ml}$ moles

Para saber la cantidad de Fe^{+2} que ha reaccionado con el Co de la muestra:

$$\text{Moles de } \text{Fe}^{+2} \text{ restantes} = (\text{moles de } \text{Cl}_2\text{Fe} + 4\text{H}_2\text{O}) - (\text{moles de Ce})$$

El Fe^{+2} cede electrones en la misma proporción que recoge el Co^{+3} , por lo que podemos saber el porcentaje de Co^{+4} que teníamos:

$$\text{Porcentaje en tanto por uno de } \text{Co}^{+4} = \frac{(\text{moles de Co}) - (\text{moles de } \text{Fe}^{+2} \text{ restantes})}{(\text{moles de } \text{Fe}^{+2} + 2 \text{ restantes})}$$

Con el porcentaje de Co^{+4} :

$$X = \frac{\text{porcentaje de } \text{Co}^{+4}}{2.5(\text{proporción de Co en las capas externas})}$$

Con "X" cantidad de Oxígeno que reacciona con el Co^{+4}



En definitiva se suma:

Capa interior:

- 3 O de Ca_3
- 1.5 O de $\text{Co}_{1.5}$

Capas exteriores:

- 3 O de Co^{+3}
- X O de Co^{+4}

$$\left. \begin{array}{l} \text{O}_y \text{ con } y = 3 + 1.5 + 3 + X \\ \text{O}_y \text{ con } y = 8 + X \end{array} \right\}$$

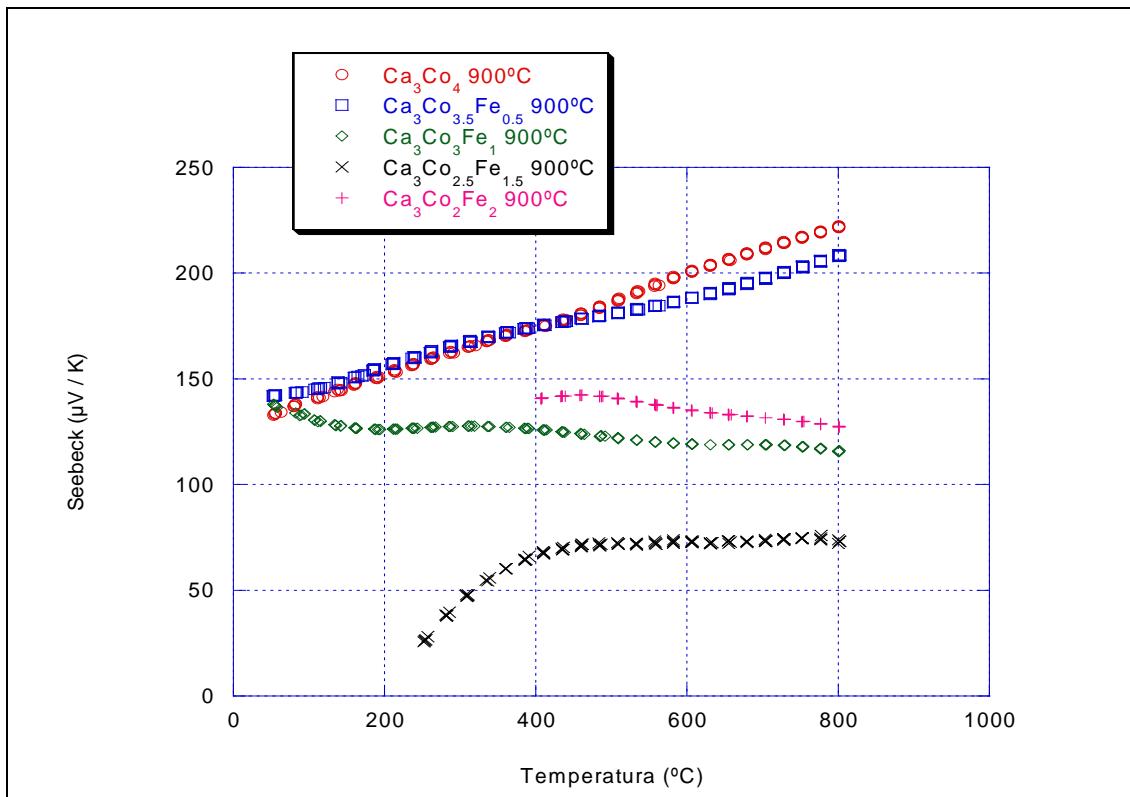
A posteriori de la experiencia se comprueba que éste procedimiento es sólo válido para concentraciones de Fe en las muestras inferiores a 1 por lo que se estudian las muestras de $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-x}\text{Fe}_x$ ($0 \leq x \leq 0.5$), para sus distintas temperaturas de sinterización. Los resultados se detallan en el apartado .5.



4.-RESULTADOS

4.1.-COEFICIENTE DE SEEBECK

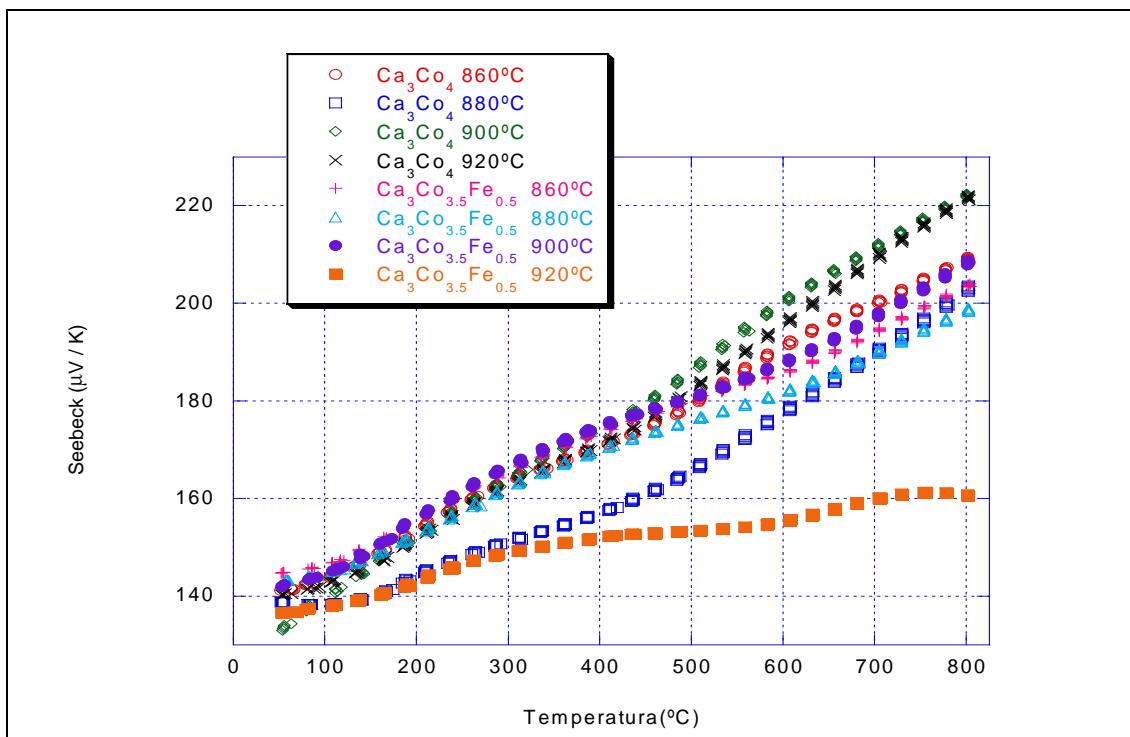
En la máquina de 4 puntos se somete a las probetas a un gradiente de temperatura y voltaje entre sus extremos; de esta forma obtenemos datos del coeficiente de Seebeck ($\mu\text{V}/\text{K}$) mostrados a continuación:



Gráfica 4.1- Coeficiente de Seebeck 900°C

La gráfica representa los datos en el estudio de todas las muestras con un sinterizado de 900°C. Se observa directamente que tan sólo dos compuestos tienen un valor de Seebeck aceptable, el compuesto del que partíamos y ya conocíamos su carácter termoeléctrico $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$; y el dopado con 0.5 hierro $\text{Ca}_3\text{Co}_{3.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_9$. El compuesto $\text{Ca}_3\text{Co}_3\text{Fe}_1\text{O}_9$ da valores de Seebeck poco satisfactorios y los otros dos compuestos directamente tienen unos valores inaceptables.

Debido a los resultados observados en ésta gráfica inicial, se estudia para todas las temperaturas de sinterización sólo los compuestos $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ y $\text{Ca}_3\text{Co}_{3.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_9$.



Gráfica 4.2- Coeficiente de Seebeck $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ y $\text{Ca}_3\text{Co}_{3.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_9$ distintas temperaturas

Centrándonos en el $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$, se observa que las probetas sinterizadas a 860, 900 y 920°C en un rango entre 50 y 500°C tienen un coeficiente similar. A partir de los 500°C las muestras sinterizadas a 900 y 920°C nos dan los valores óptimos y las otras dos adquieren valores similares por debajo. Las sinterizadas a 880°C nos dan valores inferiores en general.

En cuanto al $\text{Ca}_3\text{Co}_{3.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_9$ todas las muestras tienen un comportamiento similar salvo las de sinterización a 920°C, que disminuye drásticamente presumiblemente por una desaparición de fase termoeléctrica y aparición de otro tipo de estructuras (se estudiará en observaciones con el SEM).

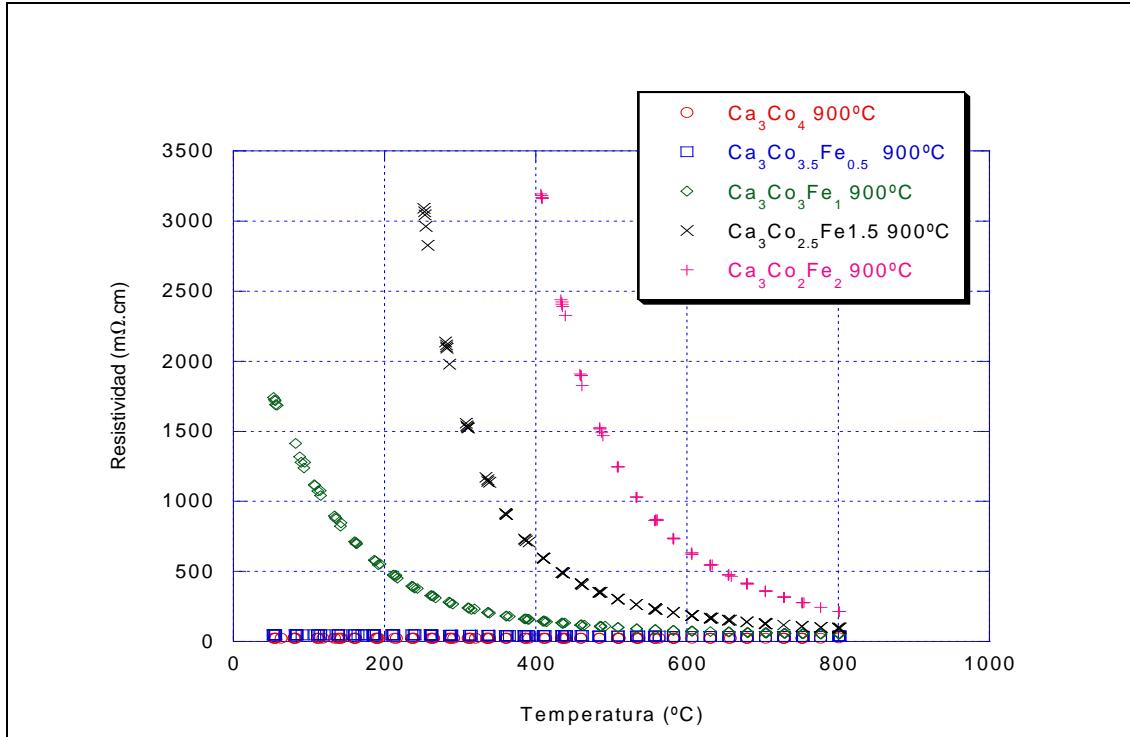
Comparando los dos compuestos, podemos observar un comportamiento idéntico de las muestras sinterizadas a 860, 890 y 900 °C del $\text{Ca}_3\text{Co}_{3.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_9$, con las muestras sinterizadas a 860°C del $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$.

En un rango de trabajo entre 50 y 500°C todas las muestras que hemos considerado favorables trabajan de igual manera y al pasar de dicho rango la disminución de Seebeck no es drástica.



4.2.-RESISTIVIDAD

La resistividad ($\text{m}\Omega\cdot\text{cm}$) es inversamente proporcional con el coeficiente de Seebeck. Por tanto, alto coeficiente de Seebeck se traduce en buena resistividad (poca) y viceversa.

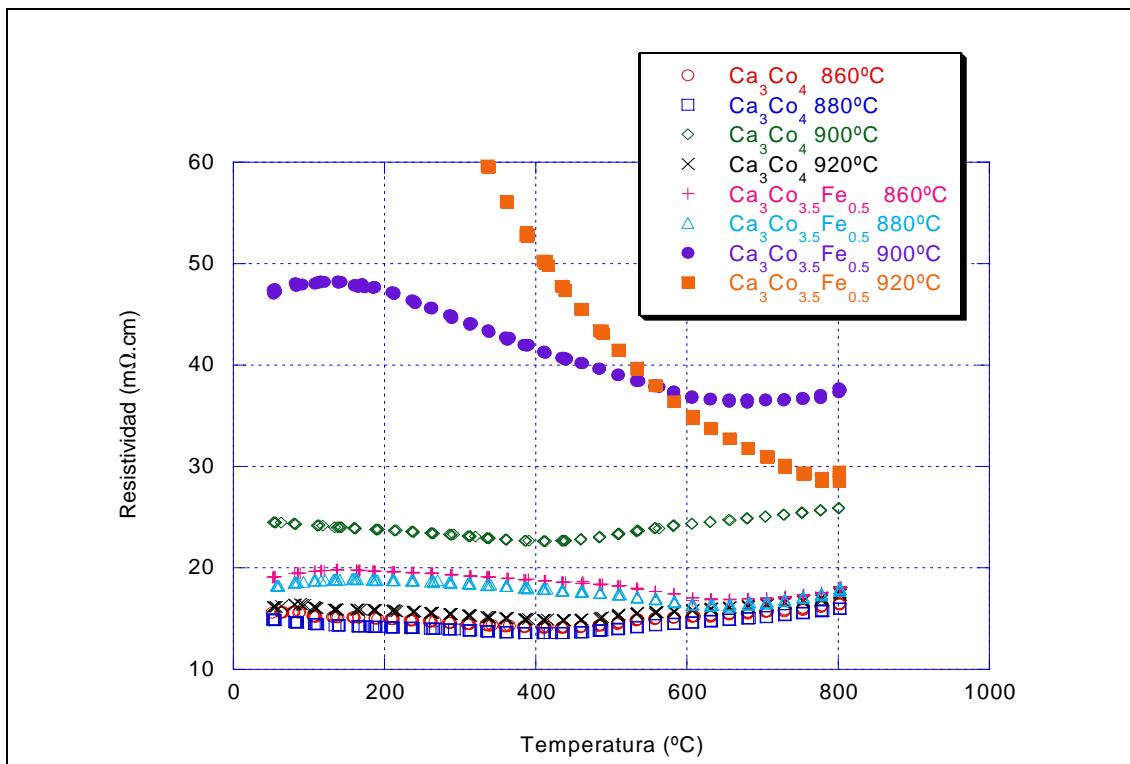


Gráfica 4.3- Resistividad 900°C

Al estudiar todos los compuestos a una temperatura de sinterización de 900°C se comprueba que los compuestos $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ y $\text{Ca}_3\text{Co}_{3.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_9$ tienen una baja resistividad y por tanto un buen coeficiente de Seebeck, dando coherencia a los resultados.

El resto de muestras - $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-x}\text{Fe}_x$ ($1 \leq x \leq 2$)-; cuánto más hierro se añade mayor es la resistividad producida, con alta resistividad a bajas temperaturas. Al aumentar la temperatura la resistividad de éstos compuestos disminuye drásticamente.

En detalle se estudian los compuestos que valores más estables en resistividad nos han ofrecido.



Gráfica 4.4- Resistividad $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ y $\text{Ca}_3\text{Co}_{3.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_9$ distintas temperaturas

En referencia al compuesto $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ los valores de resistividad son aceptables en la mayoría de las temperaturas de sinterizado, quedando un poco en desventaja las muestras sinterizadas a 900°C a pesar de dar los mejores valores de Seebeck.

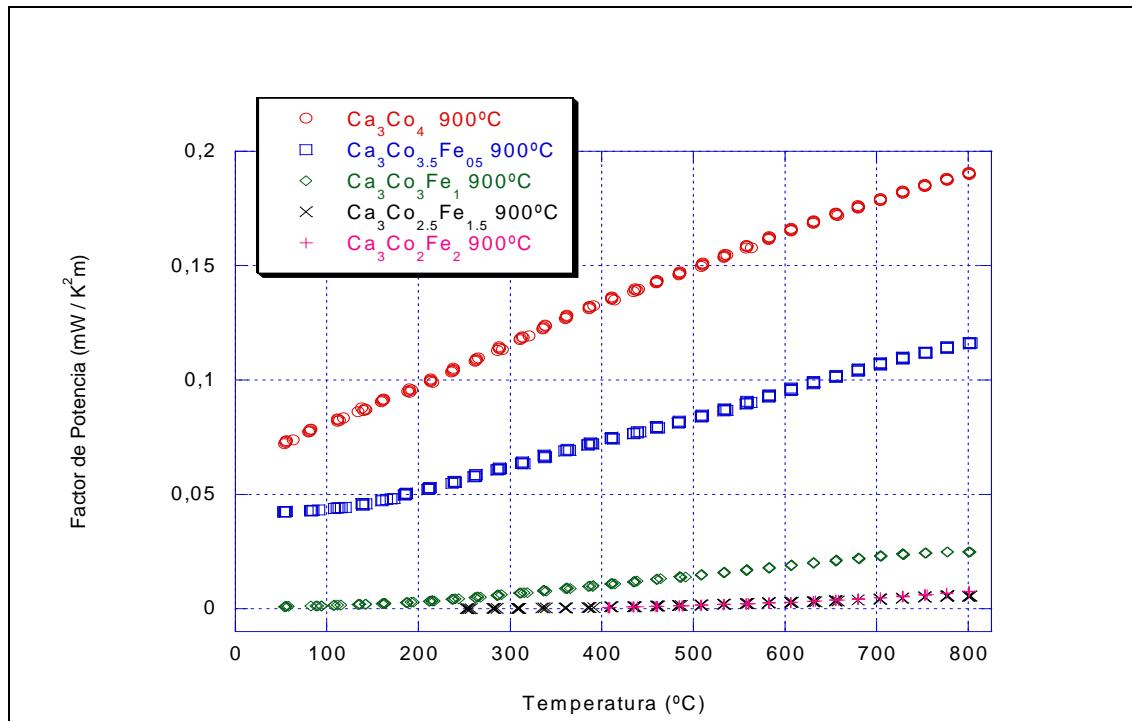
Al observar el $\text{Ca}_3\text{Co}_{3.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_9$ se detectan valores bajos y estables de resistividad al aumentar la temperatura de trabajo en las muestras sinterizadas a 860 y 880°C. Por el contrario las muestras con sint. a 900°C , a pesar de mostrar cierta estabilidad, dan valores altos de resistividad en comparación, y las muestras a 920°C dan valores altos e inestables (al igual que bajos e inestables coeficientes de Seebeck).

En comparación de ambos compuestos se observa que salvo los casos extremos antes citados, todos trabajan en unos rangos aceptables y bastante parecidos.



4.3.-FACTOR DE POTENCIA

Para determinar la buena termoelectricidad de un compuesto es necesario relacionar el coeficiente de Seebeck y la resistividad, dando el factor de potencia(FP) como resultado.



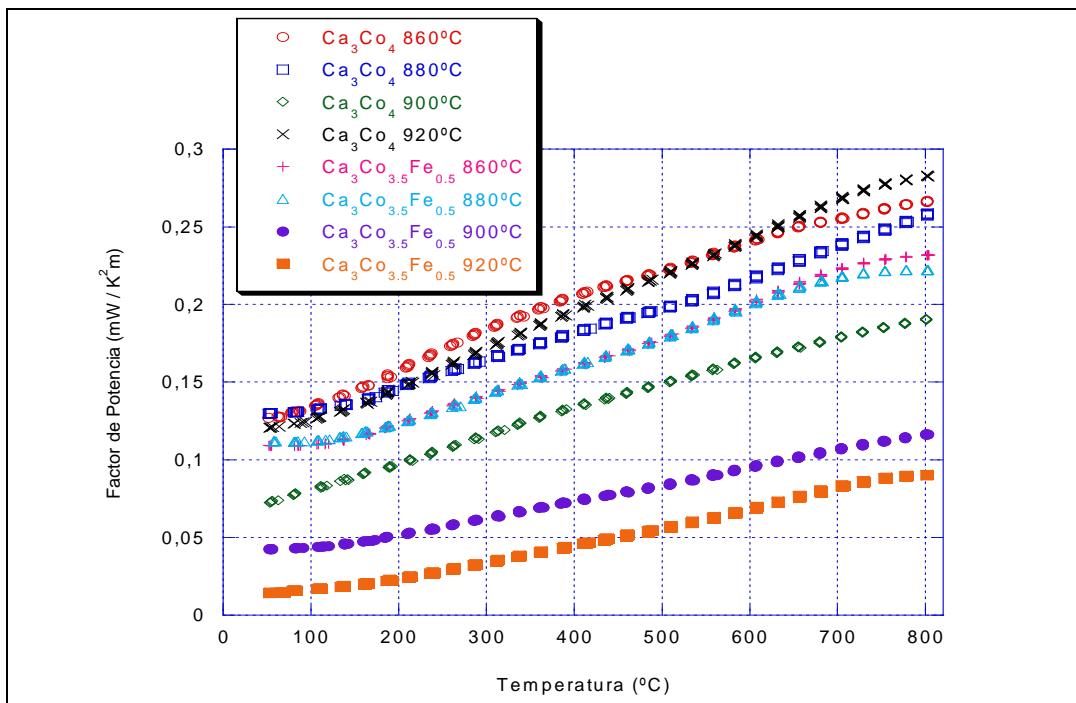
Gráfica 4.5- Factor de potencia 900°C

Se observa claramente en la gráfica que el compuesto $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ que nos da un buen FP alcanzando a altas temperaturas en torno a un 0.2 (mW/K²m).

Para un dopaje del hierro con $x=0.5$ ($\text{Ca}_3\text{Co}_{3.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_9$) el factor de potencia sufre un caída importante con respecto al anterior dando valores en torno a 0.1 (mW/K²m).

En el momento que aumentamos la concentración de hierro el FP cae drásticamente, haciendo patente lo que ya se intuía, que sólo los compuestos $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_9$ ($0 \leq x \leq 0.5$) van a tener una posible aplicación.

A continuación se centra el estudio en los dos compuestos aceptables para distinta temperatura de sinterización.



Gráfica 4.6- Factor de potencia $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ y $\text{Ca}_3\text{Co}_{3.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_9$ distintas temperaturas

Centrándonos en el $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ se observa que para las temperaturas de sinterización de 860, 880 y 920°C tenemos entre temperaturas de trabajo de 50 y 800°C unos buenos valores de FP entre 0.125 y 0.27 (mW/K²m) respectivamente. Curiosamente a una temperatura intermedia de sinterización de 900°C el FP decae respecto a los otros, los resultados no siguen una linealidad lógica con los compuestos sinterizados a mayor/menor temperatura. La explicación más probable es que en el preparado de los compuestos el tercer tratamiento térmico se realizó con posterioridad al primer prensado, el cual fue el utilizado para la sinterización a 900°C; por lo que presumiblemente la descarbonatación gradual no fue tan óptima.

Al observar el $\text{Ca}_3\text{Co}_{3.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_9$ para las temperaturas de sinterizado de 860 y 880°C se observa que dan también buenos valores de FP entre 0.1 y 0.225, no muy alejados de los del compuesto sin dopar. En el resto de temperaturas de sinterización los resultados decaen.

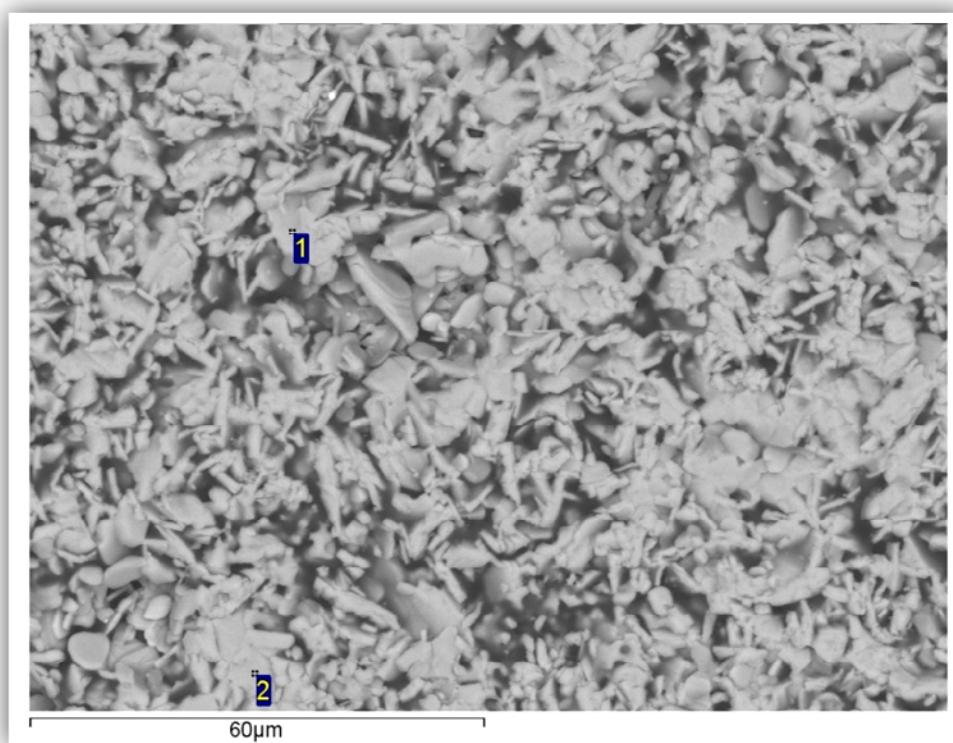
Al comparar ambos compuestos se deduce, que al dopar con pequeñas cantidades de hierro, el factor de potencia no se ve mermado drásticamente; siempre y cuando no aumentemos la temperatura de sinterización mas allá de 880°C ya que al aumentarla, los valores del $\text{Ca}_3\text{Co}_{3.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_9$ caen estrepitosamente.



4.4.-OBSERVACIÓN SEM

Hemos estudiado la termolectricidad en un total de 5 compuestos a distintas temperaturas de sinterización y se ha comprobado que los que nos dan buenas propiedades son el $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ y el $\text{Ca}_3\text{Co}_{3.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_9$. Para empezar, tomando las muestras del sinterizado a 900°C se observa la microestructura de todos los compuestos mediante electrones electrodispersados, lo que nos dará una visión de las fases que nos encontramos.

$\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ sinterizado a 900°C:



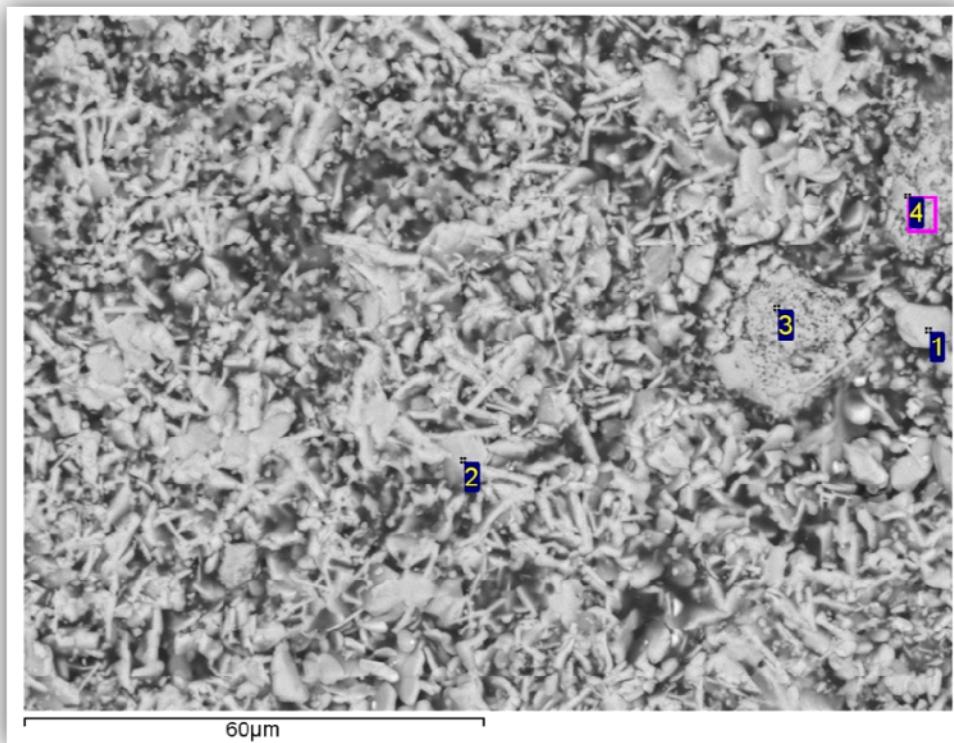
Espectro	Ca	Co
1	3	3.84
2	3	3.613

Tabla 4.1-Análisis proporción de elementos

Se observa un tamaño de grano mediano dispuestos en forma de láminas planas con una dirección aleatoria. Según el espectro (tabla.4.1) la composición cumple con la teórica teniendo todo fases termoeléctricas Ca_3Co_4 . Más adelante se comparará con compuestos a otra temperatura de sinterización.



$\text{Ca}_3\text{Co}_{3.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_9$ sinterizado a 900ºC:



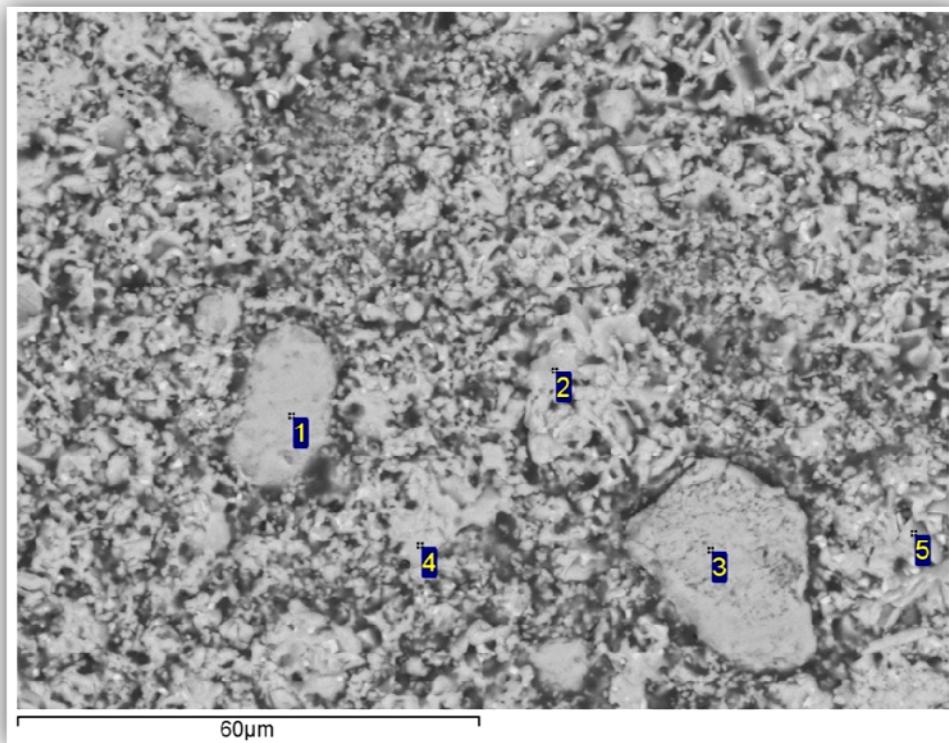
Espectro	Ca	Co	Fe
1	3	5	0.34
2	3	5	0.4
3	3	0.5	3.5
4	3	0.4	3.4

Tabla 4.2-Análisis proporción de elementos

El tamaño de grano es menor aunque también dispuesto en forma laminar. Se observa en los espectros 1 y 2 que si que existe una fase termoeléctrica (no da una formulación exacta puesto que el análisis tiene margen de error). En los espectros 3 y 4 se ha buscado analizar las masas que se observan a simple vista diferentes, como bloques blancos con puntos negros; son óxidos de Calcio-Hierro que han empezado a aparecer, los cuales serán seguramente los que hacen que las muestras empiecen a disminuir en su carácter termoeléctrico. Más adelante se comparará con compuestos a otra temperatura de sinterización.



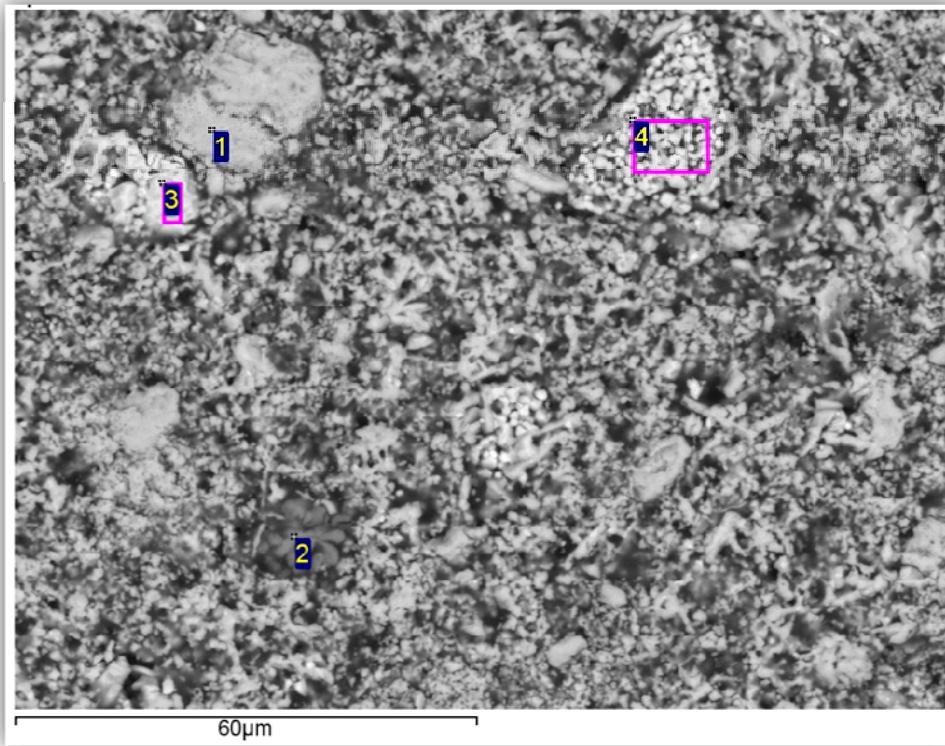
$\text{Ca}_3\text{Co}_3\text{Fe}_1\text{O}_9$ sinterizado a 900°C:



Espectro	Ca	Co	Fe
1	3	1	3
2	3	5.3	0.5
3	3	0	3.56
4	3	5	0.53
5	3	4.84	0.53

Tabla 4.3-Análisis proporción de elementos

Aquí ya se observa que el tamaño de grano se ha reducido y que está dispuesto de forma granular o en espiga. Observamos en los análisis 2, 4 y 5 que aparece algo de fase termoeléctrica (no la esperada). En los espectros de 1 y 3 observamos que vuelven a aparecer masas ya importantes de óxidos de Ca-Fe. Se corrobora en este caso la falta de buenas propiedades, ante la creciente aparición de los óxidos Ca-Fe.


 $\text{Ca}_3\text{Co}_{2.5}\text{Fe}_{1.5}\text{O}_9$ sinterizado a 900°C:


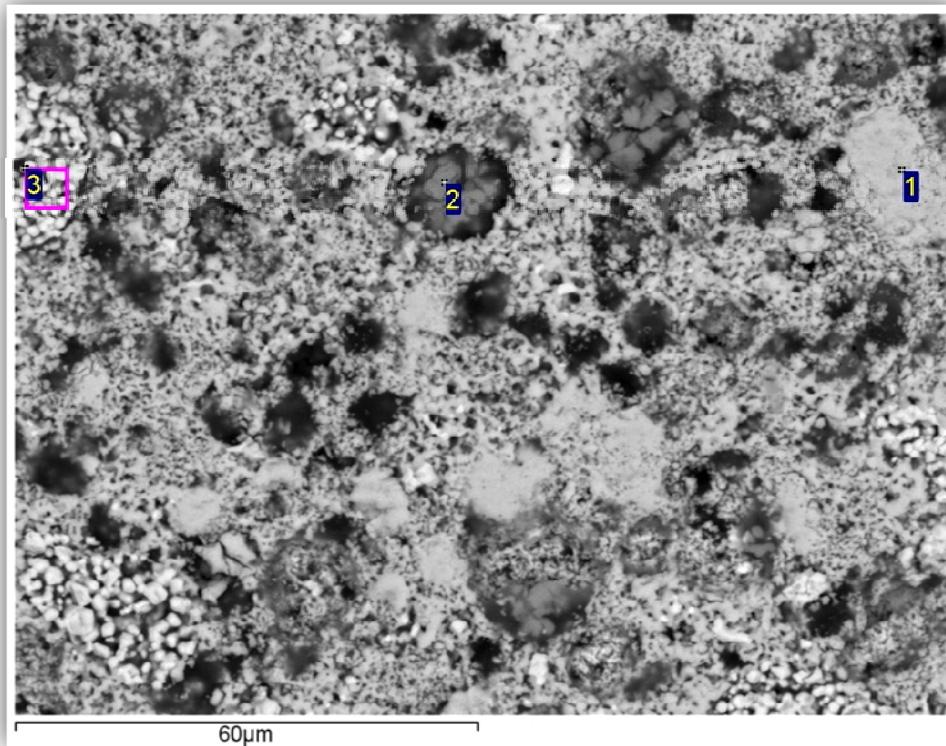
Espectro	Ca	Co	Fe
1	3	0	3
2	1	0	0
3	0	1	0
4	0	1	0

Tabla 4.4-Análisis proporción de elementos

En este compuesto ya se observan grandes bloques de óxidos y unos tamaños de grano muy pequeños. El espectro en 1 nos da un óxido Ca-Fe y el 2 que se ve como una mancha oscura son precipitados de CaO; los espectros 3 y 4 son óxidos de cobalto. Empiezan a aparecer grandes masas de óxidos y las fases termoeléctricas pierden peso en el conjunto de la muestra.



$\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{Fe}_2\text{O}_9$ sinterizado a 900°C:

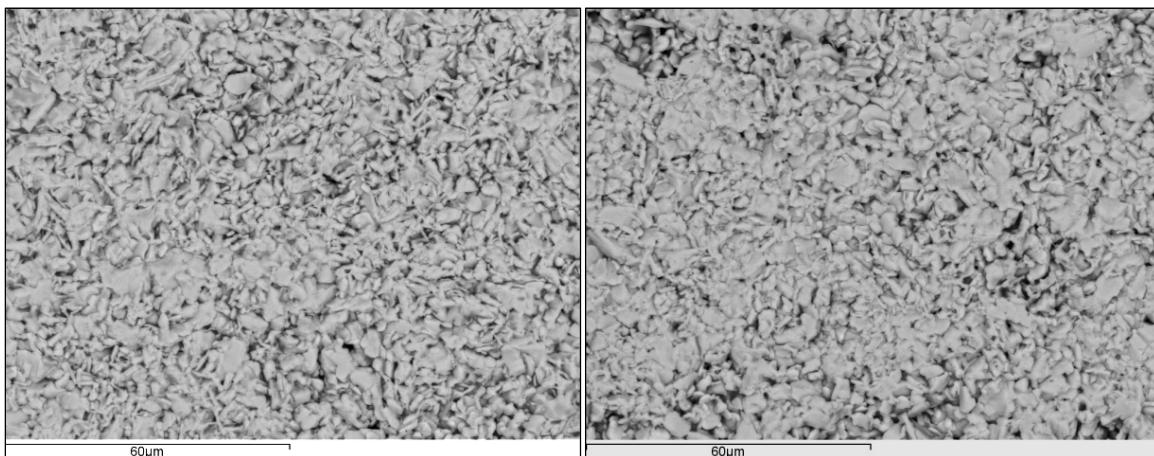


Espectro	Ca	Co	Fe
1	3	0	3
2	1	0	0
3	0	1	0

Tabla 4.5-Análisis proporción de elementos

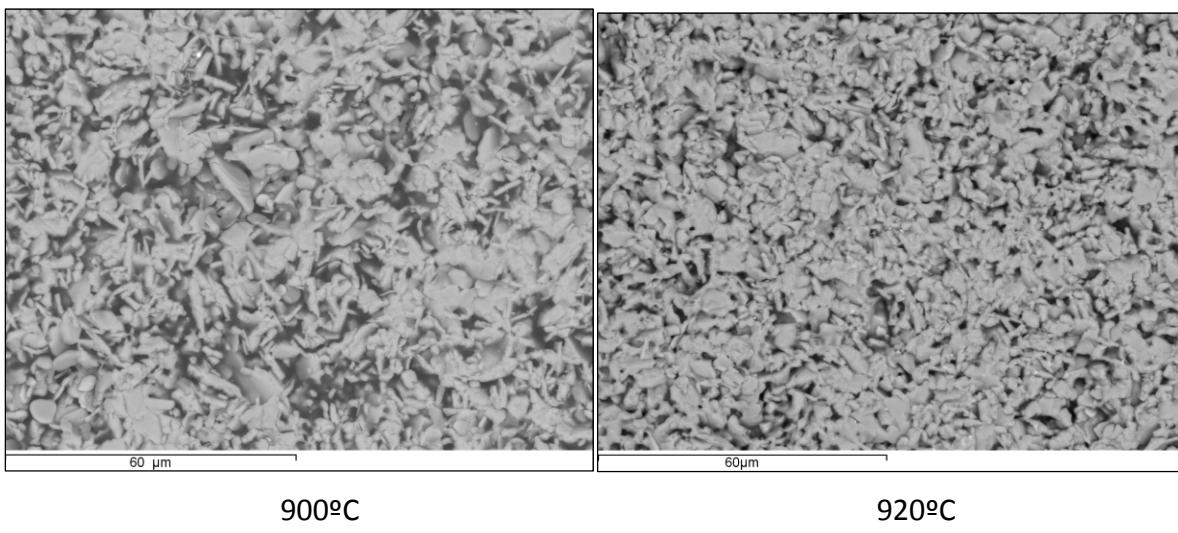
Llegados a este punto se observan más cantidad de óxidos que de fases termoeléctricas. Las sombras oscuras (como el espectro 2) son precipitados de CaO ; las zonas grises monocromáticas (espectro 1) son óxidos $\text{Ca}-\text{Fe}$ y las masas con puntos blancos(espectro 3) son precipitados de CoO . Se comprueba efectivamente que conforme se añade hierro al compuesto se va perdiendo fase termoeléctrica.

Ahora observaremos la evolución con la temperatura de sinterizado de los dos compuestos que nos han dado buenos resultados.

 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ sinterizado a 860, 880, 900 y 920°C:

860°C

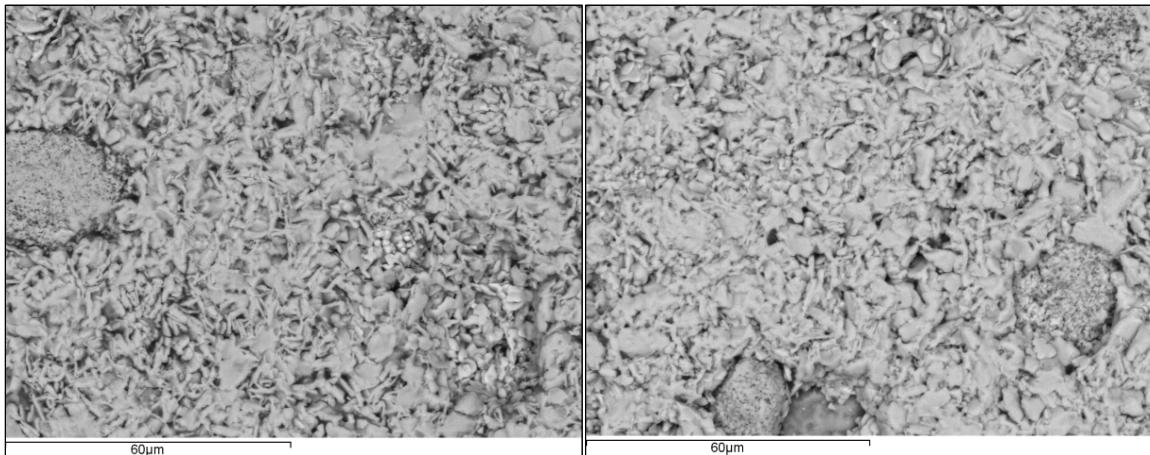
880°C



900°C

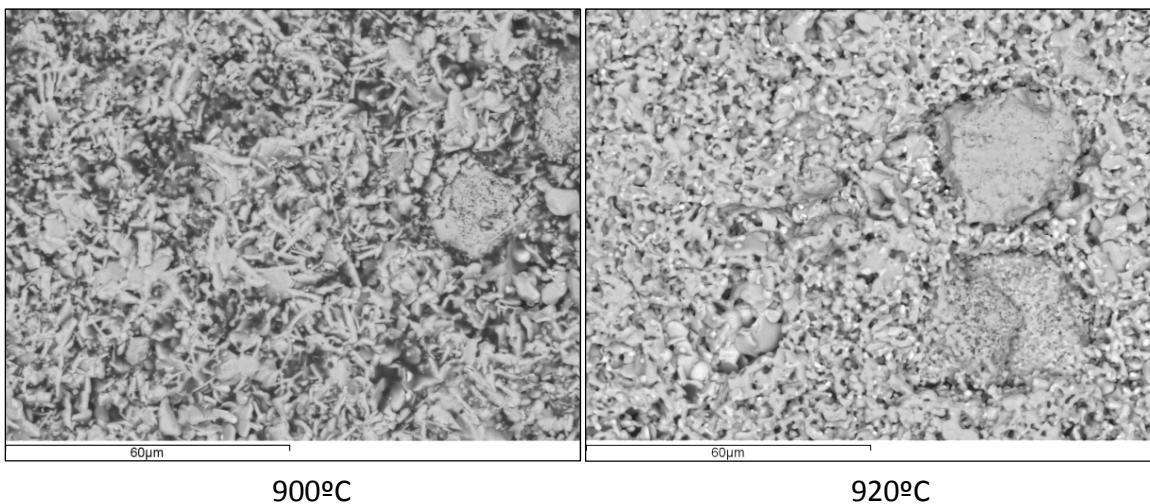
920°C

Se observa que el tamaño de grano aumenta conforme lo hace la temperatura de sinterizado. En todo momento independientemente de la temperatura tenemos fase termoeléctrica $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$.

 $\text{Ca}_3\text{Co}_{3.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_9$ sinterizado a 860, 880, 900 y 920°C:

860°C

880°C



900°C

920°C

Para este compuesto a mayor temperatura de sinterizado no se aprecia un aumento de grano significativo. Si que se observa que aumenta la cantidad de óxidos de Ca-Fe en forma de masas macizas de tonalidad grisácea, siendo más grandes y numerosas en el sinterizado a 920°C, lo cual explicaría sus malas propiedades.



4.5.-CONCENTRACIÓN DE OXÍGENO

Los resultados en la concentración de oxígeno para los dos compuestos, analizados en sus distintas temperaturas de sinterización, son por separado los siguientes.

$\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_y$ (Mm = 499.9546 g/mol)					
Temp. Sinterizado (°C)	Masas/Volumen	Moles	X(O con Co^{+4})	O_y	
860	Probeta=0.05g $\text{Cl}_2\text{Fe}=0.1003\text{g}$ $\text{Cerio}=0.65\text{ml}$	Probeta=2.500227021e-4 $\text{Cl}_2\text{Fe}=5.044907219\text{e-4}$ $\text{Cerio}=6.5\text{e-4}$	0.1729	y=7.6729	
880	Probeta=0.05g $\text{Cl}_2\text{Fe}=0.1001\text{g}$ $\text{Cerio}=0.62\text{ml}$	Probeta=2.500227021e-4 $\text{Cl}_2\text{Fe}=5.034847583\text{e-4}$ $\text{Cerio}=0.62\text{e-4}$	0.17	y=7.67	
900	Probeta=0.05g $\text{Cl}_2\text{Fe}=0.1001\text{g}$ $\text{Cerio}=0.47\text{ml}$	Probeta=2.500227021e-4 $\text{Cl}_2\text{Fe}=5.035\text{e-4}$ $\text{Cerio}=4.7\text{e-5}$	0.18	y=7.68	
920	Probeta=0.05g $\text{Cl}_2\text{Fe}=0.1002\text{g}$ $\text{Cerio}=0.6\text{ml}$	Probeta=2.500227021e-4 $\text{Cl}_2\text{Fe}=5.039877401\text{e-4}$ $\text{Cerio}=0.6\text{e-4}$	0.175	y=7.675	

Tabla 4.6-Concentración de oxígeno del $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_y$

$\text{Ca}_3\text{Co}_{3.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_y$ (Mm = 498.4131 g/mol)					
Temp. Sinterizado (°C)	Masas/Volumen	Moles	X (O con Co^{+4})	O_y	
860	Probeta=0.05g $\text{Cl}_2\text{Fe}=0.1002\text{g}$ $\text{Cerio}=1.18\text{ml}$	Probeta=2.50795976e-4 $\text{Cl}_2\text{Fe}=5.039877401\text{e-4}$ $\text{Cerio}=1.18\text{e-4}$	0.14	y=7.64	
880	Probeta=0.05g $\text{Cl}_2\text{Fe}=0.1003\text{g}$ $\text{Cerio}=1.05\text{ml}$	Probeta=2.50795976e-4 $\text{Cl}_2\text{Fe}=5.044907219\text{e-4}$ $\text{Cerio}=1.05\text{e-4}$	0.15	y=7.65	
900	Probeta=0.05g $\text{Cl}_2\text{Fe}=0.1002\text{g}$ $\text{Cerio}=1.43\text{ml}$	Probeta=2.50795976e-4 $\text{Cl}_2\text{Fe}=5.039877401\text{e-4}$ $\text{Cerio}=1.43\text{e-4}$	0.12	y=7.62	
920	Probeta=0.05g $\text{Cl}_2\text{Fe}=0.1002\text{g}$ $\text{Cerio}=2.21\text{ml}$	Probeta=2.50795976e-4 $\text{Cl}_2\text{Fe}=5.039877401\text{e-4}$ $\text{Cerio}=2.21\text{e-4}$	0.04	y=7.54	

Tabla 4.7-Concentración de oxígeno del $\text{Ca}_3\text{Co}_{3.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_y$



Agrupando los resultados se observa que el compuesto $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_y$, da valores de reacción con el Oxígeno ligeramente superiores al otro compuesto y además no varía con la temperatura de sinterización. Además El $\text{Ca}_3\text{Co}_{3.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_y$, disminuye su reacción con el Oxígeno al aumentar de temperatura de sinterizado.

TEMPERATURAS (°C)	$\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_y$	$\text{Ca}_3\text{Co}_{3.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_y$
860	$y=7.6729$	$y=7.64$
880	$y=7.67$	$y=7.65$
900	$y=7.68$	$y=7.62$
920	$y=7.675$	$y=7.54$

Tabla 4.8-Comparativa de concentración de oxígeno



4.6.- AHORRO ECONÓMICO POR SUSTITUCIÓN CON HIERRO.

Es de sobras conocida la capacidad termoeléctrica del $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ pero el Cobalto es de un elevado precio por lo que en el presente proyecto se ha pretendido estudiar la variación de la termoelectricidad al sustituir este valioso componente por otro más económico, el Hierro.

El Hierro está situado al lado del Cobalto en la tabla periódica, así que se supone que nos podría dar unas propiedades similares en la sustitución de uno por el otro. Los resultados han demostrado que el cambio solo es viable para concentraciones de hierro pequeñas ($\text{Ca}_3\text{Co}_{3.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_9$) dando unos valores de Factor de Potencia bastante parejos para sinterizados entre 860 y 880°C. La pregunta es, ¿sería el ahorro lo suficientemente interesante?.

En una muestra de 15g de $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ tenemos una masa de Co de 10.0181 g; lo que supone un 66.78% de la masa total. El peso y porcentaje de Ca será respectivamente 4.8096g y 32.064%

En una muestra de 15g de $\text{Ca}_3\text{Co}_{3.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_9$ tenemos una masa de Co de 8.2502g; lo que supone un 55.00% de la masa total y tenemos una masa de Fe de 1.11694g lo que supone un 7.45% de la masa total. El peso y porcentaje de Ca será el mismo que para la muestra anterior.

En resumen:

Compuesto	Porcentaje Co	Porcentaje Fe
$\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$	66.78%	0
$\text{Ca}_3\text{Co}_{3.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_9$	55.00%	7.45%

Tabla 4.9-Proporción de elementos en distintos compuestos.

Para hacer una comparación equitativa de los precios (se han obtenido los datos de la página comercial GoodFellow) del Co y el Fe en polvo con los parámetros de tamaño y pureza más próximos posibles.

ELEMENTO	Tamaño (micras)	Pureza(%)	Precio bote 100g(€)	Precio 1g (€)
Co	840	99.99+	1049.00	10.49
Fe	800	99.99+	871.00	8.71

Tabla 4.10- Características comerciales de elementos.



Supondremos una aplicación en la que se necesiten 1000g de compuesto; estudiaremos el coste del Co y el Fe obviando el del Ca, al mantenerse fija la proporción en ambas composiciones asignando su coste como "X".

- Para $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$:

$$\text{Cantidad de Co} = 1000 \cdot 66.78 / 100 = 667.8 \text{ g} \quad \text{Coste de Co} = 10.49 \cdot 667.8 = 7005.222 \text{ €}$$

$$\text{Coste de la muestra X} + 700.52 \text{ €}$$

- Para $\text{Ca}_3\text{Co}_{3.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_9$:

$$\text{Cantidad de Co} = 1000 \cdot 55.00 / 100 = 550 \text{ g} \quad \text{Coste de Co} = 10.49 \cdot 55 = 5769.5 \text{ €}$$

$$\text{Cantidad de Fe} = 1000 \cdot 7.45 / 100 = 74.5 \text{ g} \quad \text{Coste de Co} = 8.71 \cdot 7.45 = 648.895 \text{ €}$$

$$\text{Coste de la muestra X} + 5769.5 + 648.9 = X + 6418.4$$

El ahorro de utilizar un compuesto u otro será de

$$7005.2 - 6418.4 = 586.8 \text{ €}$$

El ahorro en 1000 gramos de compuesto será de 586.8€ al utilizar $\text{Ca}_3\text{Co}_{3.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_9$ en vez de $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$. Es un ahorro bastante significativo a pesar de que sea de un orden de magnitud inferior al precio total, ya que teniendo en cuenta que para una aplicación industrial se necesitarían varios Kg de compuesto (o incluso Toneladas) el ahorro puede ascender a varios miles de euros. Las cifras de coste han salido muy elevadas, pero hay que tener en cuenta que hemos elegido unas materias primas con un grado de pureza excepcional, por lo que, ante una aplicación real, habría que hacer un estudio en profundidad de los tamaños y purezas adecuadas para hacer más competitivo el proceso. En general el Hierro es más barato que el Cobalto por lo que al final el ahorro obtenido podría ser incluso mayor.



5.-CONCLUSIONES:

En el presente proyecto se ha estudiado la evolución de las propiedades del $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ al sustituir el Co con Fe en la siguiente proporción $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_9$ ($0 \leq x \leq 2$), y sinterizando a distintas temperaturas. Con los resultados en la mano se puede concluir que:

- Sólo es viable el dopado con 0.5 de Fe puesto que al aumentar la proporción de hierro aumentan los precipitados de óxidos, y la desaparición gradual de fase termoeléctrica.
- Para un valor de 0.5 de Fe sólo dan buenos resultados los sinterizados a 860 y 880°C, puesto que al aumentar la temperatura de sinterización se favorece la aparición de masas de óxido de Ca-Fe
- Los factores de potencia del $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ y de las muestras de $\text{Ca}_3\text{Co}_{3.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_9$ son bastante similares, rondando los $0.25 \text{ mW/K}^2\text{m}$; por lo que sería viable la sustitución del compuesto puro por el dopado en una aplicación tipo.
- Al hacer un estudio del costo, al sustituir Co por Fe, los resultados demuestran que el ahorro económico es significativo sin perjudicar las prestaciones.



6.-BIBLIOGRAFÍA:

- G.H. Ayres. Análisis químico cuantitativo. Editorial Harla S.A
- Skoog-West-Holler-Crouch. Química analítica. Mc. Graw Hill. S.A
- MARÍA A. MADRE *Nuevos materiales Curso 2009/10, , Área: Ciencia de Materiales.*
- J.MARTÍN SANJOSÉ, M.A.MADRE SEDILES, J.M.FRANCO GIMENO. *Ingeniería de materiales para industria y construcción, mira Editores 2004.*
- E.PPELICER. *Optimización de las propiedades termoeléctricas de la cerámica $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Co}_2\text{O}_y$ ($0 \leq x \leq 2$)*. 2010
- D.M. ROWE, PH.D., D. SC *Thermoelectric Handbook Macro to & ano. Grupo Teylor and Francis, 2006.*
- S.B. Riffat *, Xiaoli Ma. *Thermoelectrics: a review of present and potential applications, Institute of Building Technology, School of the Built Environment, The University of Nottingham, University Park, Nottingham NG7 2RD, UK Received 23 August 2002; accepted 20 December 2002*
- GARY D. CHRISTIAN university of Washington. *Analytical Chemistry. John Wiley & Sons, INC.*
- <http://www.etsimo.uniovi.es/usr/fblanco/Tema6.MaterialesCERAMICOS.SinterizacionEstadoSolido.pdf>
- <http://www.solociencia.com/quimica/07123103.htm>
- <http://www.alipso.com/monografias/artererigeracion/>
- <http://es.wikipedia.org>
- <http://es.wikipedia.org/wiki/Termoelectricidad>
- http://en.wikipedia.org/wiki/Thermoelectric_materials
- http://en.wikipedia.org/wiki/Thermoelectric_effect
- <http://tcofisica.blogspot.com/>
- <http://www.purdue.edu/rem/rs/sem.htm>
- <http://www.goodfellow.com/sp/>