



UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA
ESCUELA UNIVERSITARIA DE INGENIERÍA TÉCNICA
INDUSTRIAL DE ZARAGOZA (EUITIZ)

Ingeniero Técnico Industrial Mecánica

PROYECTO FIN DE CARRERA
ESTUDIO DE NUEVOS MATERIALES
TERMOELÉCTRICOS BASADOS EN
ÓXIDOS DE HIERRO

Director: **Vazeh Rasekh, Shahed**

Ponente: **Sotelo Mieg, Andrés**

Autor: **Serrano Canals, Iván**

Diciembre 2010



1. Índice.

2.Objeto del proyecto.	3
3.Marco del proyecto.	5
4.Introducción teórica.	6
4.1.Propiedades de los materiales termoeléctricos.	6
4.1.1.Efecto de Seebeck. Coeficiente de Seebeck.	6
4.1.2.Efecto de Peltier. Coeficiente de Peltier.	8
4.1.3.Efecto de Thomson. Coeficiente de Thomson.	9
4.1.4.Figura de Mérito.	10
4.1.5.Factor de Potencia.	15
5.Materiales termoeléctricos.	16
5.1.Materiales semiconductores.	16
5.2.Materiales metálicos.	17
5.3.Materiales cerámicos.	18
6. Módulos termoeléctricos.	20
7.Aplicaciones y dispositivos termoeléctricos.	28
8.Metodología de laboratorio.	32
8.1.Compuestos empleados.	32
8.2.Procesos y Equipos empleados.	36
8.2.1.Molienda. Mortero.	36
8.2.2.Prensado. Prensa. Matriz.	36
8.2.3.Sinterización. Horno.	38
8.2.4.Determinación de las propiedades termoeléctricas. Sistema de medidas simultáneas de resistividad y coeficiente de Seebeck por la técnica de cuatro puntas.	40
8.3.Trabajo de laboratorio.	42
9.Resultados.	52
10.Conclusiones.	61
11.Bibliografía.	62

**ESTUDIO DE NUEVOS MATERIALES TERMOELÉCTRICOS BASADOS EN
ÓXIDOS DE HIERRO**





2. Objeto del proyecto.

El objetivo marcado en la realización de este proyecto es la preparación, así como el estudio, de dos tipos de materiales que se espera que posean propiedades termoeléctricas. La elección de estos dos materiales tiene su origen en una familia de compuestos denominados cobaltitas (concretamente, nos basamos en el NaCoO y BaCoO). Con el objeto de obtener sus propiedades termoeléctricas óptimas, se va a llevar a cabo un estudio en el que el Hierro sustituirá al Cobalto. Los dos compuestos que se van a obtener son los siguientes:

- $\text{Na}_2\text{Fe}_2\text{O}_4$
- $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$

Los motivos para la realización de un proyecto en materiales termoeléctricos son muy diversos. Actualmente, el aprovechamiento de la energía en las máquinas térmicas no es demasiado elevado, es decir, gran parte de la energía se desperdicia en forma de calor. Mejorar el rendimiento de motores, turbinas, compresores, bombas, etc. es un propósito que se persigue con el desarrollo de los materiales termoeléctricos. Estos materiales, pueden mejorar los rendimientos de las máquinas térmicas mediante el aprovechamiento del calor desperdiciado, procedente de tubos de escape, rozamiento de partes móviles, cámaras de combustión, etc. Los procesos de refrigeración inherentes a los ciclos térmicos no son el único motivo por el cual se mejora su eficiencia. El aprovechamiento del calor evacuado conlleva un menor gasto de energía primaria consumida y, por tanto, menor emisión de elementos nocivos para el medio ambiente. Los materiales termoeléctricos pueden transformar directamente el calor en energía eléctrica. El efecto termoeléctrico permite la obtención de electricidad a partir de energía térmica sin la utilización de partes móviles. Debido a esto, los costes de mantenimiento se reducen al intercambio de los dispositivos termoeléctricos empleados al finalizar su vida útil, que es una característica muy importante, ya que el continuo calentamiento de los dispositivos termoeléctricos propicia la mejora de las prestaciones de estos materiales llevando, por tanto, a mayores recuperaciones de energía. La fabricación de máquinas de refrigeración es otro de los motivos para la realización del presente proyecto, debido a que no producen vibraciones ni ruidos, y a que no es necesaria la utilización de refrigerantes. En resumen, la investigación y el desarrollo de los materiales termoeléctricos es importante para su posterior implantación en la sociedad. Las recientes investigaciones de las propiedades termoeléctricas de los compuestos basados en óxidos de cobalto han mostrado su potencial para aplicaciones masivas. Sin embargo, los materiales objeto de estudio en este proyecto son actualmente desconocidos y uno de los puntos a favor de su utilización es puramente económico: el óxido de hierro es mucho más barato que el de cobalto. De esta forma, habrá que



estudiar y controlar los parámetros de síntesis y conformado, hasta obtener los mejores resultados posibles.



3. Marco del proyecto.

El proyecto está enmarcado dentro de los proyectos de investigación liderados por personal docente perteneciente al Departamento de Ciencia y Tecnología de materiales y fluidos de la Escuela Universitaria de Ingeniería Técnica Industrial de Zaragoza.



4. Introducción teórica.

La termoelectricidad se puede definir como el campo que relaciona la termodinámica con la electricidad, es decir, es el estudio de los fenómenos en los que intervienen el calor y la electricidad de forma conjunta. El efecto termoeléctrico en un material relaciona el flujo de calor que lo recorre con la corriente eléctrica que lo atraviesa o, de otra forma, es la diferencia de potencial que se crea entre dos puntos de dicho material cuando están a diferentes temperaturas. El efecto termoeléctrico permite la transformación directa de calor en energía eléctrica y, al contrario, la transformación de energía eléctrica en energía térmica. Esta transformación es consecuencia de los efectos de Seebeck, Peltier y Thomson. El efecto de Seebeck provoca en la unión de dos materiales distintos sometidos a diferentes temperaturas, una diferencia de potencial. El efecto de Peltier, inverso al efecto de Seebeck, explica que en las uniones de dos materiales distintos se provoca una diferencia de temperatura cuando pasa a través de ellos una corriente eléctrica. Una de las uniones se calienta mientras que la otra se enfría. El efecto Thomson relaciona los dos efectos anteriores, de modo que una corriente eléctrica se genera en un único material, sometido a un gradiente térmico y recorrido por un flujo de calor. Además de estos tres efectos se descubrió, algunos años más tarde gracias a los estudios de Telkes y Ioffe, la posibilidad de conseguir la refrigeración a partir del efecto termoeléctrico gracias al descubrimiento de los materiales semiconductores, con los que se conseguían rendimientos mucho más elevados que con metales. En resumen, estos efectos son la base de las aplicaciones de generación de electricidad y de refrigeración. Por lo tanto, un material termoeléctrico permite aprovechar el calor para la obtención de electricidad, o bien, es capaz de actuar a modo de refrigerador cuando se le aplica una corriente eléctrica.

4.1. Propiedades de los materiales termoeléctricos.

4.1.1. Efecto de Seebeck. Coeficiente de Seebeck.

En 1821 Thomas Johann Seebeck descubre el efecto termoeléctrico al observar la desviación de una aguja metálica al situarla entre dos conductores de materiales distintos, unidos por uno de sus extremos y sometidos a una diferencia de temperatura. Cuando se unen dos materiales distintos y se someten a una diferencia de temperatura, se crea una diferencia de potencial entre sus extremos frío y caliente. Este fenómeno es conocido como efecto de Seebeck, o efecto termoeléctrico.



Si se considera un material termoeléctrico con una geometría como el que se muestra en la figura 4.1 y se calienta uno de sus extremos, los portadores de carga, o electrones (depende del tipo de material del que se trate, ver apartado 5, correspondiente a los tipos de materiales termoeléctricos), de la región caliente poseerán mayor energía cinética que los electrones de la región fría. Como consecuencia, se quedarán los iones positivos en la zona de mayor temperatura, y se producirá una acumulación de electrones en la zona de menor temperatura. Esta situación prevalece hasta que el campo eléctrico desarrollado entre los iones positivos de la zona caliente y el exceso de electrones de la zona fría, impide el movimiento de electrones. Se creará entonces una diferencia de potencial entre los extremos frío y caliente de la pieza de material termoeléctrico. Esta diferencia de potencial debida a la diferencia de temperaturas es el llamado efecto Seebeck. Para cuantificar la magnitud de este efecto, se emplea un coeficiente denominado coeficiente de Seebeck.

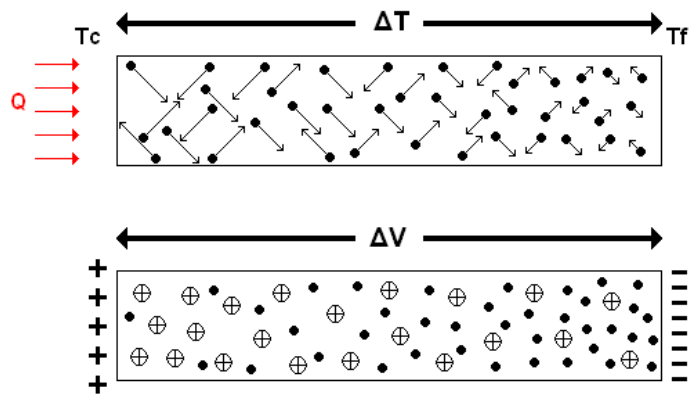


Fig. 4.1 Diferencia de potencial generada a partir de ΔT .

El coeficiente de Seebeck entre dos materiales distintos a y b (α_{ab}) consiste en el cociente entre la diferencia de potencial eléctrico (ΔV) entre la unión de a y de b, y la diferencia de temperatura ΔT . Aunque por convenio α es el símbolo para el coeficiente de Seebeck, a menudo también se emplea la letra S.

En un termopar como el de la figura 4.2, que puede ser considerado como un circuito formado por dos elementos distintos a y b. Si los puntos A y B se mantienen a diferentes temperaturas T_1 y T_2 , siendo $T_1 > T_2$, entre los puntos C y D aparece una diferencia de potencial $\Delta V = \alpha(T_1 - T_2)$.

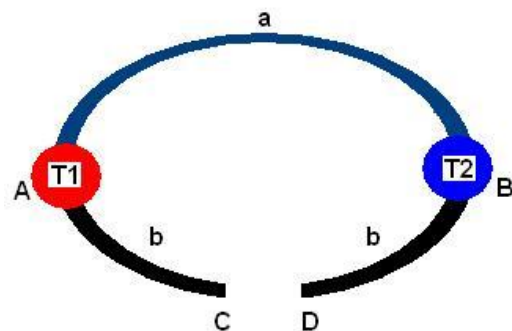


Fig. 4.2 Efecto Seebeck en termopar.

Por convenio, el signo del coeficiente de Seebeck se considera positivo cuando la corriente circula en el sentido de las agujas del reloj y negativo cuando lo hace en el sentido inverso.



$$\alpha_{ab} = \frac{\Delta V}{\Delta T}$$

Siendo:

ΔT , diferencia de Temperaturas, (T_1-T_2) .

ΔV , diferencia de potencial.

El coeficiente de Seebeck también se denomina Poder Termoeléctrico y se mide en V/K o, más usualmente, en $\mu\text{V/K}$. Los coeficientes de Seebeck de los materiales a y b por separado se relacionan con el coeficiente de Seebeck conjunto del siguiente modo:

$$\alpha_{ab} = \alpha_a - \alpha_b$$

4.1.2. Efecto de Peltier. Coeficiente de Peltier.

En 1834, Jean-Charles Peltier descubre el segundo efecto termoeléctrico. En la unión de dos materiales distintos, aparece una diferencia de temperaturas cuando los atraviesa una corriente eléctrica.

Peltier descubrió que las uniones de dos materiales distintos se enfriaban o calentaban, dependiendo de la dirección en que una corriente eléctrica pasara a través de ellas. El

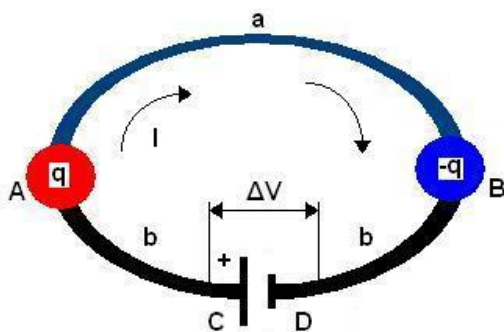


Fig. 4.3 Efecto Peltier en termopar.

calor, que es generado por la circulación de la corriente eléctrica en una dirección, es absorbido si se invierte su dirección. El efecto Peltier es, por lo tanto, la base para la aplicación de los materiales termoeléctricos en sistemas de refrigeración.

En la figura 4.3, se representa un ejemplo del efecto de Peltier. Es un proceso inverso al

realizado en el efecto Seebeck. Se aplica una diferencia de potencial entre los puntos C y D para que una corriente, con intensidad I, circule en el sentido de las agujas del reloj alrededor del circuito. Entonces se observa que la energía eléctrica está siendo transformada en energía térmica en el punto A, punto de unión de los materiales a y b. En el punto B, esta energía térmica se vuelve a transformar en energía eléctrica. Estas transformaciones provocan en el punto A un calentamiento (q), y en el punto B un enfriamiento (-q). Cuando la corriente se invierte, el punto A estará caliente mientras que el punto B estará frío.



La relación entre la corriente y el calor, determinan el coeficiente de Peltier, que se expresa con la siguiente ecuación:

$$\Pi_{ab} = \frac{q}{I}$$

Siendo:

Π_{ab} , coeficiente de Peltier.

I, intensidad de la corriente que recorre el circuito.

q, calor absorbido o cedido.

El coeficiente de Peltier se mide en W/A o en su equivalente, en V.

4.1.3. Efecto de Thomson. Coeficiente de Thomson.

En 1851, William Thomson, (Lord Kelvin), demuestra que los efectos Seebeck y Peltier están relacionados. Cuando se somete a un material a una diferencia de temperatura y, por lo tanto, es recorrido por un flujo de calor, genera una corriente eléctrica. El efecto de Thomson se distingue de los efectos de Seebeck y Peltier en la existencia de un único material, a diferencia de estos dos que necesitan de la unión de dos materiales distintos.

El efecto de Thomson relaciona el efecto de Seebeck y el efecto de Peltier con la cantidad de calor reversible generado, el cual es resultado de la circulación de una corriente eléctrica. Esta corriente eléctrica circula a lo largo de una región de un conductor en el cual hay una diferencia de temperaturas, es decir, el efecto de Thomson consiste en la existencia de un flujo de calor en cada segmento del material cuando existen simultáneamente un gradiente de temperaturas y una corriente eléctrica. Aunque el efecto de Thomson no es de una importancia primordial en dispositivos termoeléctricos, no debe ser descuidado en cálculos detallados. Si la diferencia de temperaturas es pequeña, la ecuación que describe el efecto de Thomson es la siguiente,

$$q = \tau I \Delta T$$

Siendo,

q, calor que se genera.

I, intensidad de corriente que circula por el material termoeléctrico.



ΔT , diferencia de temperaturas en el material termoeléctrico.

τ , coeficiente de Thomson.

El coeficiente de Thomson (τ), como se ha explicado con el efecto de Thomson, puede definirse directamente para un único material, al contrario que los coeficientes de Seebeck y de Peltier.

Los tres coeficientes, Seebeck, Peltier y Thomson, no son independientes entre sí, sino que están relacionados por unas ecuaciones denominadas relaciones de Kelvin.

$$\tau_{ab} = \alpha_{ab} T$$

$$\tau_a - \tau_b = T(d\alpha_{ab}/dT)$$

La validez de estas relaciones se ha demostrado para muchos materiales termoeléctricos y se asume, por tanto, su aptitud para todos los materiales empleados en aplicaciones termoeléctricas.

4.1.4. Figura de Mérito.

En ingeniería las figuras del mérito se definen para materiales o dispositivos, para determinar su utilidad relativa para un uso. Para caracterizar la eficiencia de los materiales termoeléctricos se determina la figura de mérito, representada por Z . Esta figura de mérito tiene dependencia con la temperatura y su valor es directamente proporcional a la eficacia del material termoeléctrico. Un convertidor termoeléctrico es una máquina térmica y, como todas las máquinas térmicas, obedece a las leyes de la termodinámica. Si se considera que el convertidor termoeléctrico funciona como un generador ideal, es decir, sin pérdidas de calor, la eficiencia se define como el cociente entre la energía eléctrica obtenida y el calor absorbido por el dispositivo termoeléctrico.

Para desarrollar una ecuación válida de la figura de mérito, se debe comenzar con el ciclo de Carnot, ya que su rendimiento será el máximo que se puede alcanzar según las leyes de la termodinámica. Como se observa en la figura 4.4,

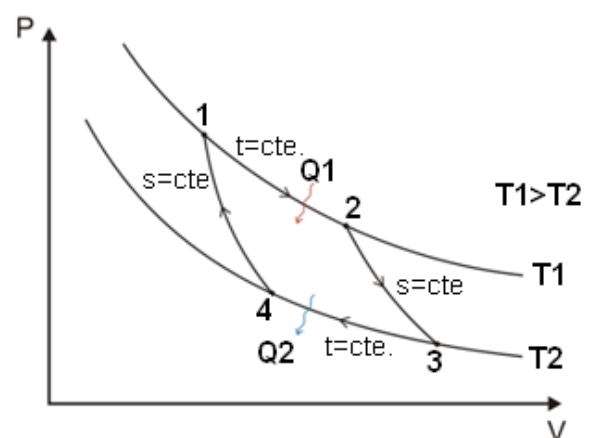


Fig. 4.4 Ciclo de Carnot.



el ciclo de Carnot se compone de dos etapas isotermas y dos etapas adiabáticas. Por tanto, existen dos focos a diferentes temperaturas. En los procesos isotermos se producirá un intercambio de calor entre el sistema y el ambiente, de forma que en el foco frío se cede calor (Q_2) al entorno, y en el foco caliente se absorbe el calor (Q_1). Como consecuencia, se produce un trabajo (W). El ciclo de Carnot es importante porque toda máquina térmica que opere entre dos temperaturas T_1 y T_2 obtendrá un rendimiento que no podrá ser nunca superior al rendimiento de Carnot. Este rendimiento, por lo tanto, sólo va a depender de las temperaturas de los dos focos.

$$\eta = \frac{E_{obtenida}}{E_{empleada}}$$

$$\eta_{Carnot} = \frac{W_{\acute{u}til}}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1} = \frac{T_c - T_f}{T_c}$$

La expresión para obtener los parámetros importantes en generación termoeléctrica, puede obtenerse considerando un generador simple, formado por un termopar con dos elementos termoeléctricos. Como se explicará posteriormente de manera más detallada

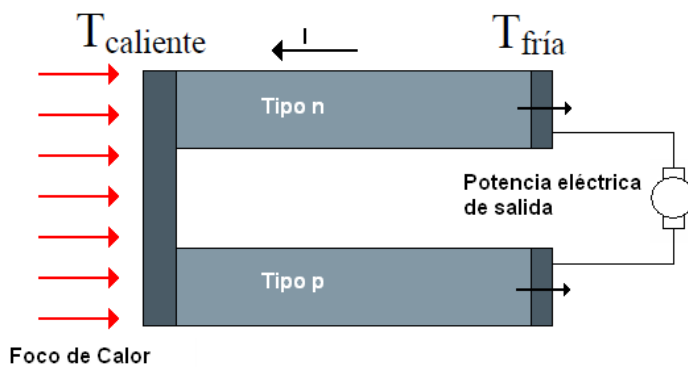


Fig. 4.5 Generación termoeléctrica por efecto Seebeck.

en el apartado 5 (correspondiente a materiales termoeléctricos) uno de estos elementos termoeléctricos será de tipo p, mientras que el otro será de tipo n, por lo que consideramos que el material de los elementos termoeléctricos es semiconductor. Cuando se habla de tipo p, o tipo n, se está indicando la dirección de la corriente eléctrica que circula a lo largo del elemento termoeléctrico.

En la figura 4.5 se muestra un circuito eléctrico en el cual se genera una energía eléctrica a partir de una fuente de calor. Se asume que las conductividades térmica y eléctrica, así como los coeficientes de Seebeck de los dos elementos son constantes. Teniendo esto en cuenta, la eficiencia del sistema de la figura 4.5 se puede expresar de la siguiente forma.

$$\phi = \frac{W_{producido}}{Q_{consumido}} = \frac{I^2 R}{\alpha_{ab} I T_c} = \frac{I^2 R}{k'(T_c - T_f) - \frac{1}{2} I^2 R}$$



$$\phi_{max} = \eta_{carnot} \gamma$$

Siendo,

k' , conductividad térmica de a y b en paralelo.

R , resistencia de a y b en serie.

T_c, T_f , temperaturas del foco caliente y foco frío.

ϕ , eficiencia.

Por tanto, si se opera convenientemente, resulta la siguiente expresión.

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

$$\bar{T} = \frac{T_c - T_f}{2}$$

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

Siendo,

Z_c , figura de mérito del par de elementos ab.

La eficiencia máxima es entonces el producto del rendimiento de Carnot, el cual es menor de la unidad, y γ , que representa la eficiencia correspondiente a los elementos del generador termoeléctrico. En la práctica, los dos elementos termoeléctricos de los que se compone el generador tienen constantes similares, suelen ser del mismo material. En ese caso, el concepto de la figura de mérito para un material está dado por la siguiente ecuación.

$$Z = \frac{\alpha^2}{k\rho}$$

Siendo,

k , conductividad térmica, (W/mK).

ρ , resistividad, (Ωm)



La figura de mérito (Z) tiene como dimensiones $1/T$ y, por tanto, se mide en K^{-1} . En el desarrollo de las expresiones matemáticas anteriores, para facilitar los cálculos y poder obtener expresiones apropiadas para su uso, se ha tenido en cuenta que los parámetros termoeléctricos que han aparecido son independientes de la temperatura. Aunque esto no sucede así, el error cometido que se produce es menor del 10%. El rendimiento que se obtiene en la conversión de energía térmica a energía eléctrica, en función del valor de Z y la temperatura del foco caliente, se puede observar en la figura 4.6.

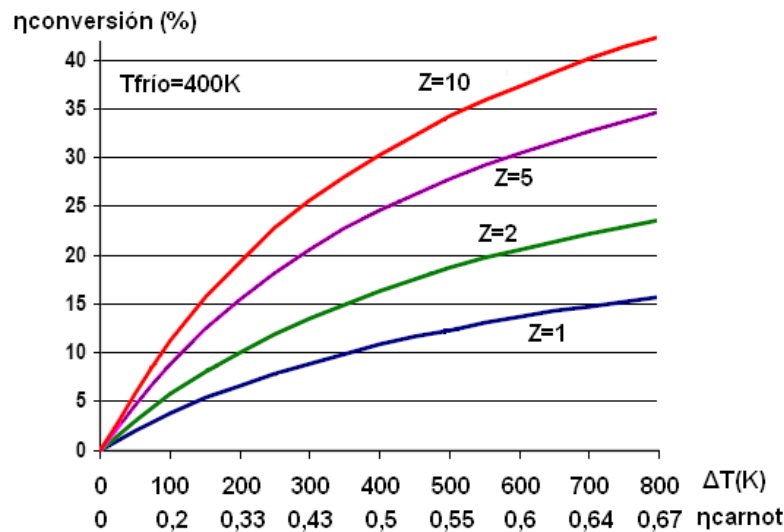


Fig. 4.6 Relación $\eta_{conversión}$ - η_{carnot} .

El aumento de la temperatura del foco caliente produce, obviamente, un incremento del rendimiento de Carnot. Un material con propiedades termoeléctricas como las de la figura y que posea una figura de mérito media, por ejemplo de $2 K^{-1}$, si funciona con una diferencia de temperaturas entre el foco frío y el foco caliente de, por ejemplo, 400K, tendrá un rendimiento de conversión de energía térmica a energía eléctrica del 16%.

Con la figura de mérito se puede comparar el rendimiento de materiales termoeléctricos que operen bajo las mismas condiciones de temperatura. Por lo tanto, para obtener un parámetro mediante el cual se puedan comparar unos materiales con otros, indiferentemente de este parámetro, y obtener un valor indicador de la eficiencia termoeléctrica de éstos, la figura de mérito se ha de expresar de manera adimensional. A esto se le llama figura de mérito adimensional y se designa por ZT . Siendo T la temperatura media de trabajo ($T = \frac{T_f + T_c}{2}$).

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



Obtenida la figura de mérito adimensional, para obtener materiales con buenas propiedades termoeléctricas se observa que será necesario tener valores elevados de ZT , por lo que será importante tener valores del coeficiente de Seebeck y diferencias de temperatura elevados, así como bajos valores de conductividad térmica y resistividad eléctrica. La conductividad térmica es una propiedad de los materiales que indica la capacidad que tienen sus moléculas de transferir energía cinética cuando están en contacto. Es decir, a medida que un material aumenta su temperatura, el nivel de agitación de sus moléculas aumenta. Este aumento del nivel de agitación de las moléculas será tanto mayor cuando mejor sea la conductividad térmica. En resumen, esta propiedad mide la capacidad que tienen los materiales de transmitir el calor. En el Sistema Internacional se mide en $W/m \cdot K$. Como propiedad termofísica de la materia, la conductividad térmica depende de la presión y de la temperatura. Por tanto, como se ha dicho, para desarrollar materiales con buenas propiedades termoeléctricas, los trabajos se enfocan a obtener valores de conductividad térmica bajos. Por ejemplo, la conductividad térmica de los óxidos termoeléctricos está en torno a $1W/m \cdot K$. Al obtener valores de conductividad térmica bajos, la diferencia de temperaturas entre los dos extremos del material será mayor, es decir, el equilibrio térmico en el material no se alcanzará con facilidad y, por tanto, se obtendrá mayor eficiencia.

La resistencia eléctrica de un material es la oposición que encuentra la corriente a su paso por un circuito eléctrico cerrado, dificultando el libre flujo de las cargas eléctricas o electrones. La resistencia de un material no depende de la intensidad que circule por él ni de la diferencia de potencial que exista entre sus extremos, es decir, la resistencia es un valor fijo para un material y una temperatura concretos. La resistencia eléctrica se mide en ohmios (Ω) y, según la ley de Ohm, se puede calcular del siguiente modo:

$$R = \frac{V}{I}$$

En función del valor de la resistencia, los materiales se pueden clasificar como aislantes o conductores. La resistividad se define como la resistencia de un trozo de alambre que tenga una unidad de longitud y una unidad de área transversal. Representa el grado de dificultad que presenta un material al paso de los electrones, sin importar las dimensiones de éste. La resistividad, designada por la letra griega rho (ρ), y medida en ohmios por metro ($\Omega \cdot m$), es la magnitud opuesta a la conductividad eléctrica, que es la capacidad de un material para permitir el paso de la corriente eléctrica a través de él y se representa por la letra griega σ . En el proceso de investigación y determinación de las propiedades termoeléctricas de los materiales, la resistividad será una magnitud que comporte mayor importancia que la resistencia y su valor será mucho más representativo.



Con una visión preliminar, parece difícil que un material posea simultáneamente una baja resistividad y una baja conductividad térmica. En el caso ideal, un buen material termoeléctrico debería poseer la conductividad eléctrica de un metal y, al mismo tiempo, tener la conductividad térmica de una cerámica. Por ese motivo, en este proyecto se sintetizarán un grupo de materiales que posean el mejor compromiso posible de ambas propiedades.

Como se ha dicho, las líneas de investigación están encaminadas a obtener valores lo más elevados posibles de ZT . Para tener una visión preliminar de sus órdenes de magnitud se considera que un material es viable cuando la figura de mérito adimensional es igual o superior a la unidad. En estos casos, es posible obtener rendimientos de conversión que hagan a estos sistemas rentables para aplicaciones destinadas al uso masivo.

4.1.5. Factor de Potencia.

El factor de potencia se designa por las letras PF, (Power Factor en inglés) y tiene un interés relevante, pues los valores elevados en el factor de potencia contribuyen a tener una mayor eficiencia en las propiedades termoeléctricas. El factor de potencia se obtiene a partir de la ecuación de la figura de mérito.

$$Z = \frac{\alpha^2}{k\rho} \Rightarrow PF = \frac{\alpha^2}{\rho}$$

Cuanto mayor sea el factor de potencia de un material, mayor será la potencia útil en aplicaciones de generación de electricidad mediante el efecto termoeléctrico. El factor de potencia se mide en W/K^2m , y se puede considerar que un material tiene aplicaciones termoeléctricas a partir de alrededor de $1 W/K^2m$ de factor de potencia.

Ref. Bibliografía:

[1] [4] [6] [13] [15] [16] [17] [18] [19] [20] [21] [22] [31]



5. Materiales termoeléctricos.

Para efectuar una clasificación de los materiales con propiedades termoeléctricas, uno de los parámetros que se suelen emplear es el de su conductividad eléctrica. Los metales poseen una elevada conductividad eléctrica, mientras que en los aislantes es muy baja, prácticamente nula. Entre estos dos tipos de materiales se sitúan los semiconductores, de los que nos ocuparemos a continuación.

5.1. Materiales semiconductores.

La conductividad eléctrica es directamente proporcional a la concentración de portadores de carga. Los electrones en los materiales metálicos, y los electrones y huecos en los materiales semiconductores, son los llamados portadores de carga. La concentración de los portadores de carga, y consecuentemente su difusión, es un aspecto importante en los diferentes tipos de materiales termoeléctricos.

La difusión de los portadores de carga se efectúa cuando un extremo del conductor se encuentre a diferente temperatura que el otro extremo. El proceso se lleva a cabo como se muestra en la figura 5.1, en la que se representa un termopar compuesto de dos elementos constituidos de un material semiconductor. Los portadores de carga calientes se desplazarán desde la región caliente hasta la región fría del conductor debido a que

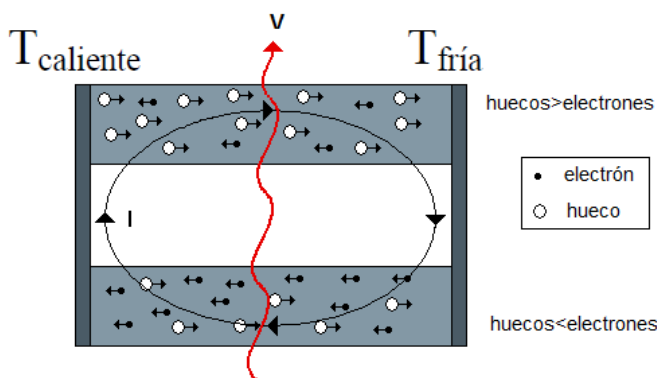


Fig. 5.1 Difusión de portadores.

hay una menor densidad de portadores de carga calientes en la región fría. Los portadores de carga fríos, por su parte, se desplazan hacia el extremo caliente por el mismo motivo. Es decir, los electrones se desplazan en el sentido de las agujas del reloj, creando una corriente eléctrica que circula en el termopar. En el caso de considerar los portadores de carga como huecos, el desplazamiento se producirá en el sentido contrario. En la imagen se puede ver que uno de los elementos posee mayor carga de electrones que el otro elemento, y es esta carga de electrones lo que marca el sentido de circulación de la corriente eléctrica, además del hecho de que el elemento sea tipo p ó n. Decir que un elemento es de tipo p o n,



significa lo siguiente, para la refrigeración o generación de electricidad por efecto termoeléctrico, un módulo está constituido por pares conectados eléctricamente. Cada uno de estos pares, o elementos, está formado por un material semiconductor, que será bien de tipo p, o bien de tipo n. Cuando el elemento posee un coeficiente de Seebeck positivo, se dice que el elemento es de tipo p. Si, por el contrario, tiene un coeficiente de Seebeck negativo, el elemento será de tipo n. Ambos elementos están unidos por un material conductor cuyo poder termoeléctrico se supone que es nulo. Al resultado de esta unión de dos elementos termoeléctricos y el material que los une, se denomina termopar. Como se ha comentado en la explicación anterior de la difusión de los portadores, la corriente eléctrica que circula por el termopar es impuesta por la difusión de los portadores, es decir, por los electrones y los huecos.

En un sistema donde los extremos del conductor se mantienen a una diferencia de temperatura, hay una difusión constante de portadores. Si la difusión entre los portadores fríos y los calientes es la misma, no existirá una diferencia de potencial entre los dos extremos del elemento. Sin embargo, los portadores se difunden irregularmente a causa de impurezas e imperfecciones. Si esta difusión es dependiente de la energía térmica aplicada en uno de los extremos del material, los portadores calientes y fríos se desplazarán de manera desigual creando, en un extremo del material, una densidad mayor de portadores que en el otro extremo. Este proceso favorece la separación entre las cargas positivas y las negativas, produciéndose una diferencia de potencial.

La concentración de portadores para la cual la figura de mérito se optimiza, corresponde a los materiales semiconductores. Por lo tanto, estos son los materiales con mayor interés para las aplicaciones termoeléctricas. Aunque las propiedades termoeléctricas aparecen en casi todos los materiales conductores, se considera que un material es termoeléctrico, cuando $ZT > 0,5$.

Los materiales semiconductores muestran mejores valores de ZT que otros materiales, debido a que, como se ha comentado anteriormente, los materiales aislantes poseen una baja conductividad eléctrica, mientras que los materiales metálicos poseen una elevada conductividad eléctrica pero bajo coeficiente de Seebeck, en torno a $10\mu\text{V/K}$. Por otro lado, la resistividad eléctrica en los semiconductores es inversamente proporcional a la temperatura, es decir, a medida que aumenta la temperatura, disminuye la resistividad.

5.2. Materiales metálicos.

Los materiales metálicos se caracterizan principalmente por la proporcionalidad entre la resistividad eléctrica y la temperatura, es decir cuanto mayor sea la temperatura, mayor será la resistividad. Además, la conductividad térmica en los metales está dominada por



electrones y, en la mayoría de los casos, es proporcional a la conductividad térmica de acuerdo con la ley de Wiedemann-Franz que establece que, en el caso de materiales metálicos a temperaturas no demasiado bajas, el cociente entre las conductividades térmica (k), y eléctrica (ρ), es directamente proporcional a la temperatura.

$$\frac{k}{\rho} = LT$$

Siendo L , el número de Lorentz, ($L=2,45 \times 10^{-8} \text{ W/K}^2$). Esto se debe a que cuando existe un gradiente de temperaturas, el flujo de calor es transportado por los electrones, y que al ser un material metálico, se comportan según las leyes de la teoría cinética de los gases, es decir, se producen choques entre ellos. Como consecuencia de esto, resulta complicado encontrar valores elevados de ZT en los materiales metálicos. Por este motivo, los metales apenas se emplean en la fabricación de dispositivos termoelectricos, excepto en la fabricación de sensores de temperatura (termopares).

5.3. Materiales cerámicos.

Actualmente, en la fabricación de dispositivos termoelectricos se emplean mayoritariamente aleaciones semiconductoras, las cuales alcanzan valores de ZT próximos a uno, por ejemplo Bi-Te, Sb-Te o Si-Ge. La necesidad de encontrar materiales termoelectricos más eficientes, que trabajen a temperaturas elevadas, ha hecho que las investigaciones se orienten hacia los óxidos cerámicos. Los óxidos se consideran el futuro de las aplicaciones termoelectricas, ya que poseen muchas ventajas, como elevada resistencia a la oxidación, estabilidad a elevadas temperaturas, no son tóxicos, etc. Los óxidos habían sido ignorados durante mucho tiempo por la comunidad científica hasta el descubrimiento del Na_xCoO_2 en 1997. Este hecho activó el interés por la investigación de los óxidos basados en el cobalto, lo que ha llevado al descubrimiento de otros miembros de esta familia, denominados cobaltitas. El máximo valor de ZT generado por este grupo de compuestos ha superado la unidad. En contraste, los materiales de tipo n que han sido descubiertos sólo han generado valores de ZT bajos, menores de la unidad. Para mejorar las prestaciones de generación termoelectrica utilizando óxidos, la fabricación de módulos es indispensable. Sin embargo, se han encontrado algunos problemas en la fabricación de estos módulos, ya que los óxidos ofrecen baja resistencia mecánica, y una elevada resistencia en el contacto entre óxidos y electrodos. Por este motivo, en ocasiones la utilización de los óxidos en los dispositivos termoelectricos ha sido discutida. La competitividad en la búsqueda de nuevos óxidos con propiedades termoelectricas ha llevado a investigaciones desde



diferentes puntos de vista, desde el diseño de los materiales a la búsqueda de uniones con menor resistencia eléctrica.

Ref. Bibliografía:

[1] [4] [15] [16] [22] [31]



6. Módulos termoelectricos.

Los módulos termoelectricos se basan en la teoría de que cuando ciertos materiales se calientan, se genera una diferencia de potencial significativa. Y en modo inverso, cuando se aplica un voltaje a estos materiales con propiedades termoelectricas, un extremo se calienta mientras que el otro extremo se enfría. Sin embargo, este tipo de dispositivos tiene un gran inconveniente, suelen ser muy poco eficientes. El problema fundamental que surge de la investigación en materiales termoelectricos es que deben ser buenos conductores de la electricidad, pero no del calor y, en la mayoría de los materiales, estas dos propiedades suelen variar en el mismo sentido. Al mismo tiempo que se buscan materiales con propiedades adecuadas y se investiga para aumentar el valor de la figura de mérito, se hacen esfuerzos para mejorar las prestaciones de los termopares en aplicaciones de generación de electricidad. El potencial de salida de un termopar construido con materiales semiconductores es relativamente bajo, del orden de cientos de microvoltios por grado. Por ese motivo, en la práctica, se conectan un gran número de estos termopares. Los módulos termoelectricos tienen una construcción robusta y convierten la energía directamente, sin partes móviles, y sin efectos adversos como vibraciones, ruidos o productos de desecho. El modo de conexión de los módulos termoelectricos puede verse en la figura 6.1, se conectan eléctricamente en serie, es decir, se intercalan los elementos de modo que resulten n-p-n-p-n-p y así sucesivamente.

La conexión térmica se realiza en paralelo, esto quiere decir que todas las uniones donde la corriente va del elemento p al n, estén en contacto térmico con la misma cara del módulo donde se liberará calor, y todas las uniones donde la corriente va del elemento n al p, estén en contacto térmico con la otra cara, que absorberá calor. Los elementos semiconductores se colocan entre dos placas cerámicas, de elevada conductividad térmica pero baja

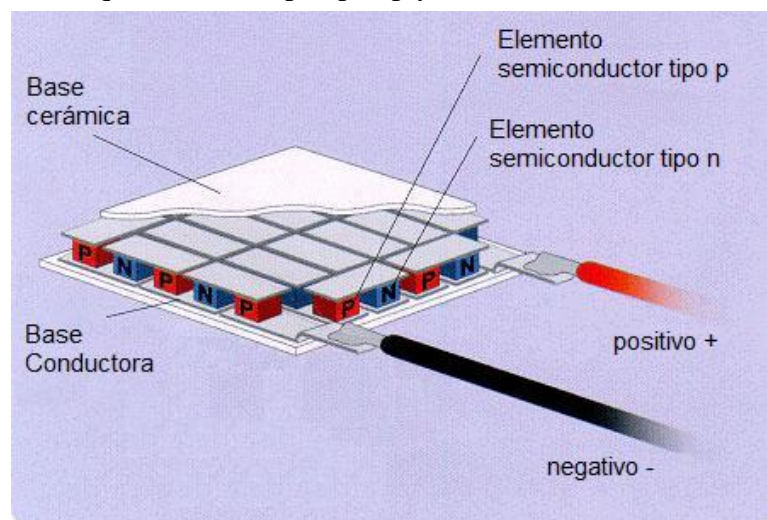


Fig. 6.1 Módulo termoelectrico.

conductividad eléctrica, para formar lo que se denominan módulos termoelectricos. Un módulo termoelectrico es un sistema de conversión termoelectrica cuya construcción, en bloque, es muy similar para las aplicaciones de generación de electricidad y de refrigeración. Su principal diferencia radica en la geometría de los termoelementos, debe ser alargada, para aplicaciones de generación y, en el caso de refrigeración, la forma será más gruesa y achatada. El tamaño de los módulos termoelectricos es muy



variable, puede ir desde 1,5 hasta más de 50 mm². El funcionamiento de los módulos termoeléctricos se basa en dos efectos conocidos y mencionados anteriormente, el efecto de Seebeck, y el efecto de Peltier.

Los módulos termoeléctricos que operan en aplicaciones de intercambio de calor, normalmente refrigerando, son los llamados módulos Peltier. Se utilizan normalmente para enfriar porque el consumo de una célula Peltier es bastante alto y su eficiencia como calentador es bastante baja.

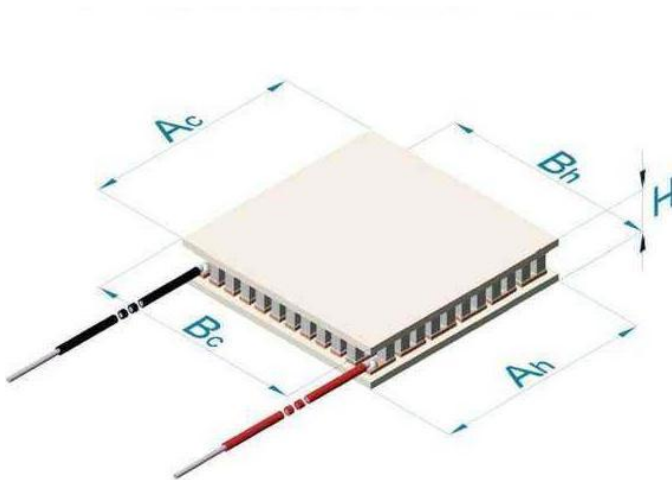


Fig. 6.2 Módulo termoeléctrico.

El funcionamiento de un módulo Peltier consiste en lo siguiente, cuando una corriente eléctrica continua circula a través del módulo, un flujo de calor se desplaza desde una cara del dispositivo hasta la otra cara. La cara que está a menor temperatura se utiliza como refrigerador. Dependiendo de la potencia del módulo puede refrigerar desde pequeños aparatos electrónicos, como microprocesadores, hasta aparatos de mayor tamaño para uso doméstico. Si la corriente aplicada se

invierte de sentido, el módulo Peltier funcionará como calentador. Como cualquier otro dispositivo, las condiciones ambientales influirán en las prestaciones de los módulos Peltier.

Los módulos Peltier son de un tamaño extremadamente pequeño, un módulo típico como el de la figura 6.2, tiene un espesor de $H=4\text{mm}$, y sus caras A y B miden 12 mm de lado. Sin embargo, a pesar de su reducido tamaño tiene unas prestaciones bastante elevadas. A la hora de representar las prestaciones de una célula Peltier, se indican los siguientes parámetros.

ΔT_{max} , diferencia de temperatura máxima en el módulo, para $Q=0$.

Q_{max} , capacidad de enfriamiento correspondiente a $\Delta T=0$.

I_{max} , corriente eléctrica del dispositivo, a ΔT_{max} .

U_{max} , voltaje, para I_{max} y $Q=0$.

A continuación, en las figuras 6.3, 6.4, 6.5 y 6.6, se representan unas gráficas que relacionan los parámetros definidos en las células Peltier.

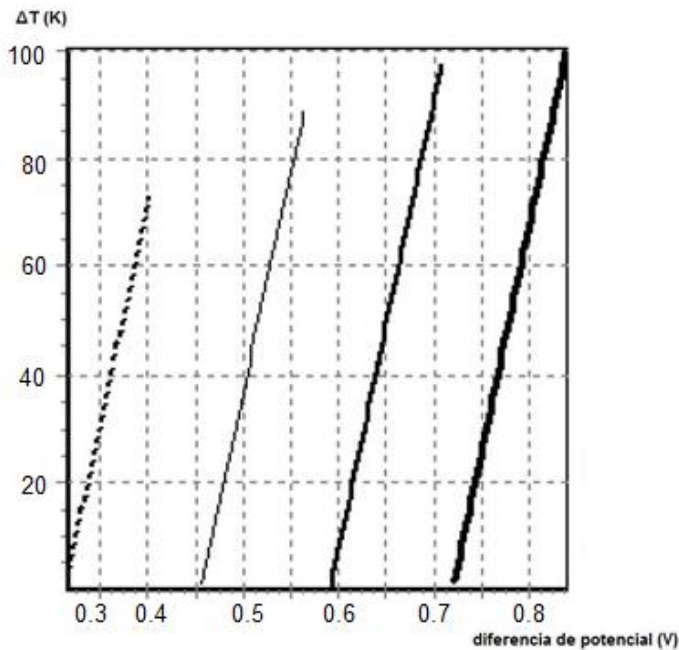


Fig. 6.3 ΔT - ΔV .

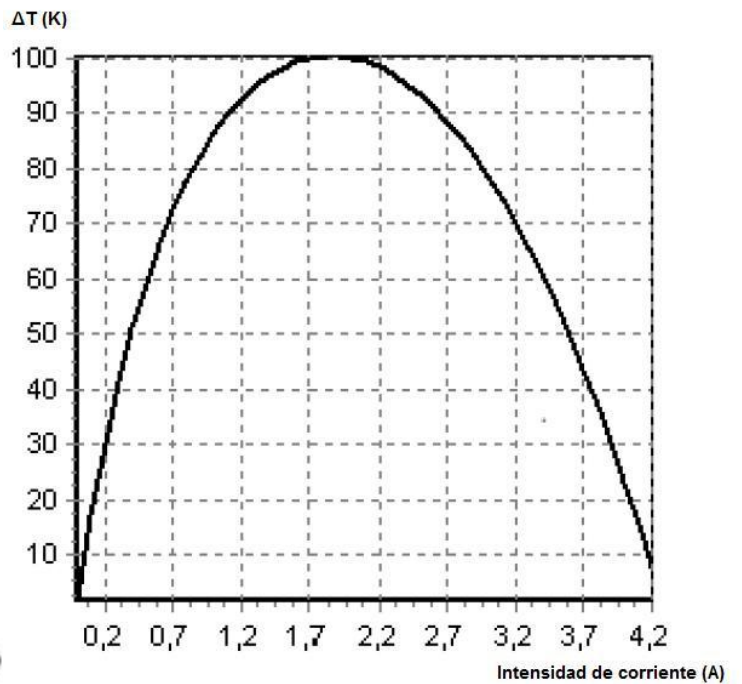


Fig. 6.4 ΔT -I.

En la figura 6.3 se observa cómo dependiendo del rango de diferencia de temperaturas que ofrezca el fabricante en sus módulos, éstos necesitan de una mayor diferencia de potencial. La diferencia de potencial y la diferencia de temperatura son directamente proporcionales. En la figura 6.4, se representa la curva que relaciona la diferencia de temperatura proporcionada con la intensidad suministrada. Se puede observar que no siempre una mayor intensidad de corriente hace que el módulo produzca una mayor variación de temperatura entre sus caras. En la figura 6.5 se representa el COP (Coefficient of Performance) en función de la temperatura. El COP representa el rendimiento de un dispositivo de refrigeración. Como se puede observar en la gráfica, para valores óptimos de COP, no se obtienen diferencias de temperaturas muy elevadas. Otro aspecto a destacar en esta gráfica, es que el COP proporcionado por los módulos Peltier no es demasiado elevado, es decir, si se compara el COP de bombas de calor convencionales, con COP medios en torno a 3, con un módulo de Peltier, este resulta ser bastante inferior. En la figura 6.6, se puede comprobar que cuanto mayor sea la diferencia de temperatura mayor cantidad de calor se está emitiendo al foco caliente.

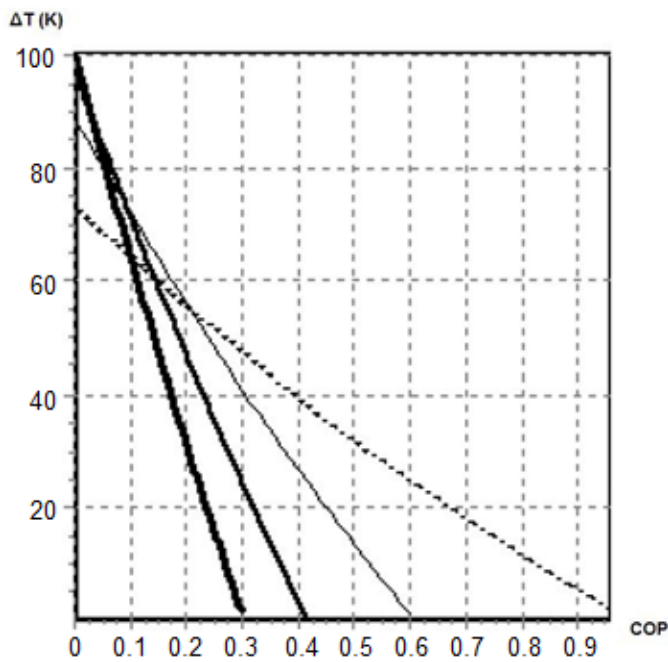


Fig. 6.5 ΔT -COP.

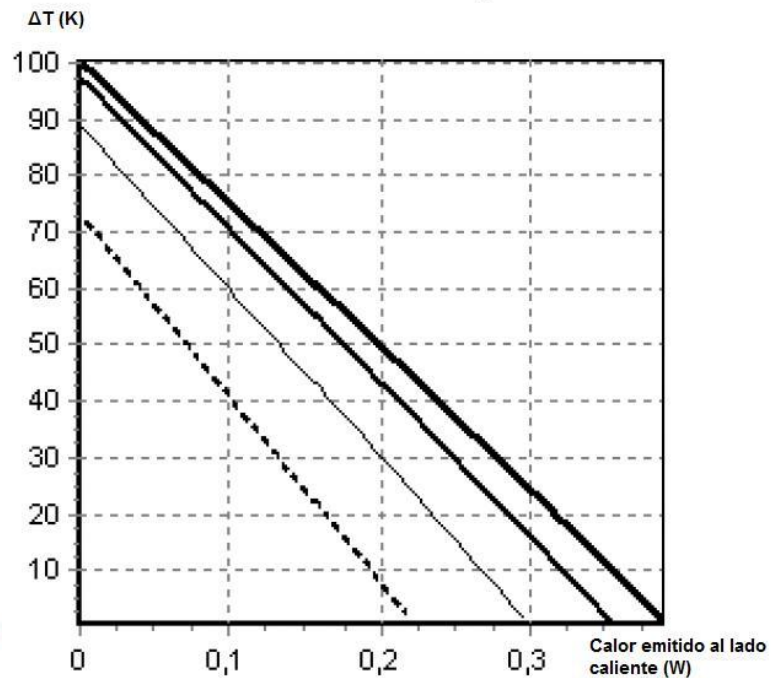


Fig. 6.6 ΔT -W.

Como resultado del gran desarrollo que ha sufrido la tecnología, y los avances en los materiales de los últimos años, la vida útil de los módulos termoeléctricos es un factor a su favor. Los módulos termoeléctricos actuales proporcionan un largo período de uso, con un rango entre las 100.000 y las 200.000 horas. Esto se debe a que en el proceso de fabricación y mejora de las propiedades de los materiales termoeléctricos se les somete a procesos a elevadas temperaturas por tanto, durante su funcionamiento, estos dispositivos, al estar operando en elevadas temperaturas, sufren un continuo proceso de mejora de sus propiedades.

La máxima diferencia de temperaturas que puede ser lograda con un único módulo puede verse limitada a las propiedades de los materiales empleados. Sin embargo, es posible incrementar esta diferencia de temperaturas mediante la instalación de varios módulos de manera superpuesta. Se consigue, de esta forma, que la temperatura del lado frío del primer módulo sea mayor que la temperatura del lado frío del módulo del segundo piso. En las imágenes 6.7 y 6.8 se pueden ver como se superponen unos módulos sobre otros.

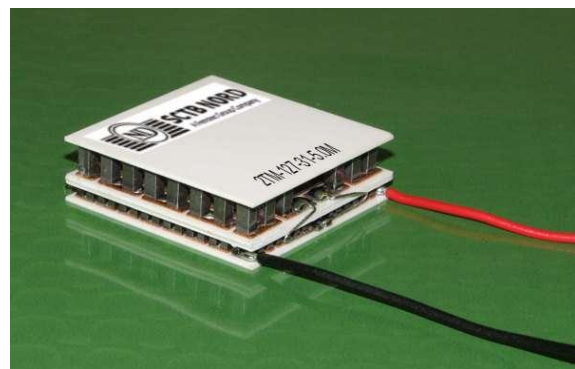


Fig. 6.7 Módulo termoeléctrico.

La apariencia piramidal de este tipo de configuraciones refleja que los módulos que operan con unas temperaturas más elevadas deben ser más grandes que los que operan con unas



temperaturas más bajas. Otra forma de aumentar esta diferencia de temperatura es aumentar el espesor de uno de los pisos de los que se compone el módulo, como ocurre en la figura 6.7. La temperatura de la cara más fría en estos montajes será directamente proporcional al número de pisos que tenga la configuración de los módulos. Sin embargo, existe una limitación práctica debido a la resistencia térmica de las interfases de los módulos, aunque hay disponibles comercialmente configuraciones de hasta seis pisos.



Fig. 6.8 Módulo termoeléctrico.

En el proceso de montaje de un módulo Peltier se deben de realizar una serie de consideraciones para evitar un funcionamiento incorrecto. En la figura 6.9 se puede observar un ejemplo de las diferentes partes en el montaje de un módulo Peltier. En el sentido de circulación del flujo de calor, en primer lugar está el

radiador de la cara fría, aunque no se encuentra en todos los montajes de módulos Peltier, si es bastante importante cuando se pretende enfriar el ambiente próximo al radiador, al aumentar la superficie de contacto del aire con la parte fría del montaje, ya que se mejora la transferencia de calor. La capa aislante es de mayor importancia para evitar la condensación, ya que se corre el riesgo de dañar el módulo por contacto con el agua. El separador consiste en una pletina de cobre o aluminio, plana y de aproximadamente 1 mm de espesor.



Fig. 6.9 Conjunto termoeléctrico.

De esta forma se obtiene una transferencia óptima de calor entre la cara fría del módulo, y la parte del aislante y radiador. Esta capa es imprescindible cuando los elementos que



queremos refrigerar son partes de ordenadores, como un microprocesador. El radiador de la cara caliente de la célula Peltier también es un elemento importante, el calor que se genera en esta parte del módulo es necesario evacuarlo, de no ser así se corre el riesgo de quemar el dispositivo termoelectrico. Y por último, un ventilador para mejorar la evacuación de calor del radiador ya que mejorando la circulación de aire se consigue mejorar el coeficiente de convección y, por tanto, la transferencia de calor.

Hace entre 5 y 10 años los únicos módulos termoelectricos que se comercializaban eran los de refrigeración. Sin embargo, el diseño y comercialización de los módulos de generación termoelectrica ha llegado a ser viable adecuando la geometría y composición de los termoelementos para esta aplicación. El avance de la tecnología de los materiales ha permitido que en la actualidad los generadores termoelectricos puedan funcionar durante décadas sin la necesidad de un mantenimiento periódico. El efecto sobre el que se fundamenta la generación termoelectrica es el conocido efecto Seebeck. Al establecer una diferencia de temperatura en torno a 250°C en un módulo Seebeck se puede generar electricidad. La generación termoelectrica es el campo donde mayores esfuerzos se dedican en la investigación de los materiales termoelectricos, debido a la gran cantidad de energía en forma de calor que actualmente se desperdicia. En la imagen 6.10 quedan reflejadas estas pérdidas, se puede observar que la mayoría de la energía transformada no se aprovecha, de modo que el empleo de módulos de generación termoelectrica, a pesar de que no tengan rendimientos muy elevados (actualmente sobre el 10%), contribuyen a mejorar la eficiencia de los ciclos termodinámicos. La construcción de los módulos de generación termoelectrica es prácticamente idéntica a la de los módulos Peltier. Consisten en parejas de elementos de material semiconductor de tipo p y tipo n,

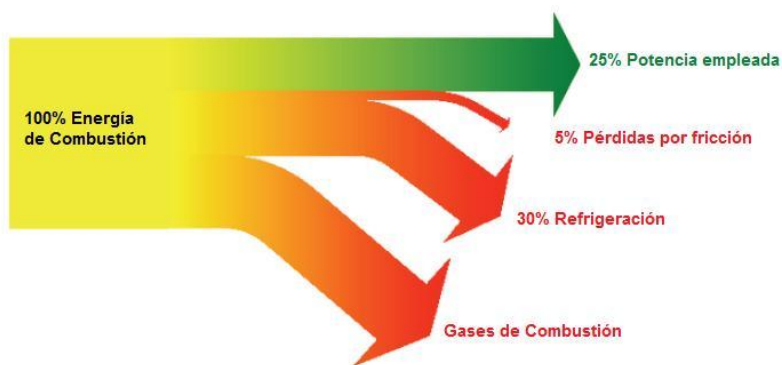


Fig. 6.10 Pérdidas energéticas.

formando termopares. La geometría de los termoelementos es diferente entre los módulos Peltier y los módulos de generación termoelectrica, como ya se ha explicado anteriormente. Los termopares se conectan eléctricamente del mismo modo que los módulos

Peltier sin embargo, el funcionamiento es inverso, cuando se le aplica calor a una de las caras, este dispositivo genera electricidad. Un aspecto que merece la pena comentar en los módulos de generación termoelectrica es la eficiencia. Para un proceso de conversión energético general se toma la variable U como la energía de que dispone el sistema y W es el trabajo obtenido. Por la primera ecuación de la termodinámica, o ley



de la conservación de la energía, la energía fuera del sistema (Q) es $U-W$, por tanto, la eficiencia de ese sistema es $\eta_i = \frac{W_i}{U_i}$.

Para dos elementos termoelectricos, conectados térmicamente en paralelo, como en un termopar de elementos de tipo p y n, la eficiencia combinada es una media ponderada entre la eficiencia de los dos generadores (elementos) y el flujo de calor que los atraviesa. Es decir, la expresión queda del siguiente modo,

$$\eta_{1+2,paralelo} = \frac{W_1 + W_2}{U_1 + U_2} = \frac{\eta_1 U_1 + \eta_2 U_2}{U_1 + U_2}$$

Para dos procesos conectados en serie el calor fuera del sistema uno, es el calor de dentro del sistema dos, es decir, $U_2=U_1-W_1$. La eficiencia de los sistemas combinados, es el cociente entre el trabajo de los dos sistemas, y la energía suministrada al primer sistema. La expresión resulta,

$$\eta_{1+2,serie} = \frac{W_1 + W_2}{U_1}$$

Si se combinan estas expresiones, se obtiene la regla para las eficiencias en serie,

$$1 - \eta_{1+2,series} = (1 - \eta_1)(1 - \eta_2)$$

Si se tienen muchos procesos conectados en serie la ecuación se reduce a lo siguiente,

$$1 - \eta_{serie} = \prod_i (1 - \eta_i)$$

Aunque las ecuaciones que se han obtenido no son muy complicadas, a menudo es más simple comparar la eficiencia y las prestaciones de los elementos individualmente, en lugar de en pares n y p.

Cualquier fuente de calor, desde la procedente de la energía solar, geotérmica, o de los océanos, puede ser una fuente de energía apropiada para generar electricidad. Los generadores termoelectricos los han utilizado la NASA y las industrias del petróleo durante muchos años, pero en los últimos años esta tecnología ha empezado a estar disponible para el público en general. Respecto al modo de instalación de los módulos, composición de bloques con varias unidades, etc. se efectúa del mismo modo que con los módulos Peltier explicados anteriormente.

Otro tipo de dispositivos termoelectricos que se emplean en aplicaciones en las que el rango de temperaturas de trabajo es muy grande, son los módulos segmentados. Las temperaturas en las cuales se emplean los módulos segmentados son las siguientes, en la



parte caliente las temperaturas oscilan entre los 350 y los 973K y en la parte fría entre 300 y 850K. La composición de los módulos segmentados consiste en la utilización de varios materiales termoeléctricos en cada rama. Cada uno de estos materiales, opera en un intervalo de temperaturas en el que se maximiza su rendimiento. La figura 6.11 ilustra el concepto de módulo termoeléctrico segmentado. Se puede observar como existe una diferencia de temperaturas muy elevada, 700K, entre la zona fría y la zona caliente. Como ningún material termoeléctrico es eficaz en todo este rango de temperatura, se dispone de un módulo compuesto por varios de ellos. En la imagen 6.11 se representa un elemento, el de tipo p, compuesto de tres materiales diferentes,

mientras que el elemento de tipo n se compone de dos. La longitud de estos materiales se elige de forma que sean utilizados en el rango de temperaturas en que sean más eficaces. Es decir, el diseño se realiza de modo que la longitud de cada segmento, así como su composición, sean los adecuados para ser instalados en cada lugar, de modo que sea capaz de generar un máximo de prestaciones, según

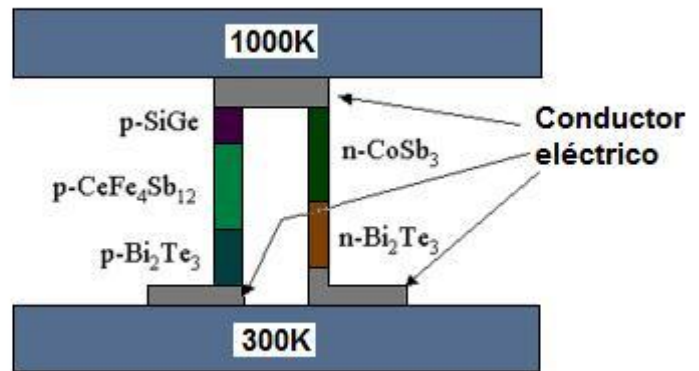


Fig. 6.11 Módulo segmentado.

sea el rango de temperaturas en esa zona. Un módulo construido de esta manera permite lograr una potencia eléctrica, y rendimiento de conversión, mucho más elevados que si cada elemento estuviera compuesto de un único material. A pesar de las buenas prestaciones de estos dispositivos, los módulos segmentados resultan mucho más caros que los módulos convencionales, por lo que su empleo se restringe a aplicaciones en las que el coste no sea un factor decisivo a la hora de la elección.

Ref. Bibliografía:

[1] [6] [7] [8] [14] [15] [16] [23] [25] [26] [27] [28] [29] [30] [31]



7. Aplicaciones y Dispositivos Termoeléctricos.

Las aplicaciones de los materiales termoeléctricos son muy amplias, principalmente se basan en la utilización de los módulos termoeléctricos explicados en el apartado 6. Sin embargo, son tantos los posibles usos, que van desde la simple medición de temperaturas, hasta aplicaciones espaciales y complicados generadores de radioisótopos.

La primera aplicación en la que se puede pensar de los materiales termoeléctricos es la medición de temperaturas. La construcción de termopares mediante la aplicación del

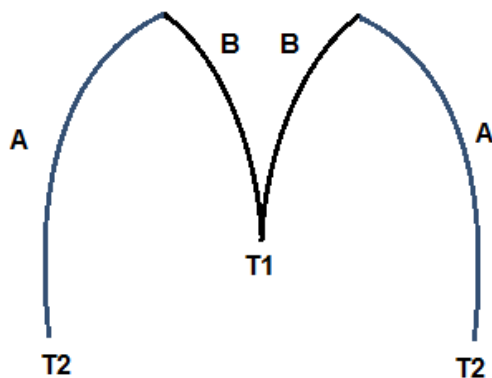


Fig. 7.1 Termopar.

efecto Seebeck, con dos metales diferentes, es una de las aplicaciones más sencillas de los materiales termoeléctricos. En la figura 7.1 se puede observar un termopar construido con dos metales A y B. Para una temperatura T_1 conocida, y conociendo la diferencia de potencial creada por el efecto Seebeck entre dos puntos del termopar, se puede obtener la temperatura T_2 .

Una gran parte de los recursos energéticos totales del planeta se consumen en forma de energía térmica. Tras su utilización, la

mayor parte del calor se expulsa a la atmósfera, ríos u océanos, utilizados como métodos de refrigeración. Se estima que la cantidad de calor que se desperdicia tras los procesos industriales durante un año en Japón es de $2,72 \times 10^{14}$ Kcal, y 40 millones de toneladas equivalentes de petróleo en Corea. Recientemente, la protección del medio ambiente para la prevención de los efectos del calentamiento global está cobrando mayor importancia. Las tecnologías existentes para el uso eficiente de la energía, y para la recuperación del calor, tienen sus limitaciones. Consecuentemente, el desarrollo de las tecnologías innovadoras en el campo de las energías, como conversión, almacenamiento, transporte, etc. requiere resultados urgentes. Se diferencian en la actualidad cuatro sectores en los que se debe mejorar el sistema de aprovechamiento de la energía, utilización industrial del calor, sistemas de cogeneración, pérdidas de energía debido a su transporte y la gestión de los residuos y emisiones. Los sistemas de generación termoeléctrica son muy convenientes para estas vías de desarrollo de la energía mencionadas. La investigación y el desarrollo de la generación termoeléctrica ha sido adoptada en muchos países, como Estados Unidos, Reino Unido, Japón, Corea, etc. Un ejemplo de aplicación de materiales termoeléctricos en generación de potencia, es en una central térmica, compuesta por caldera, quemador, turbinas, chimenea, etc. El sistema termoeléctrico que se deberá instalar depende del nivel de temperaturas de



operación de los elementos de la central. Un sistema termoeléctrico para un rango de elevadas temperaturas, entre 1000 y 1200K, se deberá instalar en las secciones del quemador y de la caldera. Se pueden distinguir dos métodos de extracción de calor, desde los conductos de la industria, hasta los dispositivos termoeléctricos. Intercambio directo de calor desde el gas de combustión al módulo termoeléctrico, mediante radiación de calor o convección forzada. La otra opción, intercambio indirecto, consiste en lo siguiente, el calor de los gases de combustión es transportado con un conducto secundario mediante aire o un fluido orgánico. En este caso el sistema termoeléctrico puede ser instalado de forma independiente a las calderas. Así se puede reducir el efecto de cualquier irregularidad, causada por el sistema principal, en el funcionamiento del generador termoeléctrico. Además, el mantenimiento del sistema termoeléctrico es mucho más sencillo, ya que el fluido de trabajo está limpio. Un sistema termoeléctrico para un rango intermedio de temperaturas, alrededor de los 473K, se puede emplear en la sección de la chimenea.

En conexión con los problemas medioambientales, la aplicación de los dispositivos termoeléctricos a los vehículos es actualmente de interés en la industria del automóvil. El mayor interés está en producir potencia a partir del calor procedente de los gases de escape y de la refrigeración del motor. Se puede ver un ejemplo de la instalación de dispositivos termoeléctricos en un vehículo en la figura 7.2.

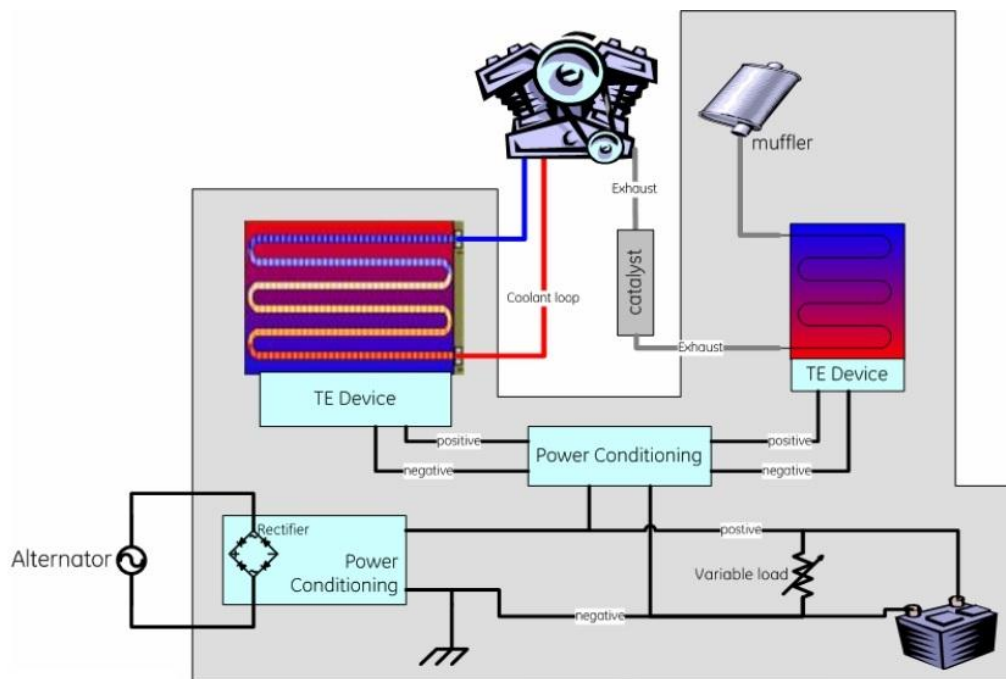


Fig. 7.2 Esquema de un motor con dispositivos termoeléctricos.

Se han colocado dos generadores termoeléctricos, uno en el sistema de refrigeración del motor y el otro en el tubo de escape. La energía generada por estos dispositivos se almacena en la batería. El generador termoeléctrico se utiliza para convertir el calor de



los gases de los tubos de escape directamente en electricidad, reduciendo el consumo de combustible. Las características específicas del generador termoeléctrico, ya que produce una corriente de entre 5 y 10A, lo hacen ideal para cargar la batería. De este modo, se puede reemplazar el alternador y producir la electricidad mediante dispositivos termoeléctricos. Una regla que existe para conocer el balance de energía de un motor de combustión interna es que la potencia disponible para conducir el vehículo es aproximadamente la tercera parte del total de energía consumida. Las restantes dos terceras partes se reparten igualmente entre el calor evacuado en los gases de escape y el calor del sistema de refrigeración. Por ejemplo, para un motor que genera una potencia de 100 CV, es decir 75kW, se consumen 50kW como energía disipada en forma de calor. Por tanto, si de estos 50kW se recupera, aunque solo sea una pequeña parte, se conseguirá un considerable aumento del rendimiento. La primera aplicación de los materiales termoeléctricos a los automóviles se realizó en Alemania en 1988. Los estudios se realizaron con un compuesto de Fe-Si con el cual se obtuvieron los siguientes resultados, $ZT \sim 0,2$, conductividad térmica (k) 5×10^{-2} W/cm·K, factor de potencia (PF) 10^{-5} W/cm·K², aunque tenía un tamaño bastante grande, 15,5mm de lado por 13mm de longitud. Se obtuvo una potencia de salida de 1W por cada par de elementos cuando operaba a una diferencia de temperaturas en torno a los 600°C. Algunos años más tarde, en 1996, el grupo Nissan desarrolló un prototipo de generador termoeléctrico en vehículos de motor de gasolina empleando aleaciones de Si-Ge. Obtuvieron valores de $ZT \sim 0,6$. El módulo consistía en ocho parejas de elementos de tipo p y tipo n y forma cuadrada de 20 mm de lado y 9,2 mm de ancho. Es decir, el tamaño de los elementos se había reducido considerablemente. Se construyó un generador formado por 72 módulos, que era capaz de generar 35,6W de potencia. En las aplicaciones de los termoeléctricos a los vehículos existe gran variedad de rangos de temperatura donde se pueden instalar los generadores. Desde 100°C hasta superar los 650°C. Debido a que la mayoría de los materiales no logran operar correctamente a rangos de temperatura muy amplios, es necesario maximizar el ZT de los materiales en el rango correcto de temperatura. Para solucionar este problema se recurre al diseño de módulos segmentados, o bien al uso de módulos con varios pisos. Estos dos tipos de dispositivos fueron comentados en el apartado 4.

La industria de la refrigeración termoeléctrica comenzó a partir de 1960 y se desarrolló lentamente durante alrededor de 30 años, principalmente en los Estados Unidos y Japón. Sin embargo, en los últimos años el mercado de la refrigeración termoeléctrica se ha expandido rápidamente, sobre todo gracias a la mejora de los procesos de manufactura de semiconductores. Esta solución alternativa a la refrigeración clásica que utiliza ciclos de compresión-expansión no necesita de partes móviles, lo que incrementa su fiabilidad y elimina los ruidos y vibraciones. Estas propiedades son fundamentales en aplicaciones en las que la temperatura debe ser regulada de forma muy precisa y fiable, como por ejemplo, en los contenedores empleados en el transporte de órganos para trasplantes, o



en aquellas en las que las vibraciones son un inconveniente grave, como por ejemplo, los sistemas de guía que emplean los láseres, o los circuitos integrados. Además, la posibilidad de crear un flujo térmico a partir de una corriente eléctrica de manera directa hace inútil el empleo de gases como el freón, que resultan perjudiciales para la capa de ozono. En los próximos años, los frigoríficos domésticos podrían depender de los dispositivos termoeléctricos basados en el efecto de Peltier. Las bombas de calor y los acondicionadores de aire, serán también más utilizados gracias a las ventajas de los materiales termoeléctricos. En los últimos años, el uso de los refrigerantes químicos se ha restringido considerablemente, por tanto, los materiales termoeléctricos suponen una ventaja respecto a las máquinas tradicionales.

Por último, una de las aplicaciones sobre las que merece la pena comentar, son las aplicaciones espaciales de los materiales termoeléctricos. La energía nuclear ha jugado un papel muy importante en la exploración del sistema solar, en muchos casos posibilitando la misión, que no podría haber sido llevada a cabo sin este tipo de energía. Sin embargo, con la aparición y el desarrollo del efecto Seebeck, es posible la obtención de energía con la simple presencia de dos focos térmicos. Debido al gran uso de la energía nuclear, las temperaturas de las que se dispone para el uso de los dispositivos termoeléctricos son muy superiores a las otras aplicaciones comentadas anteriormente. Además, poseen ventajas como la fiabilidad y la durabilidad, de modo que no sólo su uso se ha extendido a sondas espaciales o satélites artificiales, sino que sus expectativas de futuro son muy elevadas.

En resumen, la clave de la viabilidad de los materiales termoeléctricos es obtenerlos con las propiedades adecuadas y a bajo costo. Esta tecnología puede ser usada en muy diversas aplicaciones, como en sistemas de refrigeración instalados en microchips, reduciendo o eliminando la necesidad de tener sistemas de enfriamiento separados, mejorando su eficiencia, o en motores más eficientes, aumentando considerablemente el rendimiento.

Ref. Bibliografía:

[1] [23] [24] [25] [26] [29] [30]



8. Metodología de laboratorio.

8.1. Compuestos empleados.

Los dos materiales que se emplean para la realización del proyecto, como se ha dicho anteriormente, son $\text{Na}_2\text{Fe}_2\text{O}_4$, y $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$. La razón para la elección de estos compuestos no es trivial, sino que responde al siguiente motivo. En la tabla periódica, la posición del Cobalto (Co), induce a estudiar las propiedades termoeléctricas de los compuestos a partir de Rodio (Rh), situado justo debajo. Sin embargo, su elevado costo, además de su efecto nocivo para la salud, hace que la elección para la realización del presente proyecto sea el Hierro (Fe). La posición en la tabla periódica de éste último, a la izquierda del Cobalto (Co), indica la posible presencia de propiedades termoeléctricas en los compuestos resultantes debido a las similitudes entre ambos. En cuanto a la elección de Sodio (Na), y Bario (Ba), son dos elementos que se han estudiado como integrantes de otros compuestos, con los cuales se han obtenido buenos resultados.

Un elemento importante del que se dispone para conocer las mezclas que se están utilizando son los diagramas de equilibrio de fases. Una fase es cada una de las partes físicamente homogéneas de que consta un material, es decir, cada una de las partes que

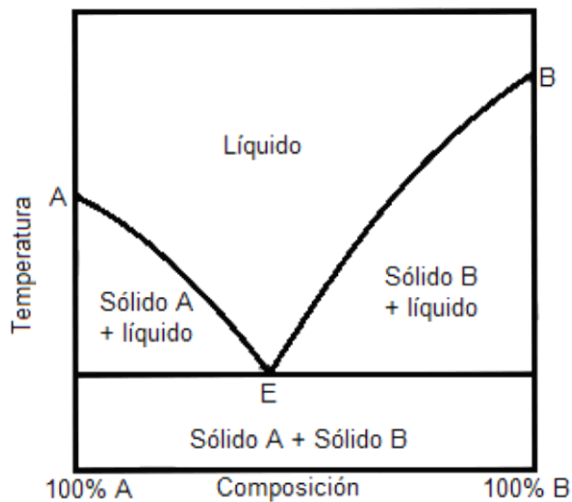


Fig. 8.1 Diagrama de fase.

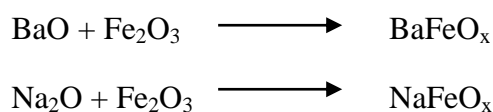
poseen una estructura y propiedades características únicas. Una fase puede ser continua o discontinua, también puede ser sólida, líquida o gaseosa. Los diagramas de equilibrio de fases son una representación gráfica de los equilibrios entre sistemas heterogéneos. Es decir, en lugar de representar una mezcla determinada entre los componentes A y B, se consideran todas las proporciones de mezcla posibles entre estos dos componentes. Desde el 0 por ciento de A y el 100 por ciento de B, hasta el 100 por ciento de A y el 0 por ciento de B.

De esta forma, se pueden reunir en el diagrama todos los puntos singulares de las diversas mezclas y sus temperaturas correspondientes. Los puntos singulares corresponden con características de la mezcla en unas proporciones de A y B, y a temperaturas concretas. Estos puntos singulares se pueden referir a cambios de estado de la mezcla, cambios en la estructura del estado sólido debidos a cambios de la solubilidad entre A y B, formación o desaparición de



algún compuesto, etc. El diagrama se representa de manera que en el eje de abscisas esté representada la mezcla, según la proporción de A y B, y en el eje de ordenadas queden reflejadas las temperaturas. Los puntos singulares de la misma naturaleza se unen con líneas, de manera que se obtienen las zonas de estabilidad de las distintas fases que existen con los componentes A y B. Estas líneas son la línea de liquidus, y la línea de solidus. Esto es, por encima de la línea de liquidus sólo existen fases líquidas, y por debajo de la línea de solidus sólo existen fases sólidas. Por tanto existirá una zona del diagrama entre ambas líneas en la que las fases sólida y líquida coexistirán. En la figura 8.1 se puede ver un ejemplo de un diagrama de fases entre los componentes A y B. Donde la línea A-E y E-B es la línea de liquidus, y la línea horizontal es la línea de solidus. El punto E es un punto singular llamado punto eutéctico, es decir que la composición 60 por ciento de A, 40 por ciento de B corresponde a la temperatura más baja de la línea de liquidus y la mezcla pasa de estado sólido a estado líquido sin una etapa intermedia de mezcla de ambos estados.

Como se puede observar en los diagramas de fases de las figuras 8.2, (a) y (b), los compuestos se van a obtener a partir de óxido férrico (Fe_2O_3), y de óxido de Bario (BaO), u óxido de Sodio (Na_2O), según sea uno u otro compuesto.



Sin embargo, en la práctica, los compuestos BaO y Na_2O , tienden a captar dióxido de carbono del aire, de forma que obtener estos dos compuestos puros tiene un elevado costo. Para solucionar este problema se utilizan como sustitutos los compuestos BaCO_3 y Na_2CO_3 , y las mezclas se someterán a tratamientos térmicos de descarbonatación.

Puesto que se está tratando con materiales de tipo cerámico, se deben procesar de manera adecuada. Las cerámicas poseen algunas propiedades como alto punto de fusión o fragilidad, de modo que requieren métodos de procesado diferentes a los usados por ejemplo con componentes metálicos o materiales poliméricos. El proceso de fabricación de las cerámicas, de forma general, ya sean tradicionales o avanzadas, consiste en la mezcla y compactación de polvos y su posterior consolidación mediante sinterizado. Algunos de los pasos para la conformación de cerámicas se explican a continuación.

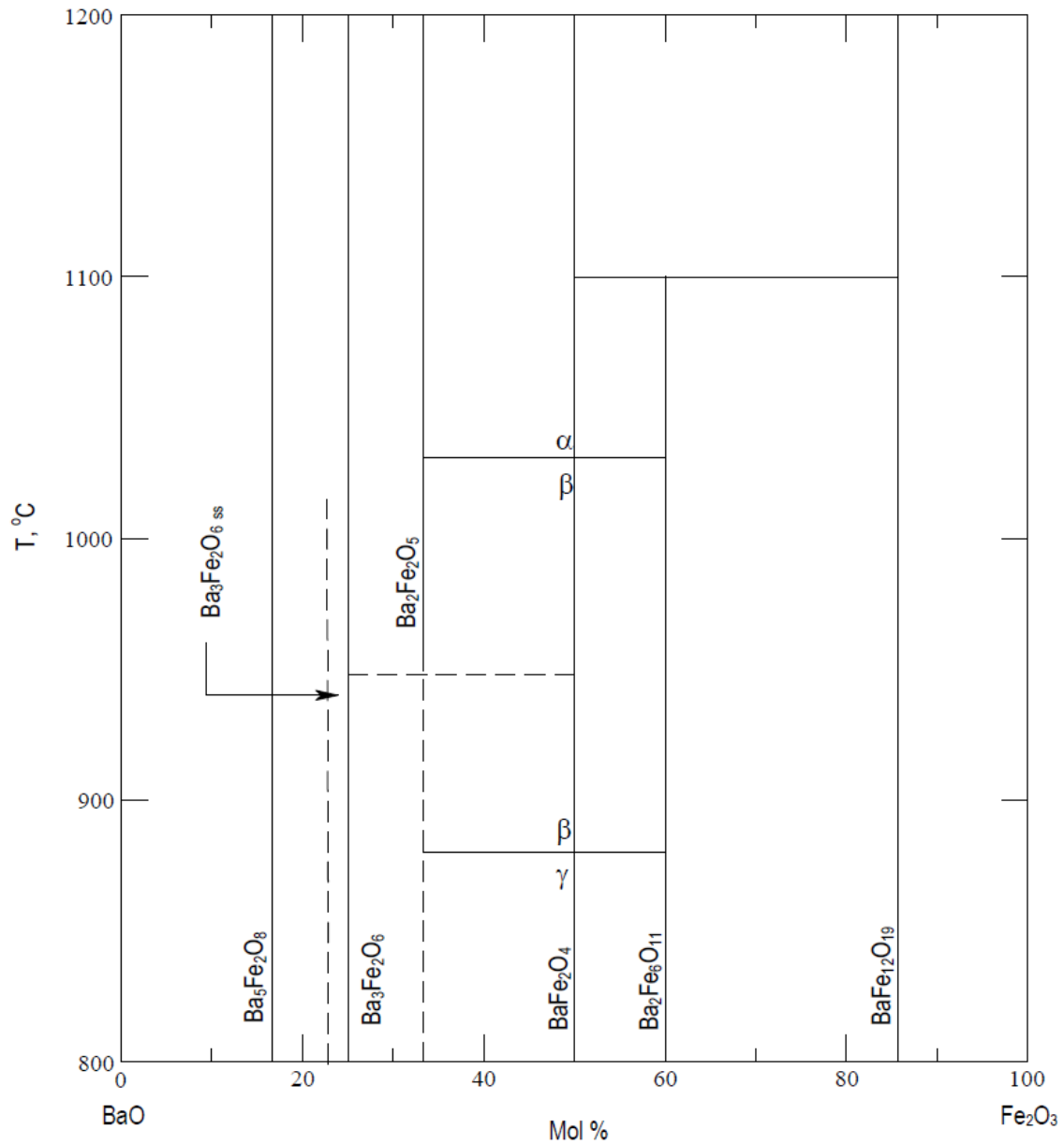


Fig. 8.2 (a) BaFeO.

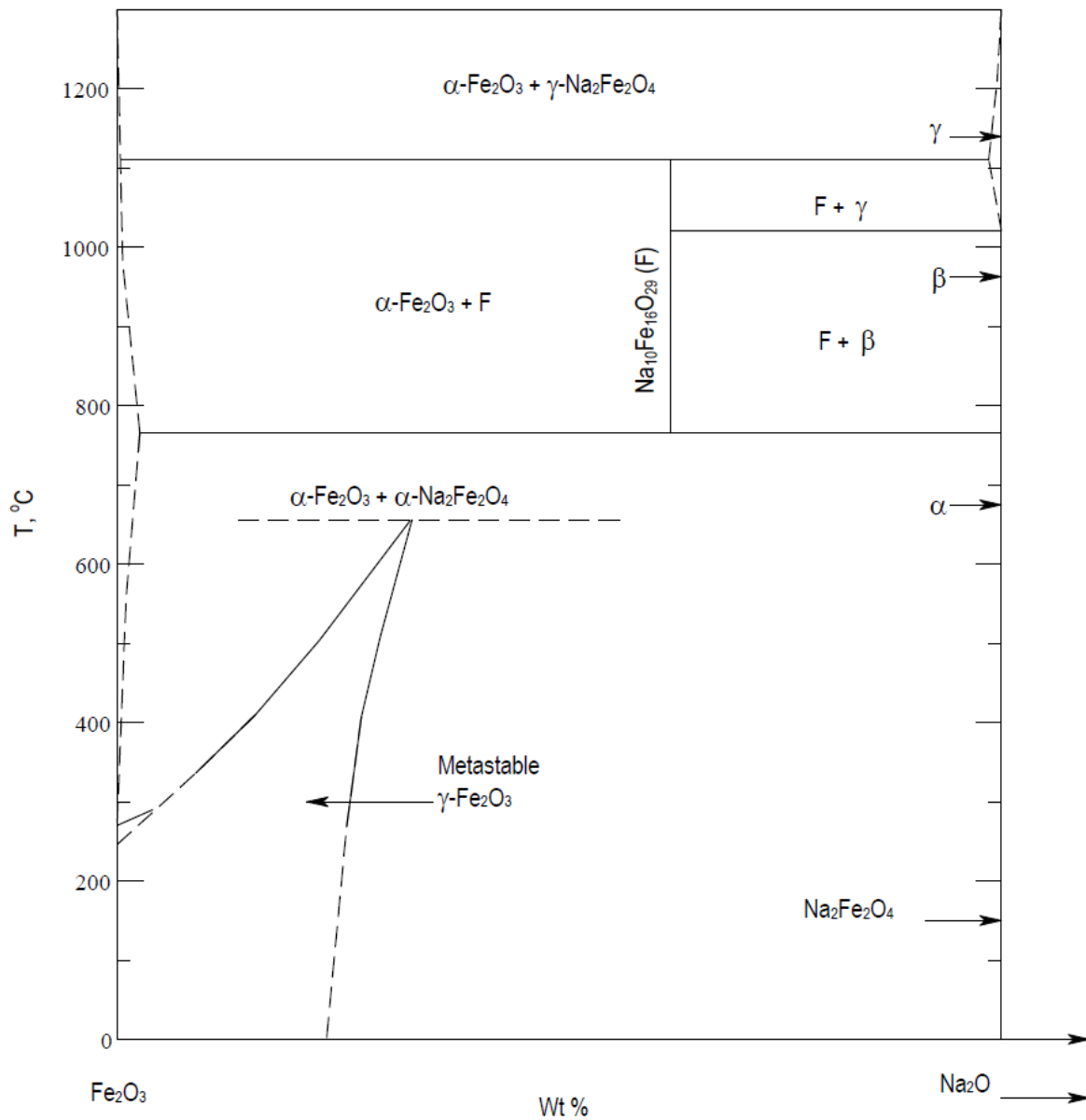


Fig. 8.2 (b) NaFeO.



8.2. Procesos y Equipos empleados.

8.2.1. Molienda. Mortero.

Es el proceso mediante el cual se obtiene el polvo de material cerámico a partir del cual se podrá realizar el conformado y sinterizado del compuesto. Este proceso incluye el mezclado y la molienda. La molienda es el paso al que se suele dar mayor importancia y consiste en un proceso mecánico mediante el cual se reduce el tamaño de las partículas, mediante la fractura de los granos del material por el impacto continuo de bolas, rodillos u otro tipo de objetos. La molienda se puede realizar en un molino de bolas, en un molino vibratorio, etc. Es crítico tener en consideración tanto el tamaño de las partículas como su forma final, ya que en pasos posteriores como el prensado o sinterizado, estos aspectos tomarán un papel relevante.

8.2.2. Prensado. Prensa. Matriz.

La prensa es una máquina que almacena energía de dos modos diferentes. Si almacena energía mediante un volante de inercia, una manivela, y un embrague, se le denomina prensa mecánica. Si por el contrario utiliza un fluido como puede ser aceite o aire, entonces es una prensa hidráulica. La energía que almacenan es transmitida verticalmente a un troquel, o matriz, en el cual se coloca el objeto que se desea prensar. A esta operación se le denomina prensado.



Fig. 8.3 Matriz.

En las figuras 8.3 y 8.4 se pueden observar la matriz, y la prensa empleadas en el laboratorio. La prensa empleada es de tipo neumático, funciona mediante el movimiento



de una manivela que hace que la presa acumule energía para liberarla sobre la matriz. Como puede observarse en la figura de la matriz, se introduce en las ranuras el polvo de material para compactarlo.



Fig. 8.4 Prensa.

El prensado es un proceso mediante el cual los polvos del material cerámico introducidos son consolidados dentro de una cavidad de una forma predeterminada, mediante la aplicación de una presión. Al ser la matriz una cavidad rígida, los polvos sufrirán un proceso de deformación, obteniéndose como resultado una pieza compacta que se denomina pieza en verde.

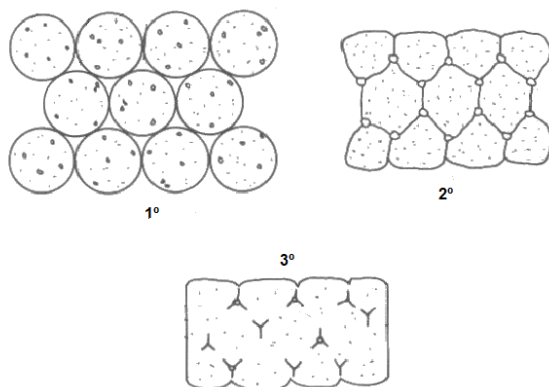


Fig. 8.5 Efecto de prensado.

En la figura 8.5 se puede observar como los polvos se compactan y se deforman, aunque esto solo ocurre en metales. El proceso que se ha llevado a cabo se denomina prensado uniaxial, es decir, el esfuerzo se realiza en una dirección, perpendicularmente a la matriz.



8.2.3. Sinterización. Horno.

El tratamiento de sinterizado consiste en el tratamiento isotérmico de la pieza en verde durante un tiempo de operación y a una temperatura determinada, habitualmente inferior a la de fusión de sus partículas y que, por tanto, dependerá del compuesto que se esté tratando. El propósito de este tratamiento es dar a la pieza una resistencia mecánica adecuada, así como formar las fases que son estables a esa temperatura. En el sinterizado se minimiza la energía superficial del material compacto, formando uniones fuertes entre las partículas que lo forman reduciendo, al mismo tiempo, la porosidad interna de la pieza. En el proceso de sinterizado se dan una serie de mecanismos:

- ◇ Densificación: Procedimiento mediante el cual la interfase partícula-aire pasa a ser partícula-partícula.
- ◇ Engrosamiento: Aumento del tamaño de las partículas y reducción de su cantidad.
- ◇ Reducción de uniones entre partículas debido al crecimiento de éstas.

La presencia de porosidad en las piezas es un factor que produce una considerable reducción de las propiedades mecánicas y, por tanto, afectan a su comportamiento en servicio. Por ese motivo, la eliminación de la porosidad es uno de los principales objetivos en el tratamiento de sinterizado.

Si la geometría de la pieza lo permite, medir la densidad a partir de su volumen y su masa es un proceso que constituye una evidencia de los procesos ocurridos durante la sinterización. En el caso de piezas con geometrías complejas se recurre a la determinación de la densidad mediante la inmersión en un líquido, normalmente agua. Sin embargo, la información obtenida a partir de la densidad puede no ser del todo completa. El conocimiento de la porosidad no ofrece datos acerca del tamaño y forma de los poros, que inicialmente son irregulares y van adquiriendo formas redondeadas conforme avanza el proceso de sinterizado. Para obtener información sobre este aspecto se recurre a la microscopía. Este proceso se efectúa mediante la fractura de la pieza y su posterior puesta en el microscopio y permite conocer la microestructura.

En el sinterizado se pueden diferenciar tres tipos de procesos, entre los que encontramos la sinterización en estado sólido, en fase líquida, y asistida por presión. Sin embargo, en este trabajo se utilizará la sinterización en estado sólido.



Este tipo de sinterizado es el más usual y el que se ha empleado para la conformación de las cerámicas objeto de este estudio. En este tipo de sinterizado no se produce la fusión de ninguno de los componentes del compacto introducido en el horno.

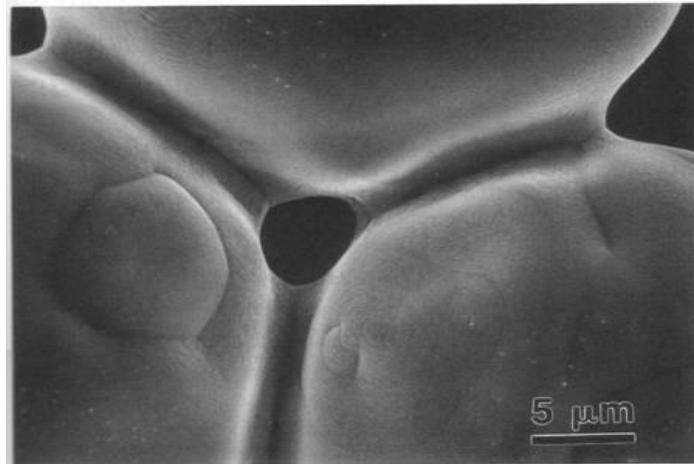


Fig. 8.6 Cuellos de botella en la sinterización.

Es necesario que las partículas sean del menor tamaño posible para que se produzca la unión entre ellas en un tiempo lo menor posible. Se pueden distinguir tres etapas, en la primera las partículas del compacto que están en contacto se unen entre sí formando cuellos. Es decir, toman formas redondeadas debido a las fuerzas superficiales que tratan de minimizar la energía y aumentar la entropía de todo el sistema. En la figura 8.6 se pueden observar los cuellos que se ha formado en la unión de tres granos. En la segunda etapa, se forman redes de partículas con poros interconectados a modo de canales. Y, finalmente, como consecuencia del aumento de densidad, los poros quedan aislados en las conexiones de las partículas. Existen varios procesos que permiten el flujo de masa de un lugar a otro para una geometría dada. Algunos de estos procesos son los siguientes:

- El flujo plástico, del mismo modo que con la deformación en frío, produce el movimiento de la red cristalina debido al flujo de las dislocaciones de la red.
- La difusión superficial consiste en el mecanismo de transporte mediante el cual se generan vacantes y las partículas saltan aleatoriamente de su posición de equilibrio a éstas. Debido a las energías asociadas a los diferentes radios de curvatura, el sistema busca un estado más estable, obteniéndose mayor probabilidad de que los átomos salten a regiones de mayor curvatura, (mayor energía asociada). De esta forma, hay un flujo de materia que aumenta el tamaño del cuello.
- Los procesos evaporación/condensación, existe una presión de equilibrio para la presión de vapor del material, de esta manera, dependiendo de la temperatura, esta presión de equilibrio se puede aumentar para que el material se evapore y cuando llega a regiones con menor temperatura se condensa. Así,



hay un flujo de materia desde la superficie, pasando de regiones con mayor energía, (puntas) a zonas más cóncavas.

El proceso de sinterización en estado sólido es el mejor para la producción de cerámicas técnicas con buenas propiedades mecánicas, eléctricas u ópticas, por ese motivo es el método utilizado en los compuestos BaFeO_x y NaFeO_x empleados en este proyecto.



Fig. 8.7 Horno.

Para efectuar la operación de sinterizado se emplean hornos como el de la figura 8.7.

8.2.4. Determinación de las propiedades termoeléctricas. Sistema de medidas simultáneas de resistividad y coeficiente de Seebeck por la técnica de cuatro puntas.

Como se ha ido explicando en los apartados anteriores, propiedades como el coeficiente de Seebeck, factor de potencia, figura de mérito, etc. indican la capacidad que tiene un material para producir una diferencia de potencial, como respuesta a una diferencia de temperaturas entre dos puntos de ese material. Para medir estas propiedades se emplea un equipo llamado sistema de medidas simultáneas de resistividad y coeficiente de Seebeck por la técnica de cuatro puntos, que se puede observar en la figura 8.8. La técnica se denomina de cuatro puntas porque como se verá a continuación, contacta con la probeta que tiene que medir en cuatro puntos distintos.



Fig. 8.8 Máquina de caracterización termoeléctrica.

Las probetas que se han de emplear para efectuar las medidas en el sistema han de cumplir unas condiciones geométricas determinadas. Deben poseer una forma cilíndrica o prismática, con unas dimensiones de entre 5 y 22 mm de longitud, y entre 2 y 4 mm, de lado, si se trata de un prisma rectangular, o de diámetro si es un cilindro.

El esquema de instalación de una probeta en este sistema es el que se puede observar en la figura 8.9. Una probeta se coloca verticalmente en el interior de una cámara hermética que cumple las funciones de un horno, se le llama horno primario. En una fase previa a la puesta en marcha de la máquina esta cámara sufre una purga, es decir, un proceso de vaciado y llenado con un gas inerte, hasta conseguir una atmósfera controlada en ausencia de oxígeno. La probeta, colocada en el interior del horno primario, se sujeta convenientemente sobre dos apoyos que ejercen cierta presión vertical sobre ella para evitar que se mueva. El proceso de colocación de la probeta es importante y se ha de llevar a cabo con precaución. Una vez se ha dispuesto entre los dos electrodos, estos se han de mover comprimiendo la pieza con un lector micrométrico. Después, dos sondas de temperatura deben estar en contacto directo con la superficie de la pieza de forma adecuada para no obtener una lectura incorrecta de temperaturas. La probeta se calienta mediante el horno primario, y sometida a un gradiente de temperatura mediante un calentador secundario situado en la base inferior de la probeta. De esta forma se puede proceder a la determinación de las propiedades termoeléctricas.

Las magnitudes que se van a obtener con este sistema se representarán en unas gráficas en las cuales se relaciona el coeficiente de Seebeck, el factor de potencia, y la resistividad eléctrica, con la temperatura. El coeficiente de Seebeck se mide a partir de la lectura de las temperaturas de los extremos de la probeta, T_1 y T_2 , gracias a los termopares dispuestos en contacto directo con una cara de la probeta. Se mide también



la resistencia eléctrica de la pieza, así como su resistividad, gracias a que se aplica una corriente eléctrica constante I , que será de 10, 7 o 5 miliamperios, dependiendo del material de que esté constituida la probeta. Esta corriente circula entre los dos extremos de la probeta, y se mide también la diferencia de potencial dV entre los puntos 1 y 2.

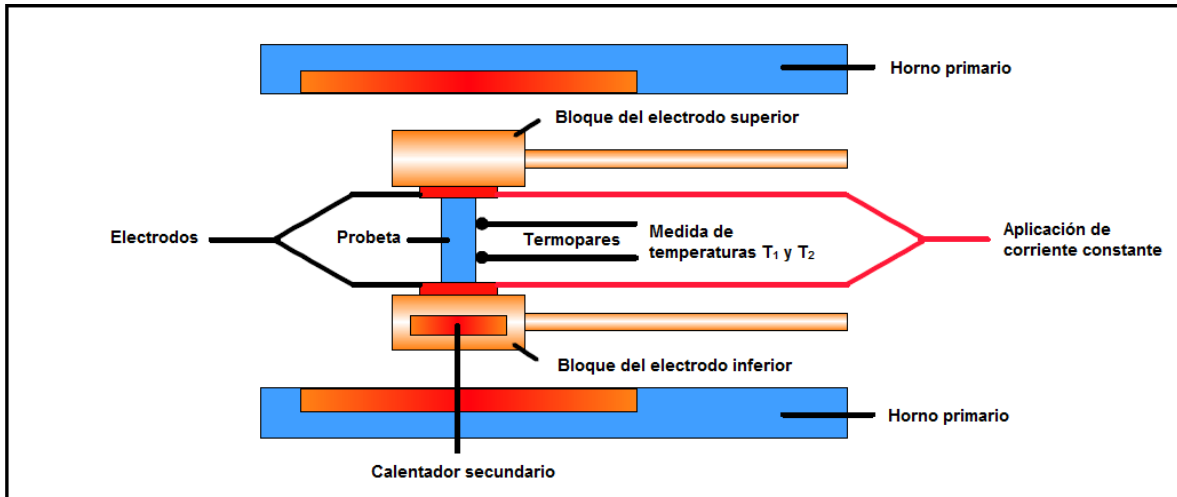


Fig. 8.9 Esquema de instalación de probetas.

La determinación de las propiedades termoeléctricas en este sistema es lenta, suele tardar alrededor de dos horas y luego hay que dejarla enfriar, puesto que las medidas las va realizando conforme aumenta la temperatura de la pieza.

8.3. Trabajo de laboratorio.

Como se ha explicado anteriormente, el experimento se ha llevado a cabo con dos compuestos diferentes, de modo que algunos de los pasos realizados en el laboratorio difieren ligeramente entre ellos.

En primer lugar se han de calcular las cantidades de cada componente. En el cálculo de la composición química consideramos que, en ambos compuestos, el oxígeno se va a equilibrar de forma automática debido a que es captado del aire, de modo que sólo debemos tener en cuenta las cantidades de hierro y bario en un compuesto, y de hierro y sodio en el otro.

En primer lugar, debemos tener en cuenta que aunque en los diagramas de fases se observe que los compuestos a utilizar deben ser BaO , y Na_2O , se van a emplear $BaCO_3$, y Na_2CO_3 , respectivamente. Esto se debe a que los componentes que teóricamente se deberían emplear tienden a captar CO_2 y no conoceríamos con exactitud que



proporciones de bario y sodio utilizar. Como consecuencia se parte de unos compuestos diferentes de los que se necesitan. Para solucionar este problema se someterá posteriormente a los dos compuestos a un tratamiento de descarbonatación. Se van a sumar los pesos atómicos (gramos/mol) de los elementos cuyas cantidades queremos calcular y se averiguará la proporción de BaCO_3 y Fe_2O_3 , así como de Na_2CO_3 , si se necesitan 20 gramos del compuesto resultante.



$$M_{\text{Ba}}=137,33\text{g/mol}; \quad M_{\text{Fe}}=55,85\text{g/mol}; \quad M_{\text{C}}=12\text{g/mol}; \quad M_{\text{O}}=16\text{g/mol};$$

$$M_{\text{BaCO}_3} = 137,33 + 12 + 48 = 197,33 \text{ g/mol};$$

$$M_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = 111,7 + 48 = 159,7 \text{ g/mol};$$

$$M_{\text{BaFe}} = 137,33 + 55,85 = 193,18 \text{ g/mol};$$

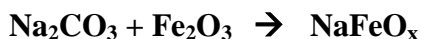
Como se necesitan 20 g. y el peso molecular del compuesto que queremos formar es 193,18 g/mol, la proporción de moles de BaCO_3 y Fe_2O_3 que habrá que multiplicar a sus respectivos pesos atómicos será la siguiente.

$$20/193,18 = 0,1035 \text{ mol};$$

A continuación, se averigua la masa que hay que utilizar de BaCO_3 , y de Fe_2O_3 .

$$\text{BaCO}_3 \rightarrow 197,33 \times 0,1035 = 20,4237 \text{ g.}$$

$$\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow (159,7 \times 0,1035) / 2 = 8,2645 \text{ g.}$$



$$M_{\text{Na}}=23\text{g/mol};$$

$$M_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 46 + 12 + 48 = 106 \text{ g/mol};$$

$$M_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = 111,7 + 48 = 159,7 \text{ g/mol};$$

$$M_{\text{NaFe}} = 23 + 55,85 = 78,85 \text{ g/mol};$$

Como en el caso anterior, se necesitan 20 g. y el peso molecular del compuesto que queremos formar es 78,85 g/mol, la proporción de moles de Na_2CO_3 y Fe_2O_3 que habrá que multiplicar a sus respectivos pesos atómicos en este caso, será la siguiente.

$$20/78,85 = 0,2536 \text{ mol};$$

Y la masa que hay que averiguar es de Na_2CO_3 , y de Fe_2O_3 .



$$\text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow (106 \times 0,2536) / 2 = 13,4408 \text{ g.}$$

$$\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow (159,7 \times 0,2536) / 2 = 20,249 \text{ g.}$$



Fig. 8.10 Báscula.

Una vez conocidas las masas de los componentes que se van a emplear, se utiliza una balanza analítica, con una precisión de 10^{-4} g, para conseguir una buena aproximación, y un vidrio de reloj, como recipiente de los polvos cuya masa se está midiendo. En la figura 8.10 se pueden observar tanto la báscula como el vidrio de reloj (en el interior de la báscula) empleados en el experimento. Se mezclan los componentes de cada compuesto y se dejan en el horno 18 horas aproximadamente, a 650°C de temperatura, para una primera etapa de descarbonatación.

Este proceso tiene como propósito la descomposición del BaCO_3 , y del Na_2CO_3 para dar lugar a los óxidos y producir la reacción de los componentes.



Como se ha indicado, la temperatura de 650 °C es una temperatura de descarbonatación parcial porque el proceso de descarbonatación no va a ser completo en esta etapa. En este primer tratamiento, la temperatura de descarbonatación se ha estimado ya que no se tienen datos experimentales acerca de las temperaturas de descarbonatación. En las figuras 8.11 (a) y (b), están representados gráficamente los tratamientos a los que han sido sometidos los dos compuestos Ba-Fe, y Na-Fe.

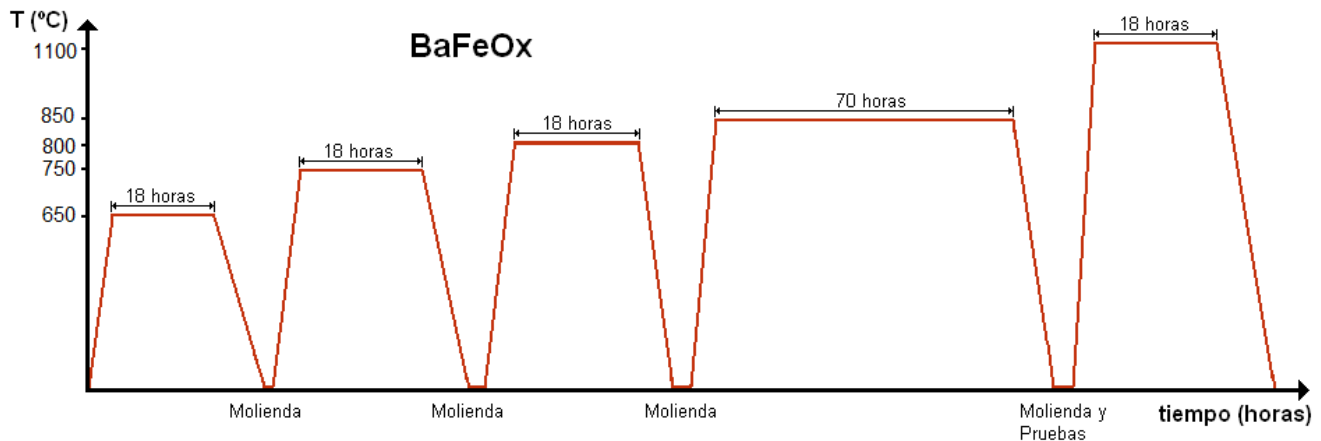


Fig. 8.11 (a) Tratamiento térmico.

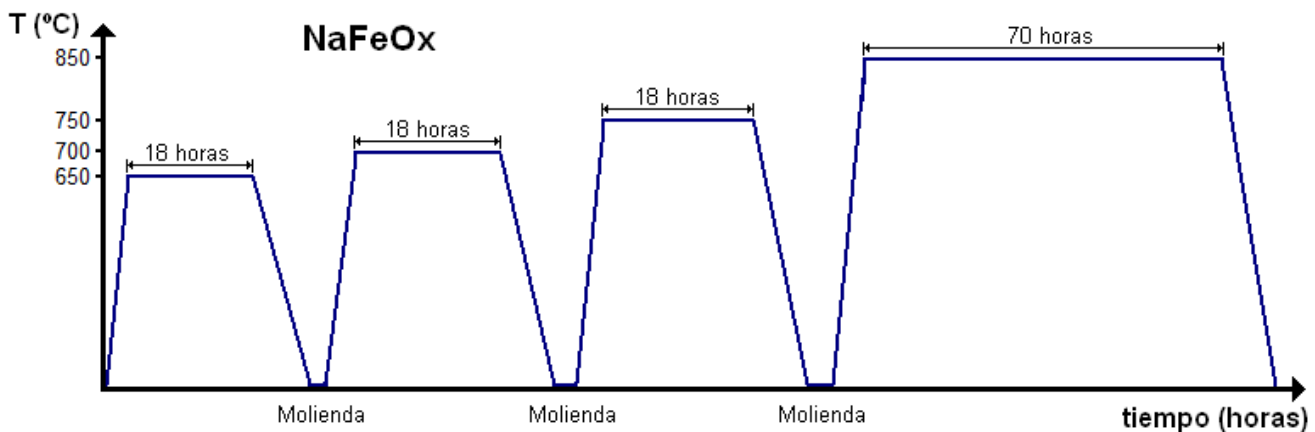


Fig. 8.11 (b) Tratamiento térmico.

Tras 18 horas a 650°C, se extraen los compuestos del horno y se dejan enfriar. Como la temperatura se había estimado, se observa que la reacción no ha sido total. Por tanto, se debe aumentar la temperatura de descarbonatación en una segunda etapa de tratamiento. Después de moler los compuestos para evitar la aglomeración de las partículas, el polvo obtenido se introduce en el horno durante 18 horas. La temperatura del compuesto de sodio será de 700°C, y la del compuesto de bario de 750°C. A la hora de escoger adecuadamente las temperaturas, se comprueba con los diagramas de fases que un aumento excesivo de temperatura no altere la composición química de los compuestos



por un cambio de fase, o se produzca la fusión de alguno de los componentes. En caso de producirse la fusión, la molienda posterior sería imposible de llevar a cabo, por tanto el compuesto tendría que ser desechado. La zona del diagrama de fases en la que hay que fijarse es la correspondiente a los compuestos $\text{Na}_2\text{Fe}_2\text{O}_4$, y $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$.

Tras la segunda operación de calentamiento, se va a proceder a moler el producto obtenido, el cual será reintroducido en el horno durante aproximadamente 18 horas con un aumento de 50°C en cada uno. Como consecuencia de no obtener una adecuada

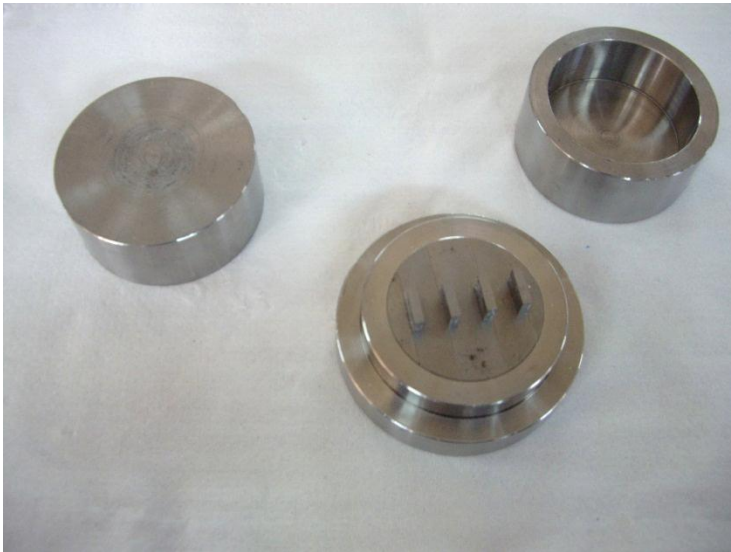


Fig. 8.12 Componentes de la matriz.

reacción, se efectúa de nuevo otra etapa de descarbonatación esta vez durante 70 horas a 850°C .

El compuesto NaFeO_x se considera que ya está preparado para pasar a las posteriores fases de prensado, sinterizado y determinación de sus propiedades. En cuanto al compuesto BaFeO_x se extrae una muestra para efectuar una prueba de temperatura. Al ser el

resultado bueno, y al no haberse estropeado el compuesto al ser sometido a una temperatura superior, el resto se reintroduce en el horno 18 horas a 1100°C para obtener por fin una completa reacción de los componentes. Estos tratamientos se han llevado a cabo en los hornos que se muestran en la figura 8.7, del laboratorio de materiales.

El siguiente paso del experimento es el prensado. La matriz empleada se puede observar en la figura 8.3. Y en la figura 8.12 se pueden observar la matriz, y los otros dos componentes que se emplean para efectuar el prensado y la posterior extracción de las probetas. Estos elementos de la matriz deben estar perfectamente limpios antes de verter los compuestos en el interior. Para ello se emplea alcohol y una solución de ácido acético y agua destilada. Además, para posibilitar la extracción de las

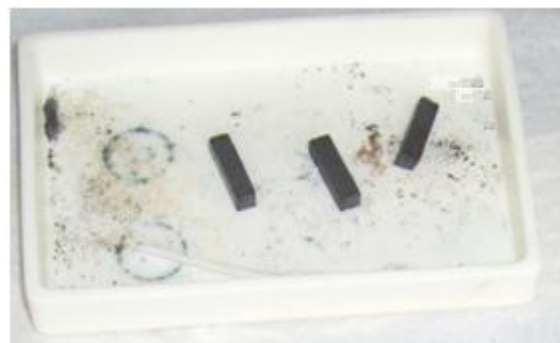


Fig. 8.13 Probetas.

probetas sin daños, se aplica en las partes que van a estar en contacto con los polvos una solución de alcohol y ácido esteárico, que al producirse la evaporación del alcohol



actuará como lubricante sin alterar los compuestos. No se conoce cuanta cantidad de compuesto hay que emplear para obtener unas probetas con dimensiones adecuadas, de modo que en una primera fase de prensado se emplearon 0,3g en el compuesto Na-Fe y 0,4g en el compuesto Ba-Fe. Estas cantidades se pesaron con la báscula y el vidrio de reloj que se emplearon en la primera fase del experimento y se introducen en cada una de las cuatro ranuras de la matriz para acudir seguidamente a efectuar el prensado. Los parámetros que se han empleado en todas las operaciones de prensados realizadas, han sido de una fuerza equivalente a 6 toneladas aplicadas durante un minuto. Tras aplicar la fuerza correspondiente en las probetas, se han de extraer de la matriz. Este es un proceso delicado en el que hay que proceder adecuadamente para evitar la ruptura de las muestras. Cuando se han extraído se ponen sobre un crisol cuadrado como el de la figura 8.13, donde se pueden observar las probetas obtenidas tras una operación de prensado. Para el segundo prensado se incrementó la cantidad del compuesto Ba-Fe a los 0,5g. Y en un tercero, se mantuvo la misma cantidad en ambos compuestos. Finalmente se obtuvieron doce probetas de cada compuesto, aunque algunas se rompieron en el proceso de extracción de la matriz.

En la tabla 8.1 se pueden observar todas las muestras realizadas, cada uno de los grupos de probetas difiere en algunos parámetros, en el posterior tratamiento de sinterizado.

Tabla 8.1

Nº Prueba	Cantidad de probetas	masa (g)	Compuesto
1	3	0,3	Na-Fe
2	4	0,3	Na-Fe
3	4	0,3	Na-Fe
4	3	0,4	Ba-Fe
5	4	0,5	Ba-Fe
6	4	0,5	Ba-Fe

A continuación se realiza el sinterizado de los compuestos de la tabla 8.1 del siguiente modo. Las tres muestras de la prueba número 1 se introducen en el horno durante 24 horas a una temperatura de sinterizado de 850°C. Los esquemas de los tratamientos de sinterizado se representan en la figura 8.14. Las cuatro probetas de la prueba número 2 tienen los siguientes parámetros, la sinterización se realiza a 900°C durante 84 horas. Las muestras de la prueba número 3 se someten a 900°C durante 24 horas. En todos los casos, t1 será equivalente a un aumento de temperatura de 5°C/min, hasta alcanzar la temperatura de sinterizado correspondiente. En cuanto a t3, en todos los casos se efectúa el enfriamiento en el horno, de modo que tarda varias horas en volver a estar a temperatura ambiente.

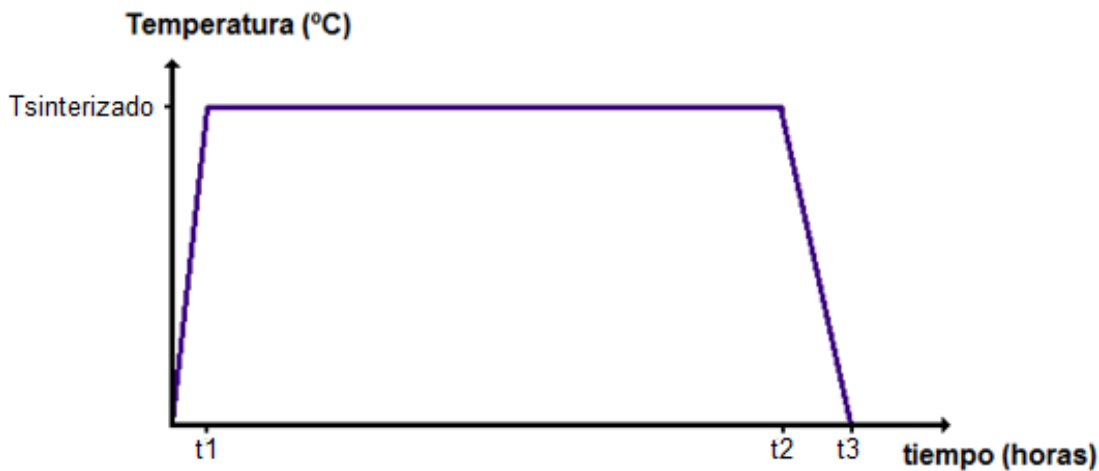


Fig. 8.14 Esquema del tratamiento térmico de sinterizado.

El sinterizado de los compuestos Ba-Fe se realiza del siguiente modo. Las tres muestras de la prueba número 4 del compuesto Ba-Fe de la tabla se sinterizan a 850°C durante 24 horas, las de la prueba número 5, también durante 24 horas, pero a 1100°C. Y finalmente las cuatro últimas, se sinterizan durante 24 horas a 950°C. Su representación gráfica es idéntica a la del compuesto anterior, según la figura 8.14.

Tras el sinterizado, el paso siguiente del experimento es la determinación de las densidades de cada compuesto. La determinación de la densidad aparente consiste en obtener las dimensiones de las probetas, y su peso. Con un pie de rey se miden las aristas de las probetas que, como se puede observar en la figura 8.15, tienen forma de prisma rectangular. Se realizan tres mediciones en cada probeta. La masa se mide con la balanza analítica empleada en los pasos anteriores. La toma de medidas de una probeta se puede observar en la imagen 8.16. Este proceso se repite tres veces con cada muestra para conseguir una buena precisión. Con las medidas realizadas, se procede a calcular la densidad media de cada compuesto, teniendo en cuenta que los parámetros de sinterización eran distintos unos de otros. Los resultados se pueden ver en el apartado 9, correspondiente a los resultados del experimento.



Fig. 8.15 Pie de rey.

A continuación, se han de medir las propiedades termoeléctricas de las muestras preparadas. Esto se hace por la técnica de las cuatro puntas explicada anteriormente en el apartado 8.2.4. Como se explicará más detalladamente en el apartado 9, correspondiente a los resultados obtenidos, los compuestos Na-Fe no muestran propiedades termoeléctricas. Los compuestos Ba-Fe, al contrario, sí que las poseen.

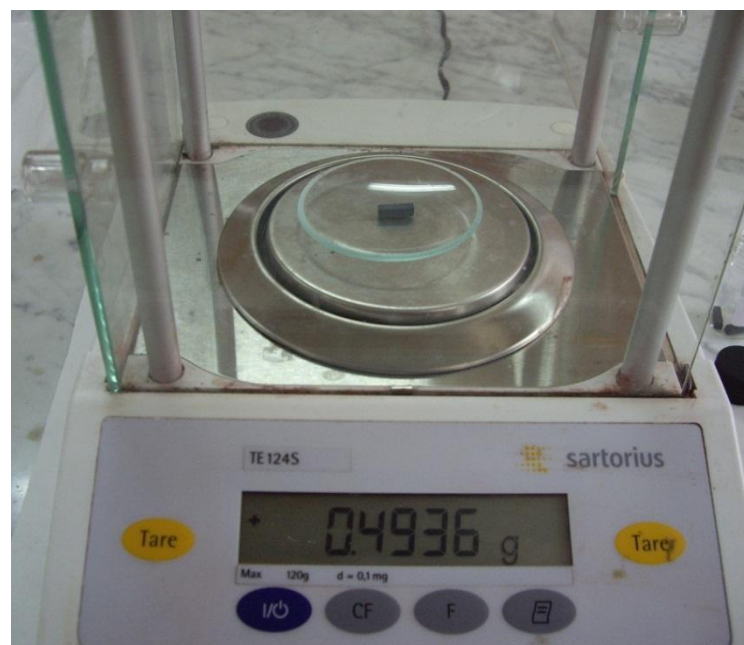
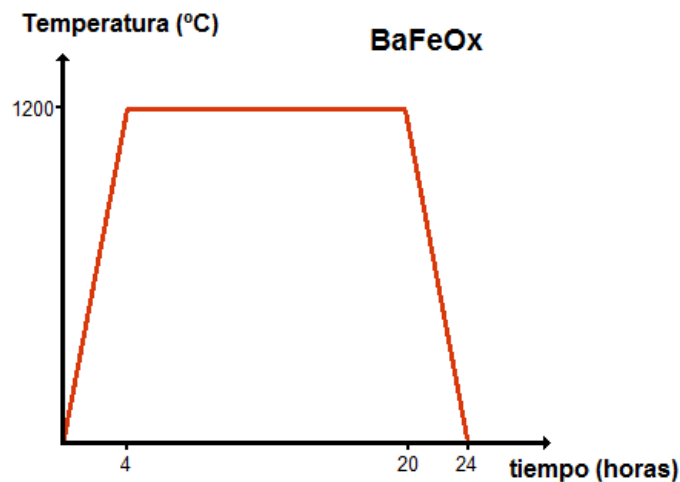
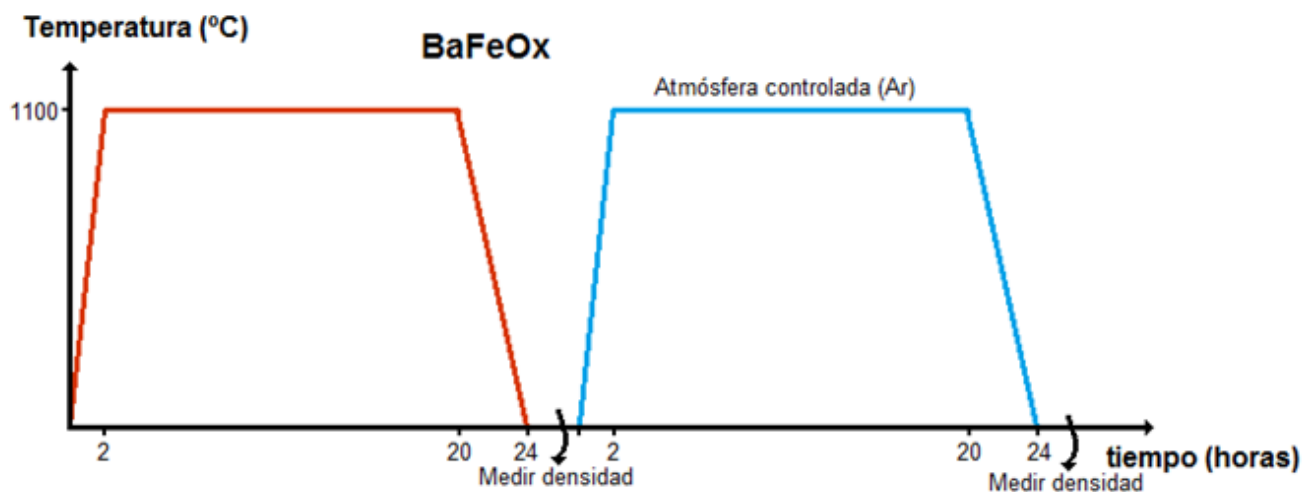


Fig. 8.16 Báscula y probeta.



Para mejorar las propiedades termoeléctricas de este compuesto, se van a preparar unas muestras del siguiente modo. Los parámetros de prensado son idénticos a los de la parte anterior, 0,5g en cada ranura y 6 toneladas de fuerza aplicada en la prensa. Se obtienen 12 probetas iguales que se van a distribuir del siguiente modo: Cuatro muestras se sinterizan a 1100°C durante 24 horas, con el esquema que se representa en la figura 8.17. Tras la sinterización se introducen las muestras en un horno con atmósfera controlada, con gas Argón, durante 24 horas a una temperatura de 1100°C. De este modo se consigue expulsar una parte del oxígeno del interior de las probetas. Las muestras restantes se introducen en un horno que alcanza progresivamente los 1200°C de temperatura, aumentando 5°C cada minuto. Las muestras permanecen en el horno durante 24 horas. A continuación se introducen cuatro de estas probetas en el horno de atmósfera controlada junto con las probetas anteriores. Los esquemas de estos dos últimos tratamientos se pueden ver en las figuras 8.18 y 8.19.



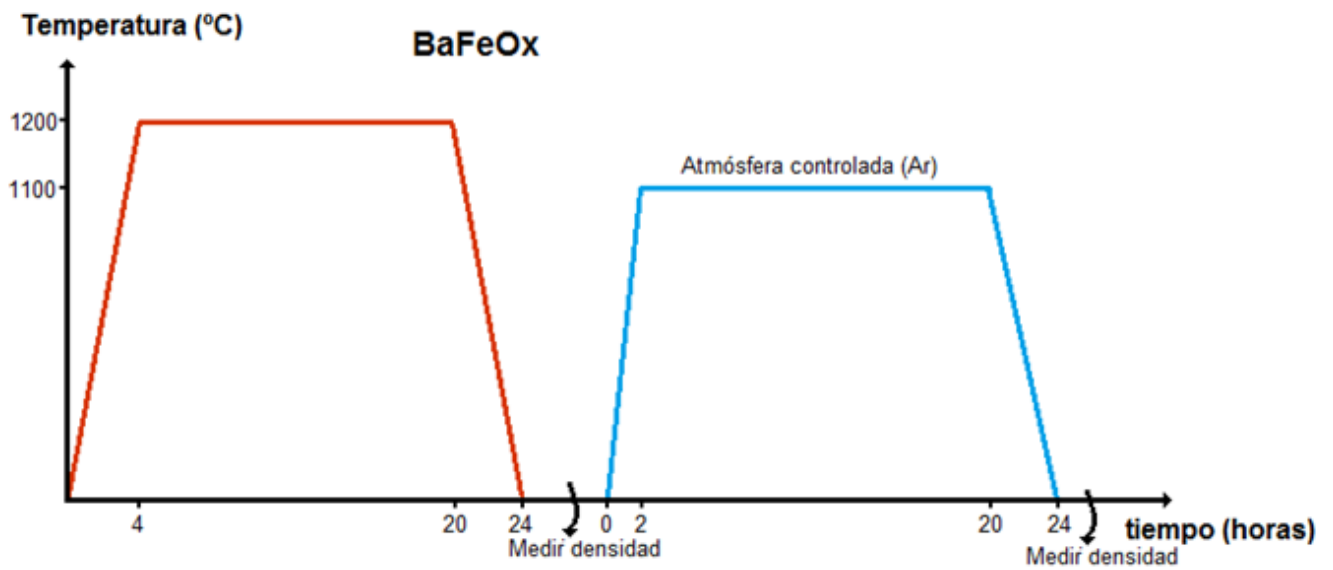


Fig. 8.19 Tratamiento térmico.

La determinación de la densidad de las muestras se efectúa antes de introducirlos en el horno de atmósfera controlada y a su salida, para comparar sus densidades. A continuación se miden las propiedades termoeléctricas.

Ref. Bibliografía:

[2] [3] [5] [9] [10] [11] [12] [22] [23] [31]



9. Resultados.

Los primeros resultados que se van a presentar son los de la densidad de las probetas. En la tabla 9.1, se representan todas las muestras que se han preparado para el estudio de las propiedades termoeléctricas.

Tabla 9.1

Nº de Prueba	Composición	Temperatura (°C)	tiempo (horas)	Densidad (g/cm ³)
1	NaFe	850	24	2,77
2	NaFe	900	24	2,84
3	NaFe	900	84	2,91
4	BaFe	850	24	3,22
5	BaFe	950	24	3,87
6	BaFe	1100	24	4,23
7	BaFe	1200	24	4,58
8	BaFe +Argón	1100	24	4,20
9	BaFe +Argón	1200	24	4,31

En primer lugar, en las muestras del compuesto Na-Fe, que corresponde a los números de prueba 1, 2 y 3, se observa que, a medida que aumentan tiempo y temperatura de sinterizado, la densidad aumenta, así como que la menor dispersión de los datos se encuentra en las probetas sinterizadas a 900°C durante 84h.

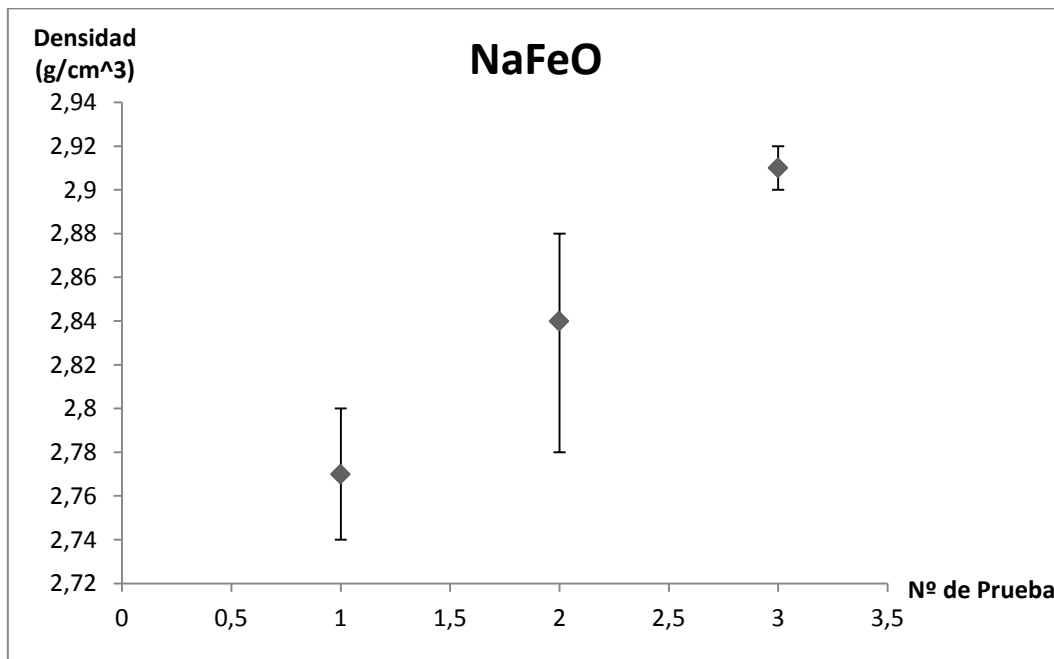


Fig. 9.1 Densidad.

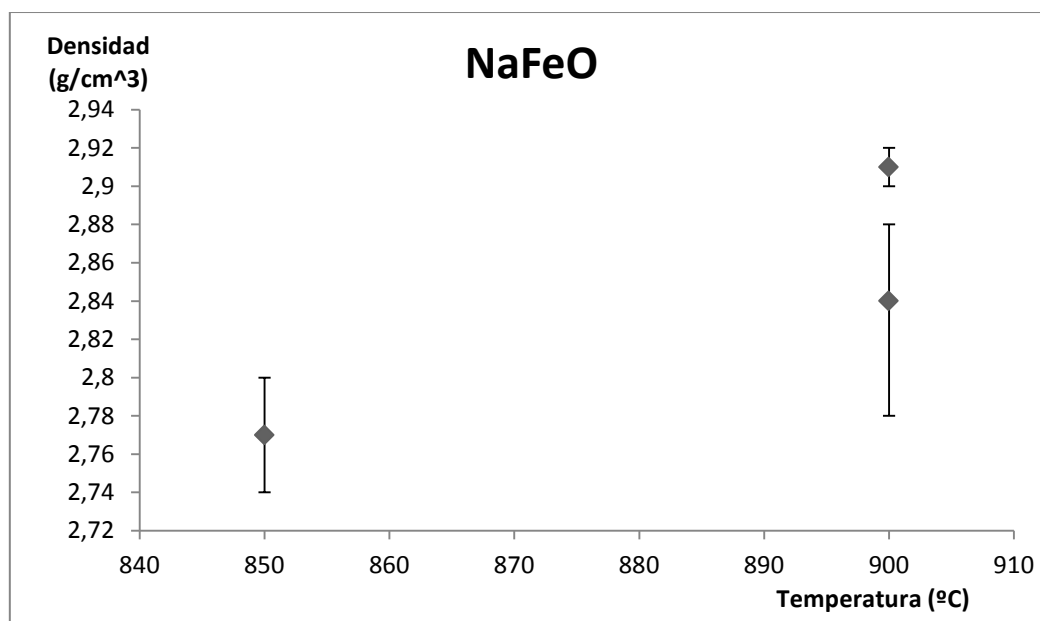


Fig. 9.2 Densidad-Temperatura.

Se comprueba con los datos, tanto de la tabla 9.1, como los de las figuras 9.1 y 9.2 la afirmación anterior. A continuación, en las figuras 9.3 y 9.4 se representan los resultados obtenidos correspondientes a los compuestos de Ba-Fe, es decir, las muestras



número 4, 5, 6 y 7. Además, se representan las muestras número 8 y 9, que han sido sometidas al tratamiento térmico en un horno con atmósfera controlada de Argón.

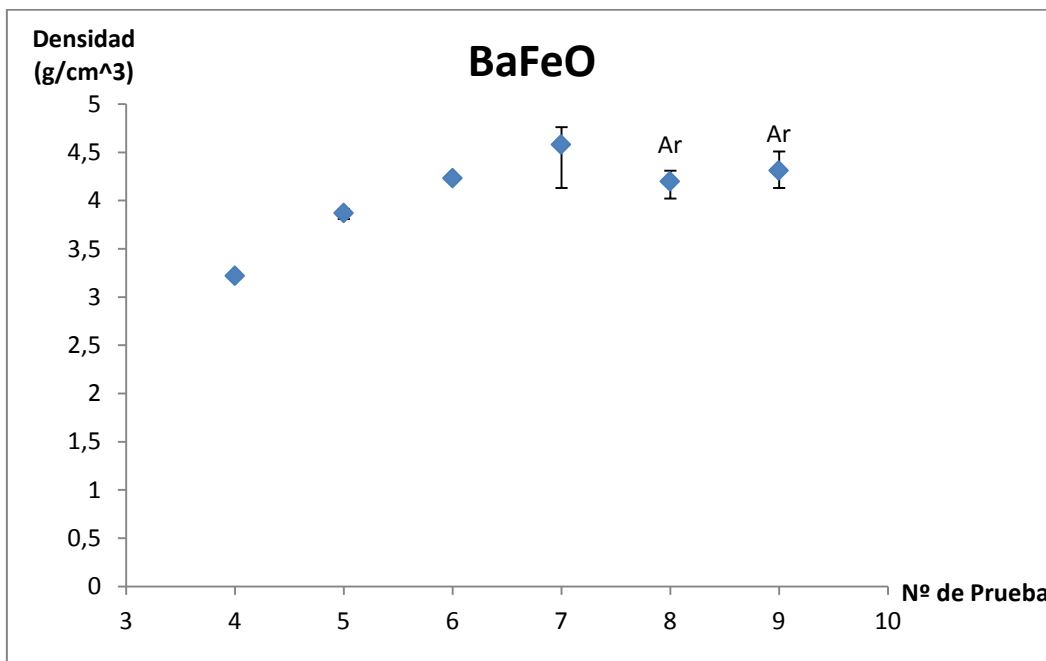


Fig. 9.3 Densidad.

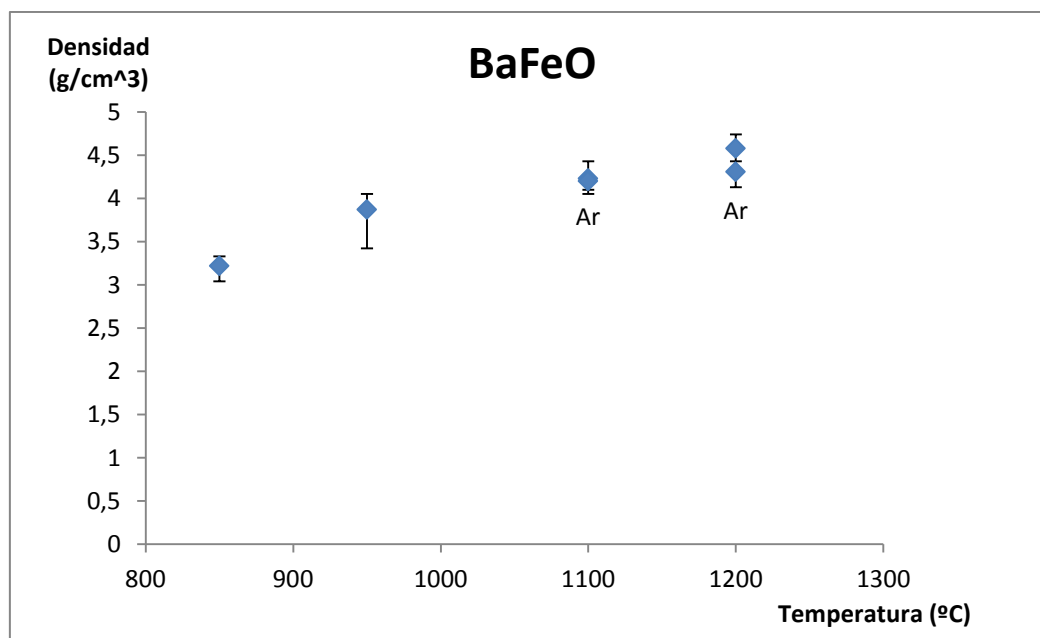


Fig. 9.4 Densidad-Temperatura.



Como en el compuesto anterior, a medida que la temperatura y el tiempo de sinterizado aumenta, el valor de la densidad también lo hace. De estos datos se puede observar fácilmente que el compuesto de Ba-Fe es más denso que el compuesto de Na-Fe.

Si se compara la densidad de las muestras que se van a introducir en el horno de atmósfera controlada de Argón, antes entrar y a su salida, se observa que la densidad en cada una de las probetas ha disminuido. En la figura 9.5 queda reflejada esta afirmación.

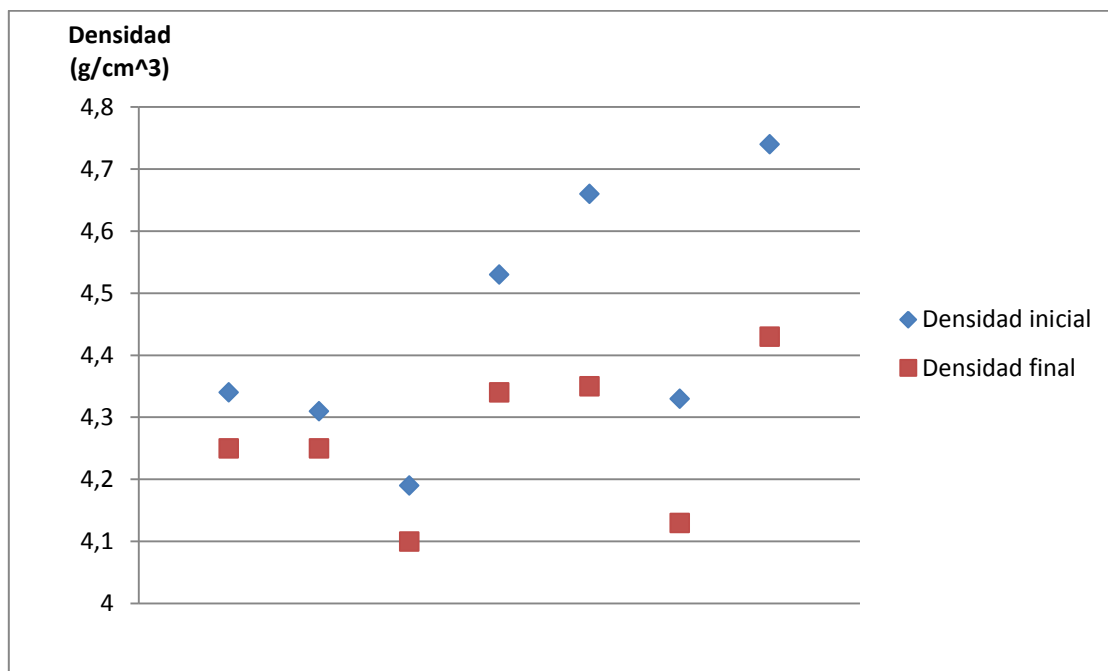


Fig. 9.5 Variación de la densidad en el horno de atmósfera controlada.

A continuación se van a presentar los resultados obtenidos de las propiedades termoeléctricas de los compuestos anteriores. Las figuras 9.6, 9.7 y 9.8 muestran los resultados obtenidos para el compuesto de Ba-Fe de tres pruebas distintas, es decir, con diferentes temperaturas de sinterizado. La línea roja representa las muestras sinterizadas a 850°C, la azul las de 1100°C, y la verde las de 1200°C. Se corresponden con las pruebas número 4, 6 y 7 respectivamente de la tabla 9.1.

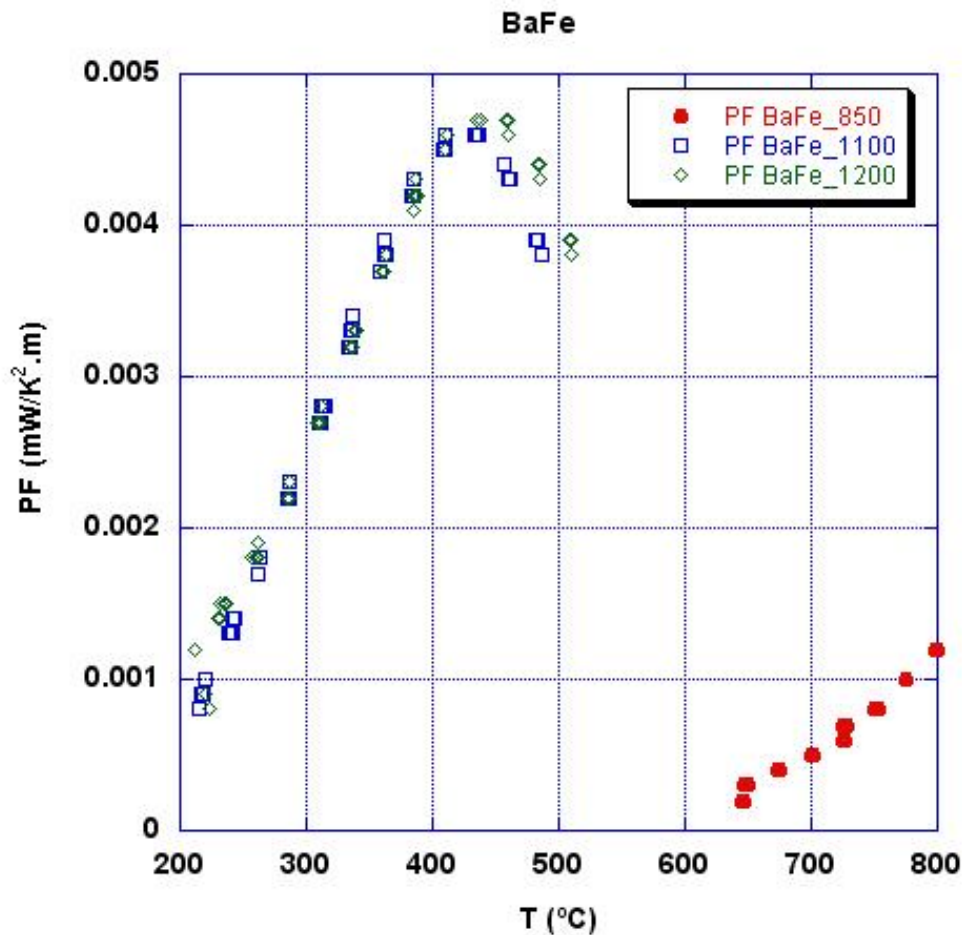


Fig. 9.6 Factor de Potencia-Temperatura.

En esta primera gráfica se representa el factor de potencia en función de la temperatura. Como se había explicado en el apartado 4.1.5, correspondiente al factor de potencia, para que un material posea propiedades termoeléctricas aceptables debe poseer un valor superior a $1 \text{ W/K}^2\text{m}$. Se puede afirmar, entonces, que las muestras con una temperatura de sinterización de 850°C no poseen propiedades termoeléctricas suficientemente aceptables como para ser empleado en aplicaciones de generación de electricidad. Sin embargo, las otras dos muestras poseen reducidas propiedades termoeléctricas cuando operan en un rango de temperaturas entre 250 y 500°C , ya que si se aumenta más esta temperatura, el factor de potencia descende. Se puede confirmar, por tanto, que las



muestras de Ba-Fe tratadas a 1100 y 1200°C, poseen un punto en el que se optimiza el factor de potencia en torno a los 450°C de temperatura.

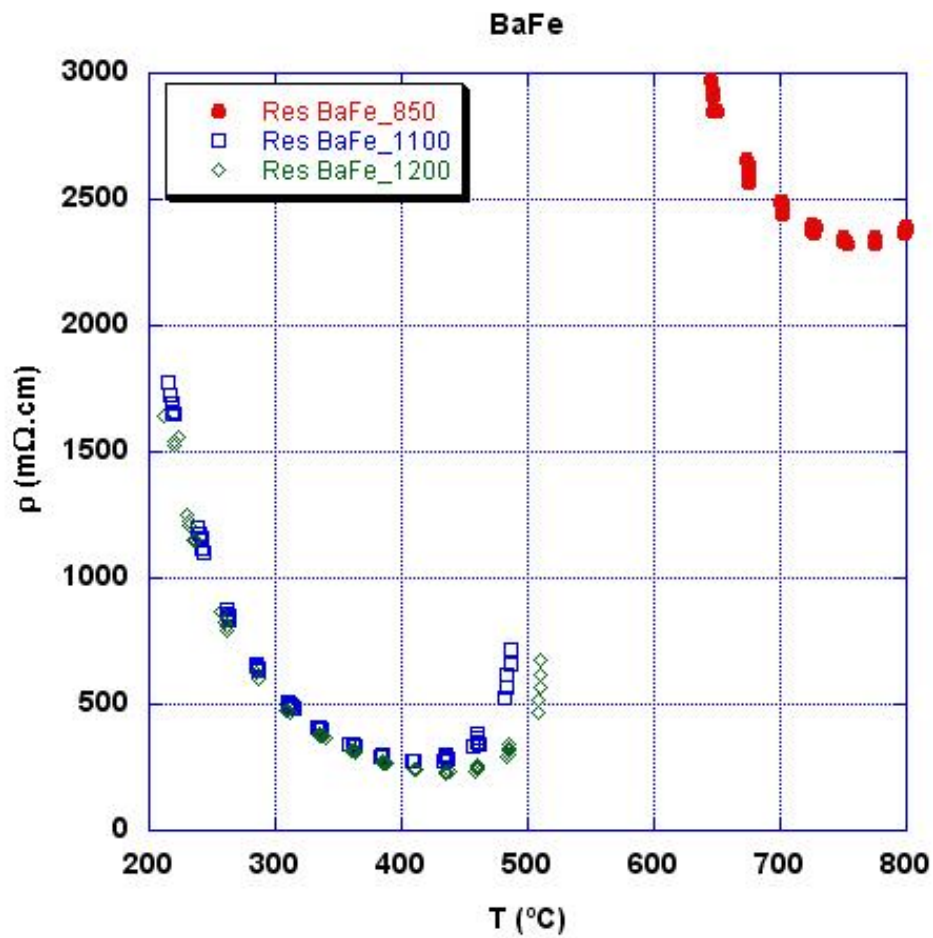


Fig. 9.7 Resistividad eléctrica-Temperatura.

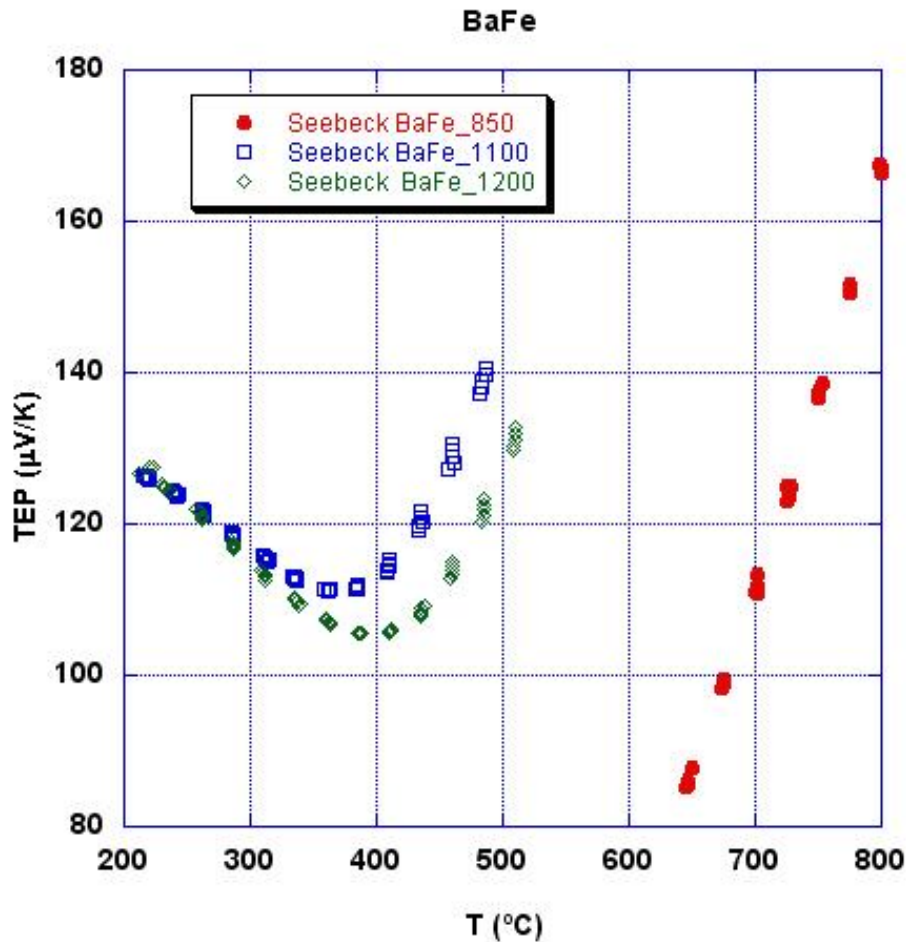


Fig. 9.8 Coeficiente de Seebeck-Temperatura.

En la segunda gráfica se ha representado la resistividad eléctrica en función de la temperatura. Como confirmación a las conjeturas que se habían formulado en la figura 9.6, se corrobora que las muestras de 850°C no poseen propiedades termoeléctricas adecuadas pues la resistividad eléctrica, propiedad que debe ser lo más baja posible, es demasiado elevada y solo desciende hasta valores más aceptables cuando la temperatura de trabajo de las probetas es demasiado elevada. En cuanto a las otras dos muestras, se entiende, en primer lugar, que el comportamiento de ambas es similar, lo cual nos indica que a partir de temperaturas de sinterización de 1100°C, no se van a obtener grandes mejoras en las propiedades termoeléctricas con este compuesto. En segundo lugar, en estos materiales coexisten dos tipos de comportamiento distintos según la temperatura a



la que se encuentran. Cuando la temperatura es inferior a 450°C, la resistividad eléctrica es inversamente proporcional a la temperatura, lo cual quiere decir que tiene un comportamiento típico de materiales semiconductores. Sin embargo, cuando la temperatura es superior a 450°C, la resistividad aumenta conforme aumenta la temperatura, esto quiere decir que el material tiene un comportamiento típico de materiales metálicos, y por tanto no posee buenas propiedades termoeléctricas a partir de esa temperatura de 450°C. Esto no hace más que confirmar las afirmaciones de la figura 9.6 donde se representaba el factor de potencia.

En la figura 9.8 se representa el coeficiente de Seebeck en función de la temperatura. Si se recuerda el apartado 4.1.1, el coeficiente de Seebeck relaciona la capacidad que tiene un material para producir una diferencia de potencial en función de un gradiente de temperaturas. En general, para las tres muestras se puede afirmar que los coeficientes de Seebeck son bastante estables, entre 100 y 140 $\mu\text{V}/\text{K}$. Las muestras sinterizadas a 850°C pueden obtener valores mayores, cuando la temperatura de trabajo es demasiado elevada como para que se puedan emplear en aplicaciones de generación de electricidad. Las muestras de 1100 y 1200°C, si se comparan con el gráfico que representa a la resistividad eléctrica, tienen un comportamiento paralelo de ambos parámetros. Si la resistividad es elevada, el coeficiente de Seebeck será también más elevado. Para hacernos una idea de la capacidad de producción de electricidad de las pruebas medidas, se puede estar hablando de una generación de 0,1 milivoltio por cada grado de temperatura de diferencia entre el foco frío y el foco caliente.

En la figura 9.9 se representa una captura de pantalla de las medidas del compuesto Ba-Fe, a una temperatura de sinterizado de 950°C, que se corresponde con la prueba número 5 de la tabla 9.1. La línea roja representa la temperatura que, como se puede observar, aumenta progresivamente, pues es el parámetro que se está haciendo variar, para medir el resto de propiedades. La línea verde representa la resistividad eléctrica, en la que distinguimos los dos diferentes tipos de comportamiento señalados en las medidas anteriores, semiconductor, y metálico. Los valores representados de la resistividad son desproporcionadamente elevados, sólo a partir de temperaturas en torno a 400°C, y hasta 500°C la resistividad se mantiene en lo que se podrían considerar valores aceptables. Por último la línea azul representa el coeficiente de Seebeck, el cual permanece bastante estable en torno a 100 $\mu\text{V}/\text{K}$, prácticamente idéntico a los de la figura 9.8.

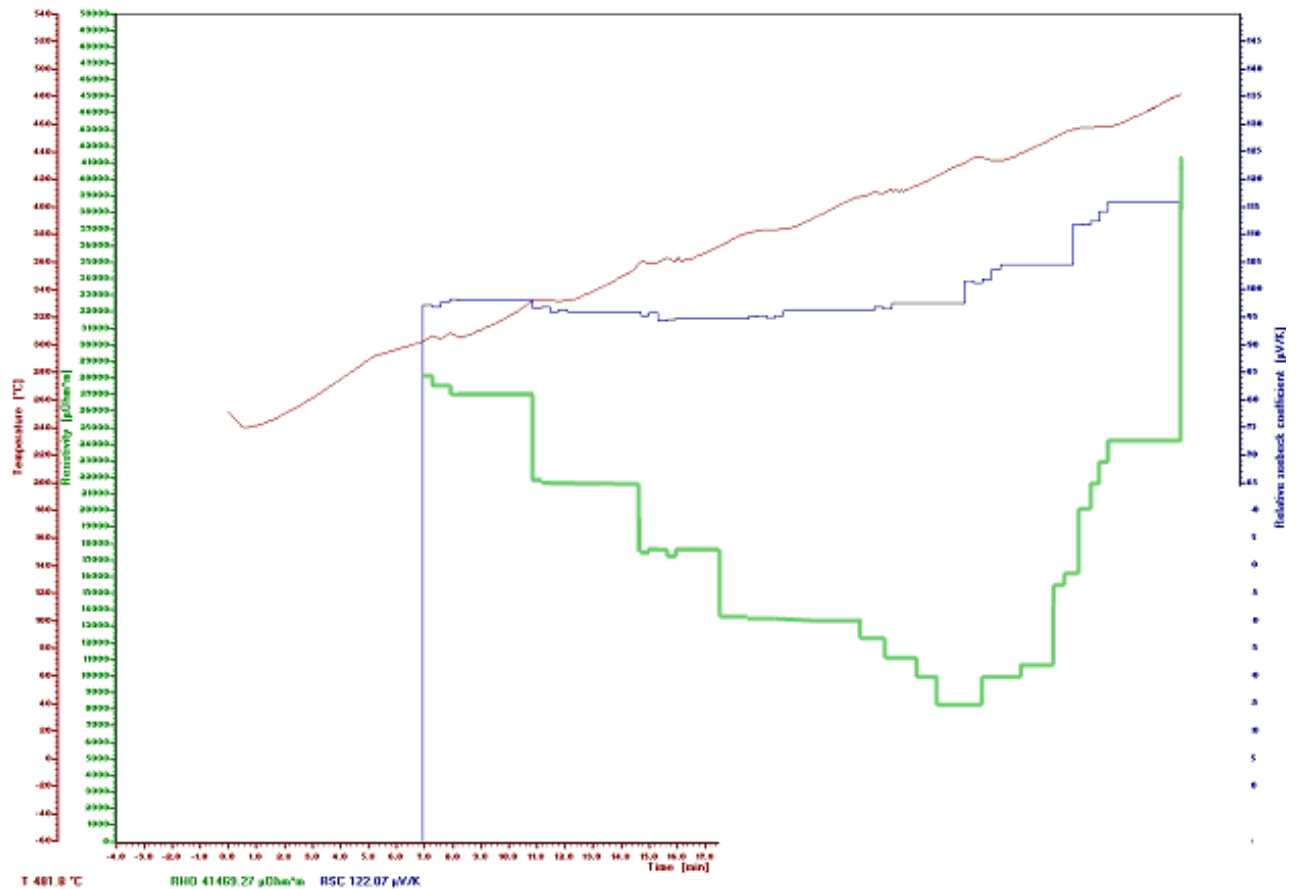


Fig. 9.9 BaFeO 950°C.

En cuanto a las propiedades termoeléctricas de este compuesto (Ba-Fe), que se habían sometido a un tratamiento en un horno con atmósfera de Argón, los resultados no han mostrado comportamiento termoeléctrico. Lo mismo ocurre con los compuestos de Na-Fe, que no poseen propiedades termoeléctricas. Se puede afirmar por tanto, que los materiales constituidos a partir de NaFeO, no son termoeléctricos. Tampoco son materiales termoeléctricos constituidos por los compuestos BaFe, a los cuales se les ha eliminado parte del oxígeno mediante un tratamiento térmico en atmósfera de Argón.



10. Conclusiones.

De todos los datos expuestos anteriormente, se puede extraer como conclusión que los materiales que han sido obtenidos a partir de compuestos de BaFeO, y sinterizados a temperaturas de aproximadamente 1000°C, son termoeléctricos. El resto de los materiales y tratamientos térmicos utilizados no dan lugar a comportamientos termoeléctricos.



11. Bibliografía.

- [1] Thermoelectrics handbook. Macro to nano. D. M. Rowe.
- [2] Tecnología de materiales. J. A. Puértolas, R. Ríos, M. Castro, J. M. Casals.
- [3] Ceramic Microstructures. T. Glaeser
- [4] Transferencia de Calor. J. M. Marín, C. Monné, J. Uche.
- [5] Materiales y procesos de fabricación. E. P. DeGarmo, J. T. Black, R. A. Kohser.
- [6] Thermoelectric Effects in metals: Thermocouples. Department of electrical engineering University of Saskatchewan Canada S. O. Kasap 1997-2001
- [7] Thermoelectric Cooling Modules. G. Gromov Technology and Services
- [8] Coolers for industrial applications. TEM Catalogue
- [9] Fig. 91-009—System BaO-Fe₂O₃. G. Pouillard, M. Shamsul Alam, M. C. Trinel-Dufour, and P. Perrot, J. Chem. Res., Synop., No. 5, 136-137 (1981).
- [10] Fig. 02160—System Na₂O•Fe₂O₃-Fe₂O₃. F = Na₁₀Fe₁₆O₂₉. J. Thery, Ann. Chim. (Paris), 7 [3-4] 207-238 (1962).
- [11] Instruction Manual SER 3 Seebeck Effect and Electric Resistivity.
- [12] <http://cipem.uniandes.edu.co/Investigacion1/>
- [13] http://www.worldlingo.com/ma/enwiki/es/Thermoelectric_effect#Figure_of_merit
- [14] <http://www.customthermoelectric.com/>
- [15] http://en.wikipedia.org/wiki/Thermoelectric_effect
- [16] http://en.wikipedia.org/wiki/Thermoelectric_materials
- [17] <http://www.answers.com/topic/thermoelectricity>
- [18] <http://www.alipso.com/monografias/arteregrigera/>
- [19] http://blipposol.es/index.php?option=com_content&task=view&id=19&Itemid=2
- [20] <http://www.daviddarling.info/>
- [21] <http://www.thermoelectrics.caltech.edu/>
- [22] <http://www.wordiq.com/>
- [23] <http://www.kelk.co.jp/english>
- [24] <http://www.innoveco.com.au/>
- [25] <http://www.electracool.com/>
- [26] <http://www.ferrotec.com/>
- [27] <http://www.marlow.com>
- [28] <http://www.sctbnord.com>
- [29] <http://www.hardside.com.ar>
- [30] <http://www.tegpower.com>
- [31] <http://wapedia.mobi/es/Termoelectricidad>