



**Universidad
Zaragoza**



Universidad de Zaragoza

**Escuela Universitaria de
Ingeniería Técnica Industrial de Zaragoza**

Ingeniero Técnico Industrial Mecánico

**Estudio del Procesado y Adición de
Ag en el Compuesto Termoeléctrico
 $\text{Bi}_{1,6} \text{Pb}_{0,4} \text{Sr}_2 \text{Co}_{1,8} \text{O}_7 + x\text{Ag}$**

Directores: Andrés Sotelo Mieg
M^a Antonia Madre Sediles

Autor: M^a Ángeles Tornos Tejedor

ÍNDICE:

1. Introducción.....	3
1.1. Objeto del proyecto.....	3
1.2. Marco del proyecto.....	3
1.3. Agradecimientos.....	3
2. Fundamentos teóricos.....	4
2.1. Definición.....	4
2.2. Reseña histórica.....	4
2.3. Conceptos básicos.....	5
2.3.1. Efecto Joule.....	5
2.3.2. Efecto Seebeck.....	6
2.3.3. Efecto Peltier.....	7
2.3.4. Efecto Thomson.....	8
2.3.5. Figura de mérito.....	9
3. Módulos Termoeléctricos.....	10
3.1. Ventajas.....	11
4. Materiales Termoeléctricos.....	12
4.1. Metálicos.....	12
4.2. Semiconductores.....	13
4.3. Óxidos.....	14
5. Aplicaciones.....	15
5.1. Termometría.....	15
5.2. Generación de energía.....	15
5.3. Refrigeración/Calefacción.....	18
6. Metodología experimental.....	19
6.1. Preparación del compuesto.....	19
6.2. Obtención de las muestras.....	22
6.2.1 .Plaquitas.....	22

6.2.2. Fibras.....	23
6.3. Estudio metalográfico.....	24
6.3.1. Empastillado.....	24
6.3.2. Desbastado.....	24
6.3.3. Pulido.....	25
6.3.4. Observación en el microscopio.....	25
6.4. Estudio de las propiedades termoeléctricas.....	34
6.4.1. Fibras.....	34
6.4.2. Plaquitas.....	37
6.4.3. Fibras vs plaquitas.....	41
7. Conclusiones.....	44
8. Bibliografía.....	45
9. Anexos.....	46

1. INTRODUCCIÓN.

1.1. Objeto del proyecto.

El objeto de este proyecto es el estudio del procesado y la adición de plata en el compuesto termoelectrico cuya fórmula empírica es:



para x con distintos porcentajes: 0, 1, 3 y 5% y determinar así el compuesto que mejores prestaciones ofrece.

1.2 .Marco del proyecto.

El proyecto está enmarcado dentro de los trabajos de investigación y experimentación llevados a cabo por el personal docente e investigador perteneciente al Departamento de Ciencia y Tecnología de Materiales y Fluidos de la Escuela Universitaria de Ingeniería Técnica Industrial de Zaragoza (E.U.I.T.I.Z.).

1.3. Agradecimientos.

En primer lugar a Andrés y María, del Departamento de Ciencia y Tecnología de Materiales y Fluidos, por la oportunidad de realizar este proyecto, su dedicación y la cercanía mostrada, de más ayuda de la que puede parecer.

A todas las personas (personal docente y no docente) que de una manera u otra han participado o ayudado y han compartido tiempo conmigo durante la realización del proyecto.

En especial a mi familia, por el apoyo y la confianza incondicional que me han dado durante estos años.

Y por último a toda la gente que ha aguantado mis gracias y desgracias en mi periodo universitario.

2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS.

2.1. Definición.

La termoelectricidad se define como la rama de la física que estudia el conjunto de fenómenos relativos a la conversión de calor en electricidad y viceversa.

Aunque la transformación de energía eléctrica en calor que tiene lugar en una resistencia es un proceso irreversible, existen ciertos elementos de circuito en los cuales se produce calor a expensas de la corriente eléctrica, cuando ésta circula en un cierto sentido, mientras que se produce energía eléctrica a expensas del calor cuando la corriente circula en sentido inverso. El estudio de estos fenómenos es el objeto de la Termoelectricidad.

2.2. Reseña histórica.

Aunque Alessandro Volta (1745-1825) ya midió diferencias de potencial gracias a efectos termoeléctricos, no dio la suficiente importancia; por lo que se considera al físico alemán Thomas Johan Seebeck (1770-1831) como el padre de la Termoelectricidad.

En 1821, Johann Seebeck descubrió el efecto que hoy en día lleva su nombre, consistente en que al conectar dos alambres conductores de metales diferentes en forma de lazo y mantener las uniones a temperaturas diferentes surge una corriente eléctrica. Una de las aplicaciones más destacables del efecto Seebeck, además de la generación de corriente eléctrica, es la medición precisa de temperaturas mediante un termopar, en el que una de las uniones se mantiene a una temperatura de referencia conocida y la otra se coloca en el lugar cuya temperatura quiere medirse. Las aplicaciones industriales de los termopares son muy comunes en el rango de -220°C a $+3300^{\circ}\text{C}$.

En 1834 el físico francés Jean Charles Peltier (1785-1845) descubrió el efecto contrario, conocido como el efecto Peltier: si, en un circuito formado por materiales distintos cuyas uniones están a la misma temperatura, hacemos pasar una corriente eléctrica, una de las uniones absorberá calor y la otra lo desprenderá. Su principal aplicación es la refrigeración mediante el uso de semiconductores.

Por aquella época, los fenómenos termoeléctricos no llamaron la atención de los físicos, quienes se encontraban ocupados con el estudio del electromagnetismo.

En 1854 el físico y matemático inglés William Thomson, primer Lord Kelvin (1824-1907), sus estudios en el área de la termodinámica lo llevaron no sólo al establecimiento del enlace entre los efectos Seebeck y Peltier, sino al descubrimiento de un tercer efecto, el efecto Thomson, consistente en la generación o absorción extra de calor (además del calor de Joule) al hacer pasar una corriente por un conductor homogéneo en el cual existe un gradiente de temperaturas.

En 1885 el físico británico John Strutt, el tercer Lord de Rayleigh (1842-1919) calculó, aunque no del todo correcto, el coeficiente de eficiencia térmica de un generador termoeléctrico.

En 1909 el físico alemán E. Altenkirch propuso de nuevo el mismo cálculo, pero esta vez correctamente. En el mismo año, propuso el problema técnico del calentamiento y enfriamiento termoeléctrico. Sin embargo, en esa época los únicos conductores conocidos eran los metales, y resultaban económicamente ineficientes. Surgieron algunos tipos de termoelectrogeneradores, pero no fue posible su distribución debido a que su coeficiente de eficiencia térmica no pasaba del 0,6%.

Hacia 1930, con la aparición de nuevos materiales semiconductores que conseguían mayores rendimientos que los metales, la refrigeración mediante efectos termoeléctricos se hizo factible gracias a los estudios de la científica húngaro-americana Mária Telkes(1900-1995) y el físico Ruso Abram Ioffe (1880-1960).

A pesar del avance que supuso la introducción de nuevos semiconductores, aún no se han llegado a obtener la eficiencia que se esperaba.

Actualmente los generadores termoeléctricos son empleados como fuentes de poder en los proyectos relacionados con la investigación en espacios profundos donde no es posible emplear las celdas fotovoltaicas. Los refrigeradores termoeléctricos vienen siendo empleados en refrigeradores portátiles, en la refrigeración de detectores de infrarrojo y en la refrigeración de dispositivos microelectrónicos. Sin embargo, debido a que solo producen moderados niveles de enfriamiento resultan ineficientes en comparación con los refrigeradores convencionales, razón por la cual son utilizados en aplicaciones en las cuales la confiabilidad o la conveniencia son más importantes que las económicas.

2.3. Conceptos básicos.

2.3.1. Efecto Joule.

El efecto Joule es la interacción más conocida entre un efecto eléctrico y su fenómeno térmico asociado. Consistente en que la materia ofrece cierta resistencia al movimiento de los electrones, por lo que estos van cediendo energía cinética al entorno en los sucesivos choques, que se disipa en forma de calor.

En un conductor eléctrico, la cantidad de calor desprendida por unidad de tiempo es proporcional a la resistencia eléctrica del conductor y al cuadrado del valor eficaz de la corriente:

$$Q=I^2 \cdot R \cdot t$$

Q: Energía calorífica producida por la corriente

I: intensidad de corriente

R: Resistencia del conductor

t: tiempo

La potencia disipada viene determinada por:

$$P=I^2 \cdot R = \frac{V^2}{R} \quad \text{donde } V \text{ es la diferencia de potencial entre los extremos del conductor.}$$

En este efecto se basa el funcionamiento de diferentes electrodomésticos como hornos y tostadoras, así como en calefacción eléctrica y soldadoras.

2.3.2 .Efecto Seebeck.

Seebeck descubrió accidentalmente el efecto termoeléctrico que hoy lleva su nombre, al observar que una aguja situada en un circuito formado por dos materiales distintos (utilizó cobre y bismuto), se desviaba al mantener los materiales a distintas temperaturas. Achacó esta desviación a que el gradiente de temperaturas hacía que los metales provocaran un campo magnético. No fue hasta experimentos posteriores con materiales que no eran buenos conductores, cuando reconoció que esta desviación se debía a la creación del flujo eléctrico. Determinándose así la primera teoría termoeléctrica: el efecto Seebeck.

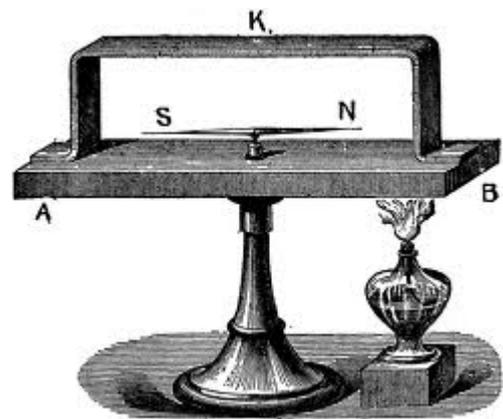


Fig.1: Experimento de Seebeck.

En un circuito formado por dos metales homogéneos y distintos, A y B, con sus uniones a distintas temperaturas, T y T+ ΔT , aparece un flujo eléctrico J (para un circuito cerrado) o una fuerza termoelectromotriz f.t.e.m. (para un circuito abierto) E_{AB} que depende de los metales utilizados y el gradiente de temperatura entre las uniones.

La relación entre la E_{AB} y el gradiente ΔT entre las uniones define el coeficiente de Seebeck, α_{AB} [V/K]:

$$\alpha_{AB} = \frac{dE_{AB}}{d\Delta T} = \alpha_A - \alpha_B$$

α_A y α_B : Potencias termoeléctricas absolutas de los materiales A y B, dependientes de la temperatura T.

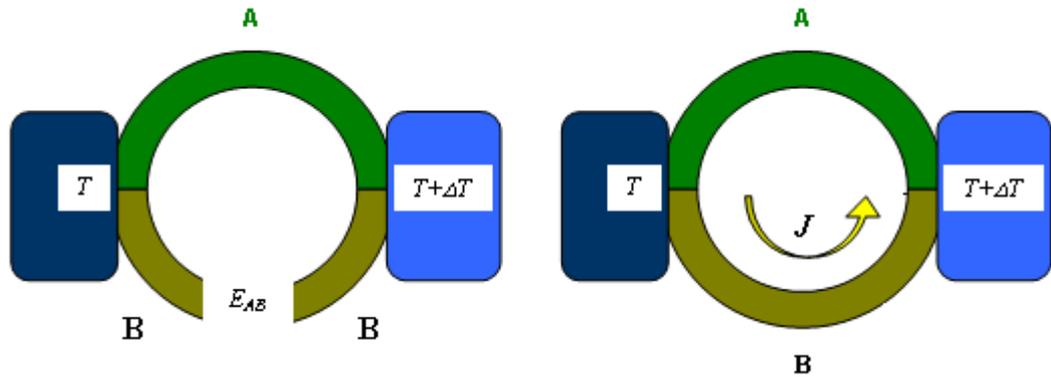


Fig. 2: Esquema de un par termoeléctrico.

2.3.3. Efecto Peltier.

Este efecto consiste en la liberación de calor cuando una corriente eléctrica atraviesa la superficie de contacto entre dos conductores distintos, que será dependiente exclusivamente de la composición y la temperatura de la unión.

La potencia calorífica intercambiada entre la unión A y B es:

$$Q_p = \Pi_{AB} \cdot I = (\Pi_A - \Pi_B) \cdot I$$

donde Π_{AB} es el llamado coeficiente Peltier, siendo éste:

$$\Pi_{AB} = \frac{Q_p}{\int J \cdot dS} = T (\alpha_A - \alpha_B)$$

J: flujo de la corriente eléctrica

S: superficie

T: temperatura

α_A, α_B : coeficientes Seebeck

Tras aplicar la corriente, los conductores intentan volver al equilibrio electrónico que existía anteriormente. Para ello, absorben la energía de un foco y lo desprenden por el otro. De modo que las parejas individuales pueden ser conectadas en serie para incrementar el efecto.

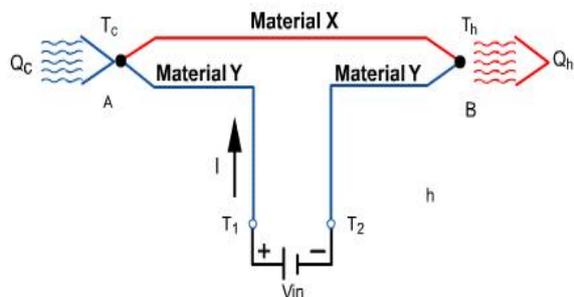


Fig. 3: Efecto Peltier.

La dirección de la transferencia de calor es controlada por la polaridad de la corriente. Así pues, al invertir la polaridad se cambia la dirección de la transferencia y en consecuencia, la unión que desprendía calor ahora la absorbe y viceversa.

2.3.4. Efecto Thomson.

El efecto Thomson consiste en la absorción o liberación de calor por parte de un conductor eléctrico homogéneo con una distribución de temperaturas no homogénea, por el que circula una corriente

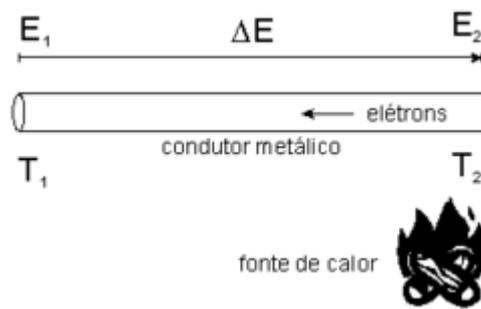


Fig. 4: Efecto Thomson.

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

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

donde sigma es el coeficiente Thomson. El primer término corresponde al efecto Joule, irreversible, mientras que el segundo expresa el efecto Thomson, reversible. Desarrollando esta expresión para obtener la relación entre el coeficiente Thomson y Seebeck y teniendo en cuenta las ecuaciones que rigen los efectos Peltier y Seebeck, se llega a:

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

Quedando para la unión:

$$\sigma_A - \sigma_B = T \frac{\partial \alpha_A}{\partial T} - \frac{\partial \alpha_B}{\partial T} = T \frac{\partial}{\partial T} (\alpha_A - \alpha_B)$$

2.3.5. Figura de mérito Z.

La figura de mérito en un material termoeléctrico nos da el nivel de eficiencia de éste y relaciona el coeficiente Seebeck con las conducciones eléctrica y térmica:

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

donde ρ es la inversa de la resistividad eléctrica y al numerador se le denomina factor de potencia. Para aplicaciones de generación eléctrica, la potencia útil será mayor cuanto mayor sea este factor.

Aquí se puede observar la dificultad para optimizar las propiedades de un material termoeléctrico: encontrar uno con buena conductividad eléctrica pero mala conductividad térmica. Además, el coeficiente Seebeck y la conducción eléctrica no son independientes entre sí y varía de manera inversa a la concentración de portadores de carga (concentración de electrones), de manera que los mejores poderes termoeléctricos se dan para materiales de pequeña concentración de portadores y las mejores conductividades para altas concentraciones. De ahí el uso de semiconductores.

En resumen, se puede decir que las características esenciales de un buen material termoeléctrico serían:

- un coeficiente Seebeck alto.
- alta conductividad eléctrica.
- baja conductividad térmica.

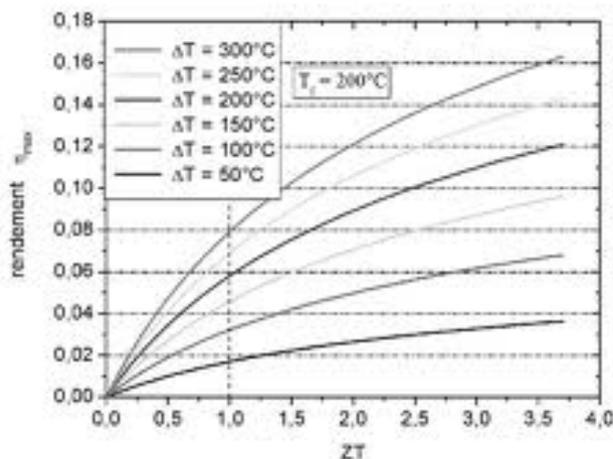


Fig. 5: Evolución del rendimiento de conversión de un sistema termoeléctrico en condiciones ideales en función del factor de mérito, Z.

3. MÓDULOS TERMOELÉCTRICOS.

La optimización de una aplicación termoeléctrica depende principalmente de dos factores. Por un lado el estudio de los efectos termoeléctricos y los efectos irreversibles de los materiales que lo constituyen, y en segundo lugar la estructura externa de los materiales y la arquitectura del módulo.

Cuando se habla de la eficiencia de la estructura del módulo como conjunto, se utiliza el Coefficient of Performance, COP, que relaciona la potencia eléctrica con la potencia calorífica del módulo.

Un módulo termoeléctrico simple se basa en semiconductores, y se compone de: un semiconductor tipo n y otro p, unidos en ambos extremos de manera metálica o soldada. Debido a sus pequeñas dimensiones, la potencia conseguida con este módulo es muy pequeña. Para aumentarla, se configura la conexión de varios módulos: se conectan eléctricamente en serie(n-p-n-p-n-p...) y la conexión térmica 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 de n a p, estén en contacto con la superficie que lo absorbe.

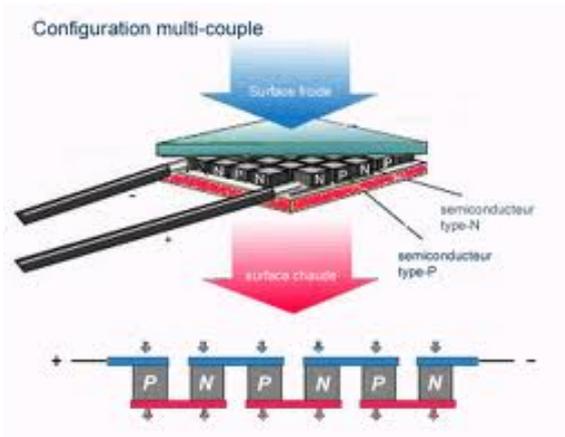


Fig. 6: Esquema de un módulo termoeléctrico.

La máxima diferencia de temperaturas que puede lograrse con un solo módulo, puede verse limitada a las propiedades de los materiales utilizados. Se puede incrementar esta diferencia instalando varios módulos de manera superpuesta, así como aumentando el espesor de uno de los pisos.

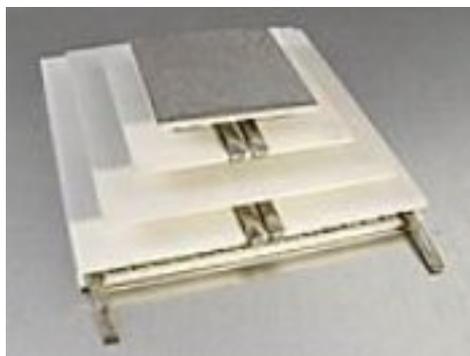


Fig. 7: Módulo termoeléctrico multicapa.

Los módulos termoeléctricos son muy similares para la generación de electricidad y la refrigeración. La principal deferencia se basa en la geometría de los termoelementos: más alargada para la generación eléctrica y gruesa y achatada para el caso de refrigeración. Su tamaño es muy variado, pudiendo estar entre los 1,5 y los 50 mm².

Uno de los aspectos más destacables de los módulos termoeléctricos es su vida útil. Debido a que en el proceso de fabricación y mejora de las propiedades de los materiales, se les somete a procesos térmicos, por lo que durante su funcionamiento a altas temperaturas, sufren un continuo proceso de mejora. Esto hace que se consiga hasta una vida útil de 200.000h en los módulos actuales.

3.1. Ventajas.

-Reversibilidad: Producción de frío y calor indistintamente, sólo invirtiendo la polaridad de la tensión aplicada.

-Son silenciosas y no emiten vibraciones: ideales para equipos sensibles de altas prestaciones.

-Fácil variación de la potencia refrigerante actuando sobre la tensión de alimentación.

-Pueden trabajar en atmósferas que resultarían agresivas en la refrigeración convencional.

-Al no tener partes móviles, no necesitan mantenimiento.

-Asegura la estanqueidad del elemento a refrigerar.

-Control de temperaturas de hasta 0,01°C.

-Funciona en cualquier posición.

-Largo ciclo de vida sin interrupción, más de 100.000 horas.

-No emiten sustancias tóxicas.

-Reciclaje de sus componentes una vez acabada su vida útil.

4. MATERIALES TERMOELÉCTRICOS.

4.1. Metálicos.

Como ya se ha mencionado anteriormente, si unimos dos aleaciones metálicas diferentes, formamos un termopar, que generará un voltaje al calentar la unión, el cual depende de las características de los metales usados y de la temperatura alcanzada en la unión. Generan una cantidad pequeña de energía (unos 10 $\mu V/K$), por lo que no son utilizados para la generación de energía en masa, pero sí como instrumentación en sensores de temperatura.

Su clasificación se realiza atendiendo a la temperatura de trabajo y la sensibilidad que poseen:

-K (Ni-Cr, Ni-Al): son de bajo coste y se utilizan en una gran variedad de sondas. Se recomienda en atmósferas oxidantes y a temperaturas de trabajo entre 500 y 150 °C. La f.e.m. que producen se mueve en el rango de -6,458 a 48,838 mV/°C.

-E (Cu-Ni): Debido a su elevada sensibilidad, son ideales para trabajos a baja temperatura, como en el campo de la criogenización. La f.e.m. producida varía entre -9,835 y 76,37 mV/°C.

-J (Hierro-Constatán): es el más ampliamente utilizado debido a su bajo coste, pero su rango es limitado, utilizándose en equipos viejos que no aceptan el uso de termopares modernos. La f.e.m. producida es de -8,096 a 42,919 mV/°C. Adecuado para atmósferas con escaso oxígeno libre. No aptos para trabajar por encima de los 750 °C.

-N (Ni-Cr-Si, Ni-Si): Tienen una elevada estabilidad y resistencia a la oxidación, lo que les hace idóneos para trabajar a altas temperaturas (hasta 1200 °C). F.e.m. producida: -4,345 a 47,513 mV/°C.

-T (Cu-Constatán): Su limitación viene dada por la temperatura de oxidación del Cu que es de 371 °C. Pueden utilizarse en atmósferas húmedas y oxidantes debido a su resistencia a la corrosión. F.e.m.: -6,258 a 20,872 mV/°C.

-S (Pt-Rh): ideales para mediciones de altas temperaturas, hasta los 1300°C, pero su baja sensibilidad y alto coste lo hacen inadecuado para el uso general. La f.e.m. que producen va de los -0,236 a los 18,693 mV/°C. Por su alta estabilidad es utilizado para la calibración universal del punto de fusión del oro (1064,43°C). Tienen una elevada resistencia a la oxidación.

-R (Pt-Rh): Tienen un alto poder termoeléctrico utilizándose a altas temperaturas (hasta 1300°C), por lo que es muy popular para aplicaciones industriales. Pero tienen una baja sensibilidad y alto coste, que restan atractivo. F.e.m. que producen: -0,226 a 21,101 mV/°C.

-B (Pt-Rh): Recomendados para mediciones de temperaturas de hasta por encima de los 1800°C. Presentan el mismo resultado en el rango de temperaturas entre 0 y 42°C, limitando su uso a temperaturas por encima de los 50 °C. La f.e.m. que producen puede ir de los 0,000 a los 13,820 °C mV/°C.

Otros tipos de termopares investigados en la actualidad:

-Pt-Au, Pt-Pd: de elevada estabilidad, exactitud y alta reproducibilidad.

-W-Re y aleaciones con Mo, Rh e Ir: buen desempeño a temperaturas de hasta 2750°C y a cortos periodos de tiempo incluso a 3000°C en atmósferas no oxidantes.

4.2. Semiconductores

Al principio, no se pensó en los semiconductores como posible material termoeléctrico debido a su baja concentración de portadores, pero a partir de la segunda mitad del siglo XX se vio que a pesar de que las relaciones entre la conductividad térmica y la conductividad eléctrica era pequeña, presentaban un alto coeficiente Seebeck (de centenas de $\mu V/K$). Además existen semiconductores muy densamente dopados que ofrecen altos valores en su figura del mérito. Los más conocidos son los telururos de antimonio y bismuto.

El más estudiado es el Bi_2Te_3 . Se emplea en dispositivos con temperaturas de trabajo similares a la ambiente, por lo tanto la mayoría de los refrigeradores termoeléctricos. Las mejores prestaciones se han obtenido para Sb_2Te_3 , que posee la misma estructura cristalina. Pueden conseguirse muestras tanto tipo n como tipo p por medio de pequeñas variaciones de la composición en las proximidades de la estequiometría. En temperaturas cercanas a la ambiente, su figura de mérito se acerca a la unidad gracias a su baja conductividad térmica (del orden de 1 W/m·K en los mejores casos). Sin embargo, en general, son buenos materiales termoeléctricos sólo por debajo de la temperatura ambiente.

Para el empleo a temperaturas medias (300-700K) se recurre al telururo de plomo y sus aleaciones (PbSn)Te. Ambos pueden formar una solución sólida completa, lo que ayuda a optimizar la banda prohibida del semiconductor al valor deseado. Para las mejores muestras se obtienen valores de Z cercanas a la unidad para una temperatura de unos 700K, pero sólo para materiales tipo n. Por lo tanto el PbTe no puede constituir por sí solo las dos ramas de un termoelemento. La rama p se construye con un material llamado TAGS (Te-Sn-Ge-Ag), que alcanza una figura de mérito superior a la unidad a 700K, pero en este caso sólo para tipo p. Es necesario buscar un material para este rango de temperaturas que pueda trabajar como tipo p y tipo n, evitando así el Te, que es extremadamente tóxico.

Las aleaciones de Si-Ge son las más utilizadas a altas temperaturas (600-1300K), por lo que se usan principalmente para la generación de energía en el campo espacial.

Con la mejora de los procesos de producción, como el dopaje selectivo a nivel atómico, puede hacer elevar la figura de mérito, pero no mejora el rango de temperatura de trabajo, ya que podrían sufrir descomposición, vaporización y fusión a temperaturas cercanas los 1000K. De aquí la búsqueda de materiales que soporten altas temperaturas y a la vez sean químicamente estables.

4.3. Óxidos

Basándose en la teoría termoeléctrica, los óxidos se consideraron inapropiados al tener una baja movilidad de portadores. Pero en 1997 aparece el compuesto Na_xCoO_2 , de altas prestaciones termoeléctricas, hasta 10 veces por encima de lo esperado. Resultó tener propiedades inesperadas: variando la concentración relativa de Na frente a Co y modificando su nivel de oxigenación, se llega a obtener un comportamiento eléctrico tipo metálico, con valores bajos de resistividad y un gran poder termoeléctrico. A partir de este descubrimiento aparecen otros compuestos óxidos con propiedades similares: $Bi_2Sr_2Co_2O_y$, $Ca_3Co_4O_9$, $TlSr_2Co_2O_y$, Ca_2CoO_3 .

El desarrollo de las cobaltitas se basa en la filosofía de unir bloques de baja conductividad térmica con bloques de buenas características termoeléctricas, realmente nanotecnología. Estas estructuras unen capas hexagonales de CoO_2 (estructura tipo CdI_2) con cúbicas (tipo sal común), lo que da lugar a una interfase distorsionada que proporciona un eje que no ajusta (misfit).

El uso de estos óxidos impide la propia oxidación de los compuestos a elevadas temperaturas (al ya estar oxidados), siendo ideales para fines industriales y aeronáuticos. Además, su estabilidad es más elevada que la de los semiconductores, con propiedades mecánicas superiores y sin elementos tóxicos.

La mayor parte de estos óxidos presentan características muy anisotrópicas, por lo que es necesario orientar los granos (texturar), para obtener mejores propiedades termoeléctricas. Consiguiendo además disminuir la porosidad, mejorar el contacto entre los granos y evitar fases secundarias.

A pesar de su reciente descubrimiento, están en lo más alto en cuanto a materiales termoeléctricos.

5. APLICACIONES.

5.1. Termometría.

Los termopares son la aplicación más firmemente establecida de los materiales termoeléctricos. La medición del voltaje generado por la unión de dos conductores es un método sencillo y preciso para la determinación de temperaturas. En función del rango de temperaturas a medir se emplean diferentes materiales, tratándose en la mayoría de casos de metales debido a su conformabilidad y principalmente semiconductores. Poseen además buena linealidad dentro de su rango de utilización, lo que facilita la conversión de voltaje a temperatura.

5.2. Generación de energía.

Los primeros modelos termoeléctricos generadores de energía fueron inventados por Ørsted y Fourier en 1823 y fueron denominados termopilas. En principio se utilizaban para la medición de la radiación infrarroja y más tarde como fuente de energía en experimentos físicos. En años posteriores, surgieron más aplicaciones para estas termopilas, un ejemplo de ello la termopila Clamond utilizada para el recubrimiento electrolítico de las placas de billetes.

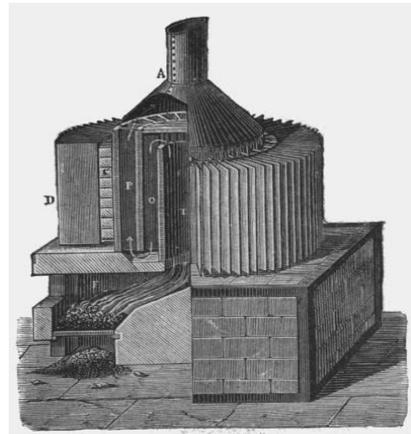


Fig. 8: Termopila mejorada Clamond (1879)

Con la llegada de los semiconductores y las teorías de Ioffe, se obtienen generadores termoeléctricos cuya eficiencia se acercaba al 3%. Su desarrollo llevó a la fabricación en gran escala de dispositivos capaces de alimentar aparatos de radio en zonas aisladas sin acceso a corriente eléctrica.



Fig. 9: Generador TE a queroseno para alimentar equipos de radio.

Hoy en día los generadores termoeléctricos se emplean en sistemas que trabajan en condiciones difíciles, como en gasoductos o líneas submarinas, para alimentar instrumentación de control de las instalaciones. Su utilidad radica en su absoluta fiabilidad debida a la ausencia de partes móviles y a la elevada tolerancia a las condiciones ambientales. Pueden ser operados sin mantenimiento, como en el caso de los empleados en satélites para exploración del espacio profundo. A modo de ejemplo, la sonda Viking 1 se alimenta desde hace 37 años mediante la corriente producida por 3 generadores termoeléctricos funcionando con radioisótopos.

Por otro lado, el aprovechamiento de calor residual se presenta como una aplicación con cada vez más futuro. Actualmente existen generadores termoeléctricos en fase de prototipo en Japón, instalados en fábricas con grandes consumos energéticos, o en fuentes naturales de calor como manantiales de agua caliente. Varias empresas automovilísticas están probando los primeros prototipos de estos generadores en sus vehículos (figura 10), como parte de grandes programas de investigación en termoelectricidad.



Fig. 10: Prototipo de generador termoeléctrico de BMW, con el conducto central para los gases de escape y los pequeños conductos periféricos para refrigerar el lado frío. Premio ÖkoGlobe 2008.

Cada vez más, las empresas centran sus esfuerzos en sacar productos que sean innovadores y a la vez respetuosos con el medio ambiente, un ejemplo son las *Orange Power Wellies*, y fueron creados en colaboración con los expertos en energía renovable GotWind de “con un poder único de generación” que convierte el calor de los pies en electricidad, posibilitando así la carga de dispositivos móviles.



Fig. 11: Botas Power Wellies.

5.3. Refrigeración/Calefacción.

Los sistemas más utilizados para este tipo de aplicación son los dispositivos Peltier. Principalmente utilizados para la refrigeración, tienen un rendimiento menor que los refrigeradores por compresión clásicos en cuando la capacidad de refrigeración es alta, pero la eficiencia de estos últimos cae cuando la capacidad de enfriamiento requerida disminuye. Lo que hace a estos módulos ideales para el enfriamiento localizado de volúmenes pequeños en dispositivos electrónicos.

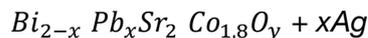
Su principal ventaja se basa en su pequeño tamaño, la ausencia de partes móviles que elimina ruidos, no contienen líquidos ni gases refrigerantes, su ciclo de vida útil es largo y el poder refrigerante se controla fácilmente variando la corriente de alimentación. Otra característica que los hace tan interesantes es su uso como bomba de calor invirtiendo el sentido de la corriente.

Estas características son fundamentales en los usos para los cuales la temperatura se debe controlar de una manera muy exacta y confiable, como por ejemplo para los envases usados para el transporte de cuerpos para trasplantar, o para los usos en los cuales las vibraciones constituyen un considerable problema, como por ejemplo los sistemas de dirección laser o los circuitos integrados. Por otra parte, la posibilidad de crear un flujo de calor a partir de una corriente eléctrica en una manera directa hace inútil el uso de los gases del tipo de freón, que contribuyen para degradar la capa de ozono.

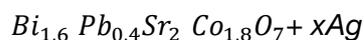
6. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

6.1. Preparación del compuesto.

El compuesto objeto a estudio sería:



con adiciones de Ag en distintos porcentajes que son: 0, 1, 3 y 5%. Por estudios previos se ha demostrado que los mejores valores termoeléctricos se dan para un valor de $x=0.4$, por lo que nuestro compuesto quedaría:



Su preparación se realiza mediante el método Sol-Gel [Anexo 1].

Por lo que para poder elaborarlo recurrimos a carbonatos y óxidos de los materiales elementales que lo componen:

- Bi₂O₃
- PbO
- SrCO₃
- Co(NO₃)₂·6H₂O
- AgNO₃

Se van a elaborar 20 gramos de cada compuesto, por lo que necesitamos el peso atómico de los elementos:

- Bi: 208,9 uma
- Pb: 207,9 uma
- Sr: 87,62 uma
- Co: 58,93 uma
- O: 15,99 uma
- N: 14,006 uma
- H: 1,0079 uma

Resultando un peso molecular para los carbonatos y los óxidos de:

- Bi₂O₃ : 465,96 uma
- PbO: 223,2 uma

-SrCO₃: 147,62 uma

-Co(NO₃)₂6H₂O: 291,03 uma

-AgNO₃: 107,92 uma

Y el peso molar del compuesto será:

$$208,9 \cdot 1,6 + 207,2 \cdot 0,4 + 876,62 \cdot 2 + 58,93 \cdot 1,8 + 15,99 \cdot 7 = 810,364 \text{ gr/mol}$$

Se calcula el peso de plata a añadir según el porcentaje y de ahí el peso del resto del compuesto:

% Ag	Ag (gr)	Compuesto(gr)
0	0	20
1	0,2	19,8
3	0,6	19,4
5	1	19

Dividiendo el peso del compuesto por el peso molar se calcula el número de moles de éste para cada porcentaje de Ag:

%Ag	Compuesto(moles)
0	0,0246
1	0,024433
3	0,02393
5	0,02344

Multiplicando los pesos molares de cada compuesto necesarios según el % de Ag a añadir, encontramos el peso que se necesita de cada compuesto:

% Ag	Bi ₂ O ₃ (gr)	PbO(gr)	SrCo ₃ (gr)	Co(NO ₃) ₂ 6H ₂ O(gr)
0	9,200013	2,20345	7,2866	12,9287
1	9,108	2,1845	7,22137	12,7977
3	8,924	2,1373	7,068	12,5358
5	8,74	2,0932	6,9222	12,2791

Preparamos cada compuesto pesándolos en una báscula de precisión y una vez hecha la mezcla para cada porcentaje de Ag, comenzamos el proceso sol-gel con la disolución de cada compuesto en HNO₃ + H₂O, ayudándonos de un agitador magnético.



Fig. 12: Pesado de los componentes



Fig. 13: Disolución en agitador magnético

Una vez conseguida la disolución añadimos para cada preparado 15 gr de ácido cítrico y 20 ml de etilenglicol y pasamos al secado de cada compuesto. Para ello necesitamos 4 crisoles de alúmina, en los que iremos añadiendo cada compuesto poco a poco conforme se vaya secando manteniendo los crisoles a temperaturas de 200-250°C. Una vez eliminada completamente la humedad, introducimos los crisoles en un horno a unos 400°C para quemar los compuestos y eliminar así la materia orgánica.



Fig. 14: Proceso de secado.



Fig. 15: Primera tanda horno

Se procede a extraer cada compuesto y se muele en un mortero. Posteriormente se procederá a dos tandas de quemado más en el horno, con su posterior molienda: 12h a 800°C, consiguiendo así la descomposición del $SrCO_3$.



Fig. 16: Molienda en mortero



Fig. 17: Quemado en horno

6.2. Obtención de las muestras.

Para el estudio de cada compuesto se realizan dos tipos de muestras mediante compactación:

- Plaquitas mediante presión uniaxial.
- Fibras de 2-3mm de diámetro mediante presión isostática.

6.2.1 .Plaquitas.

Para la elaboración de estas muestras se utiliza un molde de acero de herramientas, para evitar efectos abrasivos de los polvos cerámicos, especialmente diseñados para obtener este tipo de geometrías ideales para mediciones posteriores. Tras aplicar ácido esteárico con un pincel a los bordes que estarán en contacto con el compuesto (lo que facilita la extracción de las plaquitas una vez compactadas), se rellena cada hueco del molde con unos 0,5 gr del compuesto y se procede a compactarlo en una prensa uniaxial, aplicando 7-8 toneladas aproximadamente.



Fig. 18: Molde para las plaquitas



Fig. 19: Prensa uniaxial

Una vez obtenidas, se someten a sinterización mediante distintas temperaturas (790, 800, 810 y 820°C) durante unas 24 horas. Quedando listas para las mediciones.

6.2.2 .Fibras.

Para la obtención de estas probetas se necesitarán un casquillo de cobre perforado en forma de enjambre, tapones de latón, cinta de teflón, fundas de plastisol desechables de diámetro exterior 4mm e interior 3mm y un embudo de vidrio.

Los pasos a seguir son:

-Recubrir los tapones con la cinta de teflón para proporcionar un mejor ajuste y proteger la muestra de contaminarse con sustancias de experimentos anteriores.

-Cortar la funda de plastisol con una longitud algo superior a la del casquillo metálico e introducirla en él. Se cierra por uno de sus extremos con uno de los tapones.

-Por el extremo que queda abierto, ayudándonos del embudo de vidrio se va rellenando mediante cantidades muy pequeñas. Para conseguir una precompactación de la muestra, durante el llenado, se dan pequeños golpes repetidamente en dirección longitudinal.

-Una vez llenada la funda, se corta el sobrante y se cierra con el otro tapón.



Fig. 20: Obtención de las fibras



Fig. 21: Prensa isostática

Se procede a la compactación isostática de los casquillos en una prensa hidráulica accionada por una bomba manual de aceite:

-Se introduce el casquillo dentro del cilindro de la prensa, asegurándonos que el nivel de agua es el correcto.

-La prensa se cierra con su tapa y se asegura con un tornillo de cierre.

-Se aplica una presión de 10 toneladas durante unos 3 min. Transcurrido este tiempo se retira la presión muy lentamente para evitar que las muestras se rompan y se sacan del cilindro.

Tras la compactación isostática, se retiran los tapones del casquillo y se extrae la barra de la funda muy cuidadosamente empujándola con una varilla. Se dejan secar durante un tiempo. Habrá que tener en cuenta las propiedades mecánicas de las muestras en su manipulación para que no se rompan, así que se les somete a un presinterizado previo para aumentarlas.



Fig. 22:Fibras

Una vez preparadas las barritas, se procede al crecimiento de las probetas mediante la técnica de fusión de zona flotante por láser (Láser Floatin Zone, LFZ ([Anexo 2]) a distintas velocidades: 15 mm/h y 30mm/h. Se probó también a una velocidad de 5mm/h, pero se desechó por ser una velocidad muy baja, con lo que el crecimiento no se realizaba correctamente.

Para facilitar la manipulación de las muestras en medidas posteriores, se cortan segmentos de 15 mm de longitud aproximadamente con un visturí y ya están listas para guardarlas y etiquetarlas.

6.3. Estudio metalográfico.

Una vez terminadas las probetas, se procede a su observación mediante microscopio electrónico de barrido SEM [Anexo 3], con el que se consigue un análisis químico elemental, cualitativo y semicuantitativo de áreas superficiales muy concretas. Para su observación, previamente se tratan las muestras siguiendo un proceso de empastillado, devastado y pulido sucesivos.

6.3.1. Empastillado.

Se coloca una pequeña sección longitudinal de las probetas en un portamuestras mediante el calentamiento y fundido de lacre, que asegura la correcta fijación y sujeción de éstas.

6.3.2. Desbastado.

También llamado esmerilado. La probeta anteriormente fijada al portamuestras se pasa por sucesivos papeles de lija que contienen determinadas partículas abrasivas como óxidos de aluminio y carburos de silicio, para conseguir eliminar las irregularidades superficiales de ésta.

6.3.3. Pulido.

Mediante el pulido se consigue dejar la superficie lo más plana y limpia posible para posteriores observaciones. En éste proceso se sustituyen las lijas del devastado por un paño húmedo con una suspensión de alúmina en agua, abrasivo muy fino.

Para la observación en el SEM hay que tener especial cuidado en que el portamuestras debe estar completamente libre de suciedad y contaminación. Además, no debe poseer cargas eléctricas, por lo que se monta sobre conductores, debe ser resistente al vacío y a la incidencia del choque electrónico, pero con una aceptable emisión electrónica.

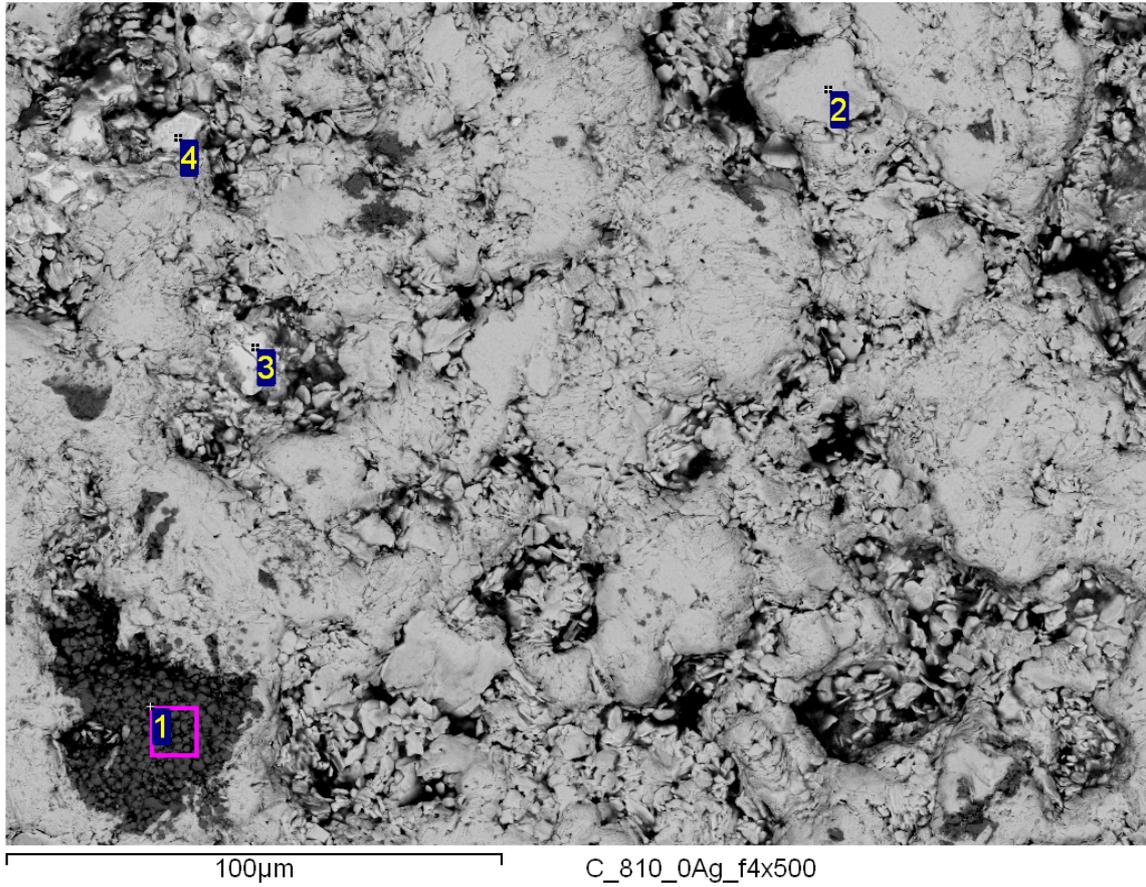
6.3.4. Observación en el microscopio.

A continuación se muestra el análisis semicuantitativo para el estudio de las fases de las muestras con mejores propiedades termoeléctricas, como se verá en el apartado 6.3.5: plaquitas sinterizadas a 810°C y fibras procesadas con crecimiento por fusión zonal por láser a 15 mm/h, para cada porcentaje de plata.

Para analizar las distintas fases que se observan en el microscopio, normalizamos los cálculos a partir del Sr. Partiendo de nuestro compuesto: $Bi_{1,6}Pb_{0,4}Sr_2Co_{1,8}O_7$, se tomaría 2 como referencia para normalizar por Sr.

Gracias a las imágenes mostradas a continuación se puede observar que la mejora de las prestaciones que ofrecen las fibras en comparación a las plaquitas se debe a la alineación de los granos, así como la ausencia de poros y fases secundarias.

PLAQUITAS.



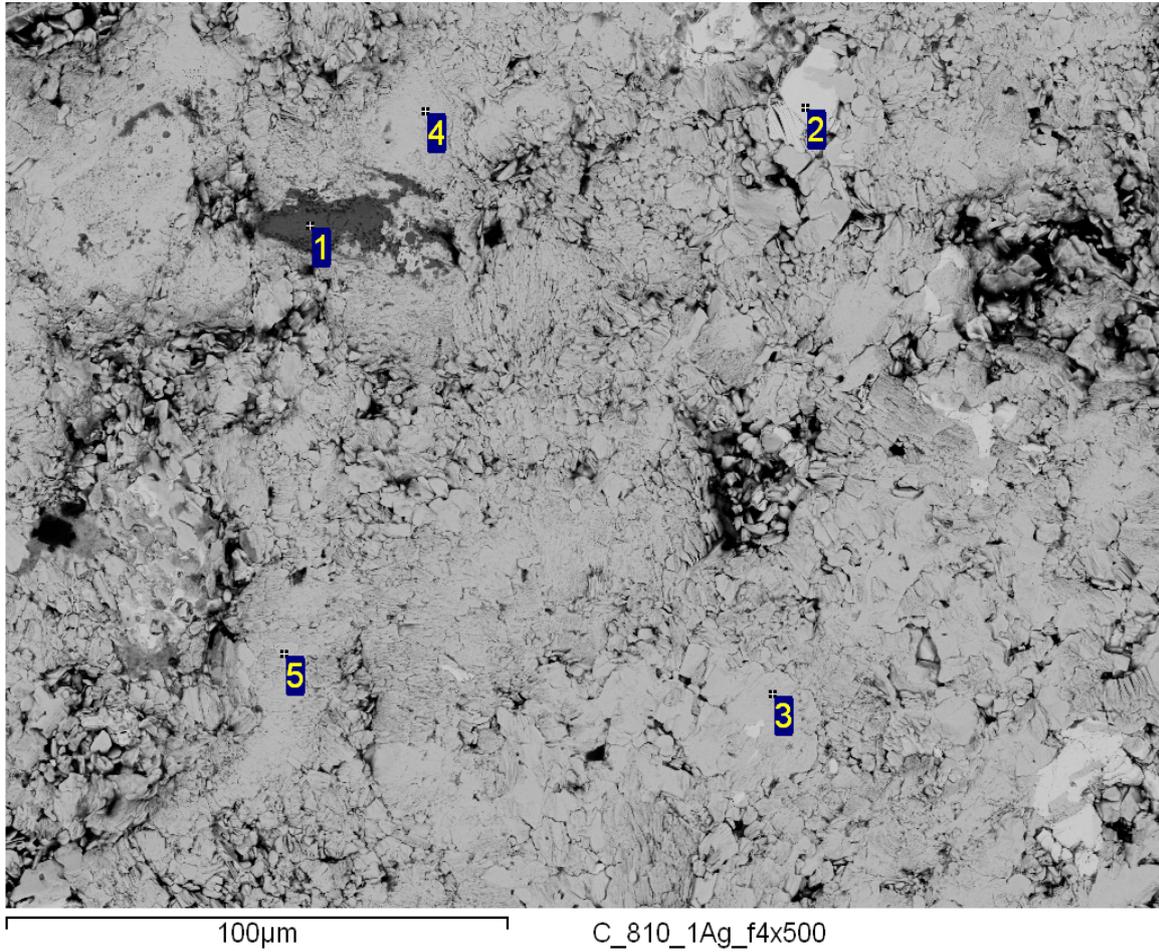
Spectrum	In stats.	O	Co	Sr	Pb	Bi
1	Yes	62.08	37.30	0.62		
2	Yes	63.35	10.49	12.93	2.57	10.66
3	Yes	65.24		14.42		20.35
4	Yes	73.99		10.46		15.55
Max.		73.99	37.30	14.42	2.57	20.35
Min.		62.08	10.49	0.62	2.57	10.66

Las distintas fases que se observan para la muestra sinterizada a 810°C y con un porcentaje de plata del 0% son:

Oscura: rica en CoO, libre de Bi y Pb, pobre en Sr (pto. 1).

Gris: fase termoeléctrica, composición inicial (pto 2).

Blanca: pobre en Co y rica en Bi (ptos 3 y 4).



Spectrum	In stats.	O	Co	Sr	Ag	Pb	Bi
1	Yes	67.28	32.72				
2	Yes	65.50		13.69			20.81
3	Yes	64.11	9.52	13.28		2.51	10.58
4	Yes	65.34	9.37	12.61		2.51	10.17
5	Yes				100.00		
Max.		67.28	32.72	13.69	100.00	2.51	20.81
Min.		64.11	9.37	12.61	100.00	2.51	10.17

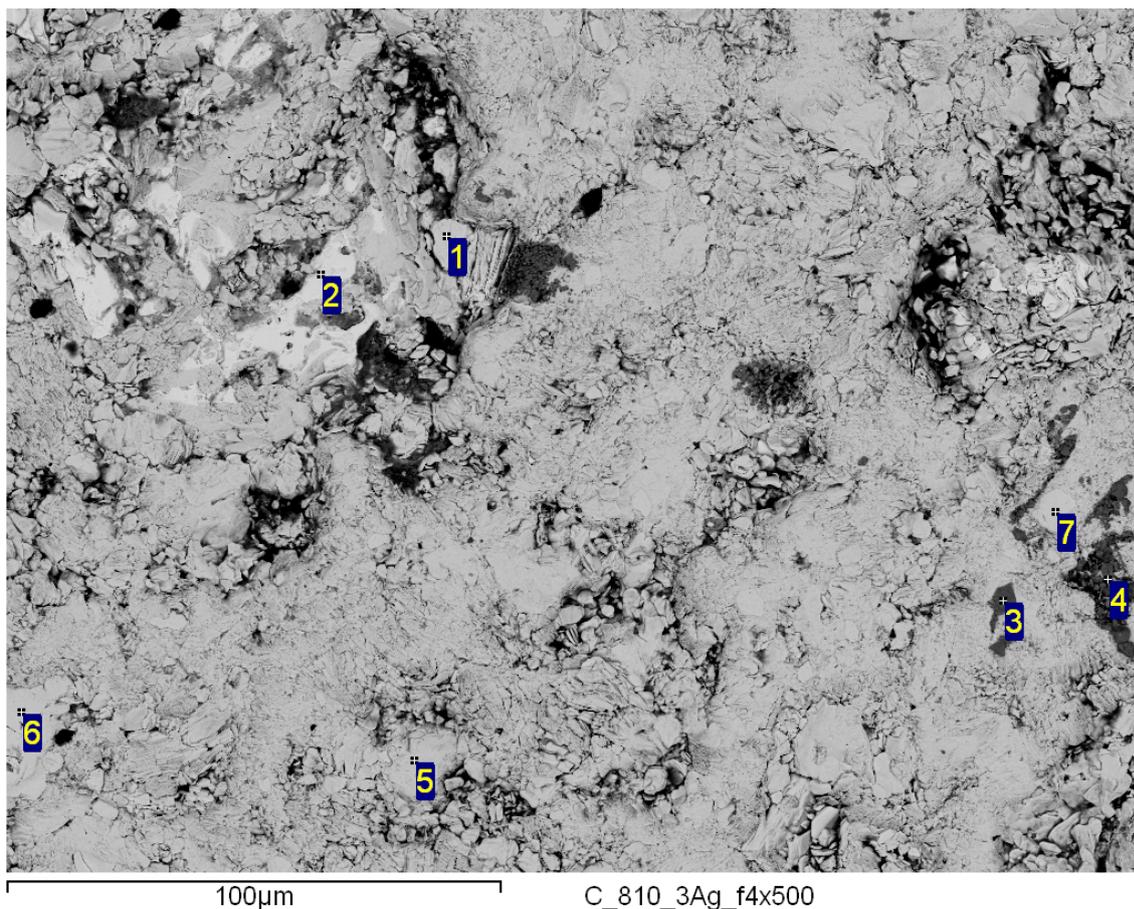
Las distintas fases que se observan para las muestras sinterizadas a 810°C y con un porcentaje de plata del 1% son:

Oscura: compuesta básicamente por CoO(pto 1).

Gris: fase termoeléctrica, composición inicial (ptos 3 y 4).

Blanca: pobre en Co y rica en Bi (pto 2).

Gris claro: partículas de Ag(pto 5).



Spectrum	In stats.	O	Co	Sr	Ag	Pb	Bi
1	Yes	65.33	9.81	12.52		2.42	9.92
2	Yes	64.92	1.08	13.17			20.83
3	Yes	67.58	32.07	0.35			
4	Yes	69.11	30.89				
5	Yes	63.82	9.54	13.39		2.66	10.60
6	Yes				100.00		
7	Yes				100.00		
Max.		69.11	32.07	13.39	100.00	2.66	20.83
Min.		63.82	1.08	0.35	100.00	2.42	9.92

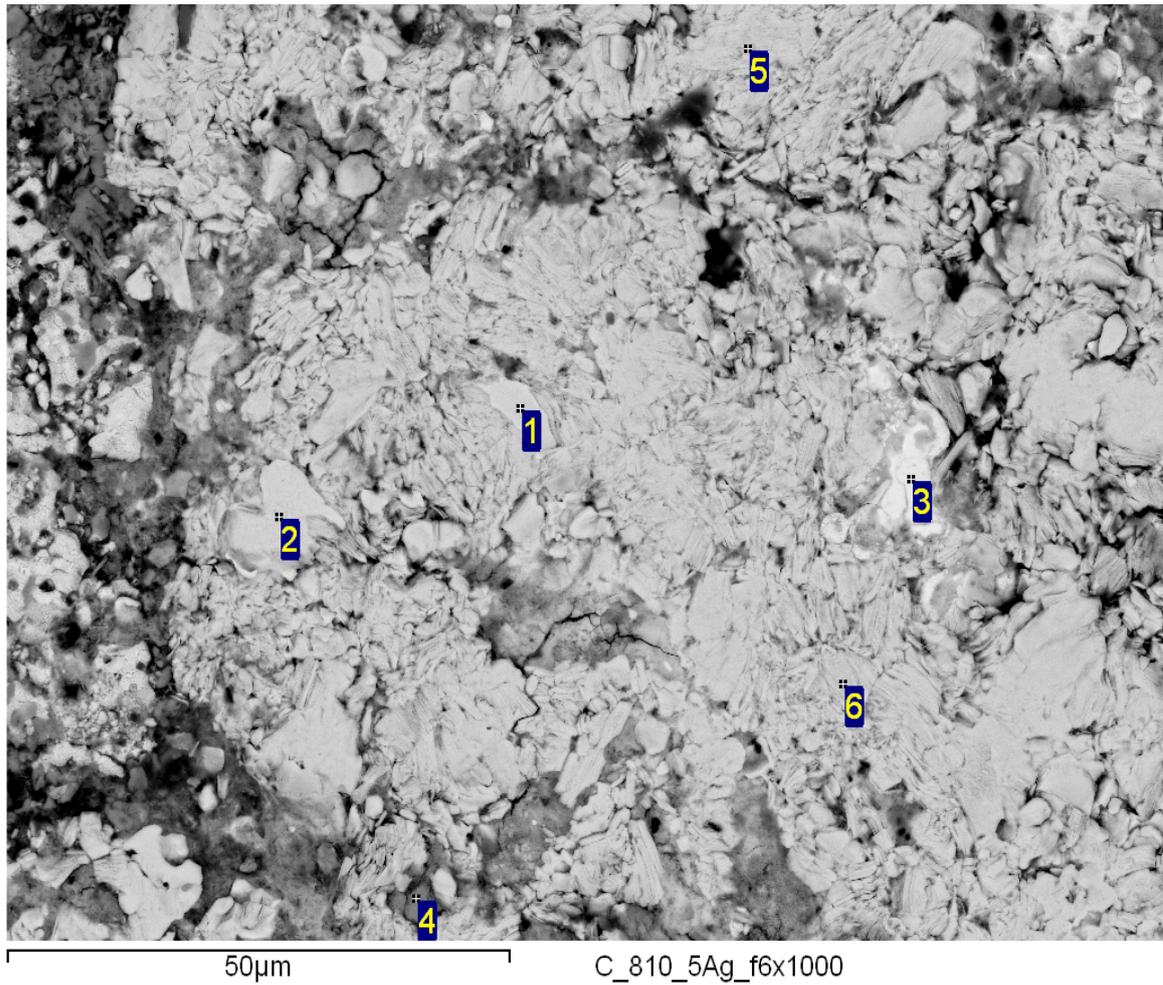
Las distintas fases que se observan para las muestras sinterizadas a 810°C y con un porcentaje de plata del 3% son:

Oscura: compuesta básicamente por CoO(pto 4).

Gris: fase termoeléctrica, composición inicial (ptos 1 y 5).

Blanca: pobre en Co y rica en Bi (pto 2).

Gris claro: partículas de Ag(ptos 6 y 7).



Spectrum	In stats.	O	Co	Sr	Ag	Pb	Bi
1	Yes		1.03		98.97		
2	Yes	65.49	0.68	10.11			23.72
3	Yes	65.41	33.97	0.62			
4	Yes	62.40	11.10	13.24		2.50	10.76
5	Yes	64.02	10.37	12.78		2.48	10.36
Max.		65.49	33.97	13.24	98.97	2.50	23.72
Min.		62.40	0.68	0.62	98.97	2.48	10.36

Las distintas fases que se observan para las muestras sinterizadas a 810°C y con un porcentaje de plata del 5% son:

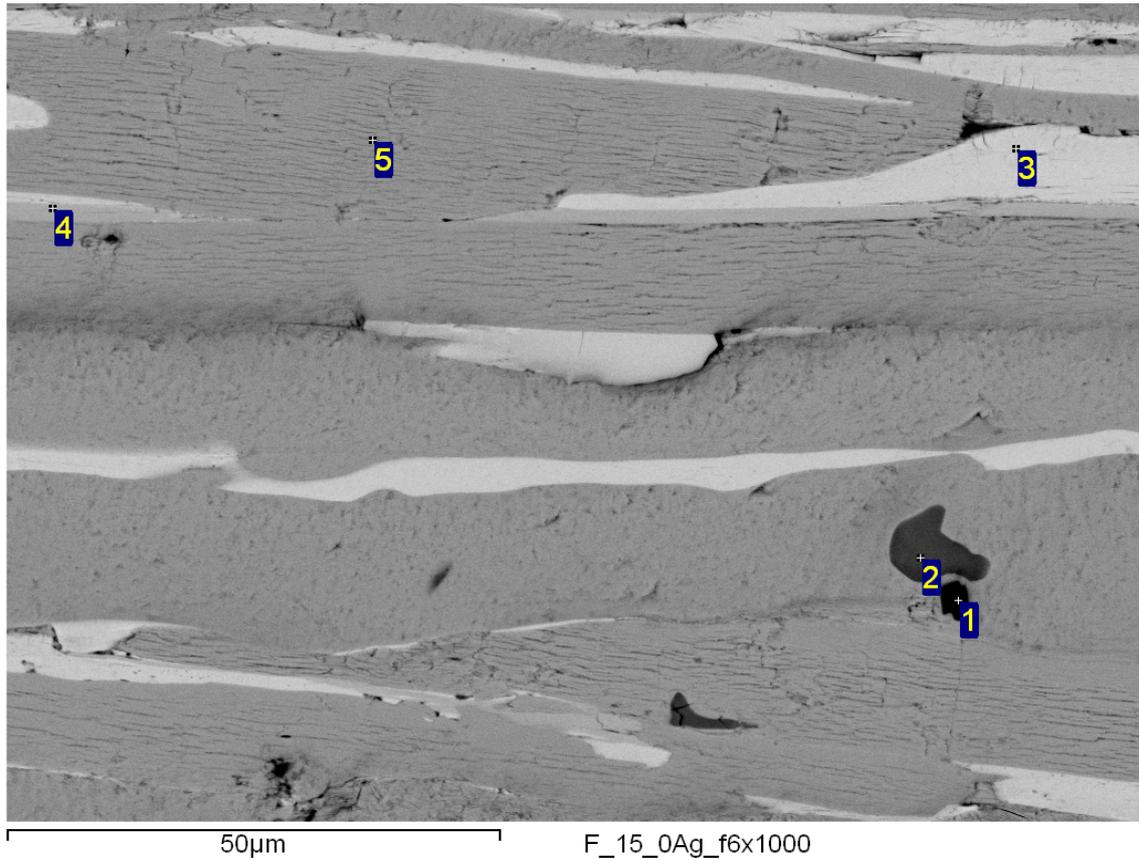
Oscura: compuesta básicamente por CoO(pto 3).

Gris: fase termoeléctrica, composición inicial (ptos 4 y 5).

Blanca: pobre en Co y rica en Bi (pto 2).

Gris claro: partículas de Ag (pto 1).

FIBRAS.



Spectrum	In stats.	O	Co	Sr	Pb	Bi
1	Yes	57.39	42.61			
2	Yes	61.45	18.05	17.66		2.84
3	Yes	65.18		10.56		24.26
4	Yes	63.74	5.61	13.79		16.86
5	Yes	62.02	12.10	12.96	2.64	10.28
Max.		65.18	42.61	17.66	2.64	24.26
Min.		57.39	5.61	10.56	2.64	2.84

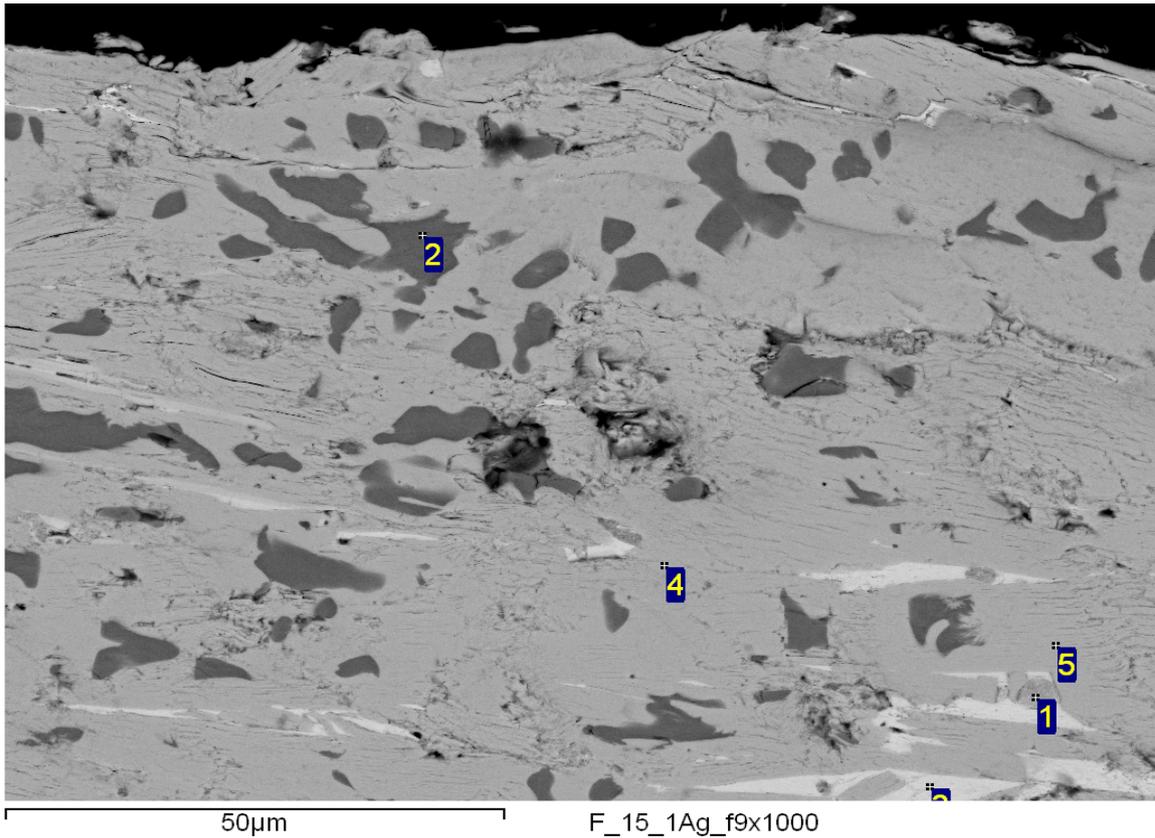
Las distintas fases que se observan para las fibras con un porcentaje de plata del 0% son:

Negra: compuesta básicamente por CoO(pto 1).

Negro claro: pobre en Bi(pto 2).

Gris: fase termoelectrica, composición inicial (pto 5).

Blanca: pobre en Co y rica en Bi (pto 3).



Spectrum	In stats.	O	Co	Sr	Ag	Pb	Bi
1	Yes				100.00		
2	Yes	60.45	18.89	18.01			2.64
3	Yes	63.95	0.64	10.50			24.90
4	Yes	62.95	11.70	12.65		2.28	10.43
5	Yes	63.67	11.22	12.61		2.00	10.49
Max.		63.95	18.89	18.01	100.00	2.28	24.90
Min.		60.45	0.64	10.50	100.00	2.00	2.64

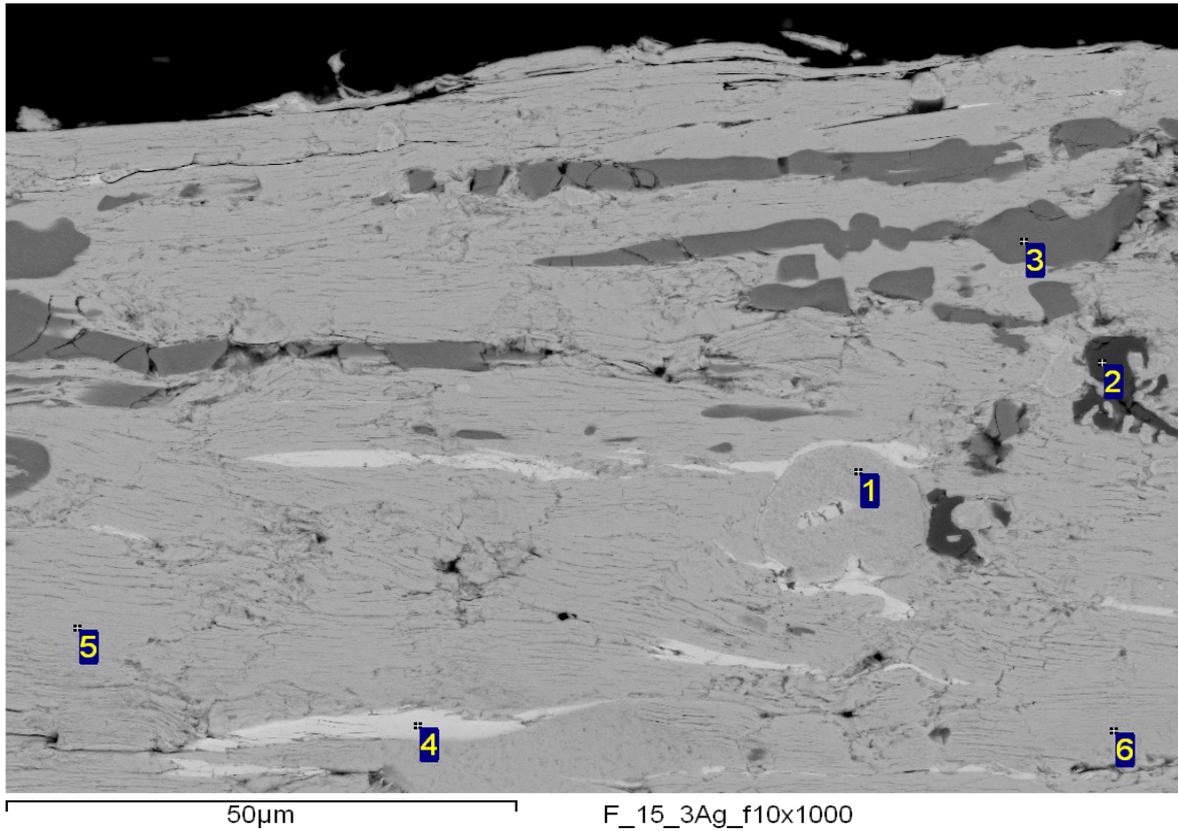
Las distintas fases que se observan para las fibras con un porcentaje de plata del 1% son:

Negro claro: pobre en Bi(pto 2).

Gris: fase termoeléctrica, composición inicial (ptos 4 y 5).

Blanca: pobre en Co y rica en Bi (pto 3).

Gris claro: partículas de Ag (pto 1).



Spectrum	In stats.	O	Co	Sr	Ag	Pb	Bi
1	Yes				100.00		
2	Yes	60.58	39.42				
3	Yes	62.96	17.15	17.50			2.39
4	Yes	65.04	1.65	10.28			23.02
5	Yes	61.72	12.12	12.94		2.55	10.67
6	Yes	64.14	10.87	12.40		2.37	10.22
Max.		65.04	39.42	17.50	100.00	2.55	23.02
Min.		60.58	1.65	10.28	100.00	2.37	2.39

Las distintas fases que se observan para las fibras con un porcentaje de plata del 3% son:

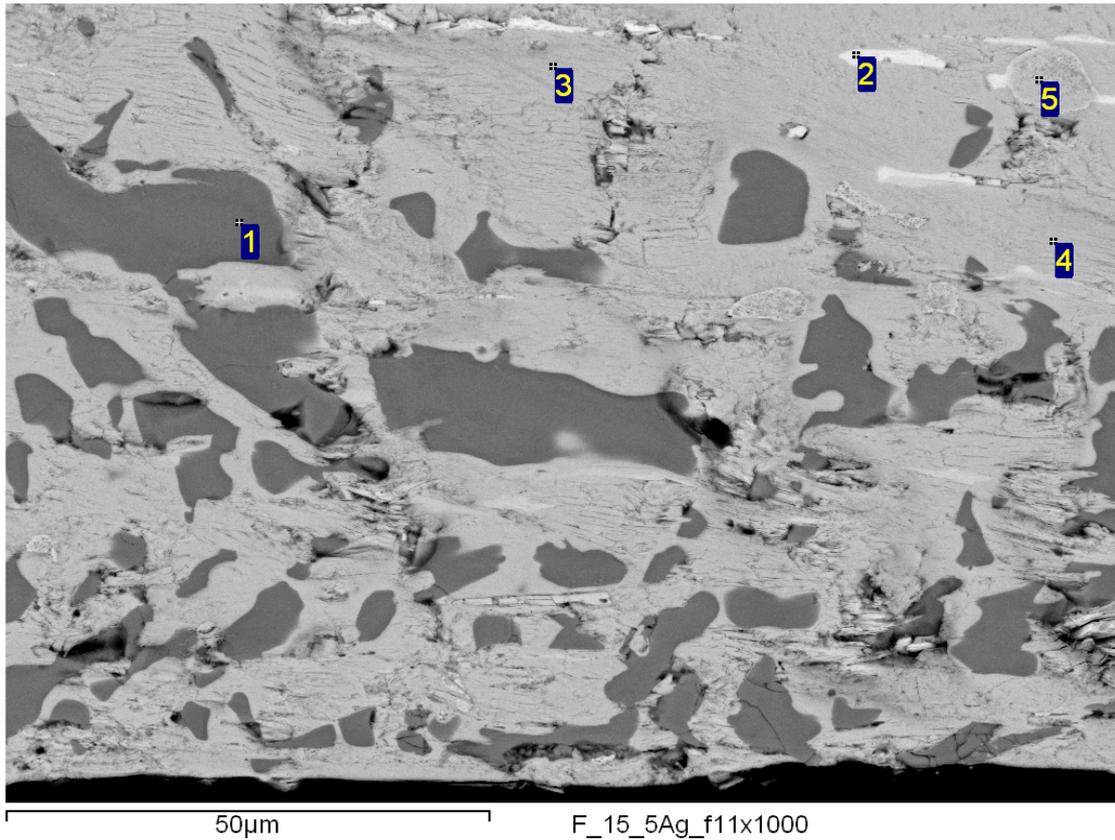
Negra: compuesta básicamente por CoO (pto 2).

Negro claro: pobre en Bi (pto 3).

Gris: fase termoeléctrica, composición inicial (ptos 5 y 6).

Blanca: pobre en Co y rica en Bi (pto 4).

Gris claro: partículas de Ag(pto 1).



Spectrum	In stats.	O	Co	Sr	Ag	Pb	Bi
1	Yes	64.61	16.16	16.68			2.54
2	Yes	64.22	1.32	11.05			23.41
3	Yes	65.98	10.09	12.22		2.26	9.45
4	Yes	64.62	10.76	12.30		2.10	10.21
5	Yes				100.00		
Max.		65.98	16.16	16.68	100.00	2.26	23.41
Min.		64.22	1.32	11.05	100.00	2.10	2.54

Las distintas fases que se observan para las fibras con un porcentaje de plata del 5% son:

Negro claro: pobre en Bi (pto 1).

Gris: fase termoeléctrica, composición inicial (ptos 3 y 4).

Blanca: pobre en Co y rica en Bi (pto 2).

Gris claro: partículas de Ag(pto 5), además se observa claramente la forma esferoidal.

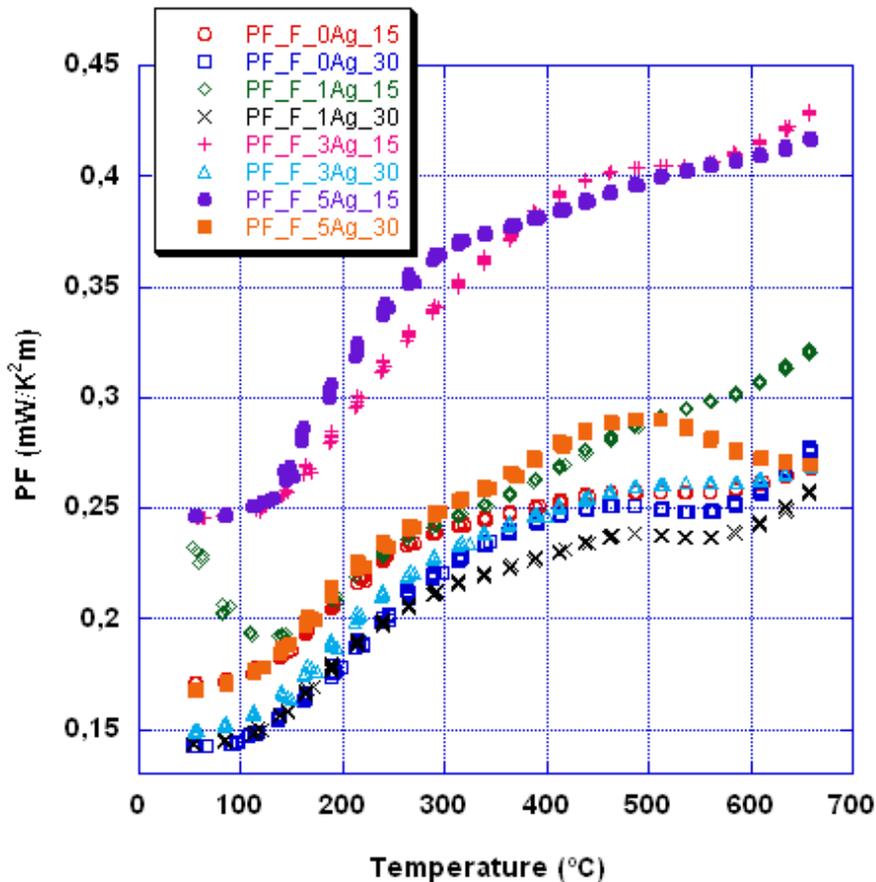
Cabría pensar que el mayor número de partículas de plata en las de 5% podrían romper en parte la alineación de los granos y restarle eficiencia. Pero se observa que en las de 5% las partículas de plata se desplazan hacia los laterales, por lo que en el centro hay menos concentración quedando similares a las de 3%

6.4 .Estudio de las propiedades termoeléctricas.

Como se ha citado anteriormente, propiedades como la resistividad, el coeficiente de Seebeck o el factor de potencia, son las que caracterizan un material termoeléctrico. Éstas se han medido con un equipo *SER-3 Linseis Seebeck & Electric Resistivity Unit.*[Anexo 4]

6.4.1. Fibras

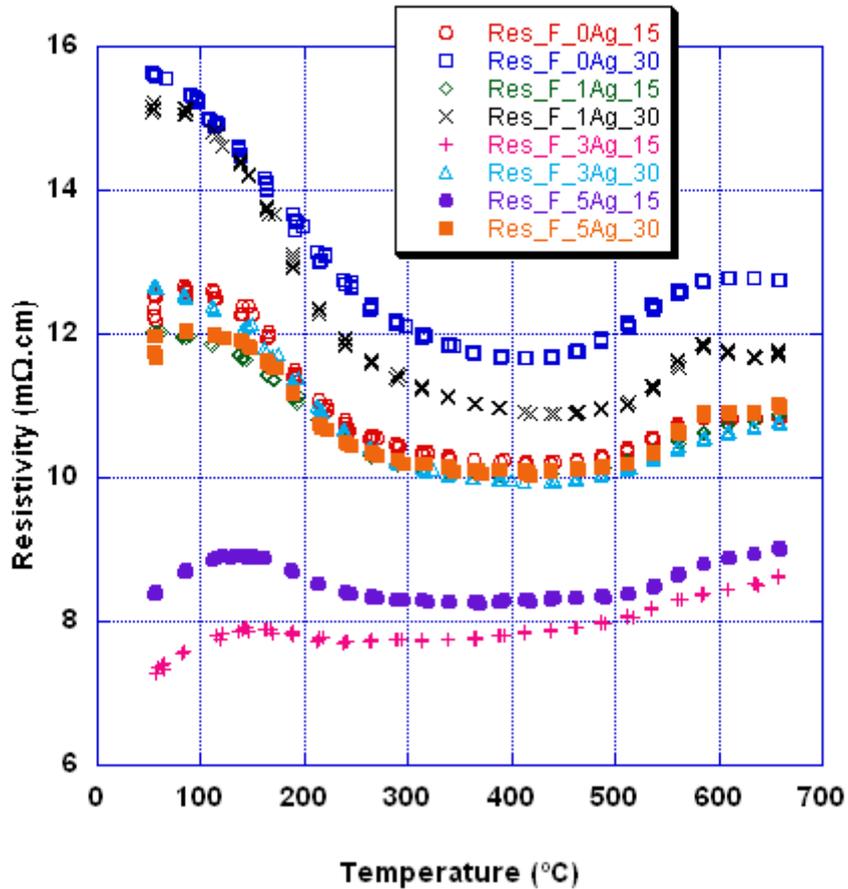
La gráfica mostrada a continuación refleja la variación del factor de potencia en función de la temperatura para todas las fibras con sus respectivos porcentajes de plata y las dos velocidades de procesado.



Gráfica 1: Factor de potencia en función de la temperatura en todas las fibras

Se observa que las fibras que obtienen factores de potencia más elevados son las que más proporción de plata tienen, 3 y 5%, y las procesadas a una velocidad de 15 mm/h.

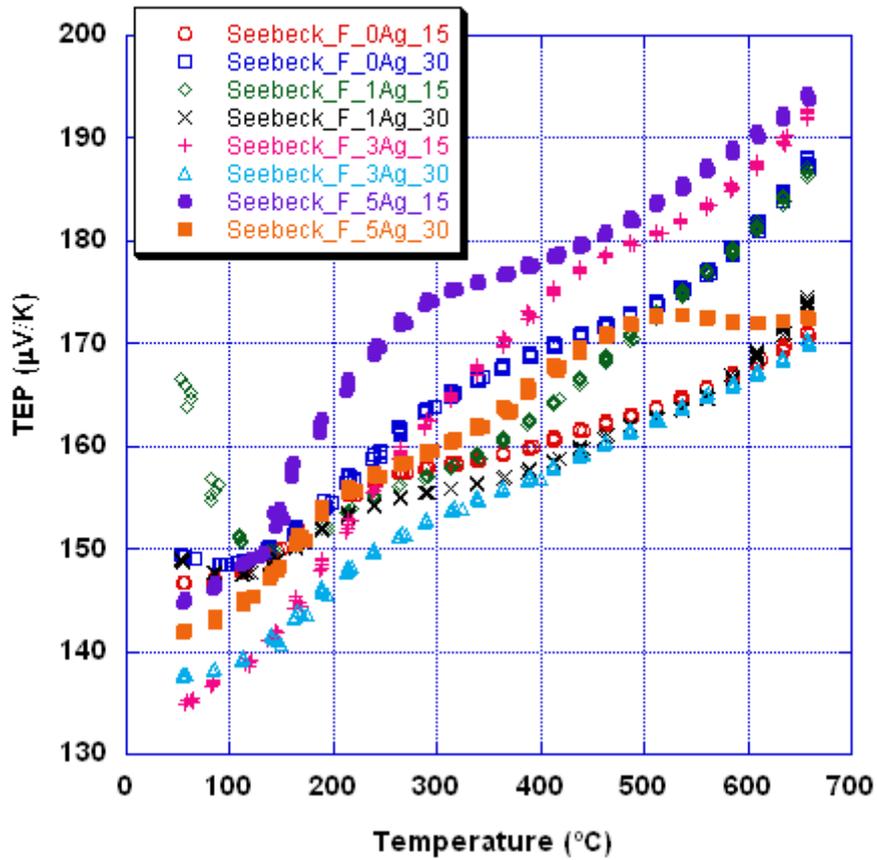
La gráfica que se adjunta a continuación nos muestra la variación de la resistividad en función de la temperatura para todas las fibras con sus respectivos porcentajes de plata y las dos velocidades de procesado.



Gráfica 2: Resistividad en función de la temperatura en todas las fibras

Se puede observar con esta gráfica que la variación en los valores de resistividad que ofrecen es bastante pequeña. Los valores más bajos de esta propiedad se obtienen con las fibras crecidas con el láser a 15 mm/h y para porcentajes de plata del 3 y 5%.

Con esta gráfica procedemos al análisis de la variación del coeficiente Seebeck para todas las fibras con sus respectivos porcentajes de plata y las dos velocidades de procesado.



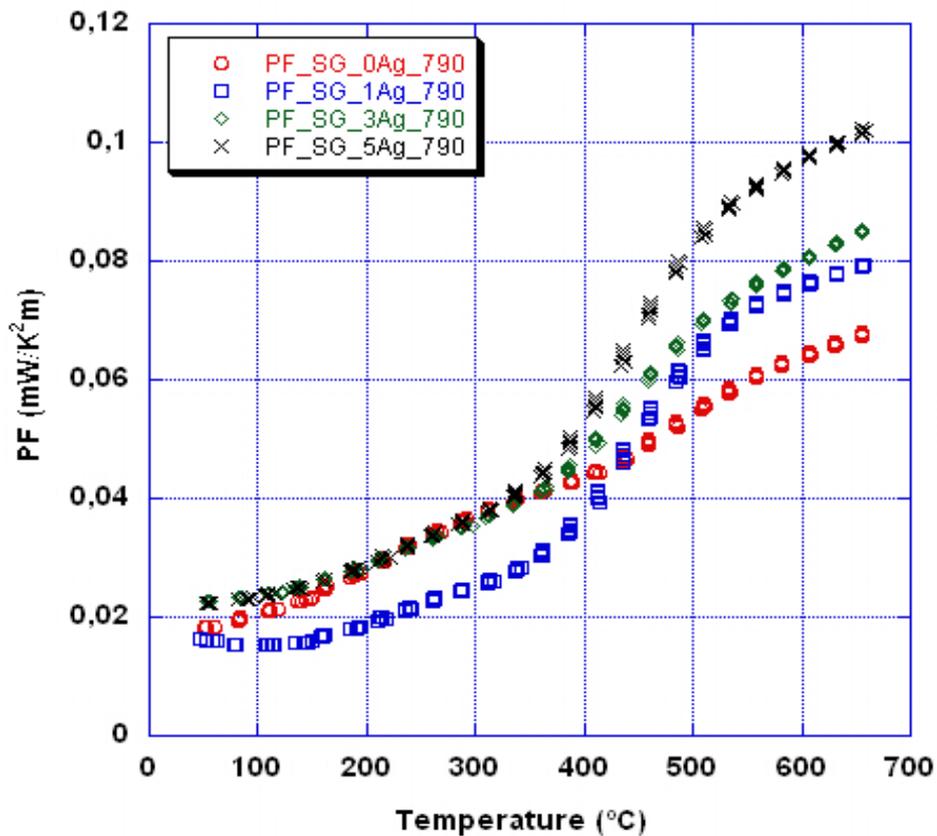
Gráfica 3: Coeficiente Seebeck en función de la temperatura en todas las fibras

La gráfica refleja la baja influencia que tienen, tanto la proporción de plata como la velocidad de procesado, para alterar los valores del coeficiente Seebeck, siendo muy similar para todas ellas.

6.4.2. Plaquetas.

Para su análisis, nos vamos a centrar en el estudio del factor de potencia a las distintas temperaturas de sinterización, ya que en cualquier caso las propiedades que resultan de las fibras van a mejorar a las plaquetas debido a su estructura alineada y la variación de la resistividad y el coeficiente Seebeck es muy pequeño en todos los casos.

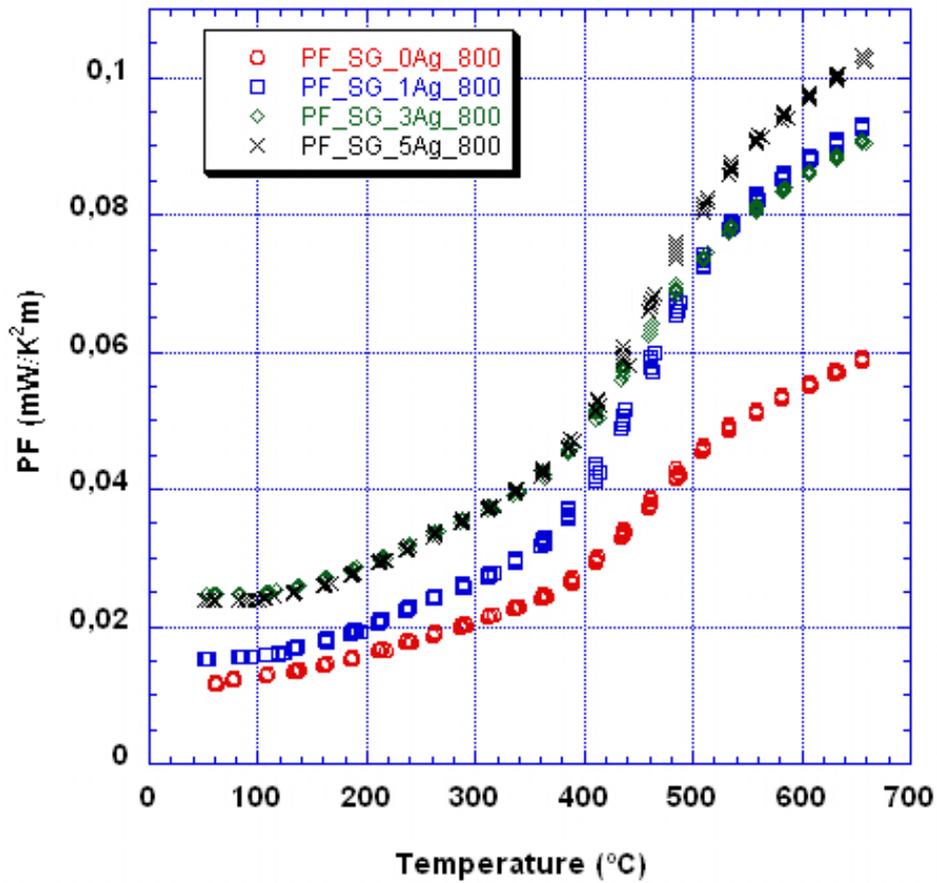
La gráfica mostrada a continuación refleja la variación del factor de potencia en función de la temperatura para los distintos porcentajes de plata en las plaquetas sinterizadas a una temperatura de 790°C.



Gráfica 4: Factor de potencia en función de la temperatura para las muestras sinterizadas a 790 °C

Como se puede observar, la variación en la proporción de plata no tiene apenas influencia en los valores del factor de potencia, siendo muy similares para todos los porcentajes. Las que obtienen mejores resultados son las que contienen un 5% de plata.

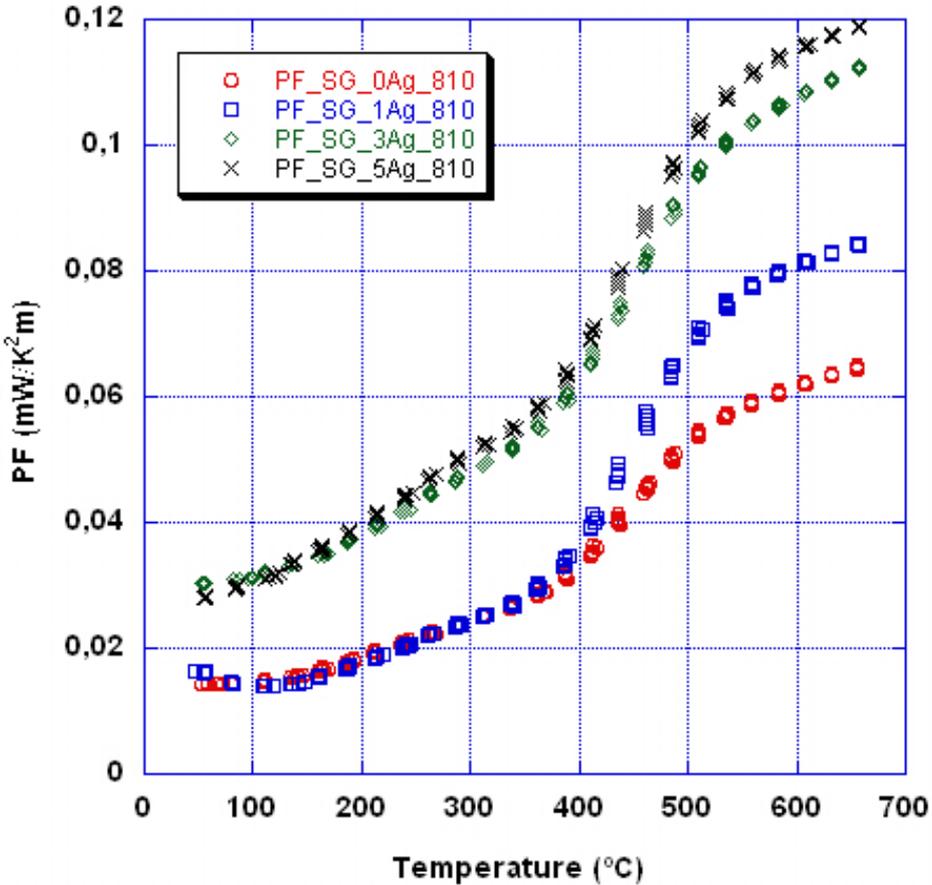
La gráfica mostrada a continuación refleja la variación del factor de potencia en función de la temperatura para los distintos porcentajes de plata en las plaquitas sinterizadas a una temperatura de 800°C.



Gráfica 5: Factor de potencia en función de la temperatura para las muestras sinterizadas a 800 °C

La gráfica refleja la poca variación del factor de potencia para las muestras sinterizadas a 800°C. Se puede observar que a temperaturas cercanas a la ambiente, los valores que ofrecen las muestras de 3 y 5% son prácticamente idénticos, pero a partir de los 400-500°C, las de 5% toman una pequeña ventaja, siendo esta vez las de 1% en Ag las que se asemejan a los valores de las plaquitas con 3%.

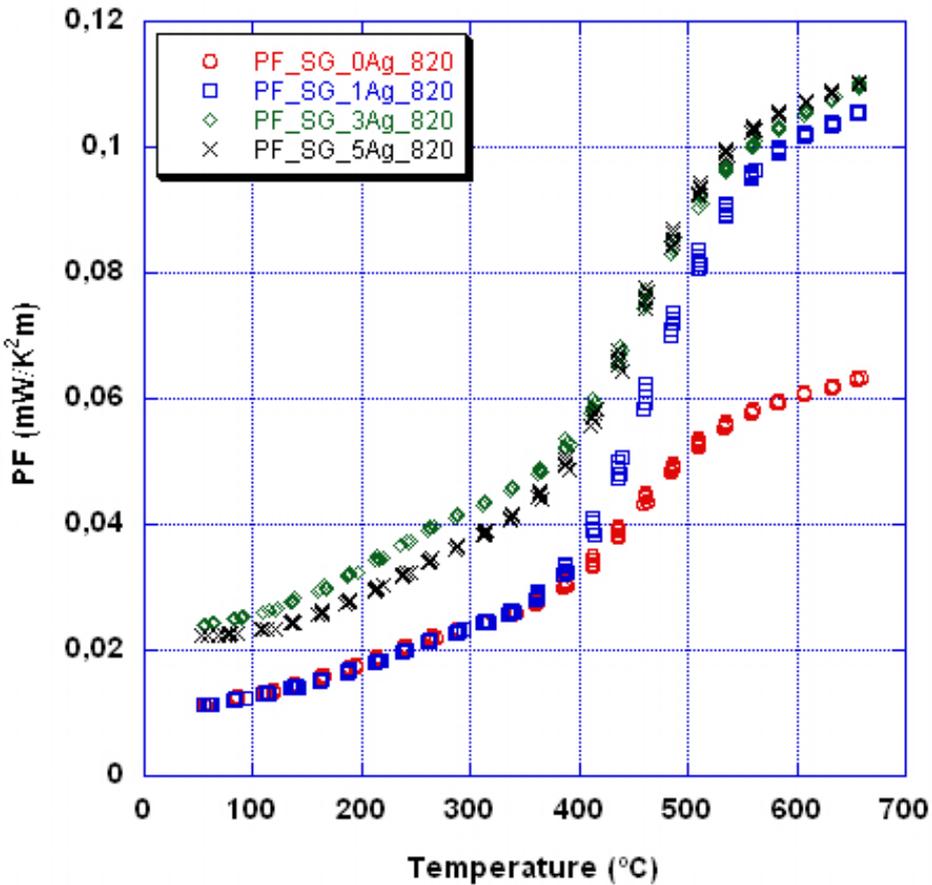
La gráfica adjuntada a continuación muestra la variación del factor de potencia en función de la temperatura para los distintos porcentajes de plata en las plaquitas sinterizadas a una temperatura de 810°C.



Gráfica 6: Factor de potencia en función de la temperatura para las muestras sinterizadas a 810 °C

En éste caso, aunque la variación sigue siendo pequeña, las muestras de 3 y 5% en plata obtienen valores similares en todo el rango de temperaturas estudiado, siendo además los más altos de todas las plaquitas. Los resultados obtenidos para las de 0 y 1% de plata son similares a temperaturas cercanas a la ambiente, es a partir de los 500°C cuando las del 1% ofrecen mayores valores, pero siguen siendo menores que las dos comentadas anteriormente.

La siguiente gráfica muestra la variación del factor de potencia en función de la temperatura para los distintos porcentajes de plata en las plaquitas sinterizadas a una temperatura de 820°C.

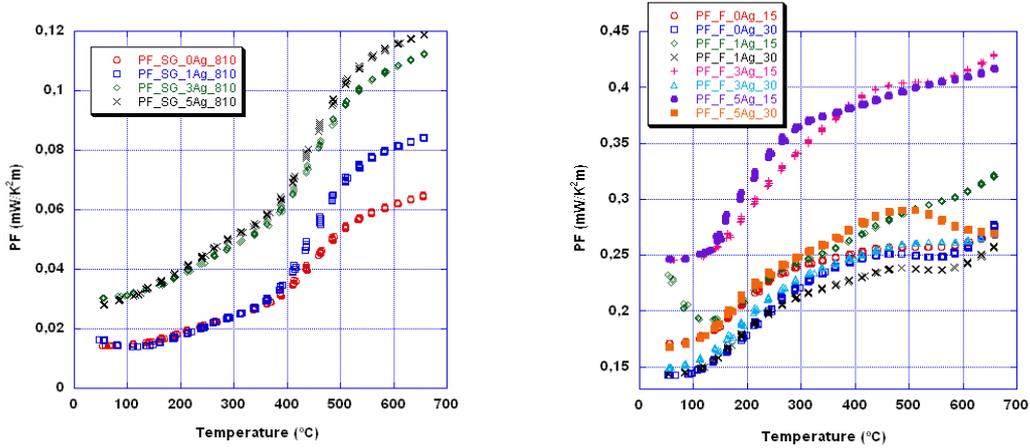


Gráfica7: Factor de potencia en función de la temperatura para las muestras sinterizadas a 820 °C

Se puede observar que en los rangos de temperatura más bajos, los valores obtenidos para las muestras de 0 y 1% en Ag con muy similares, pero a partir de los 400 grados las que tienen el 1% logran obtener resultados similares a las de 3 y 5%, que siguen siendo las que mejores valores obtienen.

6.4.3. Fibras vs plaquitas

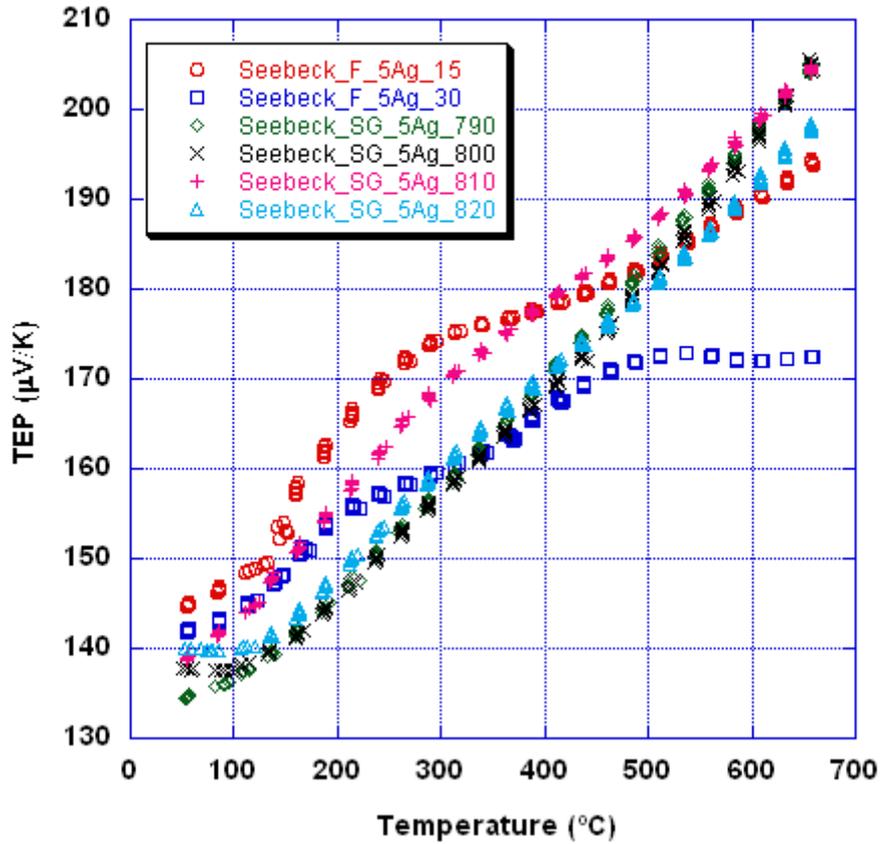
A continuación se ponen en comparación los valores del factor de potencia entre las fibras y plaquitas que mejores propiedades han obtenido (810 °C como temperatura de sinterización y 5 % de Ag)



Gráfica 8: Comparativa del factor de potencia plaquitas-fibras

En esta comparativa, se ve claramente que las propiedades termoeléctricas aportadas por las fibras superan a las que ofrecen las plaquitas en el mejor de los casos. Mientras que éstas últimas no sobrepasan un factor de potencia de 0,12 mW/K²m, las fibras crecidas a 15 mm/h y un porcentaje de plata del 3 % se encuentran entre 0,4 y 0,45 mW/K²m (Gráfica 8).

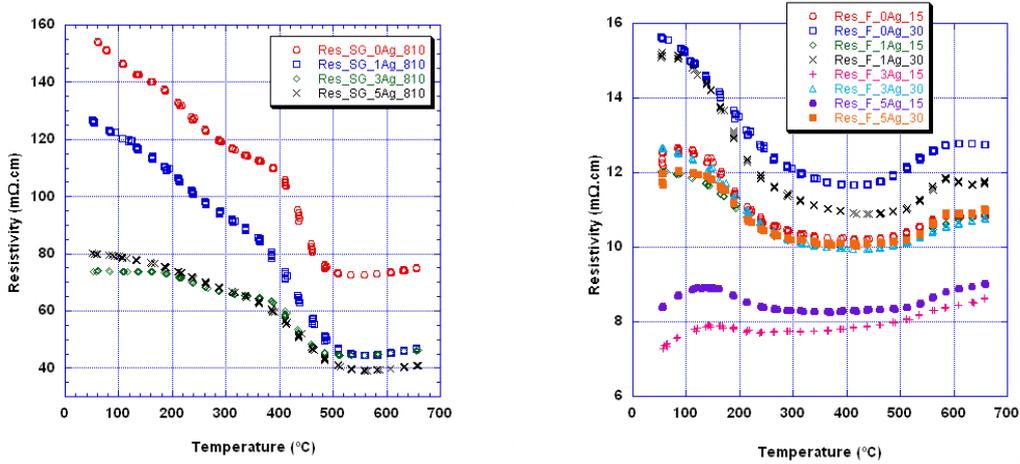
La siguiente gráfica hace una comparativa entre las fibras y plaquitas que mejores propiedades han obtenido (810 °C como temperatura de sinterización y 5 % de Ag) para los valores del coeficiente Seebeck obtenidos.



Gráfica 9: Comparativa coeficiente Seebeck plaquitas-fibras

Como se puede apreciar en la gráfica, los valores de los coeficientes Seebeck de las plaquitas y las fibras son muy similares, por lo que el modo de procesar las muestras no tiene mucha influencia en esta propiedad.

A continuación se comparan los valores de resistividad entre las fibras y plaquitas que mejores propiedades han obtenido (810 °C como temperatura de sinterización y 5 % de Ag)



Gráfica10: Comparativa resistividad plaquitas-fibras

Como se ha mencionado anteriormente, una de las razones por las que las fibras ofrecen mejores propiedades termoeléctricas, es la alineación del compuesto, lo que le da una resistividad mucho menor que a las muestras sinterizadas. Mientras que las plaquitas muestran una resistividad mínima de unos 40 mΩ/cm, los mejores resultados de las fibras están entorno a sólo 8 mΩ/cm.

7. CONCLUSIONES

La técnica EDS [Anexo 3] confirma que la composición de las fases termoeléctricas es muy cercana a la ideal.

Del análisis de las propiedades termoeléctricas se determina que para todos los casos las fibras obtenidas proporcionan mejores prestaciones que las muestras compactadas

Los valores de los coeficientes Seebeck son similares para todos los casos, por lo que la mejora del factor de potencia se debe a la disminución de la resistividad.

Las muestras compactadas que ofrecen las resistividades más bajas son las sinterizadas a 810°C y con un porcentaje de Ag del 5%, obteniéndose valores cercanos a los 40 mΩ/cm para un rango de temperaturas entre los 400 y los 500°C lo que les lleva a conseguir unos valores del factor de potencia de hasta 0,12 mW/k²m para temperaturas cercanas a los 600°C.

Las fibras que ofrecen los mejores valores de resistividad son las procesadas a 15 mm/h por fusión zonal mediante laser, ofreciendo valores incluso algo menores de 8 mΩ/cm para temperaturas próximas a los 400°C, consiguiendo un factor de potencia algo superior a 0,4 mW/k²m para temperaturas comprendidas entre los 600°C y los 700°C.

8. BIBLIOGRAFÍA.

<http://www.solociencia.com/fisica/05052002.htm>

<http://www.sistelec.com.ar/peltier08.htm>

<http://www.canalsocial.net/ger/ficha GER.asp?id=6106&cat=fisica>

<http://microsiervos.com/energía/avances-generadores-termoeléctricos.html>

http://schema-electrique.be/accueil_5.php?numlien=32

[http://www.unavarra.es/ets02/IntroducciónaTermoelectricidad\(c\).htm](http://www.unavarra.es/ets02/IntroducciónaTermoelectricidad(c).htm)

http://www.upcomillas.es/catedras/crm/descargas/proyectos_y_tesis/PFC/Tecnologia_sespecialesdetransformación.pdf

<http://www.tesisenred.net/bitstream/handle/10803/6342/01Fvm01de01.pdf?sequence>

<http://www.ib.cnea.gov.ar/experim4/informes/TermicasChial.pdf>

http://www.todoexpertos.com/categorías_e_ingenieria/ingenieriaindustrial/respuestas/302852/metodo-sol-gel

http://academica_e.unavarra.es/bitstream/handle/2454/2491/577358.pdf?sequence=1

http://www.accefyn.org.co/revista/vol_31/121/545-555.pdf

<http://gizmología.com/2010/06/power-wellies-de-orange-las-botas-que-cargan-tu-movil>

<http://www.monografías.com/trabajos16/modulos-peltier/modulos-peltier.html>

<http://www.fisica.uh.cu/biblioteca/revcubfi/index.htm>

<http://www.oei.es/cienciayuniversidad/spip.php?article1892>

<http://faculty.web.waseda.ac.jp/terra/index-e.htm>

<http://www.ceafac.es/actividades/jornadas/XXIV/documentos/incon/104.pdf>

http://www.cienciapopular.com/n/Tecnologia/Materiales_Termoelectricos/Materiales_Termoelectricos.php

9. ANEXOS.

Anexo 1: PROCESO SOL-GEL

El proceso sol-gel permite la fabricación de materiales amorfos y policristalinos con características especiales en su composición y propiedades. Su utilidad radica en que necesita menor temperatura en comparación con los métodos tradicionales de fabricación de vidrios por fusión. El sol-gel es una ruta química que inicia con la síntesis de una suspensión coloidal de partículas sólidas o cúmulos en un líquido (sol) y la hidrólisis y condensación de éste sol para formar un material sólido lleno de solvente (gel). El solvente se le extrae al gel simplemente dejándolo reposar a temperatura ambiente durante un periodo de tiempo llamado envejecimiento, en el cual el gel se encogerá expulsando el solvente y agua residual. Al término del tiempo de envejecimiento, por lo general aún se tienen solventes y agua en el material, además de que el tamaño del poro es considerable. Para solucionar esto, el material se somete a un tratamiento térmico, al final del cual obtendremos nuestro material en forma de monolito o de película delgada.

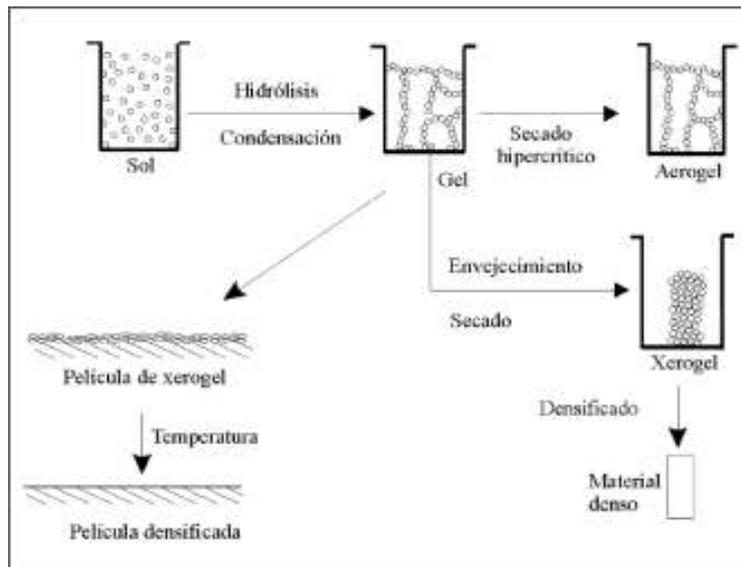


Fig. 23: Secuencia proceso sol-gel.

Anexo 2: TÉCNICA CRECIMIENTO POR FUSIÓN FLOTANTE CON LÁSER

La tecnología láser (Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation) se emplea desde hace unos años para el procesamiento de materiales diversos. La radiación por haz de luz láser permite concentrar densidades de energía muy elevadas con elementos ópticos convencionales mientras que la fuente emisora está fuera de la cámara de reacción.

La obtención de fibras mediante láser se realiza con la denominada técnica de fusión de zona flotante por láser (Laser Floating Zone, LFZ), consistente en la solidificación de una barra cilíndrica a partir de una pequeña zona fundida estacionaria.

Las probetas se introducen en la cámara de crecimiento, consistente en un contenedor rígido y estanco que permite trabajar en vacío o bajo atmósfera controlada. Esta cámara contiene el mecanismo de mordazas que sujetan las probetas y el sistema de focalización que dirige la posición del haz de luz láser. Todo se puede controlar desde el exterior gracias a una cámara de video instalada.

Se coloca un pequeño trozo de la muestra en la mordaza superior, y el resto en la inferior. Mediante un sistema de mordazas manual, se acercan la una a la otra hasta que queden enfrentadas, comprobando mediante giros su correcta alineación para evitar roturas.

Por motivos de seguridad, se debe asegurar el cierre de la cámara de crecimiento. Entonces se procede a incidir el haz de luz láser sobre la superficie de la superior, ayudándonos de la cámara de video.

Se calienta la parte superior hasta la temperatura de fusión, formando una pequeña gota que se mantiene suspendida por tensión superficial. A continuación se acerca la parte inferior hasta que la gota quede en contacto con ambas (zona fundida flotante).

Inmediatamente, se conecta el mecanismo automático de traslación longitudinal, realizando un desplazamiento con un sentido ascendente. Este desplazamiento relativo de la zona fundida en dirección longitudinal consigue una solidificación por enfriamiento en esa misma dirección, formándose cristales microscópicos de fibra también alineados y largos.

Además del desplazamiento o traslación longitudinal, también existe rotación axial de ambas probetas para homogeneizar el calentamiento, siendo en nuestro caso las velocidades de rotación opuestas. Cuando se llega al final del recorrido, se procede a desconectar el láser y a retirar la probeta una vez enfriada ambientalmente.

Anexo 3: MICROSCOPIO DE BARRIDO ELECTRÓNICO (SEM) Y EXPECTROSCOPIA DE ENERGÍA DISPERSIVA DE RAYOS X (EDS)

La microscopía electrónica de rastreo (SEM) permite la obtención de imágenes de las muestras a elevados aumentos y con resoluciones muy superiores a las obtenidas mediante microscopía óptica. Se basa en la proyección de un haz de electrones acelerado y focalizado sobre la superficie de la muestra, y la captación de los distintos tipos de electrones que se desprenden de la muestra debido a la interacción electrón-materia.

En función del tipo de emisión captado por los diferentes detectores con los que cuenta el microscopio podemos obtener distinta información. Si formamos la imagen a partir de electrones secundarios (SE) tendremos información topográfica de la muestra, es decir, podremos distinguir los granos, grietas, porosidad,... de manera similar a la que obtendríamos por microscopía óptica pero con mayor resolución y profundidad de campo.

Si observamos la imagen formada a partir de los electrones retrodispersados (BSE) veremos el contraste Z, es decir, distintas tonalidades de gris en función del número atómico promedio de los átomos de la zona observada. Mediante la observación por BSE podremos diferenciar si el material está formado por una o varias fases, y si contiene inclusiones, segregaciones, etc.

Unido a la técnica de SEM y utilizando el mismo aparato, tenemos la técnica de espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EDS). En este caso se utiliza un detector que capta la fluorescencia de rayos X de los fotones generados al impactar el haz de electrones del microscopio sobre la muestra. La energía de cada fotón es característica de cada elemento atómico, con lo que el aparato realiza un recuento de los fotones asociados a cada energía e identifica los elementos presentes en cada punto de análisis. Pág. 48 Memoria Se trata de una técnica semicuantitativa, a menos que se realice el análisis bajo condiciones muy concretas, con las que puede llegar a realizarse análisis cuantitativos.

Mediante la técnica del EDS realizamos un mapeo de la muestra en función de los elementos que contiene, para poder ver su distribución a lo largo de la superficie. En este caso no obtendremos una imagen en tiempo real de la muestra, sino que realizaremos múltiples análisis puntuales de la superficie de la muestra, a la magnificación y densidad de muestreo escogida, para posteriormente construir una imagen formada por la cantidad relativa de cada elemento atómico presente en cada punto de la muestra analizado respecto del total.

Los mapeos así obtenidos se representan individualmente para cada elemento atómico, en una escala cromática que representa las zonas de mayor abundancia del elemento con tonos claros, y las zonas con baja concentración atómica con tonos oscuros.

Anexo 4: SISTEMA DE MEDIDAS TERMOELÉCTRICAS: *Linseis SER-3*.

Para la medición simultánea de la resistividad, el coeficiente Seebeck y la figura de mérito se ha utilizado un equipo multimedida con cámara de temperatura controlada.



Fig. 24: Dispositivo Linseis SER-3 para medidas termoeléctricas.

Estudio del procesado y la adición de Ag en el compuesto TE $Bi_{1,6}Pb_{0,4}Sr_2Co_{1,8}O_7 + xAg$