

Compósitos de Ca₃49-Sr/Ag como material para aplicaciones termoeléctricas de baja temperatura

Julio E. Rodríguez López^{a,*}, Adam Sebastián Gutiérrez Martínez^a,
 Luis Carlos Moreno Aldana^{a,b} y Diego E. García Ospina^a

^a Laboratorio de Materiales Termoeléctricos, Departamento de Física, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, Colombia

^b Laboratorio de Aplicaciones Fisicoquímicas del Estado Sólido AFES, Departamento de Química, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, Colombia

INFORMACIÓN DEL ARTÍCULO

Historia del artículo:

Recibido el 2 de febrero de 2024

Aceptado el 22 de julio de 2024

On-line el 5 de agosto de 2024

Palabras clave:

Compuestos de Ca₃49
 Compósitos cerámicos
 Propiedades termoeléctricas
 Factor de potencia
 Figura de mérito

R E S U M E N

Utilizando el método de reacción sólida fue posible preparar compósitos de Ca_{2.95}Sr_{0.05}Co₄O_{9+δ}/Ag (Ca₃49-Sr/Ag). Sus propiedades de transporte fueron estudiadas en el rango de temperatura entre 80 K y 300 K mediante mediciones de coeficiente Seebeck (S), conductividad térmica κ(T) y resistividad eléctrica ρ(T). El rendimiento termoeléctrico se determinó a través del cálculo del factor de potencia (PF) y la figura de mérito adimensional (ZT), estos parámetros alcanzaron valores máximos cercanos a 13 μW/K²-cm y 0,18, respectivamente. El incremento observado en el rendimiento termoeléctrico es el resultado de los efectos combinados de la sustitución del estroncio (Sr) por calcio (Ca) y la adición de plata sobre las propiedades de transporte de compósito. Los resultados obtenidos hacen de estas estructuras materiales promisorios para ser usados en el diseño de dispositivos termoeléctricos útiles en aplicaciones a bajas temperaturas.

© 2024 Los Autores. Publicado por Elsevier España, S.L.U. en nombre de SECV. Este es un artículo Open Access bajo la CC BY-NC-ND licencia (<http://creativecommons.org/licencias/by-nc-nd/4.0/>).

Ca₃49-Sr/Ag composites as material for low temperature thermoelectric applications

A B S T R A C T

Using the solid reaction method, it was possible to prepare composites of Ca_{2.95}Sr_{0.05}Co₄O_{9+δ}/Ag (Ca₃49-Sr/Ag). Its transport properties were studied in the temperature range between 80K and 300K by measurements of Seebeck coefficient S(T), thermal conductivity κ(T) and electrical resistivity ρ(T). The thermoelectric performance was determined through the calculation of the power factor PF and the dimensionless merit figure ZT, these parameters reached maximum values close to 13 μW/K²-cm and 0.18, respectively. The observed

Keywords:

Ca₃49 compounds
 Ceramic composites
 Thermoelectric properties
 Power factor
 Figure of merit

* Autor para correspondencia.

Correo electrónico: jerodriguezl@unal.edu.co (J.E. Rodríguez López).

<https://doi.org/10.1016/j.bsecv.2024.07.004>

0366-3175/© 2024 Los Autores. Publicado por Elsevier España, S.L.U. en nombre de SECV. Este es un artículo Open Access bajo la CC BY-NC-ND licencia (<http://creativecommons.org/licencias/by-nc-nd/4.0/>).

increase in thermoelectric performance is the result of the combined effects of substitution of Sr by Ca and the addition of silver on the transport properties of composite. The results obtained make these structures promising materials to be used in the design of thermoelectric devices useful in applications at low temperatures.

© 2024 The Authors. Published by Elsevier España, S.L.U. on behalf of SECV. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

Introducción

Los materiales termoeléctricos hacen posible la transformación directa de energía térmica en eléctrica y viceversa. Este proceso de conversión energética se lleva a cabo mediante los efectos Seebeck y Peltier y constituye una fuente alternativa de energía limpia. Igualmente, este proceso da lugar a la recuperación de energía térmica de desecho, producto de la actividad cotidiana e industrial. El mayor desafío de la investigación en materiales termoeléctricos es el incremento de su eficiencia de conversión energética, la cual es una función de su figura de mérito, este parámetro de rendimiento depende de las propiedades de transporte de los materiales utilizados y es dado por la siguiente expresión¹:

$$ZT = \frac{S^2 T}{\rho k} \quad (1)$$

Donde S , ρ , κ y T son, respectivamente, el coeficiente Seebeck, la resistividad eléctrica, la conductividad térmica total y la temperatura absoluta. En esta ecuación el término S^2/ρ es conocido como el factor de potencia termoeléctrico (PF). Este es un parámetro de rendimiento dependiente de las propiedades eléctricas, las cuales son una función directa de la movilidad y la masa efectiva de los portadores de carga. Por esta razón, este es un parámetro fundamental para tener en cuenta para alcanzar altos valores de rendimiento durante el proceso de conversión energética^{1,2}. La figura de mérito puede ser vista como la fracción de la eficiencia de Carnot que puede ser alcanzada por un dispositivo termoeléctrico. En consecuencia, la eficiencia de conversión en función de la figura de mérito se puede expresar mediante la ecuación^{3–5}:

$$\eta = \eta_C \frac{\sqrt{ZT_{mean} + 1} - 1}{\sqrt{ZT_{mean} + 1} + \frac{T_C}{T_H}} \quad (2)$$

donde η_C es la eficiencia de Carnot ($\eta_C = (T_H - T_C)/T_H$), Z la figura de mérito y T_{mean} la temperatura media ($T_{mean} = (T_H + T_C)/2$), T_H y T_C son respectivamente la temperatura de los reservorios caliente y frío.

Desde su aparición, se ha identificado una amplia variedad de materiales con propiedades termoeléctricas, cada uno de ellos tiene un rango de temperatura en el que son óptimas sus propiedades de conversión. Los compuestos intermetálicos entre los que se destacan las aleaciones de bismuto-antimonio muestran buenas propiedades de transporte a bajas temperaturas (inferiores a la del ambiente), pero sus pobres propiedades mecánicas hacen que su uso en dispositivos termoeléctri-

cos prácticos sea limitado. Mientras que el telururo de bismuto (Bi_2Te_3) y sus aleaciones son ampliamente utilizados actualmente en aplicaciones comerciales de generación y refrigeración termoeléctrica. Sin embargo, estos materiales presentan ciertas dificultades relacionadas con la toxicidad y escasez del telurio, junto con el angosto rango de temperatura en el cual son óptimas sus propiedades termoeléctricas (temperatura ambiente y superiores)^{5,6}. Esto hace que sea necesario identificar y caracterizar los compuestos estables térmicamente, que tengan un rango de temperatura óptimo más amplio y, algo muy importante, que sean ambientalmente amigables.

A temperaturas superiores a 500 K, las aleaciones de silicio-germanio (Si-Ge) muestran buen rendimiento termoeléctrico con valores para su figura de mérito alrededor de la unidad, razón por la cual son ampliamente utilizadas en aplicaciones espaciales^{1,2}. Por otra parte, una las posibles aplicaciones de los dispositivos termoeléctricos es en el desarrollo de sistemas de refrigeración, lo cual hace imperativo contar con materiales que tengan buenas propiedades termoeléctricas a temperaturas inferiores a la del ambiente.

Actualmente, la investigación en materiales termoeléctricos se enfoca hacia el desarrollo de materiales diferentes a los convencionalmente utilizados en la fabricación de dispositivos termoeléctricos (Bi_2Te_3 , PbTe, aleaciones de Si-Ge, etc.)^{6,7}. Estos estudios están guiados por dos premisas fundamentales, por una parte, la búsqueda de materiales que se comporten como un cristal para el transporte electrónico y como un vidrio para el flujo fonónico (PGE) y, por otra parte, la reducción de la dimensionalidad da lugar al manejo de la densidad de portadores de carga en la vecindad del nivel de Fermi permitiendo un incremento de las propiedades termoeléctricas. Esto ha dado como resultado la aparición de una nueva generación de compuestos entre los que se destacan las skutteruditas llenas, clathrates, calcogenuros, sistemas de baja dimensionalidad y los materiales basados en óxidos cerámicos tales como: LaCoO_3 , $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$, $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_2\text{O}_3$, NaCo_2O_4 , $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$, $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$, etc. Teniendo en cuenta sus propiedades de transporte, así como su estabilidad física y química, estos óxidos son considerados como candidatos promisorios para su utilización como termoelementos en un amplio rango de temperatura, sin embargo, se hace necesario optimizar sus propiedades de transporte de tal manera que haga posible su empleo en el diseño de dispositivos convertidores de energía^{8–11}.

En particular, el óxido cerámico $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ (Ca349) está formado por un arreglo alternado de capas conductoras de CoO_2 y capas aislantes del tipo sal de roca de $\text{Ca}_2\text{CoO}_{3+\delta}$. Estas estructuras tienen una simetría monoclinica con idénticos valores para los parámetros a , c y β , pero diferentes valores para el

parámetro b , los cuales se denotan como b_1 y b_2 , respectivamente. Algunos estudios han mostrado que la magnitud del coeficiente Seebeck es una función del desajuste en los parámetros b_1 y b_2 correspondientes a las capas conductora y aislante^{12,13}.

Adicionalmente, las cerámicas de Ca_{349} presentan altos valores para la conductividad eléctrica y el coeficiente Seebeck, los cuales junto con su bajo costo y estabilidad térmica hacen de estos compuestos potenciales candidatos para ser utilizados en aplicaciones termoeléctricas^{14–16}. El transporte eléctrico y térmico en estas estructuras puede ser optimizado mediante la alteración de su microestructura, siendo esta la base para la modificación de las propiedades termoeléctricas de un determinado material mediante la sustitución química. Además, la inclusión de partículas altamente conductoras en el espacio intergranular puede resultar en un incremento en la conductividad eléctrica y en una reducción de la conductividad térmica¹⁶.

Algunos de estos mecanismos junto con la optimización de los métodos de preparación han sido explorados con el fin de mejorar las propiedades termoeléctricas de los compuestos de Ca_{349} . En este sentido, se ha determinado que el límite de sustitución de estroncio (Sr) por calcio (Ca) se encuentra alrededor de 0,6; sin embargo, los valores que optimizan las propiedades termoeléctricas de estos compuestos se encuentran cerca de 0,06; estos valores dan lugar a un incremento en el coeficiente Seebeck y la conductividad eléctrica acompañados con la reducción en la conductividad térmica atribuida la dispersión fonónica originada por la presencia de los átomos de Sr (rattler effect)^{17–19}.

En este trabajo se pretende investigar el efecto combinado de la sustitución iónica de Sr por Ca y la adición de plata (Ag) sobre las propiedades de transporte en cerámicas de Ca_{349} , mediante la preparación y caracterización de compósitos de $\text{Ca}_{2,95}\text{Sr}_{0,05}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}/\text{Ag}$, con el fin de evaluar su posible utilidad en el desarrollo de dispositivos útiles en aplicaciones a bajas temperaturas.

Detalles experimentales

Para preparar los compuestos de $\text{Ca}_{2,95}\text{Sr}_{0,05}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ se utilizó el método de reacción de estado sólido, a partir de una mezcla estequiométrica de los óxidos Co_3O_4 (Alfa Aesar 99,7%), SrO (Alfa Aesar 99,5%) y CaCO_3 (Merck 98–100,5% [dry basis]). Los óxidos precursores se sometieron a un proceso de secado, pesado, mezclado y calcinado a 900°C . Seguidamente las muestras fueron molidas en un mortero de ágata, mezcladas y sometidas a un proceso de prensado bajo una presión de 200 MPa y luego sinterizadas a 950°C durante 24 horas. Como fuente de plata para la preparación de los compósitos, se emplearon varias cantidades de nitrato de plata de alta pureza (AgNO_3) (Alfa Aesar, 99,995%), las cuales corresponden a los siguientes porcentajes de plata en peso en las muestras finales 1, 2, 3, 5, 8 y 10 Wt%. La mezcla del material cerámico y el nitrato de plata se sometió a un tratamiento térmico a 300°C por tres horas a fin de descomponer el nitrato de plata. Entonces, la mezcla fue prensada en frío a 900 MPa y sometida a un proceso de sinterizado a 950°C durante 12 horas en una atmósfera rica en oxígeno. Finalmente, las muestras sinteri-

zadas se cortaron para su caracterización eléctrica y térmica, sus dimensiones aproximadas fueron de $8\times 3\times 1\text{ mm}^3$.

La estructura cristalina se estudió mediante un análisis de difracción de rayos X utilizando un difractómetro PANalytical X'Pert Pro (Malvern Panalytical Ltd, PANalytical Products, Malvern, Reino Unido), con una geometría Bragg-Bretano, una radiación $\text{CuK}\alpha$ con una longitud de onda $\lambda=1,540598\text{ \AA}$ y un voltaje de aceleración de 45 kV, con un paso angular de $0,01^\circ$ y un tiempo de exposición de dos segundos. Las propiedades estructurales se determinaron utilizando la función de Rietveld. La determinación del tamaño del cristalito se llevó a cabo mediante el software HighScore Plus (Malvern Panalytical Ltd, PANalytical Products, Malvern, Reino Unido).

La resistividad eléctrica se midió empleando el método estándar de cuatro sondas, para lo cual se colocaron cuatro contactos con pintura de Ag, igualmente espaciados. Por los contactos exteriores se hizo circular una corriente constante de 2 mA (fuente de corriente constante programable Tektronix modelo PS2520G, Tektronix, Inc., Beaverton, Estados Unidos) y la diferencia de potencial generada se midió a través de los contactos interiores utilizando un voltímetro Keithley 182.

Por otra parte, el coeficiente Seebeck se determinó utilizando el método integro-diferencial, en el que se mide el termovoltaje generado en función de la variación de temperatura a través de la muestra. A partir de la relación lineal existente entre ΔV y ΔT es posible encontrar el coeficiente Seebeck absoluto de la muestra, empleando la pendiente de esta relación lineal. La diferencia de temperatura usada fue aproximadamente de 0,5 K.

Para la medición de la conductividad térmica se utilizó un sistema de calentamiento pulsado, en el que la temperatura en la muestra incrementa hasta alcanzar el estado estacionario y luego retorna a su condición de equilibrio.

La morfología de las muestras se estudió mediante un análisis de microscopía electrónica de barrido (SEM), se empleó un equipo Vega 3 TESCAN SB (Tescan Group, a.s., Brno-Kohoutovice, República Checa), que posee un cañón de electrones de 25–50 μm , un filamento de tungsteno, un potencial aplicado de 20 kV y la corriente de emisión tiene un valor máximo de 100 μA . Igualmente, se utilizó un detector de electrones secundarios y uno de electrones retrodispersados. Por otro lado, el análisis composicional se adelantó mediante un análisis de espectroscopia de rayos X de energía dispersiva (EDX).

Discusión y análisis

Propiedades estructurales y morfológicas

En la [fig. 1](#) se muestran los difractogramas correspondientes al análisis de difracción de rayos X, según el cual las muestras pertenecen al compuesto de $\text{Ca}_{2,95}\text{Sr}_{0,05}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ con una estructura cristalina de carácter ortorrómbico y plata como fase secundaria. De acuerdo con la carta PDF # 21-0139 las muestras pueden ser indexadas a la estructura $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$. Los picos adicionales se ajustan bien a la carta PDF # 01-1167 correspondiente a la plata metálica. Se pudo observar que dentro del rango de error no se encontraron cambios en los ángulos de difracción ni en los parámetros de red. El cálculo de

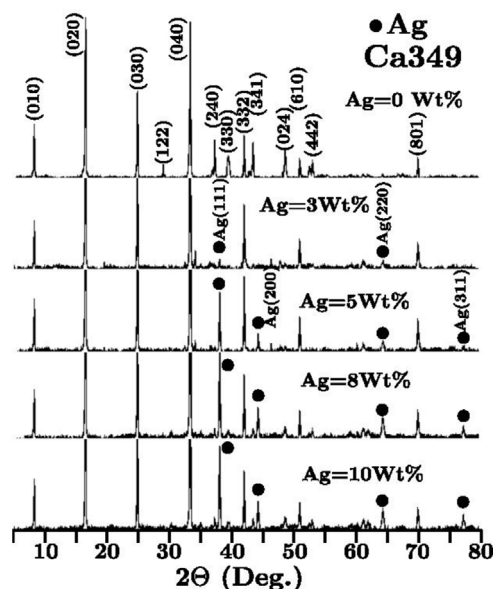


Figura 1 – Patrones de difracción de rayos X típicos para compósitos de Ca349-Sr/Ag con diferentes niveles de Ag.

estos parámetros mostró los siguientes valores: $a = 10,889(1)$ Å, $b = 10,729(2)$ Å y $c = 7,979(2)$ Å. Estas observaciones permiten evidenciar que los átomos de plata no se incorporan a la estructura de la cerámica $Ca_{2.95}Sr_{0.05}Co_4O_{9+\delta}$, lo cual sugiere que estos permanecen en el espacio intergranular. El tamaño del cristalito calculado mediante el modelo de Scherrer toma valores cercanos a 60 nm, los cuales no muestran cambios apreciables dado el bajo nivel de dopado utilizado.

Los análisis de SEM y EDX de secciones transversales de muestras fracturadas pertenecientes a los compósitos preparados se muestran en la [fig. 2](#). Las micrografías de SEM permiten ver que las muestras son densas y presentan una ligera porosidad, adicionalmente, se puede apreciar la estructura de placas la cual es típica en este tipo de materiales cerámicos. Las muestras obtenidas a diferencia de las preparadas mediante el método de prensado en caliente no son altamente texturizadas y exhiben un tamaño de grano relativamente pequeño, con valores que varían entre $1,6 \mu\text{m}$ y $5 \mu\text{m}$ ^{19,20}.

En las muestras estudiadas es posible observar material granular correspondiente al compuesto cerámico y partículas de plata, como se ilustra en la [fig. 2a](#). Con el aumento en la adición de plata, el tamaño de las partículas se incrementa como resultado del proceso de aglomeración, estas toman valores que van desde $0,25$ hasta $0,6 \mu\text{m}$ ([fig. 2b](#)). El análisis de EDX ([fig. 2c](#)) confirma las observaciones realizadas en los análisis de DRX, según los cuales las muestras se componen de una matriz cerámica de $Ca_{2.95}Sr_{0.05}Co_4O_{9+\delta}$ y plata como fase secundaria (granos brillantes).

La densidad de los compósitos fue determinada mediante la utilización del método de Arquímedes, se encontró que la densidad de todas las muestras tomó valores desde $3,8 \text{ g/cm}^3$ en el caso de las muestras sin adición de plata hasta $4,6 \text{ g/cm}^3$ para las muestras con el 10% de plata adicionada, lo cual es

aproximadamente el 94% del valor esperado para muestras idealmente densas ($4,68 \text{ g/cm}^3$)^{21,22}.

Propiedades eléctricas

En forma general, el comportamiento de la resistividad eléctrica con la temperatura en compuestos de $Ca_3Co_4O_{9+\delta}$ presenta cuatro regímenes bien definidos. A temperaturas inferiores $T_{\min}$, la resistividad exhibe un comportamiento aislante, el cual se caracteriza por una pendiente negativa en la curva de $\rho(T)$. En $T_{\min}$ el material sufre una transición metal-aislante (MIT), a partir de la cual el material muestra un comportamiento de carácter metálico, descrito como un líquido de Fermi hasta la temperatura T^* , a partir de la cual el compuesto presenta el comportamiento típico de un metal incoherente. Finalmente, a elevadas temperaturas el compuesto $Ca_3Co_4O_{9+\delta}$ exhibe un comportamiento semiconductor²³⁻²⁵.

En la [fig. 3](#) se presenta el comportamiento de la resistividad eléctrica en función de la temperatura para las muestras en estudio, la magnitud de $\rho(T)$ decrece monótonicamente con el contenido de plata. A temperatura ambiente, la magnitud de la resistividad (ρ_{300K}) decrece desde $4 \text{ m}\Omega\text{-cm}$ hasta $2 \text{ m}\Omega\text{-cm}$, como se muestra en la [tabla 1](#). Las curvas de $\rho(T)$ evidencian un comportamiento metálico en todo el rango de temperatura estudiado, aquí es posible identificar dos diferentes temperaturas de transición $T_{\min}$, la cual corresponde a la transición metal-aislante y T^* la cual corresponde a la transición de líquido de Fermi a metal incoherente^{24,25}.

El transporte eléctrico en un líquido de Fermi puede ser descrito mediante un modelo dado por la siguiente ecuación^{26,27}:

$$\rho(T) = \rho_0 + AT^2 \quad (3)$$

donde ρ_0 es la resistencia residual originada por las fronteras y otros mecanismos de dispersión independientes de la temperatura, el término AT^2 describe los mecanismos de dispersión generados por la interacción electrón-electrón, siendo A el coeficiente de transporte de un líquido de Fermi^{27,28}.

En nuestro análisis, las temperaturas $T_{\min}$ y T^* fueron determinadas como la temperatura donde $d\rho/dT = 0$ y el final de la dependencia lineal de ρ vs. T^2 ([fig. 3b](#)), respectivamente. Como se puede ver en la [tabla 1](#), la adición de plata no altera significativamente estos parámetros, lo cual sugiere que la correlación electrónica en el compuesto cerámico no se afecta con la adición de plata.

Por otra parte, la teoría dinámica de campo promedio (DMFT) describe el papel fundamental de la masa efectiva (m^*) sobre las propiedades de transporte de un líquido de Fermi. Esta predice una dependencia inversamente proporcional de $T_{\min}$ con m^* y A como la masa efectiva al cuadrado, es decir: $T^* \sim 1/m^*$ y $A \sim (m^*)^2$ ²⁶. En este estudio se encontró que T^* y A no se alteran con la adición de plata ([tabla 1](#)), el comportamiento de A fue evaluado a través del cálculo de su valor relativo respecto A_0 (A/A_0), donde A_0 es el valor del coeficiente de transporte en un líquido de Fermi en ausencia de plata adicionada. Entonces la invariabilidad de T^* y de A con la adición de plata confirma que la correlación electrónica en estos com-

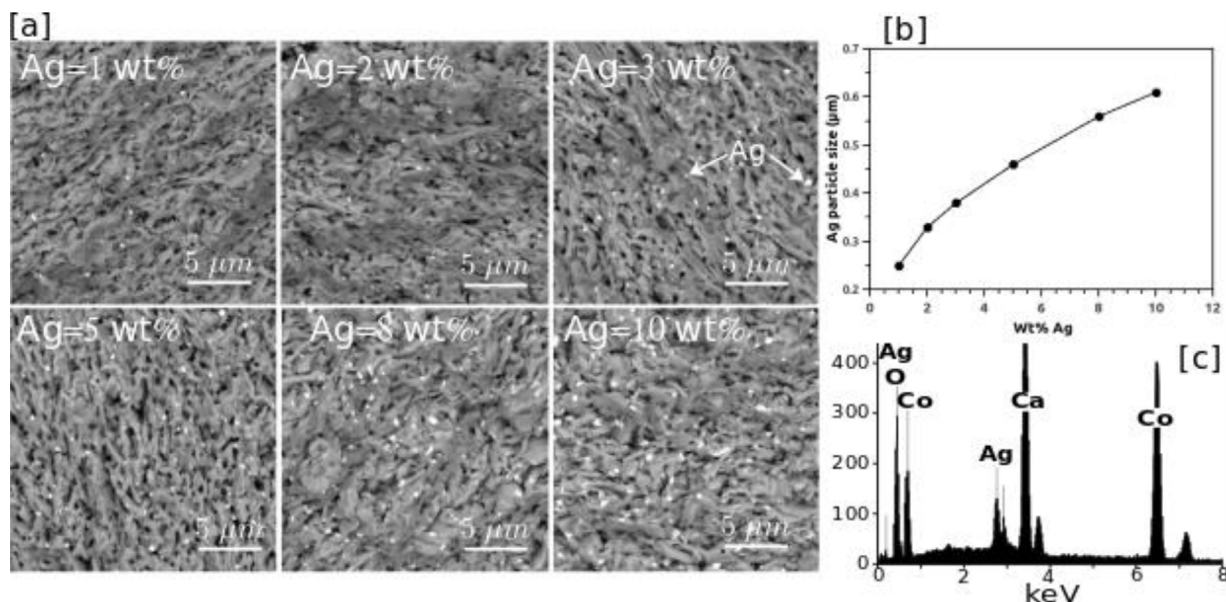


Figura 2 – a) Análisis de SEM para los compósitos de Ca₃₄₉-Sr/Ag. Los puntos brillantes corresponden a las partículas de plata. b) Tamaño de las partículas de plata en función del contenido de plata agregada. c) Espectro de EDX para los compósitos en estudio.

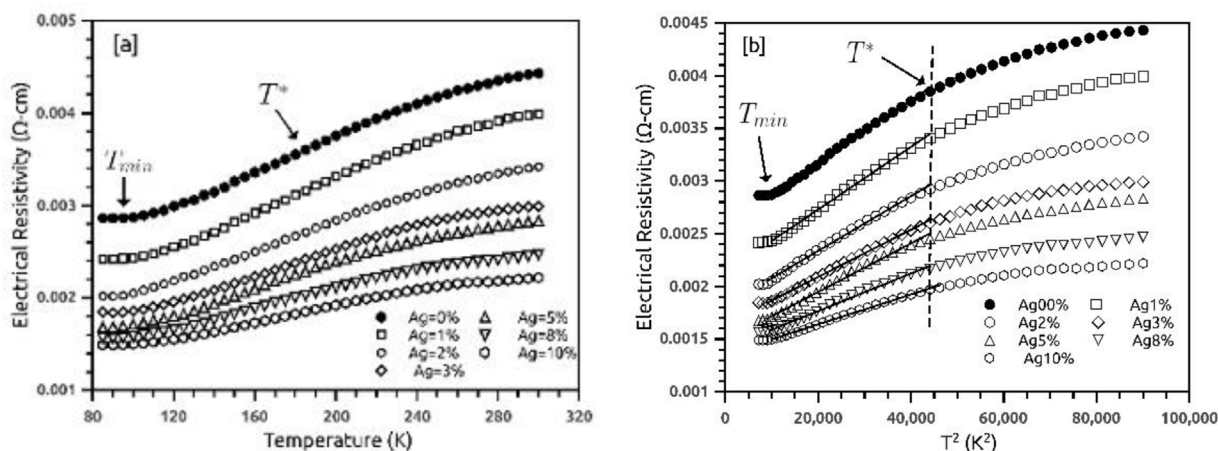


Figura 3 a) Comportamiento de la resistividad eléctrica en función de la temperatura para los compósitos de $\text{Ca}_{2.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}/\text{Ag}$ preparados por el método de reacción de estado sólido. b) $\rho(T)$ vs. T^2 , las líneas sólidas corresponden al mejor ajuste al modelo $\rho(T)=\rho_0+AT^2$.

Tabla 1 – Valores obtenidos para la resistividad eléctrica a 300 K, valores relativos del coeficiente de transporte de un líquido de Fermi (A/A_0) (y para la temperatura de transición T^*) mostrados por las muestras en estudio

Wt%Ag	0	1	2	3	5	5	10
$\rho_{300K}(\Omega\text{-cm})$	4,4	3,9	3,4	3,0	2,7	2,3	2,2
A/A_0	1	0,98	0,96	0,98	0,97	0,99	1,02
$T^*(K)$	205	205	206	206	205	204	207

puestos no es afectada por la presencia de las partículas de plata.

Propiedades térmicas

En la fig. 4a se muestra la dependencia de la conductividad térmica con la temperatura en el rango de temperatura entre

85 K y 300 K. El decrecimiento de la conductividad térmica para bajos valores de plata, sugiere que pequeñas partículas de esta pueden incrementar los procesos de dispersión de fonones. Sin embargo, grandes niveles de plata son responsables del subsecuente incremento de la conductividad térmica, si se tiene en cuenta que altos valores dan lugar a un nuevo mecanismo de conducción térmica (fig. 4 b).

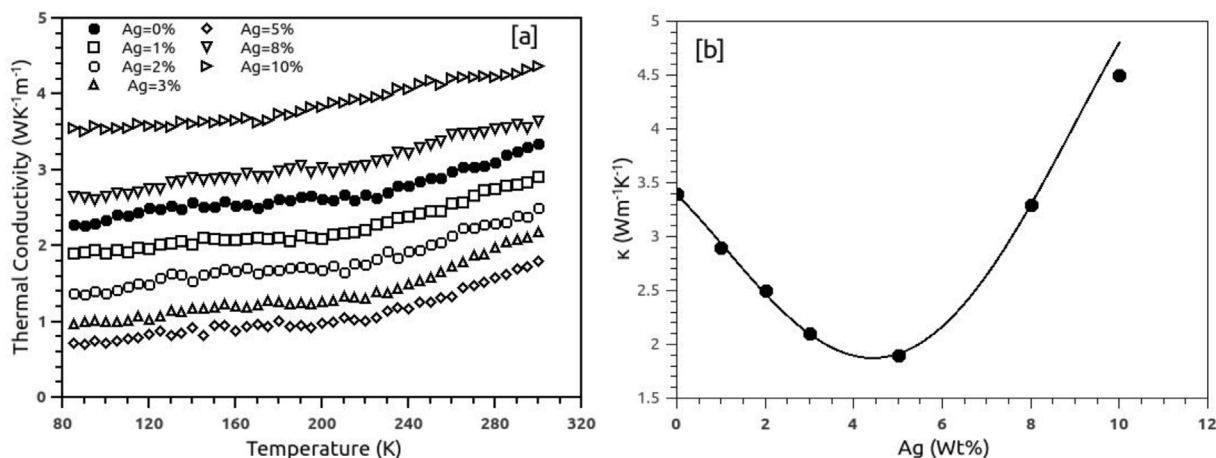


Figura 4 – a) Comportamiento de la conductividad térmica en función del contenido de plata. b) Conductividad térmica a temperatura ambiente para las muestras estudiadas.

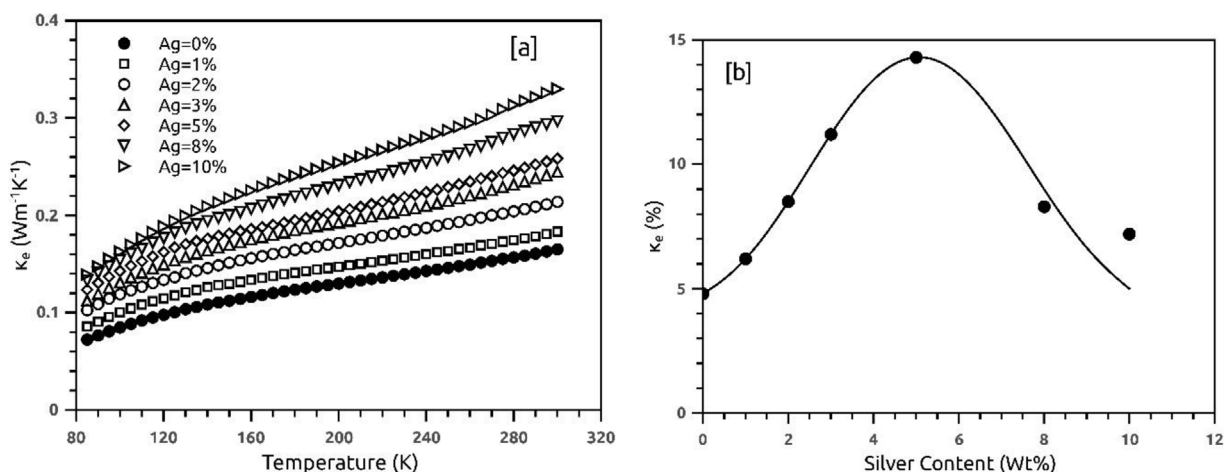


Figura 5 – a) Dependencia de la conductividad térmica electrónica en función de la temperatura y el contenido de plata. b) Comportamiento de la conductividad térmica electrónica a temperatura ambiente.

Es conocido que la conductividad térmica de carácter vibracional k_{ph} y la conductividad térmica electrónica k_e son las contribuciones primarias a la conductividad térmica total, la cual se puede expresar como^{29,30}.

$$k_{Total} = k_{ph} + k_e \quad (4)$$

Por otra parte, la contribución electrónica, k_e puede ser calculada mediante la utilización del modelo propuesto por Wiedemann-Franz (WF), $k_e = LT/\rho$, donde L es el número de Lorentz y ρ es la resistividad eléctrica. Empleando este modelo la conductividad térmica electrónica fue calculada, la cual muestra un incremento significativo con el nivel de plata, alcanzando valores máximos cercanos al 14% de la conductividad térmica medida experimentalmente (fig. 5a y b). Conociendo la conductividad térmica electrónica fue posible calcular la contribución fonónica (según la ecuación 4). Esta muestra valores próximos a 90% de la conductividad térmica total, resultado que permite sugerir que en los compósitos

estudiados la conductividad térmica de carácter vibracional es el mecanismo primario del transporte térmico.

Coefficiente Seebeck

A fin de estudiar las propiedades termoeléctricas de estos compósitos, se determinó la dependencia del coeficiente Seebeck con la temperatura y el contenido de plata, este comportamiento se muestra en la fig. 6. El coeficiente Seebeck en todas las muestras es positivo en todo el rango de temperatura estudiado, lo cual sugiere un transporte eléctrico dado por portadores de carga positivos. Al comparar el comportamiento de $S(T)$ exhibido por las muestras en estudio con el del compuesto original $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ se observa que la adición de plata no afecta la forma de las curvas de $S(T)$ en un todo, únicamente se ve alterada su magnitud.

La magnitud de $S(T)$ decrece en forma monótonica con el contenido de plata desde $170\mu\text{V/K}$ para la muestra sin Ag hasta $130\mu\text{V/K}$ para la muestra con 10 Wt% Ag. Es importante notar que los grandes cambios ocurren a altos valores

de plata, lo cual es consecuencia de los efectos de las partículas de Ag sobre las propiedades de transporte de este tipo de compósitos.

Se ha sugerido que las partículas de plata en un compósito desempeñan dos roles diferentes dependiendo de la cantidad añadida. En primer lugar, la presencia de pequeñas cantidades de plata da lugar a la formación de partículas de tamaño nanométrico dispersas entre los granos del material cerámico, en este caso la plata adicionada no tiene grandes efectos sobre el comportamiento de $S(T)$. Al incrementar los niveles de plata esta sufre un proceso de aglomeración formando partículas grandes, las cuales degradan los valores de $S(T)$, pues actúan como cortocircuitos para el termovoltaje generado. Esto explica por qué la magnitud de $S(T)$ no fue significativamente deteriorado por pequeñas cantidades de plata, sin embargo, efectos más notables se presentan con la presencia de grandes aglomerados de Ag.

Ahora, si las partículas de plata son pequeñas y están dispersas entre los granos de Ca_{349} el coeficiente Seebeck puede ser expresado como:

$$S(T) = S_{\text{Ca}_{349}} + S_{\text{Ag}} \text{ con } S_{\text{Ca}_{349}} \gg S_{\text{Ag}} \quad (5)$$

Bajo estas condiciones el coeficiente Seebeck del compósito es aproximadamente igual al del material cerámico. Pero cuando el contenido de plata se incrementa, la plata forma un nuevo canal para el transporte de carga en los compuestos, en este caso el coeficiente Seebeck es dado por la siguiente ecuación³¹:

$$S(T) = \frac{\rho_{\text{Ag}}}{\rho_{\text{Ca}_{349}} + \rho_{\text{Ag}}} S_{\text{Ca}_{349}} + \frac{\rho_{\text{Ca}_{349}}}{\rho_{\text{Ca}_{349}} + \rho_{\text{Ag}}} S_{\text{Ag}} \quad (6)$$

En este caso el coeficiente Seebeck decrece marcadamente con el contenido de plata, como se observó en los resultados experimentales.

El coeficiente Seebeck para los compósitos de $\text{Ca}_{2,95}\text{Sr}_{0,05}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}/\text{Ag}$ es altamente dependiente de la temperatura a temperaturas inferiores a 160K, pero este se comporta en forma casi independiente de la temperatura sobre 200K, este comportamiento es típico de estos compuestos y ha sido observado y estudiado anteriormente^{32,27}.

En forma general, la fórmula de Mott es utilizada para describir el comportamiento de $S(T)$ con la temperatura^{23,33}. Según este modelo el coeficiente Seebeck se expresa como:

$$S(T) = \frac{1}{eT} \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \sigma(\epsilon) (\epsilon - \mu) \frac{\partial f(\epsilon)}{\partial \epsilon} d\epsilon}{\int_{-\infty}^{\infty} \sigma(\epsilon) \frac{\partial f(\epsilon)}{\partial \epsilon} d\epsilon} \quad (7)$$

Donde, $f(\epsilon)$ es la función de distribución de Fermi-Dirac para la energía ϵ y $\sigma(\epsilon)$ es la conductividad eléctrica.

Si se tiene la condición $\partial f(\epsilon)/\partial \epsilon = \delta(\epsilon) = \epsilon_F$ y $\sigma = en\mu(\epsilon)$, entonces es posible obtener la siguiente expresión para $S(T)$:

$$S(T) = \frac{C_e}{n} + \frac{\pi^2 K_B T}{3e} \left[\frac{\partial \ln \mu(\epsilon)}{\partial \epsilon} \right]_{\epsilon=\epsilon_F} \quad (8)$$

Donde n es la concentración de portadores de carga, $\mu(\epsilon)$ es la movilidad del portador de carga dependiente de la energía, C_e es el calor específico y K_B es la constante de Boltzmann.

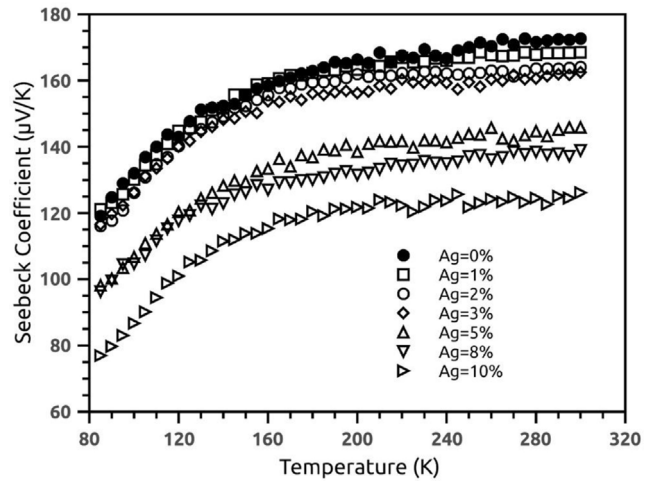


Figura 6 – Coeficiente Seebeck en función de la temperatura y el contenido de plata para los compósitos de $\text{Ca}_{2,95}\text{Sr}_{0,05}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}/\text{Ag}$.

Cuando se observa una predominancia del primer término en la ecuación 8, entonces se espera una dependencia inversamente proporcional de la magnitud de $S(T)$ con n . Por otra parte, la correlación de los portadores de carga está estrechamente relacionada con el segundo término de la ecuación 8^{32,33,34}.

En este estudio, el coeficiente Seebeck exhibe el mismo comportamiento con la temperatura, sin embargo, su magnitud presenta un comportamiento inverso con el contenido de plata. Sugiriendo que la adición de plata no tiene un impacto significativo sobre la correlación electrónica del sistema, pero si afecta la densidad de portadores de carga.

Rendimiento termoeléctrico

El rendimiento termoeléctrico de los compósitos fue estudiado mediante la determinación del factor de potencia termoeléctrico, $PF = S^2/\rho$, y la figura de mérito adimensional, $ZT = S^2T/\rho k$ (ecuación 1).

La **fig. 7a** muestra el comportamiento del factor de potencia con la temperatura y el contenido de plata, se observa que este se incrementa con la adición de plata alcanzando valores máximos cercanos a $13 \mu\text{W}/\text{K}^2\text{-cm}$ en el rango de temperatura entre 100 K y 160 K, para el caso de las muestras con 3 Wt% Ag.

Por otra parte, el comportamiento de la figura de mérito en función de la temperatura y el contenido de plata para los compósitos de $\text{Ca}_{2,95}\text{Sr}_{0,05}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}/\text{Ag}$ se muestran en la **fig. 7b**. Es posible observar que el rendimiento termoeléctrico se incrementa con el contenido de plata alcanzando valores máximos cercanos a 0,18 en el rango de temperatura entre ~ 160 K y ~ 240 K. Los mejores resultados son mostrados por las muestras con niveles de plata $\text{Ag} = 3$ Wt% y $\text{Ag} = 5$ Wt%.

Estos resultados se pueden comparar por una parte con los valores típicos mostrados por las cerámicas de Ca_{349} cuya figura de mérito toma valores cercanos a 0,05, es decir que los valores obtenidos en este estudio son aproximadamente 3,6 veces más grandes. Por otra parte, si se tiene en cuenta que los compuestos de $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ a 240 K muestran valores para ZT

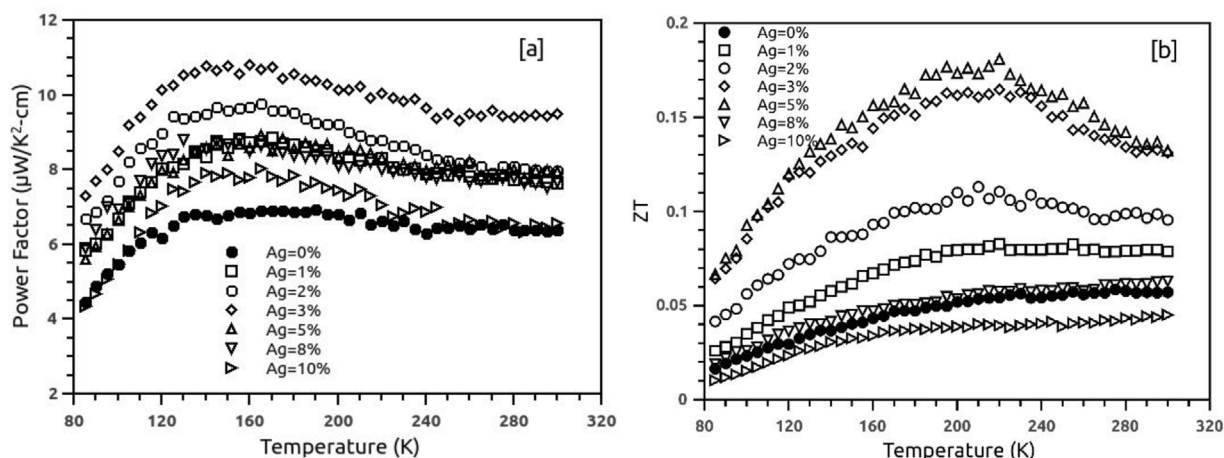


Figura 7 – a) Dependencia con la temperatura del factor de potencia ($\text{PF} = S^2/\rho$), para diferentes niveles de plata adicionada. b) Comportamiento de la figura de mérito (ZT) como función de la temperatura y el nivel de plata.
 ρ : resistividad eléctrica; S: coeficiente Seebeck.

cercanos a 0,5, se puede considerar que los valores obtenidos son cercanos, lo cual indica que es posible optimizar las propiedades de transporte de estos materiales cerámicos de tal manera que puedan ser utilizados en el diseño de dispositivos convertidores de energía.

Conclusiones

El método de reacción de estado sólido puede ser utilizado en la preparación de compósitos formados por óxidos cerámicos y metales conductores. Este método dio lugar a la obtención de compósitos de $\text{Ca}_{2,95}\text{Sr}_{0,05}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ /Ag, en los cuales las propiedades de transporte de la cobaltita Ca349 fueron modificadas mediante la sustitución de átomos de Sr por átomos de Ca, junto con la adición de partículas de plata. Las muestras obtenidas presentan una estructura ortorrómbica y altos valores para el coeficiente Seebeck, los cuales no se alteran significativamente con la presencia de bajos niveles de plata adicionada. Sin embargo, la adición altos valores de plata se genera un decremento en las propiedades de transporte. El comportamiento observado en las propiedades de transporte dio lugar a un incremento el rendimiento termoeléctrico, el cual alcanzó valores máximos para el factor de potencia y la figura de mérito cercanos a $13 \mu\text{W}/\text{K}^2\text{-cm}$ y 0,18, respectivamente. Esto permite proponer estos compósitos para ser empleados en el diseño de aplicaciones termoeléctricas de baja temperatura tales como en sistemas de refrigeración y aplicaciones médicas, entre otras.

Conflicto de intereses

Los autores declaran que no tienen intereses de carácter económico o relaciones personales que pudieran haber influido en el contenido del trabajo reportado en este artículo.

Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo recibido de parte de la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Colombia para la realización de este trabajo el cual hace parte del proyecto de investigación número 55369 “Desarrollo y caracterización termoeléctrica de estructuras compuestas basadas en óxidos cerámicos”.

BIBLIOGRAFÍA

- 1 D.M. Rowe, CRC Handbook of Thermoelectrics, 1 ed., CRC Press, Boca Raton FL, 1995.
- 2 G.S. Nolas, J. Sharp, H.J. Goldsmid, Thermoelectrics, basic principles and new materials developments, 1 ed., 2001.
- 3 D. Narducci, F. Giulio, Recent advances on thermoelectric silicon for low-temperature applications, Materials. 15 (2022) 1214.
- 4 H.U.A. Fuchs, Direct Entropic Approach to Uniform and Spatially Continuous Dynamical Models of Thermoelectric Devices, Energy Harvest Syst. 1 (2014) 1–18.
- 5 M. Wolf, R. Hinterding, A. Feldhoff, High power vs. high ZT – A review of thermoelectric materials for high-temperature applications, Entropy. 21 (2019) 1058.
- 6 D.M. Rowe, CRC Thermoelectrics Handbook, 1 ed., Macro to Nano, CRC Press, Boca Raton FL, 2006.
- 7 G. Mahan, B. Sales, J. Sharp, Thermoelectric materials: New approaches to an old problem, Phys Today. 50 (3) (1997) 42–46.
- 8 P. Jood, G. Peleckis, G.X. Wang, S. Xue Dou, Thermoelectric properties of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ and $\text{Ca}_{2.8}\text{Bi}_{0.2}\text{Co}_4\text{O}_9$ thin films, J Mater Res. 28 (14) (2013) 1932–1939.
- 9 J.G. Noudem, S. Lemonnier, M. Prevel, E.S. Reddy, E. Guilmeau, C. Goupil, Thermoelectric ceramics for generators, J Eur Ceram Soc. 28 (1) (2008) 41–48.
- 10 M. Ohtaki, Recent aspects of oxide thermoelectric materials for power generation from mid-to-high temperature heat source, J Ceram Soc JAPAN. 119 (11) (2011) 770–775.
- 11 L.C. Moreno, D. Cadavid, J.E. Rodríguez, Thermoelectric power factor of LSCoO compounds, Microelectronics J. 39 (3–4) (2008) 548–550.

- 12 I. Matsubara, R. Funahashi, M. Shikano, K. Sasaki, H. Enomoto, Cation substituted $(\text{Ca}_2\text{CoO}_3)_x\text{CoO}_2$ films and their thermoelectric properties, *Appl Phys Lett.* 80 (25) (2002) 4729–4734.
- 13 O. Kwon, W. Jo, S. Yoon, D. Shin, H. You, K. Choi, J. Kim, C. Park, Relation between Seebeck coefficient and lattice parameters of $(\text{A}_{2-y}\text{Sr}_y\text{CoO}_3)_x\text{CoO}_2$, *J Electron Mater.* 41 (1) (2012) 1513–1518.
- 14 S.W. Li, R. Funahashi, I. Matsubara, K. Ueno, S. Sodeoka, H. Yamada, Synthesis and thermoelectric properties of the new oxide materials $\text{Ca}_{3-x}\text{Bi}_x\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ ($0.0 \leq x \leq 0.75$), *Chem Matter.* 12 (1) (2000) 2424–2427.
- 15 M. Bittner, L. Helmich, F. Nietschke, B. Geppert, O. Oeckler, A. Feldhoff, Porous $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ with Enhanced Thermoelectric Properties Derived from Sol–Gel Synthesis, *J Eur Ceram Soc.* 37 (2017) 3909–3915.
- 16 S. Horii, I. Matsubara, M. Sano, K. Fujie, M. Suzuki, R. Funahashi, M. Shikano, W. Shin, N. Murayama, J. Shimoyama, K. Kishio, Thermoelectric performance of magnetically c-axis aligned Ca-based cobaltites, *Jpn J Appl Phys.* 42 (1) (2003) 7018–7021.
- 17 G. Constantinescu, S. Rasekh, M.A. Torres, J.C. Diez, M.A. Madre, A. Sotelo, Effect of Sr substitution for Ca on the $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ thermoelectric properties, *J Alloy Compd.* 577 (2013) 511–515.
- 18 F. Delorme, C.F. Martin, P. Marudhachalam, D. Ovono Ovono, G. Guzman, Effect of Ca Substitution by Sr on the Thermoelectric Properties of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ Ceramics, *J Alloy Compd.* 509 (2011) 2311–2315.
- 19 L. Zhang, Y. Liu, T.T. Tan, Y. Liu, J. Zheng, G. Suo, X. Ye, S. Li, Thermoelectric performance enhancement by manipulation of Sr/Ti doping in two sublayers of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$, *J Adv Ceram.* 9 (6) (2020) 769–781.
- 20 T. Tani, H. Itahara, C. Xia, J. Sugiyama, Topotactic synthesis of highly textured thermoelectric cobaltites, *J Matter Chem.* 13 (8) (2003) 1865–1867.
- 21 A.C. Masset, C. Michel, A. Maignan, M. Hervieu, O. Toulemonde, F. Studer, B. Raveau, J. Hejtmanek, Misfit-layered cobaltite with an anisotropic giant magnetoresistance: $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$, *Phys Rev B.* 62 (1) (2000) 166.
- 22 Y.C. Liou, W.C. Tsai, W.Y. Lin, U.R. Lee, Synthesis of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ and CuAlO_2 ceramics using a reaction-sintering process, *J Aust Ceram Soc.* 44 (2008) 17–22.
- 23 Y. Wang, Y. Sui, P. Ren, L. Wang, X.J. Wang, W.H. Su, H.J. Fan, Strongly correlated properties and enhanced thermoelectric response in $\text{Ca}_3\text{Ca}_{4-x}\text{M}_x\text{O}_9$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{and Cu}$), *Chem Mater.* 22 (3) (2010) 1155–1163.
- 24 G.D. Tang, Z.H. Wang, X.N. Xu, L. Qiu, Y.W. Du, Evidence of spin-density-wave transition and enhanced thermoelectric properties in $\text{Ca}_{3-x}\text{Ce}_x\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$, *J Appl Phys.* 107 (5) (2010) 053715.
- 25 Q. Yao, D.L. Wang, L.D. Chen, X. Shi, M. Zhou, Effects of partial substitution of transition metals for cobalt on the high-temperature thermoelectric properties of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$, *J Appl Phys.* 97 (1) (2005) 103905.
- 26 A. Georges, G. Kotliar, W. Krauth, M.J. Rozenberg, Dynamical mean-field theory of strongly correlated fermion systems and the limit of infinite dimensions, *Rev Mod Phys.* 68 (1) (1996) 14–121.
- 27 Y. Huang, B. Zhao, J. Fang, R. Ang, Y. Sun, Tuning of microstructure and thermoelectric properties of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ceramics by high magnetic-field sintering, *J Appl Phys.* 110 (1) (2011) 123713.
- 28 P. Limelette, V. Hardy, P. Auban-Senzier, D. Jérôme, D. Flahaut, S. Hebert, R. Fresard, C. Simon, J. Noudem, A. Maignan, Strongly correlated properties of the thermoelectric cobalt oxide $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$, *Phys Rev B.* 71 (23) (2005) 233108.
- 29 Y. Wang, Y. Sui, X.J. Wang, W.H. Su, X.Y. Liu, Enhanced high temperature thermoelectric characteristics of transition metals doped $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ by cold high-pressure fabrication, *J Appl Phys.* 107 (1) (2010) 033708.
- 30 N.W. Ashcroft, N.D. Mermin, *Solid State Physics*, 1 ed., Saunders College Publishing, Orlando FL, 1976.
- 31 D.K.C. MacDonal, *Thermoelectricity: An introduction to the principles*, 1 ed., John Wiley & Sons, NY, 1976.
- 32 R.F. Klie, Q. Qiao, T. Paulauskas, A. Gulec, A. Rebola, S. Ougt, M.P. Prange, J.C. Idrobo, S.T. Pantelides, S. Kolesnik, B. Dabrowski, M. Ozdemir, C. Boyraz, D. Mazumdar, A. Gupta, Observations of Co^{4+} in a higher spin state and the increase in the Seebeck coefficient of thermoelectric $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$, *Phys Rev Lett.* 108 (19) (2012) 196601.
- 33 B.C. Zhao, Y.P. Sun, W.J. Lu, X.B. Zhu, W.H. Song, Enhanced spin fluctuations in $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-x}\text{Ti}_x\text{O}_9$ single crystals, *Phys Rev B.* 74 (14) (2006) 144417.
- 34 M. Mikami, N. Ando, W.J. Lu, R. Funahashi, The effect of ag addition on electrical properties of the thermoelectric compound $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$, *J Solid State Chem.* 178 (2005) 2186–2190.