

STRUCTURAL CHARACTERIZATION OF COBALT OXIDES OBTAINED BY PECHINI METHOD

CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL DE ÓXIDOS DE COBALTO OBTENIDOS POR EL MÉTODO PECHINI

Jessica Morales-González¹, Cesia Guarneros-Aguilar², Juan Carlos Flores-García¹, Felipe Caballero-Briones^{3*}

¹ Tecnológico Nacional de México, Depto. de Ingeniería en Nanotecnología. Calle Luis Donaldo Colosio Murrieta s/n, Col. Arroyo del Maíz, 93230, Poza Rica, Veracruz, México

² CONACyT-Instituto Politécnico Nacional, Materiales para Energía, Salud y Medioambiente (GESMAT), CICATA Altamira, Km 14.5 Carretera Tampico-Puerto Industrial Altamira, 89600 Altamira, Tamaulipas, México.

³ Instituto Politécnico Nacional, Materiales para Energía, Salud y Medioambiente (GESMAT), CICATA Altamira, Km 14.5 Carretera Tampico-Puerto Industrial Altamira, 89600 Altamira, Tamaulipas, México.

*Email: novamg360@gmail.com

ABSTRACT

Thermoelectric materials convert a temperature gradient into a voltage gradient and the contrary; therefore, they are considered as a viable alternative for clean power generation and cooling technologies. The thermoelectric properties of transition metal oxides such as titanium, tungsten, zinc, copper and cobalt have attracted attention due to their high Seebeck coefficient, desirable electrical conductivity and low thermal conductivity; in addition to its chemical stability and abundance in nature. Cobalt oxides show good properties for energy capture and their merit value (ZT) is large at room temperature.

Key words: Cobaltates, Thermoelectric, Pechini method, X-ray diffraction.

RESUMEN

Los materiales termoeléctricos convierten un gradiente de temperatura en un gradiente de voltaje y viceversa; por lo que son considerados una alternativa viable para las tecnologías limpias de generación de potencia y refrigeración. Las propiedades termoeléctricas de los óxidos de metales de transición tales como titanio, tungsteno, zinc, cobre y cobalto, han llamado la atención debido a su alto coeficiente Seebeck, conductividad eléctrica deseable y baja conductividad térmica; además de su estabilidad química y abundancia en la naturaleza. Los óxidos de cobalto muestran buenas propiedades para la captación de energía y su valor de mérito (ZT) es grande a temperatura ambiente.

Palabras clave: Cobaltos, Difracción de rayos X, Método Pechini, Termoeléctricos.

Fecha de aceptación: Mayo 30, 2019.

INTRODUCCIÓN

La creciente demanda de energía es cada vez mayor en relación con el crecimiento demográfico mundial. En la urgencia de satisfacer las necesidades energéticas que requiere la población, han surgido diversas formas de obtener esta energía, lo que con el paso del tiempo ha causado diversas afectaciones a nuestro planeta. Es por eso, que actualmente se buscan mejores alternativas limpias para la producción de energía, contrarrestando la contaminación a lo menor posible. Una de las alternativas es la generación de energía limpia a través de los dispositivos termoeléctricos, los cuales, son excelentes candidatos, ya que no contaminan el medio ambiente.

Un dispositivo termoeléctrico está formado por pares de materiales semiconductores tipo-n (transportan electrones) y tipo-p (transportan huecos), cuando se les aplica un gradiente de temperatura (ΔT) los portadores de carga se mueven del extremo caliente del material al extremo frío, generando con ello un voltaje eléctrico (ΔV) [1]. En la Figura 1 se observa el diagrama de un material termoeléctrico.

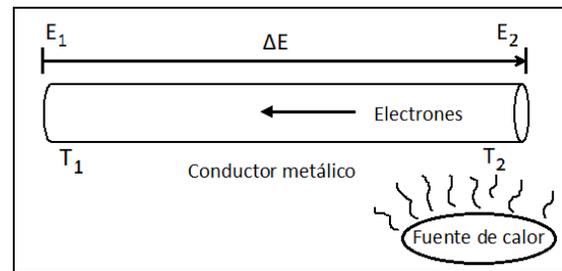


Figure 1. Esquema de un material termoeléctrico, el movimiento de los electrones ocurre dentro de un conductor metálico debido a la diferencia de temperatura o comúnmente llamado gradiente de temperatura.

Se destacan tres efectos asociados a la termoelectricidad: el primero es el efecto Seebeck, que es la conversión directa de una diferencia de temperatura a electricidad. El voltaje se crea por la presencia de una diferencia de temperatura entre dos materiales conductores o semiconductores diferentes. Este efecto fue descubierto en 1821 y su contraparte es el llamado efecto Peltier (descubierto en 1884), que es el segundo efecto, el cual se basa en crear una diferencia de temperatura producida por un voltaje eléctrico. El tercer efecto está asociado con el coeficiente Thomson, describe el calentamiento o enfriamiento de un conductor o semiconductor, que es portador de corriente con un gradiente de temperatura [2]. Después del descubrimiento de los efectos termoeléctricos, se comenzaron a investigar nuevas maneras para la generación de energía, de modo que estas pudieran aprovechar el calor residual. Aplicando este fenómeno se puede aprovechar al 100% la energía producida; y a su vez contribuir al cuidado del medio ambiente.

La eficiencia de un termoelectrico está descrita por Z o valor de mérito, derivada en 1911 por Altenkirch [3]. Este valor Z multiplicado por la temperatura absoluta T , proporciona la eficiencia de un termoelectrico, dada por la ecuación (1).

$$ZT = \alpha^2 \sigma \frac{T}{\kappa} \quad (1)$$

Donde α es el coeficiente Seebeck, σ es la conductividad eléctrica y κ es la conductividad térmica. Estos tres parámetros de transporte dependen entre sí, en función de la estructura de bandas, concentración de portadores.

Los dispositivos termoelectricos se usan en campos muy especializados, tales como la refrigeración de estado sólido, donde se busca reducir la contaminación por emisiones de gas, en la fabricación de sensores de energía térmica. Entre sus aplicaciones se destacan la conversión del calor desechado por los reactores nucleares, y el enfriamiento de los productos obtenidos de los hornos, sin dejar de mencionar su aplicación en la extracción de crudo de las plataformas petrolíferas. Por otra parte, hoy en día, se está aplicando este efecto en algunos productos comerciales; por ejemplo, en el enfriamiento de asientos de automóviles para climas cálidos. Son tan extensas las aplicaciones, que uno de los principales usos, es convertir el calor residual

que desechan algunos dispositivos, como motores, turbinas, calefactores, para generar energía y aprovecharla para hacer funcionar algunos aparatos electrónicos. Los materiales termoelectricos pueden dividirse en tres rangos, según la temperatura optima de trabajo: los basados en Bi_2Te_3 para bajas, basados en PbTe para medias, y basados en SiGe para altas temperaturas. Entre estos materiales se encuentran FeSb_2 , BiSb , Bi_2Te_3 , $\text{Yb}_{0.19}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$, Zn_4Sb_8 , $\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$, SnS , SnSe , PbS , PbSe y PbTe [3]. Sin embargo, los óxidos de metales de transición como el titanio, tungsteno, zinc, cobre y cobalto, (TiO_2 , WO_3 , $\text{Al}_{0.02}\text{Zn}_{0.98}\text{O}$, CuAlO_2 , Na_xCoO_2) han llamado la atención debido a que presentan un alto coeficiente Seebeck y mantienen una buena conductividad eléctrica, tienen una baja conductividad térmica, además de que poseen una buena estabilidad química y no son contaminantes. En particular, el Na_xCoO_2 es un material termoelectrico tipo-p no estequiométrico, su estructura está formada por dos capas triangulares bidimensionales de CoO_2 con el Na^+ intercalado entre ellas, ocupando varios sitios diferentes. Esta movilidad del sodio hace que las propiedades termoelectricas mejoren; además de que favorece la termodifusión de iones y electrones. Se han alcanzado altos coeficientes Seebeck y conductividades metálicas a temperatura ambiente ($100 \mu\text{VK}^{-1}$, $200 \mu\Omega\text{cm}$) cuando $x=0.7$, logrando un valor de mérito comparable al de Bi_2Tl_3 [4,5]. Por otra parte, hay pocos trabajos relacionados al

CsCoO_2 , por lo que es interesante estudiar la obtención y estructura de este material.

Actualmente, los investigadores del Grupo “Materiales y Tecnologías para Energía, Salud y Medio Ambiente” (GESMAT, CICATA Altamira) y del Departamento de Ingeniería en Nanotecnología (Tecnológico Nacional de México, Campus Poza Rica), estudian materiales termoeléctricos basados en óxido de cobalto, tales como el óxido de cobalto dopado con sodio (Na_xCoO_2) y óxido de cobalto dopado con cesio (Cs_xCoO_2) obtenidos mediante el método Pechini, el cual consiste en la polimerización de un citrato metálico con etilenglicol y ácido cítrico, este se añade a la solución acuosa para promover la formación de cationes de quelatos. La polimerización se promueve a través de un tratamiento térmico y como resultado se obtiene una distribución homogénea de iones metálicos en una matriz orgánica. En la Figura 2, se muestra el esquema de este proceso.

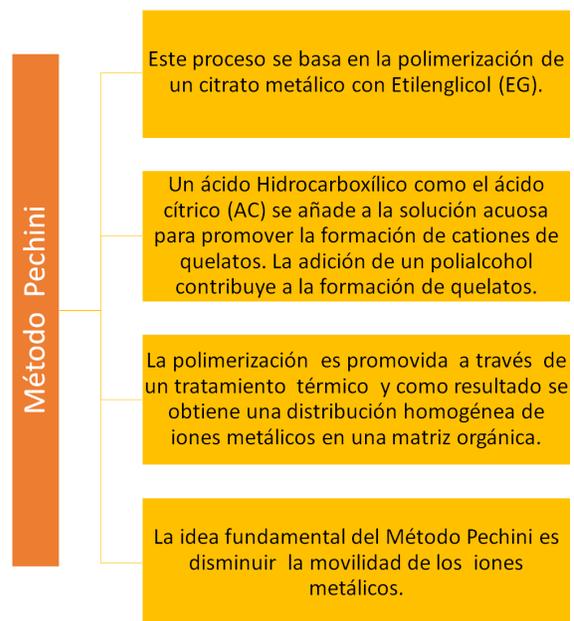


Figura 2. Etapas de proceso en el método Pechini [6].

La estructura cristalina de las muestras se analizó en un Difractómetro Bruker, D8-Advance, provisto de una fuente de Cu, cuya longitud de onda es de 1.54 \AA . Los patrones de difracción de rayos-X se obtuvieron con un barrido 2θ de 10° a 90° (Figura 3), se observan los picos correspondientes al Na_xCoO_2 a diferentes temperaturas. En la parte inferior se presenta el difractograma correspondiente a la muestra M1, calcinada a 300°C . En la parte superior se observa el difractograma correspondiente a la muestra M2 calcinada a 850°C con estructura hexagonal, además de una curva mucho más elevada, posiblemente producida por un efecto de fluorescencia debido a la excitación del cobalto. La Figura 4 muestra el patrón de difracción del óxido de cobalto y cesio, cuyo tratamiento térmico fue realizado a 300°C durante 10 horas. De acuerdo con los resultados, este polvo requiere un

tratamiento térmico adicional para obtener la estructura cristalina deseada; por lo que los estudios continúan.

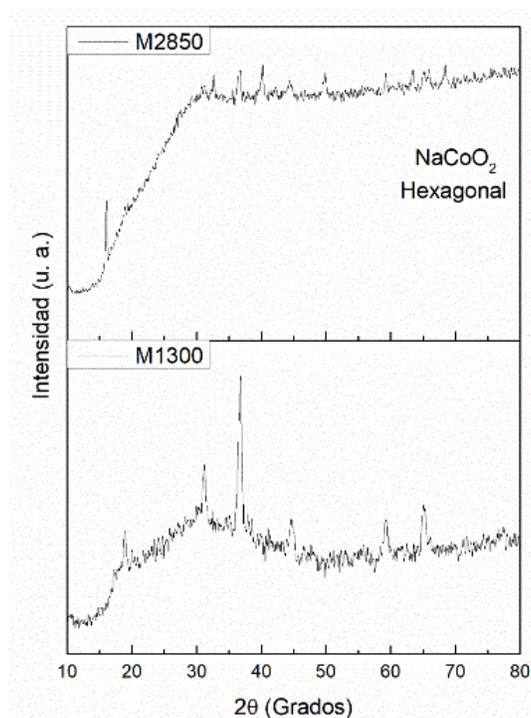


Figure 3. Patrón de difracción de rayos-X del Na_xCoO_2 obtenido a 850 y 300°C. Las muestras M1 y M2 evidencian un fenómeno de fluorescencia.

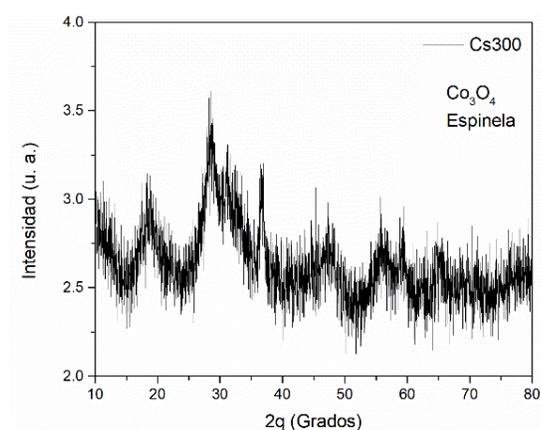


Figura 4. Patrón de difracción de rayos-X del Co_3O_4 a 300°C. Se observa una estructura cristalina correspondiente al Co_3O_4 tipo espinela.

CONCLUSIONES

En este trabajo se experimentó con dos compuestos: cobaltato de cesio y cobaltato de sodio, el método Pechini es útil para la obtención del Na_xCoO_2 mientras que el Cs_xCoO_2 requiere de un tratamiento térmico adicional. Se espera una prominente respuesta termoeléctrica en ambos materiales, ya que las fases cristalinas que presentan permiten una muy buena correlación electrónica.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo fue financiado por el proyecto Multidisciplinario SIP-IPN 20194931, por CONACYT INFR-2015-01 a través del proyecto No. 252705 para la adquisición de los equipos de caracterización termoeléctrica SBA 458 Nemesis y LFA 467 HyperFlash, y por el proyecto de Cátedras CONACYT No. 1061. Se agradece también al M.C. Sebastián Anselmo Pacheco Buendía (CICATA Altamira) por su asistencia técnica en las mediciones de difracción de rayos-X.

REFERENCIAS

- [1] Li, J.-F., et al., High-performance nanostructured thermoelectric materials. *NPG Asia Materials*, pp. 152, 2010.
- [2] Guarneros-Aguilar, C., F. López-Huerta, and F. Caballero-Briones, Dispositivos termoeléctricos: generando electricidad usando el calor residual, 2018.
- [3] Gayner, C. and K.K. Kar, Recent advances in thermoelectric materials. *Progress in Materials Science*, pp. 330-382, 2016.
- [4] Aksit, M., D.P. Toledo, and R.D. Robinson, Scalable nanomanufacturing of millimetre-length 2D Na_xCoO₂ nanosheets. *Journal of Materials Chemistry*, 22(13): pp. 5936-5944, 2012.
- [5] Schneider, C., et al., Thermomigration and Soret effect in Na_xCoO₂ as thermoelectric material: Preparation and characterization of sodium cobaltate thin films. *physica status solidi (a)*, 213(5): pp. 1284-1295, 2016.
- [6] Richter, R., et al., Thermopower enhancement from engineering the Na_{0.7}CoO₂ interacting fermiology via Fe doping. *Advances in Condensed Matter Physics*, 2018.