



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE  
MÉXICO**

---

---

**FACULTAD DE QUÍMICA**

**Propiedades termoeléctricas de cobaltatos  
en el intervalo de altas temperaturas**

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

**Q U Í M I C O**

PRESENTA:

**Ernesto Bribiesca Contreras**

DIRECTOR DE TESIS:

**Dr. Gustavo Tavizón Alvarado**

**MÉXICO, D.F.**

**2013**

## **JURADO ASIGNADO:**

**PRESIDENTE: DRA. CIRA PIÑA PEREZ**

**VOCAL: DR. FERNANDO COLEMARES LANDIN**

**SECRETARIO: DR. GUSTAVO TAVIZON ALVARADO**

**1er. SUPLENTE: DRA. MARIA ELENA DEL REFUGIO VILLAFUERTE Y  
CASTREJON**

**2° SUPLENTE: DR. LUIS EMILIO ORGAZ BAQUE**

## **SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:**

**LABORATORIO F-103, EDIFICIO F, FACULTAD DE QUIMICA, CIUDAD  
UNIVERSITARIA.**

**ASESOR DEL TEMA: DR. GUSTAVO TAVIZON ALVARADO**

---

FIRMA

**SUPERVISOR TÉCNICO: M. EN C. GOMEZ GARCIA JOSE FRANCISCO**

---

FIRMA

**SUSTENTANTE: BRIBIESCA CONTRERAS ERNESTO**

---

FIRMA

*A mis padres,  
por su amor y confianza,*

*"Un hombre no es otra cosa que lo que hace de sí mismo."*

-Jean Paul Sartre-

## Resumen

Este trabajo trata de la fabricación de una celda para medir termopotencia eléctrica en el intervalo de temperaturas que comprende desde temperatura ambiente hasta 600°C con atmósferas controladas a vacíos intermedios ( $10^{-4}$  Torr), con el fin de medir la termopotencia eléctrica en cobaltitas con fórmula general  $\text{Li}_x\text{Na}_y\text{CoO}_2$ , por su potencial aplicación a dispositivos termoeléctricos en altas temperaturas.

Con el fin de caracterizar la incertidumbre asociada a las mediciones realizadas con la celda en el intervalo de temperatura de trabajo se comparó el sistema de platino con lo reportado en el Thermoelectrics Handbook, Macro to Nano.

La síntesis de los compuestos con alto coeficiente Seebeck se basó en cobaltitas dopadas con litio y sodio con fórmula general  $\text{Li}_x\text{Na}_y\text{CoO}_2$ , se prepararon los precursores de este compuesto ( $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  y  $\text{Na}_y\text{CoO}_2$ ) a partir de carbonatos de litio, sodio y cobalto mediante síntesis de estado sólido convencional. La caracterización estructural se realizó por medio de difracción de rayos X contemplando los trabajos previamente realizados por R.J., Balsys y R. L., Davis.

Se realizó la caracterización termoeléctrica de las cobaltitas sintetizadas, además de una comparación con el trabajo del grupo de Bos, J.W.G. para temperaturas hasta los 400K, teniendo valores que oscilan de los 1700 a 2700  $\mu\text{V}/\text{K}$  comparados a valores de 200  $\mu\text{V}/\text{K}$  del grupo de Bos, J.W.G.

Se determinó la conductividad eléctrica con el fin de obtener las energías de activación de las cobaltitas sintetizadas.

# Índice

|                                                                              |           |
|------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>RESUMEN</b> .....                                                         | <b>1</b>  |
| <b>ÍNDICE</b> .....                                                          | <b>2</b>  |
| <b>INTRODUCCIÓN</b> .....                                                    | <b>4</b>  |
| <b>OBJETIVOS</b> .....                                                       | <b>6</b>  |
| OBJETIVOS PRINCIPALES .....                                                  | 6         |
| OBJETIVOS SECUNDARIOS .....                                                  | 6         |
| <b>ANTECEDENTES</b> .....                                                    | <b>7</b>  |
| LOS FENÓMENOS TERMOELÉCTRICOS .....                                          | 7         |
| <i>Efecto Seebeck</i> .....                                                  | 7         |
| <i>Efecto Peltier</i> .....                                                  | 9         |
| <i>Efecto Thompson</i> .....                                                 | 9         |
| <i>Relaciones de Kelvin</i> .....                                            | 10        |
| TEORÍA DE BANDAS .....                                                       | 10        |
| ENERGÍA Y NIVEL DE FERMI .....                                               | 14        |
| SEMICONDUCTORES .....                                                        | 18        |
| UNIONES .....                                                                | 20        |
| LA TERMOPOTENCIA ELÉCTRICA .....                                             | 22        |
| TERMOPOTENCIA DE ÓXIDOS. LAS COBALTITAS Y SUS POTENCIALES APLICACIONES. .... | 27        |
| <b>DISEÑO EXPERIMENTAL</b> .....                                             | <b>34</b> |
| CONSTRUCCIÓN DE LA CELDA .....                                               | 34        |
| APARATOS Y EQUIPOS .....                                                     | 43        |
| PROGRAMACIÓN .....                                                           | 44        |
| <b>SÍNTESIS DE COBALTITAS</b> .....                                          | <b>50</b> |
| <b>RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b> .....                                          | <b>52</b> |
| DIFRACCIÓN DE RAYOS X .....                                                  | 52        |
| <i>LiCoO<sub>2</sub></i> .....                                               | 53        |
| <i>Na<sub>0.7</sub>CoO<sub>1.96</sub></i> .....                              | 54        |

|                                                                   |           |
|-------------------------------------------------------------------|-----------|
| <i>Muestra M-01</i> .....                                         | 55        |
| <i>Muestra M-02</i> .....                                         | 56        |
| CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA.....                                      | 57        |
| MEDICIONES DE TERMOPOTENCIA .....                                 | 59        |
| <i>Ruido del sistema</i> .....                                    | 59        |
| <i>Patrón Platino</i> .....                                       | 62        |
| <i>Termopotencia de Cobaltitas</i> .....                          | 66        |
| <i>Muestra M-01</i> .....                                         | 66        |
| <i>Muestra M-02</i> .....                                         | 67        |
| <i>Muestra M-03</i> .....                                         | 68        |
| <i>Comparación con cobaltitas reportadas</i> .....                | 69        |
| <i>Muestra de Sr<sub>3</sub>Ru<sub>2</sub>O<sub>7</sub></i> ..... | 71        |
| <b>CONCLUSIONES .....</b>                                         | <b>73</b> |
| <b>PERSPECTIVAS DE TRABAJO.....</b>                               | <b>74</b> |
| <b>ÍNDICE DE FIGURAS .....</b>                                    | <b>76</b> |
| <b>BIBLIOGRAFÍA .....</b>                                         | <b>79</b> |

# Introducción

La creciente necesidad de la sociedad por energía ha hecho que se ponga atención en nuevas tecnologías con menor impacto en la producción de contaminantes, que permitan reducir el daño a la capa de ozono, las emisiones de gases de efecto invernadero y la utilización desmedida de combustibles fósiles. Un problema global es la energía relacionada con el transporte, ya que la demanda por combustibles fósiles va en aumento debido al desarrollo de las ciudades y crecimiento de las poblaciones. Todos estos problemas conducen a los investigadores a tratar de obtener más energía útil por cada litro de combustible quemado, desarrollando nuevas tecnologías para los motores y la transmisión. Todas estas mejoras tecnológicas son importantes, pero dejan a un lado un detalle a considerar: el calor que se genera al quemar el combustible, o utilizar el sistema de enfriado sigue siendo inutilizable. Los dispositivos termoeléctricos representan una tecnología capaz de aprovechar una fracción importante de esta energía que se pierde en forma de calor. (Jihui Yang, 2009)

Los dispositivos termoeléctricos, a grandes rasgos, están basados en materiales que presentan ciertas características electrónicas y térmicas las cuales permiten que el material convierta energía térmica en energía eléctrica y viceversa. Se profundizará más de esto a lo largo del trabajo.

Con las ideas anteriores podemos pensar que los materiales termoeléctricos son buenos candidatos en la producción de energía eléctrica a partir de energía térmica disipada por motores y plantas de energía. En la realidad tienen muchas posibles aplicaciones pero no están concebidos como candidatos para remplazar las actuales fuentes de energía eléctrica; esto es, pueden proporcionar conversión suplementaria que mejore la eficiencia de los actuales sistemas de obtención de energía eléctrica. La conversión de calor en electricidad

mediante el uso de dispositivos termoeléctricos jugará un rol importante en la futura producción y utilización de energía; sin embargo, se necesitan materiales termoeléctricos más eficientes que sean útiles en aplicaciones en altas temperaturas y en ambientes oxidantes. (Fergus, 2012)

Los dispositivos termoeléctricos normalmente están basados en semiconductores a base de metales pesados dopados con otros elementos como renio, bismuto, telurio y plomo (Fergus, 2012), los cuales pueden ser usados en aplicaciones de refrigeración o para la generación de energía eléctrica directamente de una fuente de calor. En los últimos años se ha incrementado la búsqueda de nuevos materiales con mejores propiedades termoeléctricas. El objetivo es encontrar materiales con propiedades termoeléctricas superiores a las conocidas en aleaciones de  $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x$  y  $\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$  usadas en refrigeración. (Hsu, 2004)

En este trabajo se presenta la forma de construir una celda hecha de cuarzo, acero inoxidable y alúmina para medir termopotencia eléctrica en un intervalo de temperaturas que van de temperatura ambiente a  $600^\circ\text{C}$ , con las adaptaciones necesarias para la automatización de la medición a través de una computadora.

Para analizar el buen funcionamiento de la celda se midió la termopotencia eléctrica del platino comparando los resultados con valores reportados en "Thermoelectrics Handbook, Macro to nano" de Rowe, además se sintetizaron óxidos de cobalto (II,III) con iones de litio y sodio por métodos convencionales de estado sólido a partir de los carbonatos correspondientes. Los compuestos fueron caracterizados por difracción de rayos X y se determinó la conductividad eléctrica en el mismo intervalo de temperaturas.

# Objetivos

## Objetivos Principales

- Construir una celda capaz de soportar temperaturas de operación de 600°C, con las condiciones de hermeticidad que permita establecer vacíos intermedios ( $10^{-4}$  Torr. Bajo estas condiciones, desarrollar experimentos en los que se puedan caracterizar la respuesta de las muestras ante pequeños gradientes térmicos de sólidos (generalmente de materiales cerámicos).
- Desarrollar la metodología para la determinación de las características termoeléctricas (de potencia termoeléctrica) de muestras de referencia y de dos sistemas cerámicos de interés por sus propiedades electrónicas en temperaturas cercanas a los 25°C y hasta 600°C.

## Objetivos Secundarios

- Desarrollar un código en lenguaje gráfico que permita la adquisición de datos de los experimentos sobre efecto termoeléctrico por los equipos de la celda utilizando una interfaz GPIB (IEEE-488).
- Comparar los resultados obtenidos de experimentos de efecto termoeléctrico, con una muestra previamente reportada y considerada como estándar para verificar la reproducibilidad de los datos de termopotencia.
- Sintetizar y caracterizar por difracción de rayos X un sistema cerámico con base en cobaltitas ( $Li_xNa_yCoO_2$ ) dopadas con sodio y litio.
- Medir la termopotencia eléctrica de las cobaltitas sintetizadas en el intervalo de temperatura de trabajo. Discutir los valores obtenidos

de la potencia termoeléctrica de las cobaltitas a la luz de su potencial utilización como dispositivos termoeléctricos.

## **Antecedentes**

### **Los fenómenos termoeléctricos**

Existen tres efectos termoeléctricos que relacionan la temperatura del sistema, el gradiente térmico entre los dos extremos del material con el voltaje y la corriente que circula a través de éste. Estos efectos son conocidos como fenómenos termoeléctricos los cuales son:

#### ***Efecto Seebeck***

En 1821 el físico alemán Thomas Johann Seebeck descubrió que la punta de una aguja imantada se desvía en la cercanía de la unión de metales eléctricamente distintos (conectados eléctricamente en serie y térmicamente en paralelo) expuestos a un gradiente térmico. El efecto que él observó es la base de la generación de energía termoeléctrica. Como se muestra en la Figura 1, si se calienta la unión A y se enfría la unión B (produciendo un gradiente térmico), dentro del material se creará un par hueco-electrón en la unión A (caliente) absorbiendo calor en el proceso. Los pares formados se recombinarán y liberarán el calor absorbido en la unión B. Un potencial eléctrico (Voltaje Seebeck), que guía el flujo del par hueco-electrón, se genera por la diferencia de temperatura entre los extremos A y B del elemento termoeléctrico. El voltaje generado aparece en los extremos C y D y se puede aprovechar este voltaje haciendo conexiones eléctricas de un material termoeléctrico hacia otro dispositivo para la extracción de energía eléctrica. El efecto Seebeck es la base de los termopares que son usados

extensamente como sistemas de medición de temperatura. (Rowe, 2006)

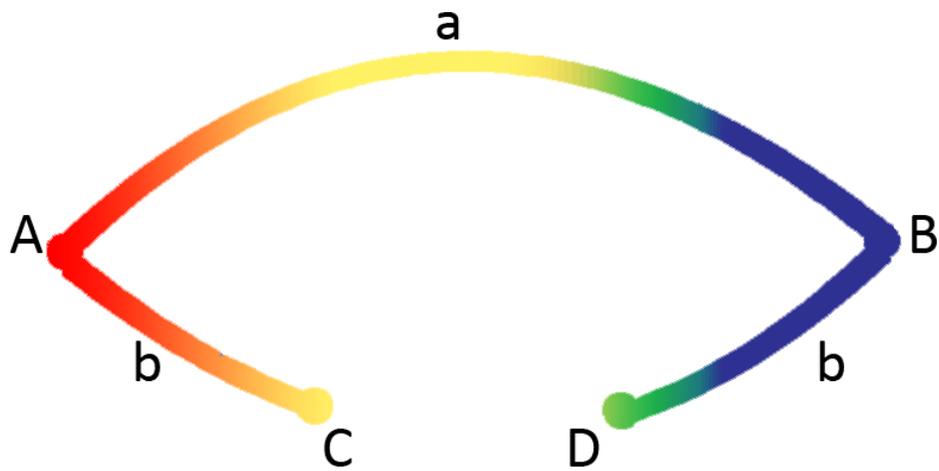


Figura 1. Representación del efecto Seebeck. Esquema del efecto termopar con dos metales tipo a y b unidos en A y B. Al imponer un gradiente térmico entre la unión A y B se generará un potencial eléctrico entre C y D.

El voltaje generado en las uniones C y D debido al gradiente térmico generado en A y B es proporcional a la magnitud de este gradiente térmico. La relación que existe entre el voltaje generado por unidad de temperatura se conoce como coeficiente Seebeck y se define como:

$$S = \frac{\Delta V}{\Delta T}$$

Ecuación 1. S=coeficiente Seebeck (P.M. Chaikin, 1975)

$$[S] = \left[ \frac{V}{K} \right]$$

Cabe destacar que el voltaje generado por el gradiente térmico es una propiedad intensiva mientras que la intensidad de corriente es una propiedad extensiva.

### ***Efecto Peltier***

En 1834 Peltier observó que si una corriente es suministrada en una unión de metales con diferente potencial químico, la unión se calentará o se enfriará dependiendo de las características de la unión. Cuando el sentido de la corriente se invierte, se observa el efecto contrario (Fergus, 2012). Estos materiales ya están siendo utilizados para enfriamiento de dispositivos electrónicos e incluso se diseñan dispositivos específicos para las necesidades de cada usuario. (Watronix Inc., 2012)

El coeficiente Peltier se define como

$$\pi = \frac{I}{q}$$

Ecuación 2.  $\pi$ =coeficiente Peltier,  $I$ =intensidad de corriente,  $q$ = calor (Rowe, 2006)

$$[\pi] = [V] = \left[ \frac{W}{A} \right]$$

### ***Efecto Thompson***

Este último efecto termoeléctrico relaciona la rapidez de generación de calor reversible  $q$  que resulta del paso de la corriente a través del material conductor cuando se aplica un gradiente térmico como en la Figura 1. Aplicando un gradiente térmico pequeño se cumple que

$$q = \beta I \Delta T$$

Ecuación 3.  $\beta$ =Coeficiente Thompson ,  $I$ =intensidad de corriente,  $\Delta T$ =gradiente térmico,  $q$ =calor reversible.

$$[\beta] = \left[ \frac{V}{K} \right]$$

### **Relaciones de Kelvin**

Los tres efectos termoeléctricos mencionados anteriormente pueden unificarse en dos simples ecuaciones las cuales son:

$$S_{ab} = \frac{\pi_{ab}}{T} \text{ y } \frac{dS_{ab}}{dT} = \frac{\beta_a - \beta_b}{T}$$

Ecuación 4.

Estas relaciones pueden ser derivadas usando termodinámica irreversible y su validez ha sido comprobada para muchos materiales termoeléctricos.

### **Teoría de bandas**

En un átomo individual la energía de los electrones está bien definida y cuantizada, por lo que no se permiten niveles de energía intermedios entre dos estados cualesquiera. En un sólido la situación se vuelve más compleja, ya que las fuerzas electrostáticas por la cercanía entre los átomos no se pueden despreciar. (Chang, 2002)

En un principio, mediante la observación de las propiedades eléctricas de los metales, se consideró que los electrones estaban libres como si dentro del metal hubiera un gas de electrones. Sin embargo en la realidad no es lo que sucede dentro de los metales. Necesita considerarse el efecto que tienen los núcleos de los átomos sobre los electrones. Un electrón cualquiera dentro de un sólido tiene energía ligeramente diferente respecto a la energía de los electrones de los átomos vecinos de acuerdo al principio de exclusión, donde dos electrones no pueden ocupar el mismo estado cuántico. Cuando en un cristal hay  $10^{20}$  átomos existen tantos estados cuánticos para los electrones que se fusionan construyendo un continuo de energías permitidas en forma de bandas.

Experimental y teóricamente se ha reportado que hay regiones energéticas dentro del cristal en donde la probabilidad de la presencia de un electrón en esa región es nula. Estas regiones son conocidas como brechas energéticas no permitidas o barreras de potencial que separan las bandas de energía permitidas donde sí se pueden mover los electrones. Extrapolando estos conceptos a todos los sólidos, dependiendo de las características de estas bandas, se clasifican los sólidos en conductores y no conductores. En los metales la banda de valencia y la banda de conducción están muy cercanas o incluso traslapadas, lo que ocasiona que los electrones pueden ser promovidos fácilmente a la banda de conducción. Por otro lado, los aislantes eléctricos presentan bandas de valencia llenas pero muy bien aisladas de las bandas de conducción por una brecha energética alta (por encima de 2 eV). Finalmente los semiconductores presentan una brecha energética pequeña (no más de 1 eV) donde algunos electrones, con algún estímulo energético, ya sea un campo eléctrico impuesto al material o suministro de energía térmica, pueden absorber esa energía utilizándola para llegar a la banda de conducción. (Acosta V., 1975)

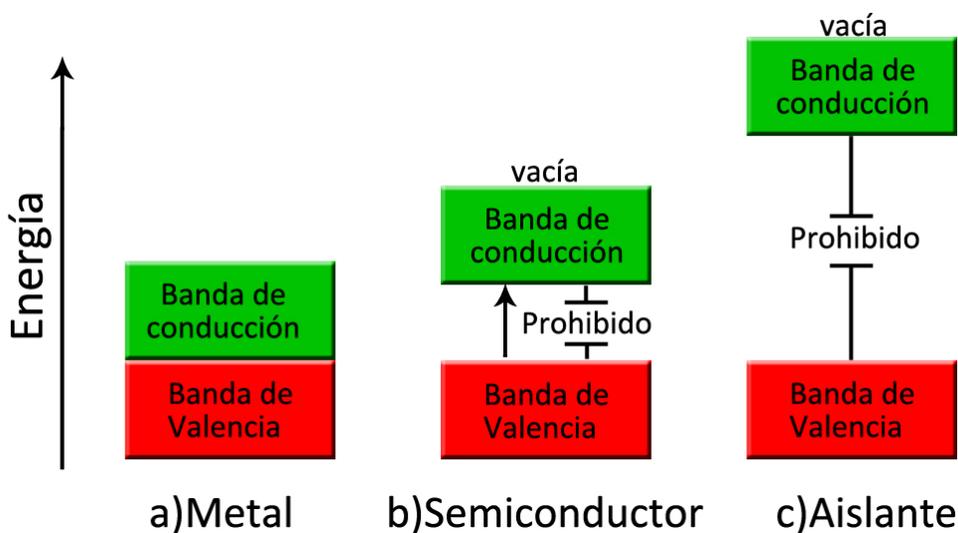


Figura 2. Representación esquemática de la distribución de las bandas en metales, semiconductores y aislantes.

Como se muestra en la Figura 2, para el caso de los metales la banda de valencia y la banda de conducción están muy juntas o, en algunos casos, traslapadas haciendo muy fácil el acceso de los electrones hacia la banda de conducción. Para el caso de los semiconductores existe una pequeña brecha o hueco energético prohibido para los electrones. Cuando los electrones tienen suficiente energía podrán pasar a través de este hueco y llegar a la banda de conducción (el salto a través de la brecha energética, aunque desde el punto de vista clásico es imposible, en la mecánica cuántica el efecto túnel es un fenómeno donde una partícula puede atravesar una barrera de mayor potencial a la energía cinética de la partícula misma); en el caso de los aislantes la brecha energética o el potencial que debe de atravesar el electrón es muy grande para que sea promovido de banda de valencia hacia la banda de conducción. (Pavplov, 1987)

La principal diferencia entre los metales y los aislantes está basada en la ocupación de los niveles energéticos más altos. A suficiente temperatura los electrones de un aislante pueden ser excitados de la banda de valencia a la banda de conducción. De esta forma los aislantes se convierten en semiconductores intrínsecos o ideales. Los niveles de energía incompletos dan origen a la conducción electrónica, llamada conducción intrínseca. La cantidad de electrones que faltan en la capa de valencia es igual a la cantidad de electrones en la capa de conducción con el aumento de la energía del sistema. Para un monocristal, cristal puro y con periodicidad en todo su volumen, sólo existirá la capa de valencia y la capa de conducción separados por una brecha energética característica para cada sistema. (G. Busch, 1975)

Inevitablemente siempre hay imperfecciones en un cristal, ya sea por impurezas o por defectos de red, estas imperfecciones en la red alteran la periodicidad del potencial del cristal, dando como resultado niveles

adicionales de energía permitidos (niveles por defectos) en la brecha energética entre la capa de valencia y la capa de conducción. Al ser excitado un electrón de la capa de valencia a un nivel por defecto desocupado, o de un nivel por defecto a la banda de conducción, resulta en la aparición de bandas de energía parcialmente desocupadas, las cuales hacen posible la conducción electrónica. Los semiconductores que tienen este tipo de conducción son llamados semiconductores extrínsecos o impuros. A bajas temperaturas los semiconductores muestran fenómenos de conducción impura, la cual normalmente se desprecia por comparación al aumento de la conducción intrínseca cuando la temperatura aumenta. Estos estados de energía desocupados en la banda de valencia se denominan huecos. Pensar en los huecos como cuasi-partículas es razonable, ya que la contribución de la banda de valencia a la conductividad eléctrica del material sólo depende del número de estados vacantes. Estos estados se comportan como partículas con carga y masa efectiva positiva. La masa efectiva del hueco es, así como su magnitud, igual a la masa efectiva correspondiente al electrón inicialmente presente ahí pero con signo contrario (los electrones cerca o por encima del límite de la banda superior tendrán siempre una masa efectiva negativa). (G. Busch, 1975)

$$m^* = \hbar^2 \left( \frac{dE^2}{dk^2} \right)^{-1}$$

**Ecuación 5. Relación de la masa del electrón con la energía del sistema.**

$$E_F = \frac{E_g}{2} + \frac{3}{4} kT \ln \left( \frac{m_h}{m_e} \right)$$

**Ecuación 6. Energía del nivel de Fermi dependiente de las masas del hueco y del electrón.**

El resultado más intuitivo para la Ecuación 6 se tiene cuando  $E_F = \frac{E_g}{2}$ , el cual se consigue aproximando que las masas, tanto del electrón como del hueco, son iguales. En cambio si se considera que las masas son completamente diferentes, ejemplo:  $m_e = 10m_h$ , debido a que  $kT \approx 0.025eV$  la diferencia que habría entre  $E_{g,in}$  con  $E_{g,final}$  sería de menos de  $0.050eV$ . (Irene, 2005)

## Energía y Nivel de Fermi

La equivalencia mencionada anteriormente entre la masa de los huecos y los electrones de la capa de valencia es válida en la aproximación de un electrón cuando la interacción electrón-electrón se desprecia. De esta forma, las fuerzas externas actúan no sólo en los electrones, sino también en los huecos de la banda de valencia. La distribución de energía de los huecos y de los electrones en este sistema simple donde se desprecia la interacción entre electrones está gobernada por el principio de Fermi-Dirac, descrita en la Ecuación 7. (G. Busch, 1975)

$$1 - F(E) = 1 - \frac{1}{e^{E-\xi/kT} + 1} = \frac{1}{e^{\xi-E/kT} + 1}$$

**Ecuación 7. Representa la probabilidad que presenta un estado de energía  $E$  en equilibrio termodinámico de estar desocupado.**

Donde  $E$  es la energía de un estado cualquiera,  $\xi$  es la energía del nivel de Fermi,  $k$  es la constante de Boltzmann y  $T$  es la temperatura absoluta.

La energía de Fermi se define como la energía del nivel energético electrónico más alto al cero absoluto, mientras que el nivel de Fermi se define como el nivel energético que tiene  $\frac{1}{2}$  de probabilidad de estar ocupado a cualquier otra temperatura. (Irene, 2005) O bien:

$$T = 0K, E = E_F, f(E) = 1 ; \quad T > 0K, E = \xi, f(E) = \frac{1}{2}$$

A  $T=0K$ , el valor de la energía de Fermi para un metal simple se calcula como

$$E_F(0) = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m} \left( \frac{3N}{\pi V} \right)^{2/3}$$

**Ecuación 8.**

Desde el punto de vista clásico, cuando  $T=0K$  todos los electrones tendrían una energía  $E=0$ , pero, con base en la Ecuación 8, habrá un intervalo de energías que llegan a un máximo de  $E_F$ . Es por esto que se asocia una temperatura conocida como temperatura efectiva del gas de electrones o bien temperatura de Fermi la cual es proporcional a la  $E_F$ .

$$T_F = \frac{E_F}{k}$$

**Ecuación 9**

Nótese que aun cuando se suministra energía térmica a los electrones, estos podrían pasar a niveles energéticos más altos, pero por el principio de exclusión de Pauli, algunos electrones no pueden moverse a niveles superiores a menos que éste esté desocupado, por lo que sólo los electrones cercanos a la energía de Fermi pueden ser promovidos al aceptar energía en incrementos del orden de  $kT$ .

Al momento de ser promovido un electrón a niveles energéticos más altos invariablemente la energía de los huecos disminuirá al pasar el electrón al nivel energético del hueco intercambiando posiciones energéticas, por lo que altos niveles energéticos para los electrones corresponde a bajos niveles energéticos para los huecos.



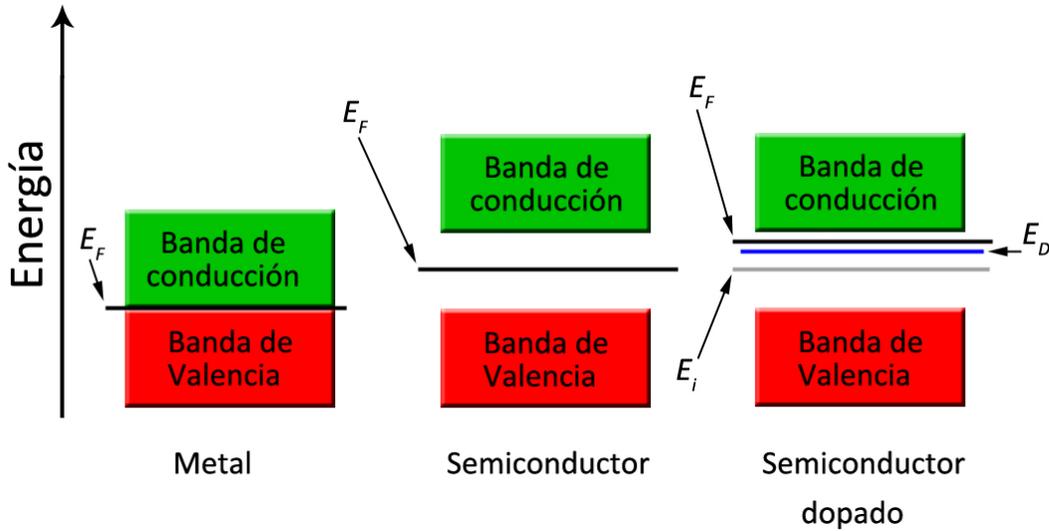


Figura 4. Efecto sobre la Energía de Fermi al sustituir o intercalar átomos en la red de un cristal semiconductor.

La Figura 4 representa un material de capa de valencia llena y una capa de conducción vacía. El caso llamado "semiconductor" muestra la energía de Fermi entre la banda de valencia y la banda de conducción; y cabe destacar que aunque la línea del nivel de Fermi se encuentre entre las dos bandas no significa que haya estados energéticos permitidos en esta posición, sin embargo, dice que la probabilidad de encontrar a un electrón en la banda de conducción es de  $\frac{1}{2}$ . Para el caso de "semiconductor dopado" la línea llamada  $E_D$  es un nuevo estado energético adicionado por los átomos insertados. Cuando el elemento que se añade como dopante está lleno de electrones, el nivel energético recibe la nomenclatura  $E_D$  al ser un nivel donador de electrones. Se trata de nuevos niveles energéticos que han sido introducidos en el sistema y que son "aportados" por los átomos del dopante, o bien por la estructura de defectos que ahora existe en lo que era un sólido perfectamente periódico en la estructura de sus núcleos que establecían un potencial igualmente periódico. Si el elemento adicionado presenta una deficiencia de electrones el nivel estará vacío o parcialmente vacío y

se llama  $E_A$  por ser un nivel que acepta electrones (no se muestra en la figura). A temperatura ambiente los estados donadores pueden promover electrones a la banda de conducción, ocasionando que la energía con probabilidad de  $\frac{1}{2}$  de encontrar un electrón aumente,  $E_F$ , ahora se encuentre por encima de  $E_D$ .  $E_i$  representa la energía de Fermi del material sin estar dopado. (Irene, 2005)

## **Semiconductores**

En la Figura 2 se muestran a los semiconductores como si estuvieran compuestos por dos bandas separadas por una brecha de energía no permitida. A bajas temperaturas los electrones en un cristal no tienen la suficiente energía para llegar a la banda de conducción, por lo que la banda de valencia se encuentra completamente llena y el cristal se comporta como un aislante eléctrico. A temperatura ambiente algunos electrones ya tienen la suficiente energía para brincar la brecha energética y acceder a la banda de conducción. Aplicando un campo eléctrico estos electrones que se encuentran en la banda de conducción y los huecos que se encuentran en la capa de valencia se convierten en electrones y huecos móviles; es por esto que este tipo de materiales se conocen como semiconductores. Los semiconductores intrínsecos más conocidos son el silicio y el germanio. Ya que en estos, aun sin dopaje presentan estos fenómenos de una brecha que es fácilmente accesible con pequeñas excitaciones térmicas o de campo. Cuando estos procesos ocurren por la mediación de agentes externos, como dopantes o defectos, se dice que hay un semiconductor extrínseco.

Como se ha visto anteriormente, los semiconductores tienen una brecha de energía no permitida que separa la banda de valencia de la banda de conducción. Pequeñas cantidades de impurezas agregadas a los cristales

cambian la estructura de las bandas. En el caso del silicio (configuración de valencia:  $3s^2 3p^2$ ) es posible intercambiar átomos de la red por fósforo (configuración de valencia:  $3s^2 3p^3$ ) por lo que quedará un electrón disponible que no está involucrado en el enlace con los átomos de Si. Este electrón disponible del fósforo puede ser un electrón de conducción dentro del cristal. Este tipo de materiales que presentan electrones disponibles son conocidos como materiales donadores o tipo n, ya que la carga es negativa y es responsable del transporte eléctrico.

Por el otro lado, si se adiciona una impureza de aluminio (configuración de valencia  $3s^2 3p^1$ ) en el mismo caso de silicio, ahora los electrones del silicio se moverán hacia la vacante del aluminio. Contrariamente al fósforo, el aluminio como impureza en el silicio, moverá los electrones por un mecanismo diferente pero de igual forma acrecentará la conductividad eléctrica. El enlace queda carente de un electrón y por esto el hueco en el enlace acepta electrones vecinos fácilmente. A su vez este nuevo hueco aceptará otro electrón y así sucesivamente moviendo los electrones en la dirección contraria. Este tipo de materiales se conoce como materiales aceptadores o tipo p, ya que la corriente puede ser descrita en términos de los huecos que se comportan como cargas positivas en movimiento. (Acosta V., 1975)

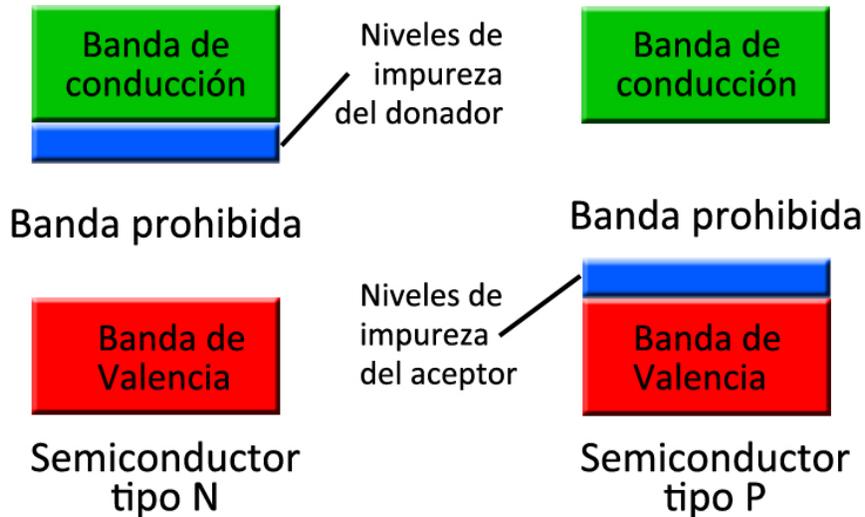


Figura 5. Al agregar impurezas en un semiconductor tipo N y tipo P aparecen nuevas bandas energéticas adicionales en las cuales puede tener lugar la conducción.

La representación esquemática de las bandas energéticas de los materiales donadores y aceptadores se representan en la Figura 5, donde se aprecia la aparición de bandas intermedias para cada uno de los tipos de material.

## Uniones

En una unión entre semiconductores donadores y semiconductores aceptadores, los electrones fluirán en el material para llegar a la configuración de energía más baja consistente con el sistema. Si se unen los materiales dopados mencionados anteriormente, Si-P como donador y Si-Al como aceptor, el nivel del donador será más alto que el nivel del aceptor como se muestra en la Figura 5. Los electrones que fluyen del material tipo N al material tipo P reducirán la cantidad de portadores de carga del material tipo N debido a que los electrones caerán en los huecos del material tipo P; además, los portadores de carga del material tipo P se reducirán al ser llenados los huecos.

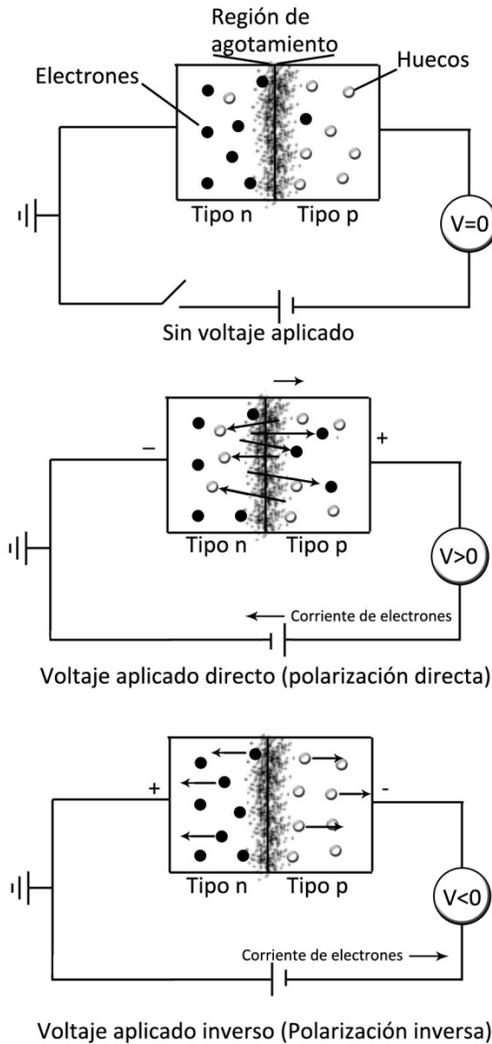


Figura 6. La unión tipo NP actúa como un rectificador de la corriente.

Sin embargo, la región entre los dos semiconductores está vacía o casi vacía de portadores de carga. Esta región vacía es llamada la región de agotamiento. Los electrones del lado del material tipo N enfrentan una barrera de energía muy alta para atravesar al material tipo P, de la misma manera los huecos del material tipo P necesitan pasar por la misma barrera para llegar al material tipo N. A primera vista las uniones NP no parecen ser muy útiles pero hoy en día son el corazón de la industria microeléctrica.

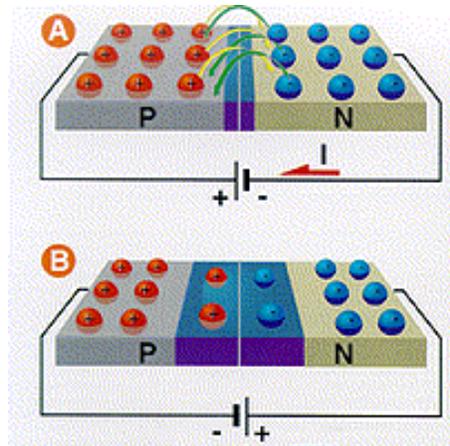


Figura 7. Esquema donde se observa el efecto del voltaje de polarización. En A sentido correcto del voltaje aplicado, disminuye la región de agotamiento promoviendo el movimiento de electrones y huecos entre los dos materiales; en B, sentido contrario del voltaje aplicado, aumenta la región de agotamiento impidiendo movimiento de los huecos y los electrones entre los dos materiales.

Las uniones NP aparecen en muchos dispositivos en los cuales típicamente se aplica sobre la unión un campo eléctrico externo, llamado voltaje de polarización, el cual es, para el material tipo P, positivo y, para el material tipo N, negativo. El efecto que tiene esto es empujar la mayoría de portadores de carga juntos, reduciendo la repulsión y la barrera energética. El efecto contrario ocurre cuando se impone el voltaje de polarización en dirección contraria, Figura 6. El voltaje de polarización en estas uniones da origen a los dispositivos de rectificado o dispositivos rectificadores que combinados con otras uniones NP da como resultado a la creación de transistores. (Irene, 2005)

### La Termopotencia eléctrica

Un dispositivo termoeléctrico funciona como una bomba de calor, y como todas las máquinas térmicas, estos dispositivos están regidos por las leyes de la termodinámica. Si consideramos inicialmente que la

operación de conversión de energía de un dispositivo termoeléctrico es ideal, sin ninguna pérdida de calor (ignorando la segunda ley de la termodinámica), la eficiencia se define como la tasa de voltaje generado por la cantidad de calor absorbido en la unión. Ahora, si se asume que el coeficiente Seebeck, la conductividad térmica y la conductividad eléctrica son constantes para un intervalo pequeño de temperatura y la resistencia de las uniones del material con el conductor es despreciable comparada a la resistencia del material, la eficiencia se define en la Ecuación 10 (Rowe, 2006), la cual es conocida como la figura de mérito.

Un desafío en la implementación de la generación de energía a partir de dispositivos termoeléctricos es aumentar la eficiencia en la conversión de energía (retomando ahora la segunda ley de la termodinámica). El voltaje generado por el material está relacionado directamente con su termopotencia (coeficiente Seebeck), el cual debe de ser lo más grande posible. La corriente eléctrica debe de pasar a través del material termoeléctrico, así que su conductividad eléctrica debe de ser alta para minimizar pérdidas óhmicas. Al mismo tiempo, la conductividad térmica del material debe de ser baja para que el gradiente térmico se mantenga (Fergus, 2012). Estos tres requerimientos están considerados en la figura de mérito, Ecuación 10.

$$Z = \left( \frac{\sigma S^2}{\kappa} \right) T$$

**Ecuación 10. Eficiencia del material termoeléctrico dependiente de la temperatura, esta eficiencia es característica de cada material.**

Donde  $Z$  es la figura de mérito,  $\sigma$  es la conductividad eléctrica,  $\kappa$  es la conductividad térmica,  $S$  es el coeficiente de Seebeck y  $T$  es la temperatura absoluta. (Nemir D, 2010)

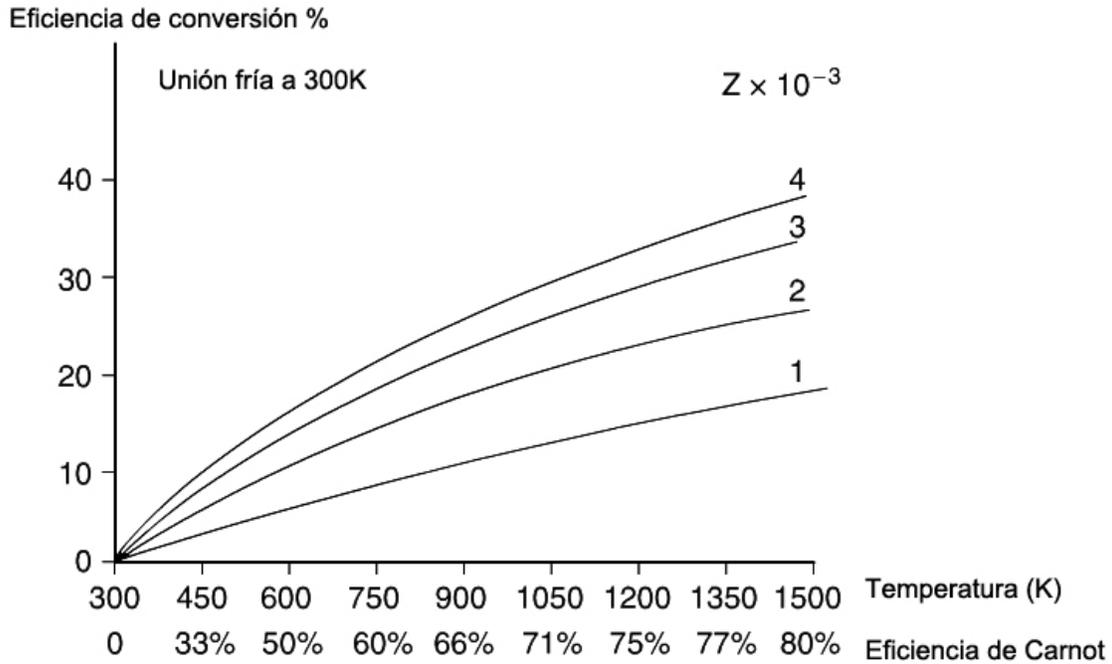


Figura 8. Ejemplo de curvas para la figura de mérito en función de la temperatura.  
(Rowe, 2006)

Los metales poseen alta conductividad térmica y alta conductividad eléctrica, además de pequeños coeficientes de Seebeck; mientras que los aislantes poseen baja conductividad térmica y baja conductividad eléctrica. Como se aprecia en la Figura 9, los metales son los materiales que poseen mayor cantidad de portadores de carga por unidad de volumen pero presentan una alta conductividad térmica, haciendo que la figura de mérito sea baja. Los aislantes poseen baja cantidad de portadores de carga, lo que ocasiona poca conductividad eléctrica haciendo que la figura de mérito sea baja. El punto de equilibrio se encuentra entre estos dos, en la zona de semiconductores es donde hay un máximo en la figura de mérito.

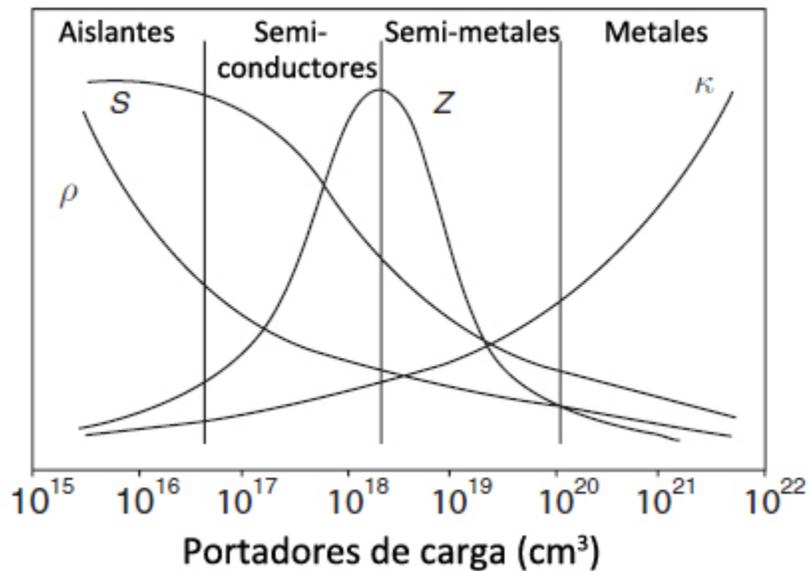


Figura 9. Comportamiento de  $S$ ,  $Z$ ,  $\kappa$  y  $\sigma$  en función de los portadores de carga.

Particularmente, el calor se conduce en un material sólido a través de la conducción electrónica y conducción térmica mediada por las vibraciones (fonones) de las entidades en los puntos de red. De un modo muy sencillo, los fonones son cuasipartículas o modos vibratorios cuantizados que se presentan en la red cristalina de un cristal y mediante estos modos de vibración o movimientos vibratorios se propagan los sonidos y el calor en los sólidos.

En los aislantes la conductividad térmica está regida por la conductividad fonónica, pero en materiales semiconductores y metales la conductividad térmica tendrá una componente electrónica y otra fonónica, como se menciona en el párrafo anterior. La contribución del electrón en la conductividad térmica está relacionada directamente con la conductividad eléctrica de acuerdo a la relación de Wiedemann-Franz que indica que la relación de estas dos propiedades es constante a una temperatura dada de acuerdo a la Ecuación 11. En esta ecuación se puede observar que cualquier mejora en la conductividad electrónica

conducirá a un aumento de la conductividad térmica por la contribución térmica de los electrones. (Fergus, 2012)

$$\frac{k_e}{\sigma} = \left( \frac{\pi^2 k_B^2}{3e^2} \right) T$$

Ecuación 11, donde  $k_B$  es la constante de Boltzmann y  $e$  es la carga del electrón. (G. Busch, 1975)

Es por esto que los materiales donde la conductividad térmica está dominada por la contribución de los fonones de los puntos de red son más prometedores para aplicaciones en dispositivos termoeléctricos, ya que la conductividad térmica fonónica puede decrecer sin decrecer la conductividad eléctrica. Visto de esta forma, el incrementar la figura de mérito ha de traducirse, en el mejor de los casos, en un “desacoplamiento” de la ley de Wiedemann-Franz. En el caso más ambicioso se trata de ponerle trampas a esta ley para hacer que una de las conductividades se retrase en su incremento cuando la temperatura se incrementa.

Un modo específico de crear materiales con menor conductividad térmica es utilizando estructuras complejas que incrementen los modos ópticos de los fonones. Las estructuras con enlaces débiles o con átomos fuera de sitio pueden crear desacoplamiento fonónico, lo que interfiere directamente con la conductividad térmica. Estas aproximaciones se han utilizado para mejorar y desarrollar mejores materiales termoeléctricos. (Fergus, 2012). La manera en la que estructuralmente se ha traducido esta observación, relaciona la presencia de estos desacoplamientos con la existencia de estructuras de capas en las que existe una fuerte anisotropía en el enlace y la dureza de los fonones que prevalece en una dirección, es muy distinta que aquella que existe en otra dirección cristalográfica. Así vistas las cosas, o se mejora la conductividad

eléctrica, dejando intacta el espectro de fonones, o se deja inalterada la conductividad y se abate la rigidez de las vibraciones de la red.

La corriente eléctrica es propagada por electrones en los materiales tipo n y por huecos en los materiales tipo p (viajando en direcciones opuestas). En los materiales tipo p, siendo estos metales, semiconductores o semimetales, si se les suministra voltaje en la dirección adecuada a través de una unión n-p, se formará un par hueco-electrón en la vecindad de la unión. El electrón del par fluirá lejos de la unión en el material tipo n y el hueco fluirá lejos de la unión en el material tipo p. La energía de formación de este par proviene de la región de la unión, haciendo que cuando se forme el par se enfríe la unión. En el lado opuesto del material, el electrón y el hueco se moverán hacia otras uniones, donde los pares se recombinarán liberando energía y haciendo que se caliente la unión. (G. Busch, 1975)

### **Termopotencia de óxidos. Las cobaltitas y sus potenciales aplicaciones.**

Recientemente, las propiedades de los óxidos han sido objeto de estudio para los químicos y físicos. En 1986, el descubrimiento de los superconductores de alta temperatura dio lugar a investigaciones en los cupratos, debido a la baja dimensionalidad de la estructura, combinado con la presencia de valencia mixta del cobre, resultó ser crucial para el desarrollo de superconductores. En comparación con los semiconductores degenerados convencionales, como los sistemas de silicio y germanio, en estos óxidos se ha mostrado la importancia de sus propiedades electrónicas. Después del auge de los cupratos, las posibilidades de usar óxidos magnéticos como medios de almacenamiento, usando conceptos de espintrónica, atrajeron a los

investigadores, especialmente después del descubrimiento de la magnetoresistencia en manganitas con estructura perovskita. Más recientemente, los esfuerzos se han concentrado en los materiales electrónicos como transistores, dieléctricos, superconductores, baterías, celdas de combustible; para procesos de catálisis y materiales luminiscentes, fotovoltaicos y termoeléctricos. (Irene, 2005). Un impresionante fenómeno ha atraído recientemente la atención de los estudios en sistemas cristalinos. Se trata de los sistemas denominados aislantes topológicos. (Young Cho & E. Moore, 2011).

En sistemas como estos, la estructura de bandas de estos sólidos es distinta en la superficie y en el bulto. En el caso extremo podría esperarse que un sistema de estos fuera superconductor en la superficie y que fuera aislante en el bulto. Se ha explicado que este comportamiento es una consecuencia de la fuerte interacción del tipo espín-orbita; así se presentará en aquellos sistemas en los que la contribución orbital sea muy importante (caso de los sistemas 4d y 5d) o bien en geometrías que, con el indigente anterior, presenten un desdoblamiento de campo cristalino en el que las interacciones de espín y orbitales sean fuertemente exacerbadas. Entre los materiales que han abierto esta clase de ventanas a la fisicoquímica de sistemas exóticos se encuentran los calcogenuros de Bi (Se y Te) y se supone que la interacción espín-orbita más importante se verá en  $Y_2Ir_2O_7$  con estructura de  $\alpha$ -pirocloro. A la fecha existen observaciones muy controvertidas sobre el alcance real de estos materiales pero la existencia de estados exóticos parece estar fuera de toda duda. En los aislantes topológicos se espera que las figuras de mérito para los fenómenos de termopotencia eléctrica sean verdaderamente altas.

Los materiales más comunes utilizados como materiales termoeléctricos, con alta figura de mérito, son  $Bi_2Te_3$  y  $PbTe$ ; estos materiales, aunque

tienen alta eficiencia de conversión están muy limitados por su estabilidad térmica, ya que se descomponen a temperaturas bajas  $T > 200^{\circ}\text{C}$ . En cambio, hay nuevos materiales como los clatratos, half-Heusler, fases Zintl, eskuteruditas, Re-Te, entre otros, que tienen altos puntos de fusión,  $P_f > 1000^{\circ}\text{C}$  por lo que pueden ser utilizados en un intervalo más amplio de temperatura. Sin embargo la superficie de estos nuevos materiales tiende a oxidarse en aplicaciones al aire, desprendiendo, por ejemplo: Sb por sublimación de las eskuteruditas parcialmente completas. Además los residuos de estos materiales pueden tener Sb o Te, los cuales son altamente tóxicos. Por las anteriores razones se ha tratado de utilizar óxidos, los cuales tienen altos puntos de fusión, con gran estabilidad térmica en atmósferas oxidantes y baja toxicidad. (Irene, 2005)

En 1997, Terasaki y su grupo descubrieron grandes valores de termopotencia eléctrica en los compuestos laminares de  $\text{NaCoO}_2$ , dando a conocer la importancia de estos compuestos para el diseño de dispositivos capaces de convertir energía térmica en eléctrica. Para las aplicaciones, es necesario, además de altos valores de coeficiente Seebeck, que los materiales presenten una baja resistividad. El coeficiente Seebeck en  $\text{NaCoO}_2$  incrementa conforme incrementa la temperatura alcanzando valores de  $100\text{mV/K}$  a  $300\text{K}$ . (Koshibae, Tsutsui, & Maekawa, 2000) (Terasaki & Uchinokura, 1997)

Los óxidos de cobalto son sistemas donde el nivel  $3d$  del cobalto tiene una degeneración característica debido a los grados de libertad de espín y el número de orbitales presentes en el ion. Los efectos de la degeneración han sido estudiados teórica y experimentalmente en sistemas como  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$  con estructura de perovskita. En esta estructura cada cobalto está inmerso en un ambiente de seis oxígenos. (Masuda, y otros, 2003) (Zhi-min, Chung-yang, Xin-qiang, & Fang-wei,

2010), junto con la teoría de campo cristalino y la regla de máxima multiplicidad de Hund, son la razón de la degeneración de los orbitales electrónicos del  $\text{Co}^{3+}$  y  $\text{Co}^{4+}$ . (Koshibae, Tsutsui, & Maekawa, 2000)

El compuesto de  $\text{NaCo}_2\text{O}_4$  tiene una estructura donde el Na y el  $\text{CoO}_2$  están en capas encimadas y alternadas a lo largo del eje  $c$ . En las capas de  $\text{CoO}_2$  cada cobalto está rodeado de seis oxígenos como en las capas de  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ , Sin embargo en  $\text{NaCo}_2\text{O}_4$  los iones de cobalto forman redes cristalinas triangulares. Como el ángulo de enlace de Co-O-Co es de alrededor de  $90^\circ$ , la magnitud del salto efectivo de los electrones  $3d$  entre los huecos de los iones de cobalto vecinos es menor, comparada con la magnitud efectiva del salto de la estructura de  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ .

El valor promedio del estado de oxidación para los iones de cobalto en el compuesto  $\text{NaCo}_2\text{O}_4$  estequiométrico es de +3.5, la mitad de los iones son  $\text{Co}^{3+}$  y la otra mitad iones  $\text{Co}^{4+}$ . La degeneración de los electrones  $3d$  juega un rol importante en la estructura de  $\text{NaCo}_2\text{O}_4$ , y junto con la fuerte correlación electrónica de los sistemas de cobalto, da como resultado una alta termopotencia eléctrica de este tipo de materiales. (Koshibae, Tsutsui, & Maekawa, 2000)

El estudio de las cobaltitas laminares tipo  $\text{A}_x\text{CoO}_2$  es de gran interés para la ciencia y las aplicaciones industriales. El  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ , que ha sido utilizado en baterías de ion-Li, mientras que el  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  muestra una amplia variedad de estados electrónicos, incluyendo superconductividad (cuando se intercala agua en la estructura, se trata de la llamada superconductividad del agua) y termopotencia eléctrica. Estos dos compuestos se basan en láminas triangulares de  $\text{CoO}_2$  construidas a partir de las esquinas de octaedros de  $\text{CoO}_6$ , alternando láminas de iones alcalinos. Para la cobaltita de litio existe una sola fase,  $\text{LiCoO}_2$ , termodinámicamente estable; mientras que para la cobaltita de sodio, tipo  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$ , existen tres fases termodinámicamente estables. Estas

fases se distinguen por la cantidad de sodio presente, número de láminas de  $\text{CoO}_2$  por celda unitaria (1, 2 ó 3) y la coordinación del ion (trigonal u octaédrica). (Bos, 2007)

La primera síntesis y caracterización de la estructura de  $\text{Li}_x\text{Na}_y\text{CoO}_2$  fue realizado por Balsys y Davis en 1994, ellos encontraron, utilizando el método de Rietveld, que este compuesto presenta una estructura hexagonal con grupo espacial  $P6_3mc$ . Las posiciones catiónicas fueron modeladas bajo la suposición que los iones de litio y cobalto están en posiciones octaédricas y el sodio en posiciones de prisma triangular.

|               | <b>X</b> | <b>y</b> | <b>Z</b> | <b>B (<math>\text{Å}^2</math>)</b> | <b>Átomos/celda unitaria</b> |
|---------------|----------|----------|----------|------------------------------------|------------------------------|
| <b>Co</b>     | 2/3      | 1/3      | 0.1285   | 0.2                                | 2                            |
| <b>Co</b>     | 1/3      | 2/3      | 0.3607   | 0.2                                | 2                            |
| <b>Li</b>     | 0        | 0        | 0.25     | 1.4                                | 1.7                          |
| <b>Na (1)</b> | 1/3      | 2/3      | 0.0      | 1.6                                | 0.97                         |
| <b>Na (2)</b> | 2/3      | 1/3      | 0.0      | 0.54                               | 0.47                         |
| <b>O</b>      | 0        | 0        | -0.0854  | 0.54                               | 1.96                         |
| <b>O</b>      | 1/3      | 2/3      | 0.1847   | 0.54                               | 1.96                         |
| <b>O</b>      | 1/3      | 2/3      | -0.1847  | 0.54                               | 1.96                         |
| <b>O</b>      | 0        | 0        | 0.0854   | 0.54                               | 1.96                         |

Tabla 1. Datos de patrón de difracción de neutrones de  $\text{Li}_{0.43}\text{Na}_{0.36}\text{CoO}_{1.96}$  con grupo espacial  $P6_3mc$  y parámetros de red hexagonal de  $a=2.839 \text{ Å}$ ,  $c=20.36 \text{ Å}$ . (R.J. Balsys, 1994)

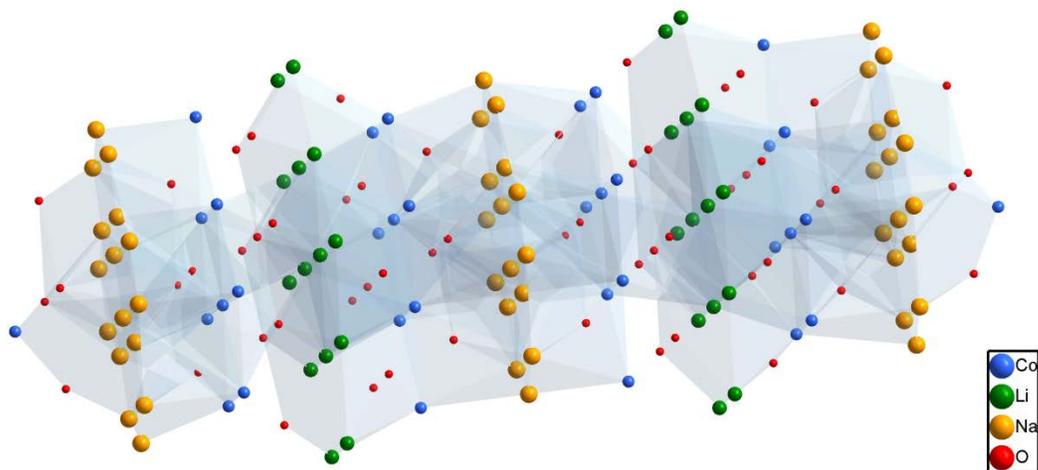


Figura 10. Estructura del compuesto  $\text{LiNaCoO}_2$  donde se aprecia claramente su estructura laminar.

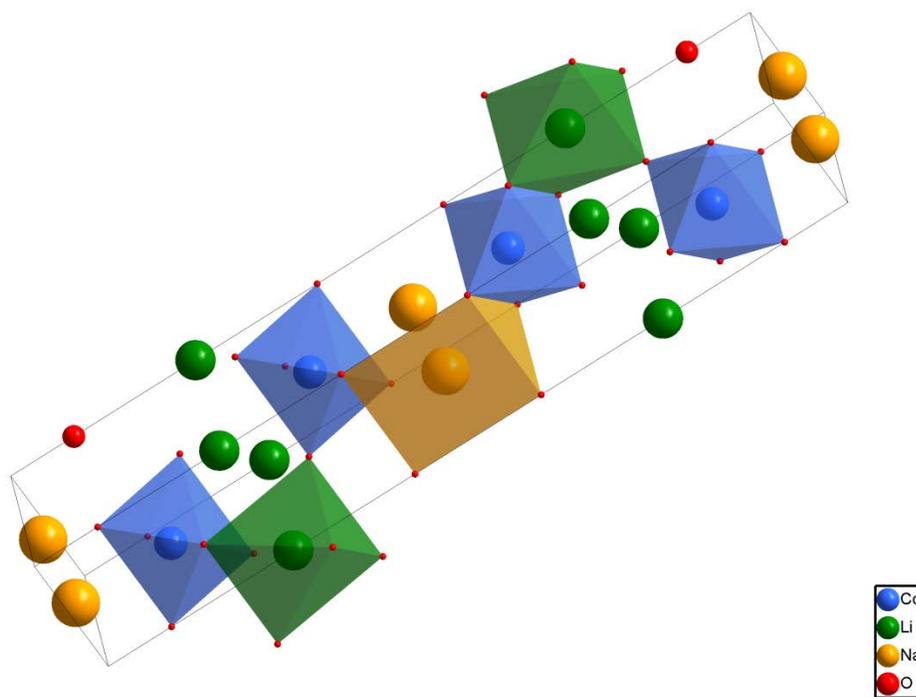


Figura 11. Celda unitaria para el compuesto  $\text{LiNaCoO}_2$  remarcando la coordinación para cada uno de los iones.

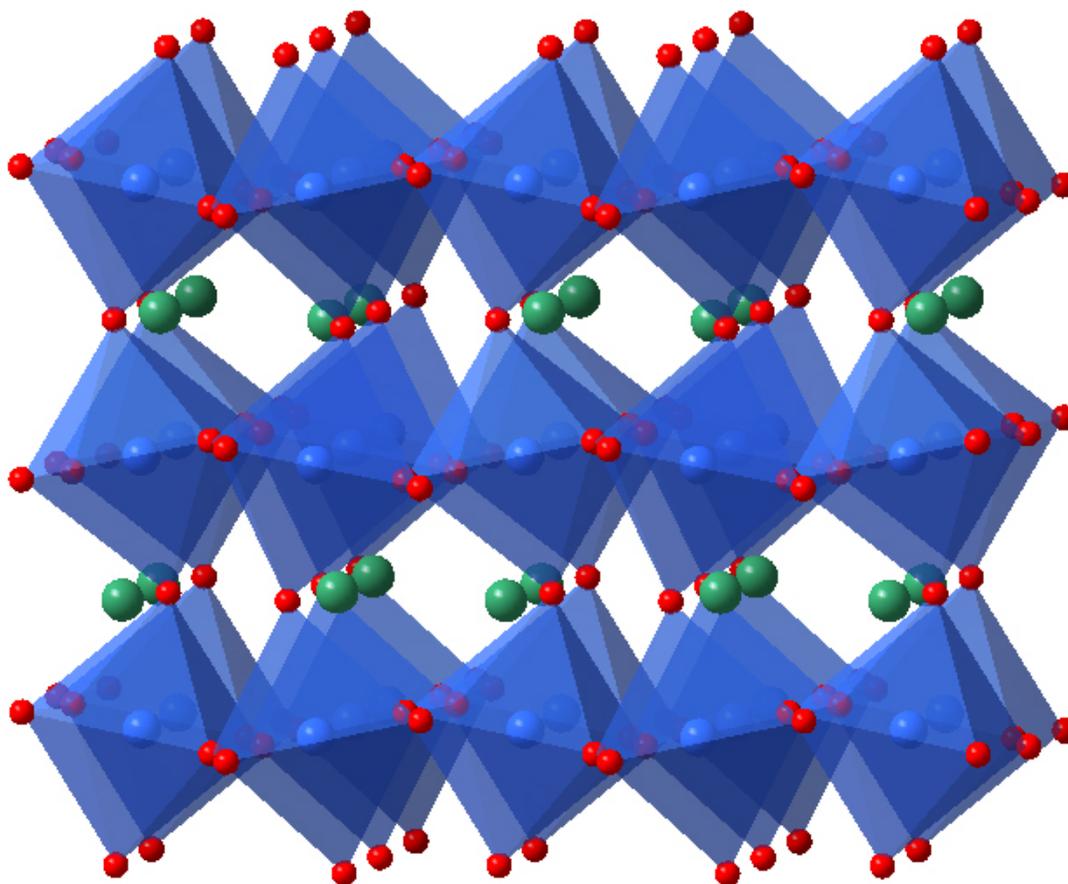


Figura 12. Estructura de  $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_3$  tipo perovskita con octaedros distorsionados,  $\text{Pr}^{3+}$  y  $\text{Ca}^{2+}$  son los átomos de color verde y  $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{4+}$  son los átomos en el centro del octaedro que comparte las esquinas con los átomos rojos que son oxígenos.

Las investigaciones en óxidos con estructura de tipo perovskita han puesto a la luz propiedades electrónicas enriquecidas, comparadas a las de los metales convencionales. Las altas temperaturas críticas de los cupratos como superconductores y la gigantesca magneto-resistencia de las manganitas han sido tema de un intenso interés y estudio que ha brindado ahora muchos frutos y nuevas perspectivas en la ciencia de los materiales. Las capas conductoras de las cobaltitas  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  exhiben varias propiedades electrónicas interesantes. Conforme varía el contenido  $x$  de sodio, se producen propiedades muy interesantes que incluyen superconductividad cuando se adiciona agua en la estructura.

$\text{Na}_x\text{CoO}_2$  presenta moderada termopotencia eléctrica  $S$  y buena conductividad eléctrica  $\sigma$ .

## **Diseño experimental**

Con el fin de caracterizar la termopotencia de los óxidos sintetizados y de compuestos que actualmente se estudian en nuestro laboratorio, se tuvo que diseñar una celda capaz de brindarnos medidas de termopotencia eléctrica en valores de temperatura muy por encima de la temperatura ambiente. A la fecha, salvo el caso aquí reportado, no existe en nuestro país una celda con estas características y las que se ofrecen en el mercado internacional no brindan ahora las características de la que aquí se muestra. Se trata de poder generar un gradiente térmico que pueda ser suministrado a la muestra y controlar las condiciones de vacío o de atmosfera especial de gases inertes como son argón, helio o nitrógeno, además de poder variar la temperatura de los experimentos en un intervalo en el que esta propiedad, termopotencia, pueda resultar atractiva para fines de generación de energía eléctrica.

### **Construcción de la celda**

La celda para las mediciones de termopotencia y que se construyó para la realización de esta tesis está ilustrado en la Figura 13. Entre los elementos más importantes en este diseño, debe considerarse que la celda debe ser adecuada para generar un gradiente térmico en la muestra, por lo que se necesitan de dos elementos calefactores, uno para cada extremo de la muestra. Esta última consideración se realiza con el propósito de que las determinaciones de voltaje producido por estos gradientes térmicos deben ser metodológicamente registrados cuando se aplican en ambas direcciones.

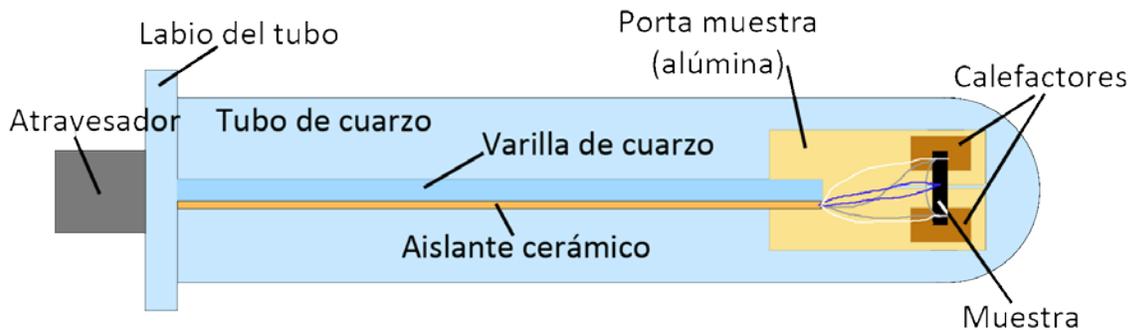


Figura 13. Diagrama de la celda construida con sus principales componentes.

El alambrado de la figura, señalado en diferentes colores, corresponde con:

- Blanco: Alambre de platino, usado para medición del voltaje generado por la muestra.
- Azul: Termopar simple, usado para medición de temperatura de la muestra.
- Gris: Termopar diferencial, usado para medición de gradiente térmico entre los extremos de la muestra.

El porta muestra es una placa de alta alúmina de  $3 \times 5 \times 0.5 \text{ cm}^3$  a la que se hizo un corte paralelo al lado largo de 2 cm con una sierra de diamante. El porta muestra se fijó a una varilla de cuarzo de 38 cm de largo a la cual se le hicieron una muesca de 0.6 cm para que la barra de alúmina se sujetara a la varilla de cuarzo, además de usar cemento cerámico en la unión de éstas.

Cada calefactor consiste en un alambre de nicromel<sup>1</sup> calibre 39 de  $175 \text{ } \Omega/\text{m}$ , con largo de aproximadamente 35 cm para tener una resistencia

<sup>1</sup> Nicromel: Aleación de cromo y níquel usado para la fabricación de calefactores por su baja conductividad. No confundir con nicromo el cual es la terminal positiva de los termopares tipo K.

total de  $60 \Omega$  a lo largo de todo el alambre. Cada alambre de nicromel fue enrollado sobre un alambre de 0.5 mm de diámetro formando una helicoide sobre el alambre, la cual después fue embebida, en forma de "M", en un pegamento cerámico (Ceramabond™) para darle soporte y aislar eléctricamente el alambre de nicromel. Los calefactores fueron hechos en forma rectangular aproximadamente de  $0.6 \times 0.4 \text{ cm}^2$ . Para asegurar la mejor disipación de calor hacia la muestra por parte de los calefactores se cortaron 2 láminas de cobre de las mismas dimensiones del calefactor (una para cada calefactor) para que éstas sean las que estén en contacto con la muestra.

Con el fin de prolongar al máximo la vida útil de los calefactores hay que evitar en la medida de lo posible su oxidación ante las altas temperaturas (el alambre de nicromel y las láminas de cobre son susceptibles a la oxidación); para evitar esto se aplicó sobre las láminas de cobre una película de oro en su superficie con un equipo de pulverización catódica. Estas láminas de cobre con la película de oro fueron pegadas a los calefactores con una pequeña capa de cemento cerámico. A su vez los calefactores ya terminados fueron pegados al porta muestra utilizando el pegamento cerámico, Ceramabond, a una distancia de 0.8 cm un calefactor del otro separados por el corte en el porta muestra para evitar al máximo la conducción térmica a través de la alúmina.

Una vez terminado esto, se necesita hacer el cableado para los alambres de voltaje, los alambres que suministren la corriente para los calefactores y los alambres de los termopares para la medición de la temperatura (la temperatura promedio de la muestra y las temperaturas que definen el gradiente térmico en la misma). Para todo esto se utilizaron 35 centímetros de aislante cerámico de siete perforaciones para alambres de 1.2 mm de diámetro y un aislante cerámico de alta

alúmina de dos perforaciones. En este aislante cerámico se introdujeron tres alambres de platino de 0.127 mm de Sigma-Aldrich al 99.99% de pureza para conectar los calefactores. En los agujeros restantes se introdujeron un termopar tipo K simple de 0.254 mm de diámetro (el cual consiste en una terminal de nicromo y otra de alumel unidos por un extremo, de esta forma se mide un voltaje asociado a la temperatura absoluta del sistema) y otro termopar diferencial tipo K de 0.254 mm de diámetro (el cual consiste en dos terminales de alumel unidos por un alambre de nicromel, siendo el arreglo de la Figura 14 y considerando al alambre a como el nicromel y el alambre b como el alumel. De esta forma se mide un voltaje asociado a la diferencia de temperatura entre las dos uniones). Los alambres para la medición de voltaje de la muestra son alambres de platino de 0.127 mm con 99.99% de pureza, fueron introducidos por el aislante cerámico de alta alúmina de dos perforaciones.

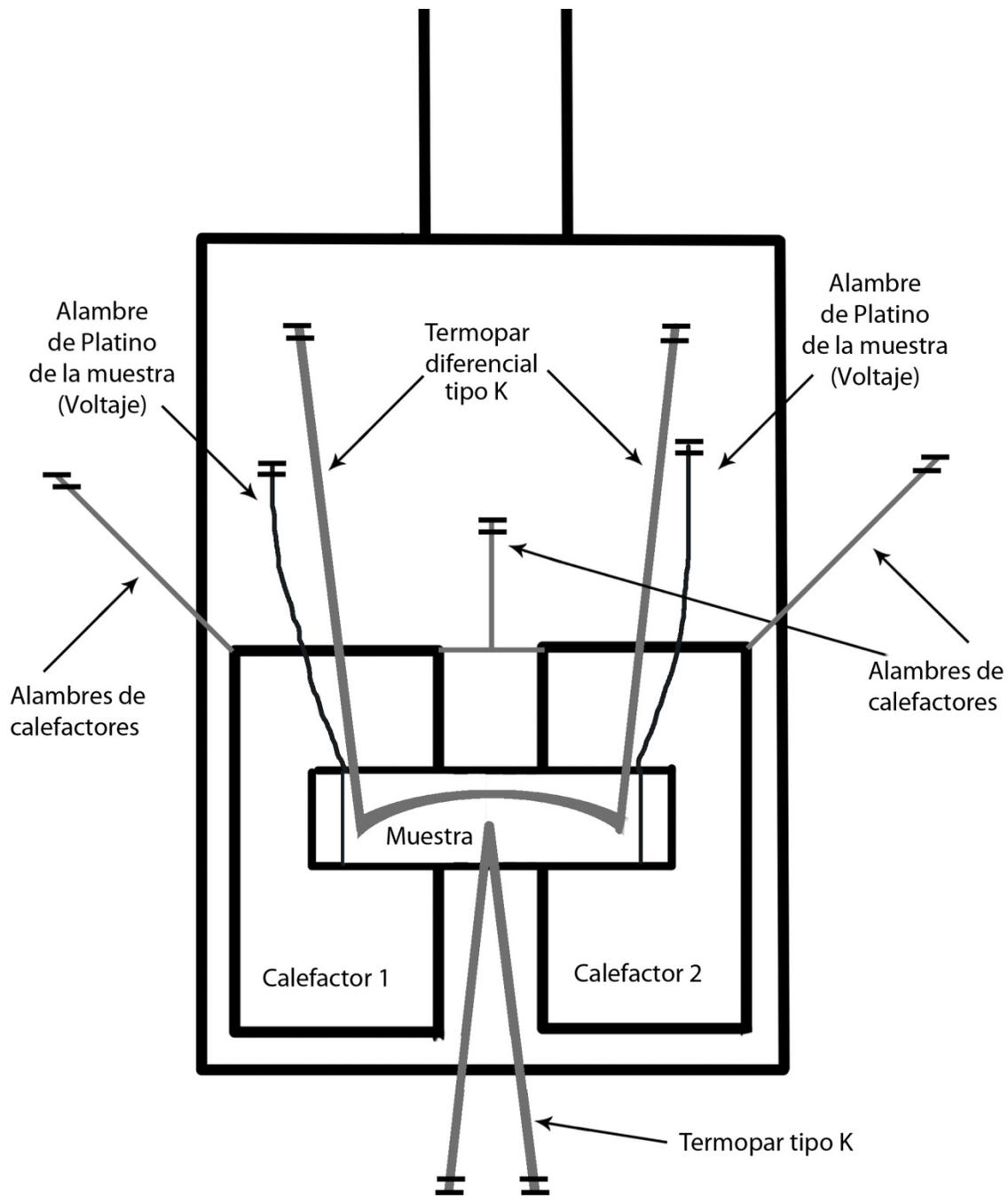


Figura 14. Esquema del porta muestras donde se aprecian las conexiones y el arreglo utilizado para la medición de la termopotencia eléctrica.

Para la medición de voltaje de la muestra se utilizaron alambres de platino de 0.076 mm de diámetro de Sigma-Aldrich al 99.99% de pureza, los cuales fueron introducidos a un aislante de alta alúmina de

dos perforaciones. De esta forma todos los alambres necesarios para la celda están aislados eléctricamente con tres tubos que corren a lo largo de la varilla de cuarzo. En el extremo opuesto del portamuestras se soldaron los alambres en un atravesador, Figura 15, con la configuración que distingue con letras el destino de las conexiones:

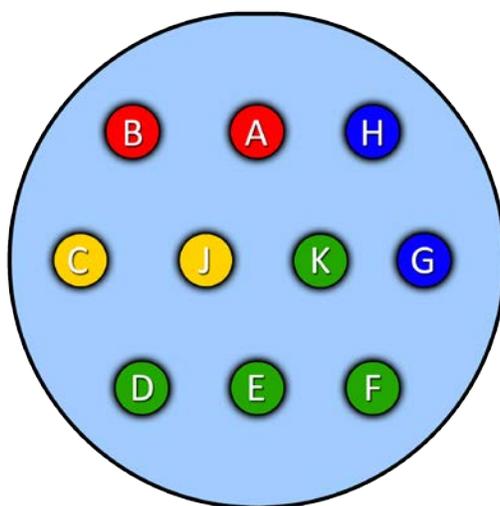


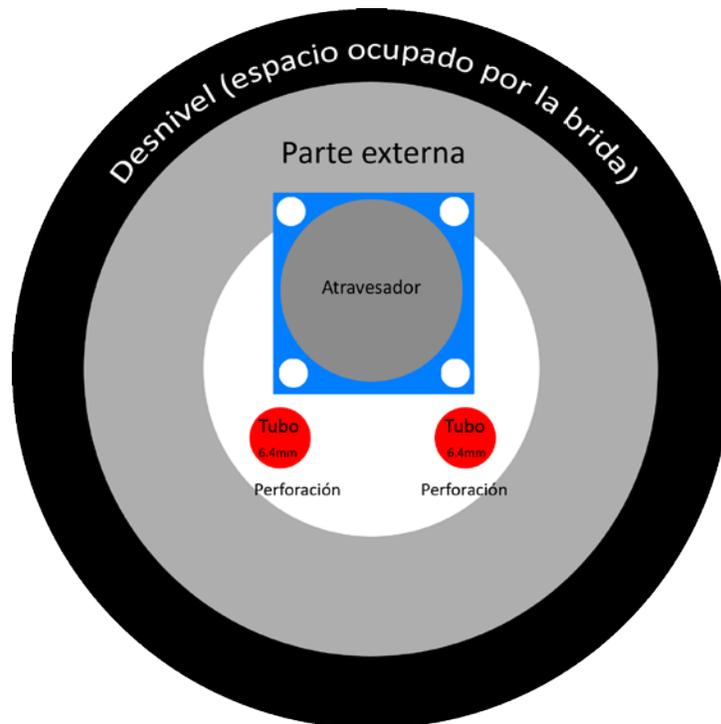
Figura 15. Diagrama del atravesador donde se muestra el número de pines y el orden para su conexión.

Los puntos A y B se utilizaron para el termopar diferencial (termopar tipo K), los puntos C y J para el termopar simple (termopar tipo K), los puntos G y H se utilizaron para la medición del voltaje de la muestra (alambres de platino) y los puntos D, E, F y K se utilizaron para los calefactores (alambres de platino).

Para evitar que los alambres hagan contacto unos con otros, se forraron de fibra de vidrio entre el atravesador y los aislantes cerámicos. Las uniones con el atravesador fueron soldadas utilizando soldadura de plomo-estaño.

El porta muestras, junto con la varilla y todo el sistema de cableado de la muestra se introducen en una celda de cuarzo de 4 cm de diámetro la

cual está cerrada de un extremo y el otro tiene un labio liso del tipo NW-50. Además para sellar el sistema se necesita una tapa de acero inoxidable NW-50 con algunas modificaciones para el sistema deseado. Se pueden apreciar en la Figura 16 las modificaciones en la parte externa de la pieza de acero inoxidable.



**Figura 16** Modificaciones de la parte frontal de la tapa (NW-50) de la celda para montar el sistema de termopotencia eléctrica.

La parte interna de la pieza, Figura 17, también es importante porque lleva media caña de acero inoxidable de 10 cm de largo y 6.4 mm de diámetro soldada para que la varilla de cuarzo se pueda fijar a esta media caña.

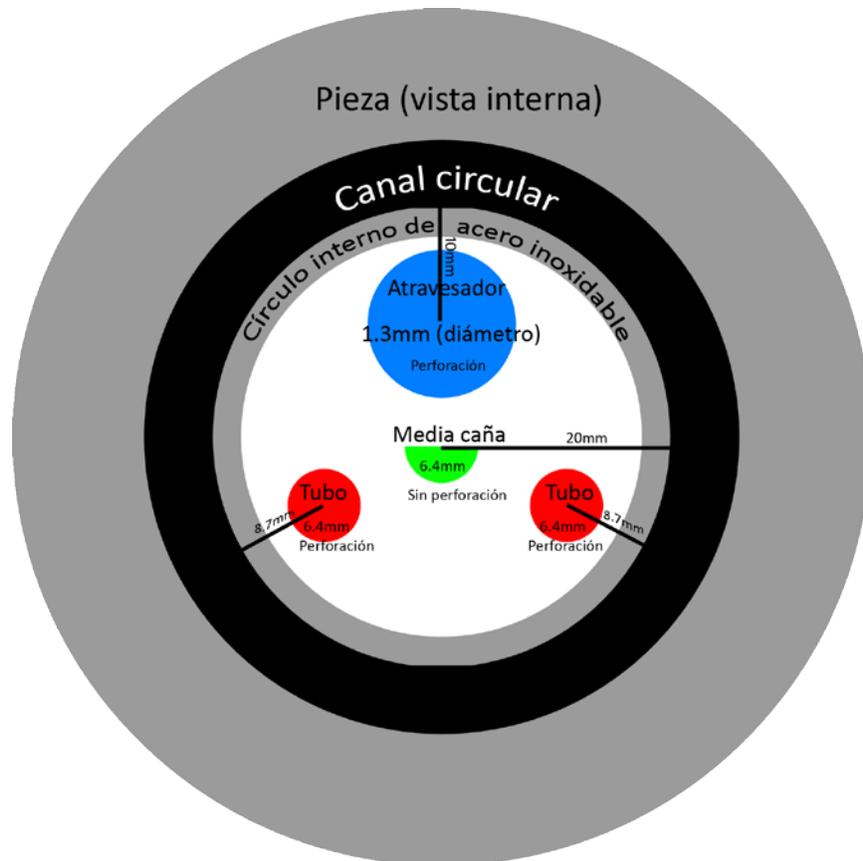


Figura 17. Modificaciones de la parte interna de la tapa (NW-50) de la celda para montar el sistema de termopotencia. Un corte transversal del sistema nos permite ver la media caña, el atravesador y los tubos de acero inoxidable, los cuales atravesarán la pieza de acero inoxidable.

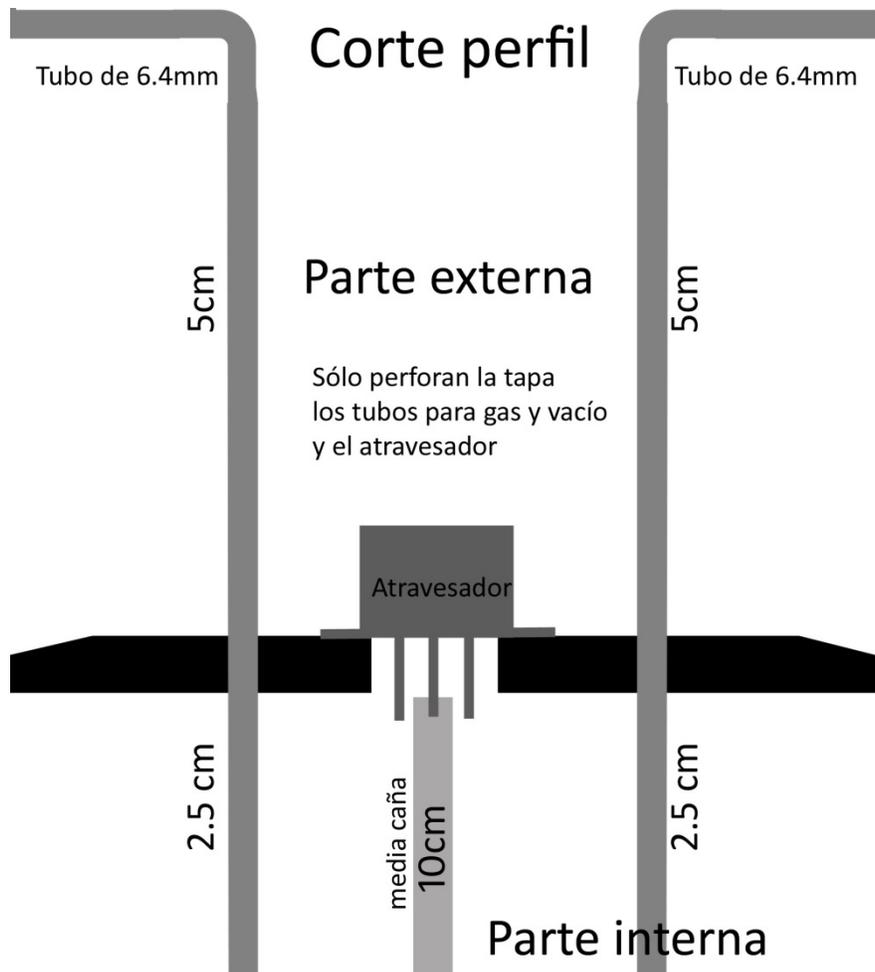


Figura 18. Corte transversal de la tapa (NW-50) con el atravesador y los tubos de acero inoxidable.

Los tubos de acero fueron doblados en L y se soldaron a la pieza de acero inoxidable NW-50 para evitar fugas. Para fijar el atravesador se hicieron cuatro perforaciones para los tornillos que fijaran la pieza, y se utilizó silicón para altas temperaturas como sello.

Para la otra pieza del atravesador, simplemente se soldaron alambres de cobre calibre 22 para las resistencias como lo muestra la Figura 15, se utilizaron para la muestra cables coaxiales y para los termopares un cable coaxial de cuatro puntas para 300V con recubrimiento adicional para evitar ruido eléctrico.

## Aparatos y equipos

Los equipos que se utilizaron en el montaje y la medición fueron.

- Voltaje de la muestra: Multímetro Hewlett Packard modelo 3478A conectado en la parte frontal con bananitas con chapa de oro.
- Termopar simple: Multímetro Keithley modelo 2700 con chip para corrección de temperatura conectado con bananitas.
- Termopar diferencial: Multímetro Hewlett Packard modelo 3478A conectado en la parte frontal con bananitas.
- Generador de funciones o de pulsos: Stanford Research Systems modelo DS235 a 3.1 MHz, conectado con cable coaxial a un circuito conmutador de transistores el cual se ejemplifica en la Figura 19.
- Fuente de poder bipolar: Steren "kit para armar", la cual suministra  $\pm 12V$  conectado al arreglo de transistores con alambre de cobre calibre 22.

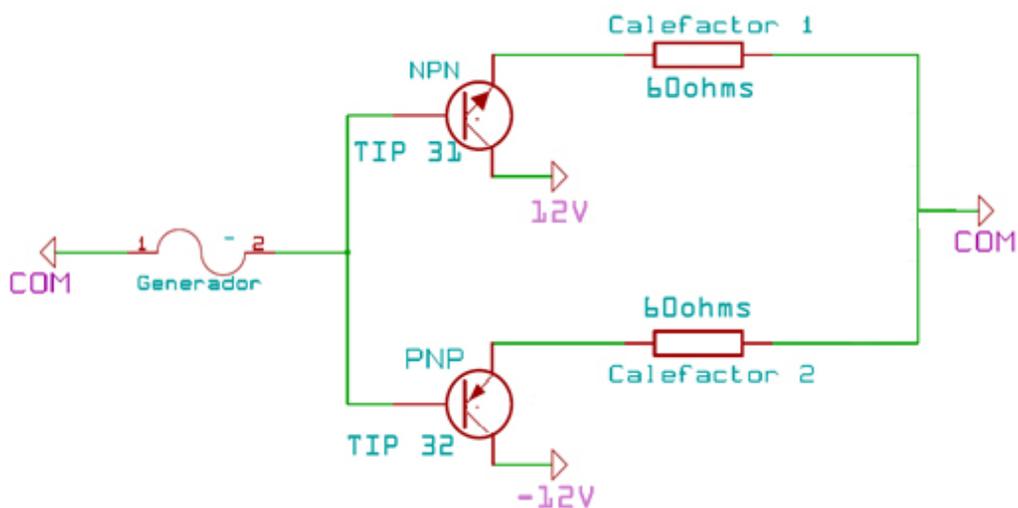


Figura 19. Circuito utilizado para apagar o encender los calefactores de la muestra de una forma alternada. Mientras uno está encendido, el otro está apagado y viceversa.

El circuito esquematizado en la Figura 19 es un arreglo de transistores con una fuente de poder bipolar, en este caso  $\pm 12V$ , cuyas terminales están conectadas al colector de los transistores pasando por los calefactores. El polo positivo al transistor NPN (TIP 31) y el polo negativo al transistor PNP (TIP 32). La base de los transistores se conectan en paralelo al polo positivo del generador de funciones DS235 y el emisor de cada transistor junto con el negativo del generador de funciones están conectados al común de la fuente de poder. Todo esto con el fin de encender y apagar los calefactores en cada extremo de la muestra y así generar el gradiente térmico con la señal del generador de funciones. Cuando la señal sea positiva el transistor NPN (TIP 31) se cerrará y la corriente del polo positivo de la fuente de poder podrá circular en el calefactor 1; mientras que el circuito del transistor PNP (TIP 32) se abrirá para interrumpir el paso de corriente hacia el calefactor 2.

Para poder conmutar los circuitos de los dos transistores es necesario que la función del generador sea cuadrada. Debido al tiempo de respuesta de los calefactores,  $\sim 5-10$  segundos, se estableció que la mejor frecuencia para la señal sea de  $0.0125\text{Hz}$ .

## **Programación**

Para controlar los equipos mencionados se aprovechó el hecho que tienen interfaz del tipo GPIB (IEEE488), que se puede conectar con una tarjeta GPIB-USB HS (se utilizó una tarjeta National Instruments™) directo a un puerto USB de cualquier computadora. Para esto sólo se necesita tener instalado en la computadora el software de Agilent Connection Expert™. Con este programa se puede agregar, con su respectivo controlador, cada uno de los equipos. De esta forma es

posible detectarlos para poder hacer la lectura y escritura de datos y comandos en ellos.

Para poder controlar los equipos desde la computadora se utilizó un software de lenguaje gráfico, LabView, v.2010, el cual es un programa de interface amistosa que utiliza lenguaje G para programación y es una herramienta muy útil y poderosa para sincronizar varios equipos, ya que además es posible hacer gráficas, tablas y documentos. En la Figura 20 se muestra el programa que se desarrolló para el control de los dos multímetros HP y el multímetro Keithley tomando los datos y con la finalidad de procesar para obtener los resultados de forma directa junto con las gráficas de  $\Delta V$  vs  $\Delta T$  y S vs T.

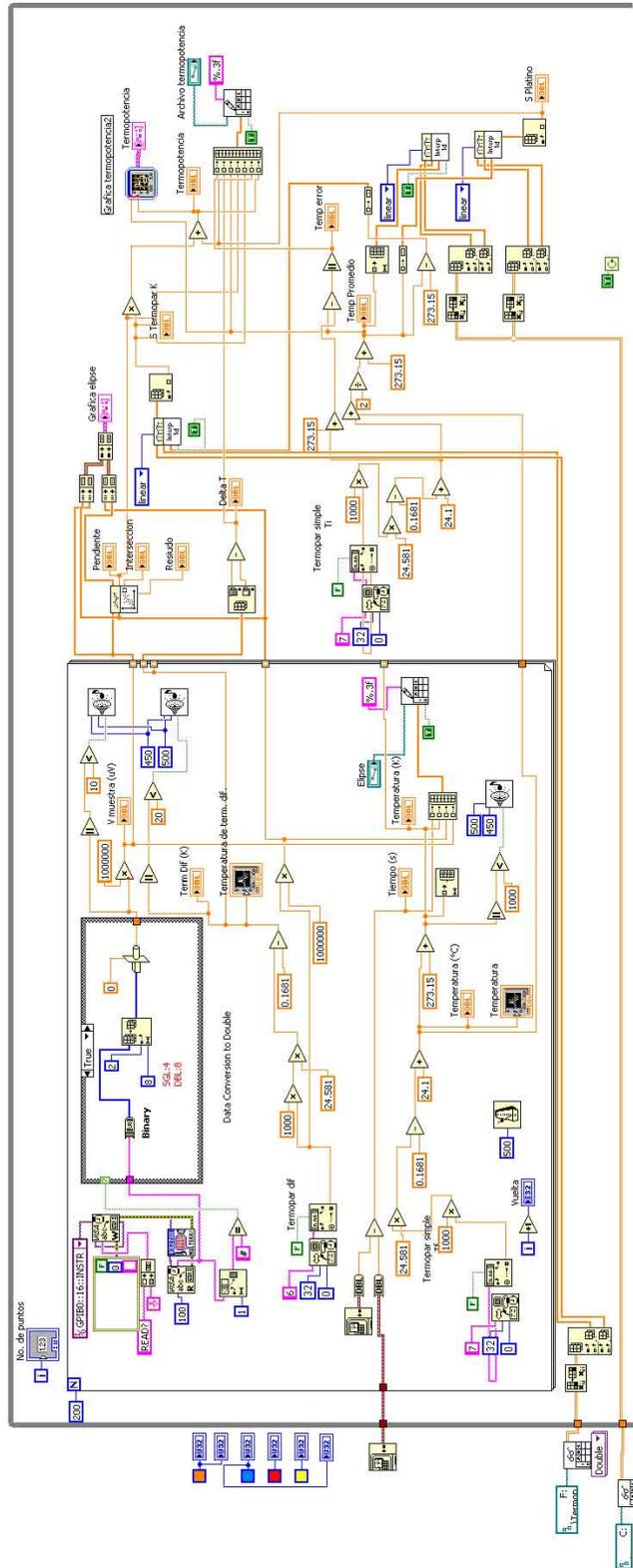


Figura 20. Diagrama del programa que se diseñó para el control de los equipos desde LabView.

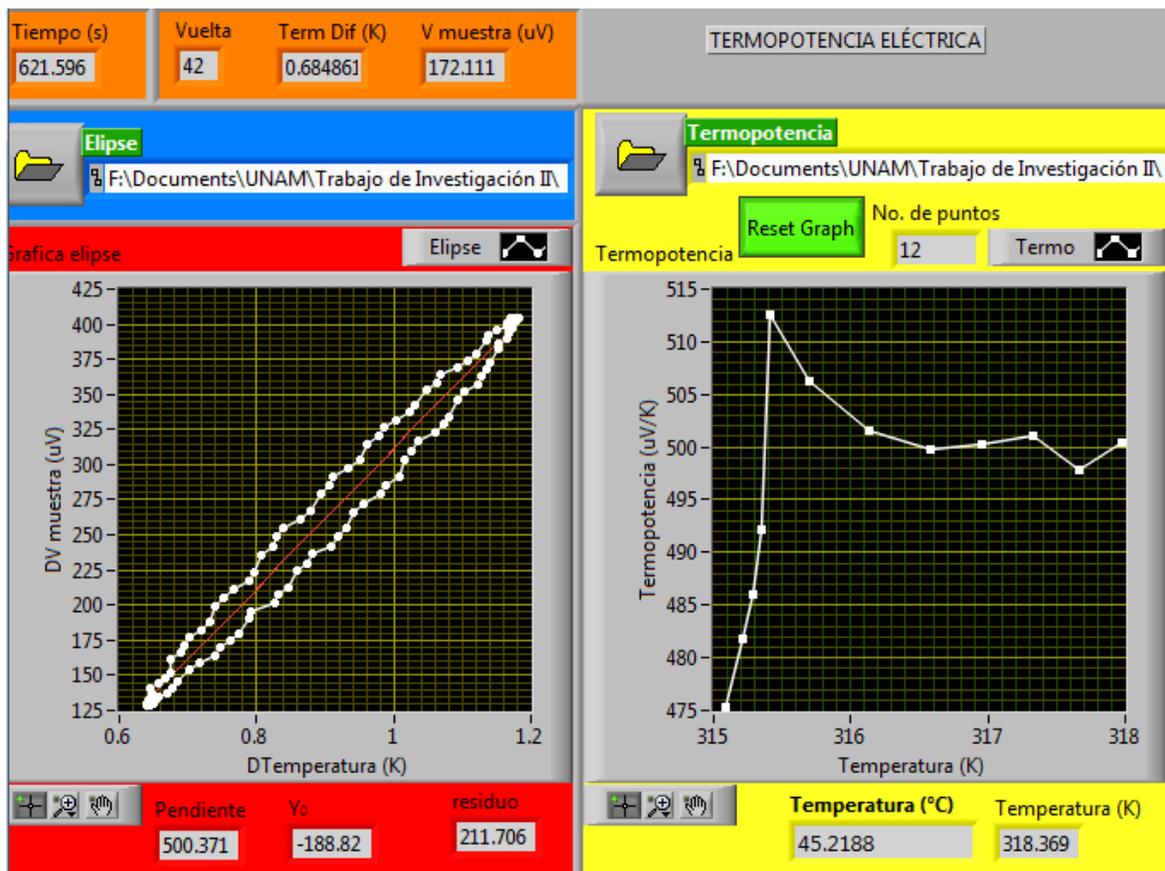


Figura 21. Ejemplo de las gráficas que se obtienen al ejecutar el programa. Como se puede observar la gráfica de la izquierda, bajo las condiciones especificadas arriba, se obtiene es una elipse que tiene 100 puntos, al haber corrido los 100 puntos se toma la pendiente de la elipse, se borra la gráfica, y la pendiente de la elipse se grafica contra la temperatura de la muestra (gráfica de la derecha) obteniendo la termopotencia en el intervalo deseado de temperaturas.

Algo importante a considerar es el hecho que la medición de  $\Delta V_{\text{muestra}}$  tiene un error por exceso debido a la termopotencia de los alambres de platino a los que está conectada la muestra. Estos al igual que la muestra están sometidos a un gradiente térmico, por lo que se genera un voltaje que hay que restar de la medición.

$$m = \frac{S_{muestra} - S_{platino}}{S_{termopar}}$$

Ecuación 12

Simplemente despejamos  $S_{muestra}$  de la Ecuación 12 para obtener que:

$$S_{muestra} = m * S_{termopar} + S_{platino}$$

Ecuación 13

La termopotencia del platino es un referente que está reportado, por lo que sólo se tiene que calcular el  $S_{termopar}$  que se genera bajo el gradiente térmico al que está sometida la muestra. En la Tabla 2 se muestran los valores de la termopotencia del platino para algunos valores de temperatura (K)

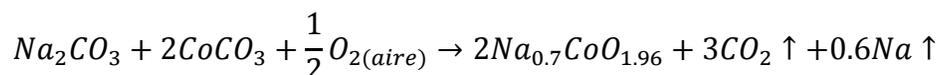
| Temperatura (K) | S (μV/K) |
|-----------------|----------|
| 200             | -1.184   |
| 273             | -4.04    |
| 300             | -4.92    |
| 350             | -6.33    |
| 400             | -7.53    |
| 450             | -8.59    |
| 500             | -9.53    |
| 550             | -10.41   |
| 600             | -11.22   |
| 650             | -11.98   |
| 700             | -12.71   |
| 750             | -13.42   |
| 800             | -14.14   |
| 900             | -15.66   |

|             |        |
|-------------|--------|
| <b>1000</b> | -17.21 |
| <b>1100</b> | -18.77 |
| <b>1200</b> | -20.29 |
| <b>1300</b> | -21.78 |
| <b>1400</b> | -23.18 |
| <b>1500</b> | -24.49 |
| <b>1600</b> | -25.67 |

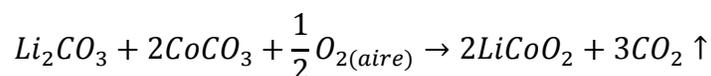
Tabla 2. Termopotencia del platino a distintas temperaturas (Rowe, 2006)

## Síntesis de cobaltitas

Se prepararon tres cobaltitas dopadas con litio y sodio basado en la síntesis de R.J. Balsys. Primeramente se sintetizaron por separado  $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_{1.96}$  y  $\text{LiCoO}_2$  partiendo de carbonato de litio (Sigma-aldrich >99%), carbonato de sodio anhidro (Productos Químicos Monterrey 99.2%) y carbonato de cobalto (II) (J.T. Baker >46.1% de cobalto) de acuerdo a la Reacción 1 y la Reacción 2 (R.J. Balsys, 1994).



Reacción 1



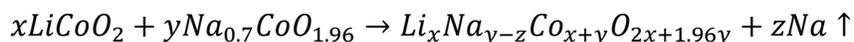
Reacción 2

Para poder llevar a cabo la Reacción 1 y la Reacción 2 se deben secar los carbonatos de sodio y litio por 12 horas a 500°C y el carbonato de cobalto (II) a 120°C por 2 horas, ya que este último es sensible y descompone a 140°C. La mezcla de carbonatos se pulveriza y se mezcla en mortero de ágata; se calcina en una mufla bajo atmósfera de aire a 670°C, esto con el fin de evitar la fusión del carbonato de litio y la difusión de los iones hacia el crisol. Después de lo anterior, se vuelven a moler los polvos de la Reacción 1 y la Reacción 2 y se empastillan a cinco toneladas de presión (el diámetro de la pastilla es de alrededor de 10 mm) para calentar a 670°C en atmósfera de aire por otras 12 horas.

Una vez terminado esto, se obtienen  $\text{LiCoO}_2$  y  $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_{1.96}$ . (Bos, 2007). Una vez obtenidos estos compuestos, lo siguiente es mezclar las cobaltitas de sodio y litio en un mortero. Se empastilla la mezcla de

cobaltitas y se dejan reaccionar por 48 horas a 850°C en atmósfera de aire.

Pasado este tiempo se vuelven a moler, se reempastillan y se dejan reaccionar nuevamente 48 horas a 850°C en atmósfera de aire para completar cuatro días de síntesis (R.J. Balsys, 1994) según la Reacción 3.



$$x + y = 1, \quad x = 0.5 \pm 0.07$$

Reacción 3

Los valores de estequiometría para  $x$  y  $y$  se pueden observar en la Tabla 3 para cada muestra sintetizada a partir de los cobaltatos de sodio y litio previamente sintetizados.

| Reacción | LiCoO <sub>2</sub> | Na <sub>0.7</sub> CoO <sub>1.96</sub> |
|----------|--------------------|---------------------------------------|
| M-01     | 0.43               | 0.57                                  |
| M-02     | 0.5                | 0.5                                   |
| M-03     | 0.57               | 0.43                                  |

Tabla 3. Estequiometría utilizada para la síntesis de las cobaltitas de sodio y litio.

## Resultados y discusión

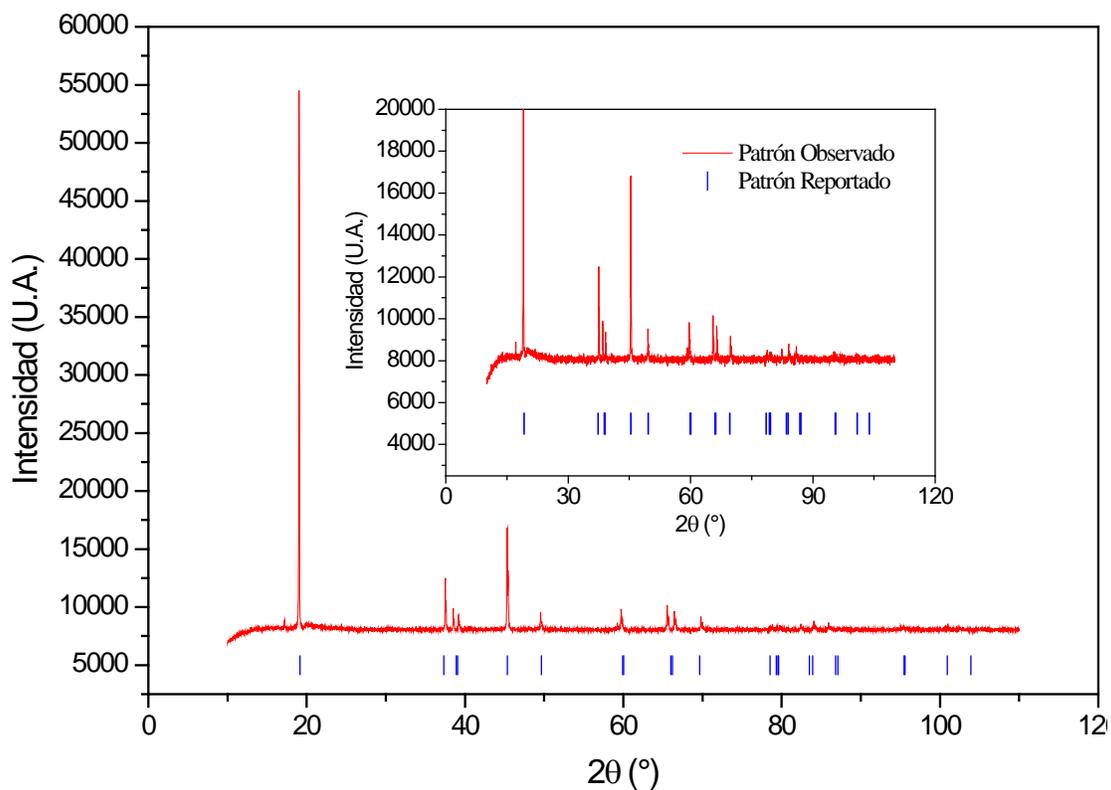
En esta sección se exponen los elementos correspondientes a la caracterización de los compuestos mediante difracción por rayos X y la caracterización termoeléctrica con la celda diseñada para el intervalo de temperatura que va de 300 a 880 K. Para tener referenciados los análisis se efectuó una medición de un patrón, en este caso Platino metálico.

### Difracción de Rayos X

La síntesis de los compuestos de interés se basó en los trabajos de Ronald J. Balsys y R. Lindsay Davis (R.J. Balsys, 1994), de acuerdo a estos estudios para sintetizar las cobaltitas dopadas con iones de sodio y litio se preparan cobaltitas de sodio y cobaltitas de litio por separado. Una vez obtenidos estos compuestos en una sola fase se mezclan estos óxidos dopados para la síntesis de cobaltitas con los dos iones intercalados (sodio y litio). Para determinar su pureza, la cantidad de fases presentes y los parámetros de red se realizaron experimentos de difracción de rayos X en la USAI de la Facultad de Química con lámpara de cobre, ( $\lambda=1.54 \text{ \AA}$ ).

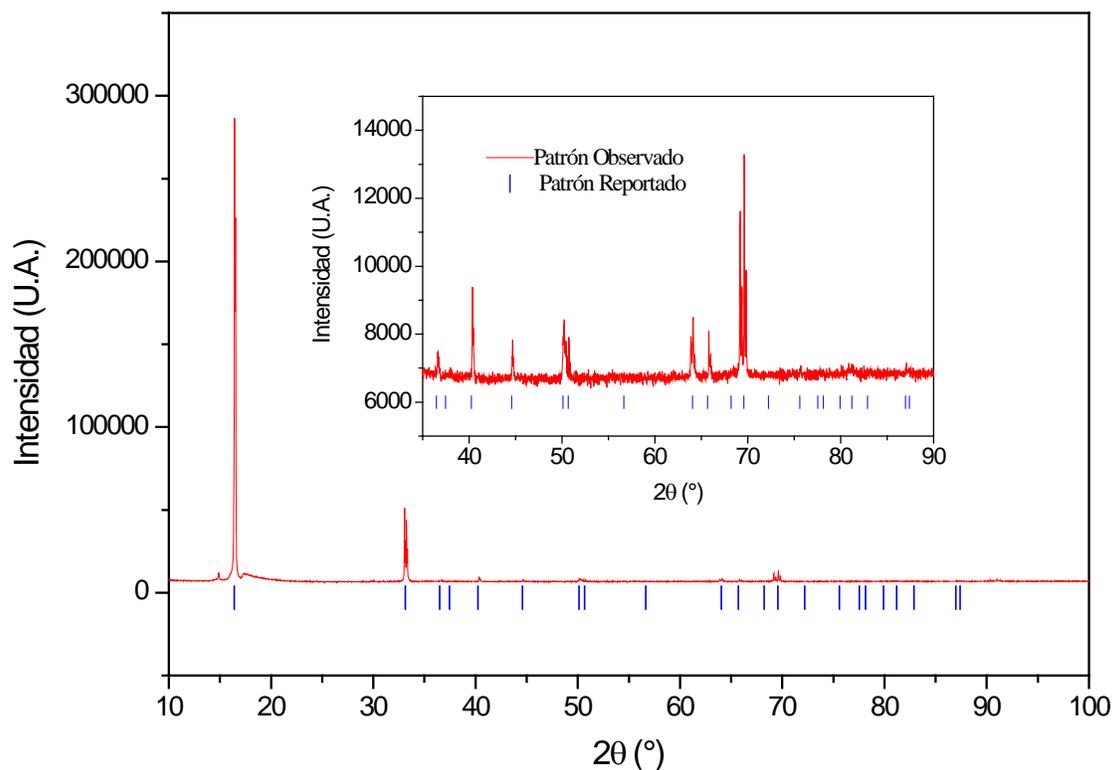
Cabe resaltar que la muestra de  $\text{LiCoO}_2$  y la muestra de  $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$  son los precursores o reactivos para las muestras M-01, M-02 y M-03 por lo que no se espera ver las señales propias de estos compuestos en los difractogramas de estas muestras.

## $\text{LiCoO}_2$



Difractograma 1. Gráfico donde se muestra la comparación de la difracción de rayos X para el compuesto de  $\text{LiCoO}_2$  con el reportado en la literatura.

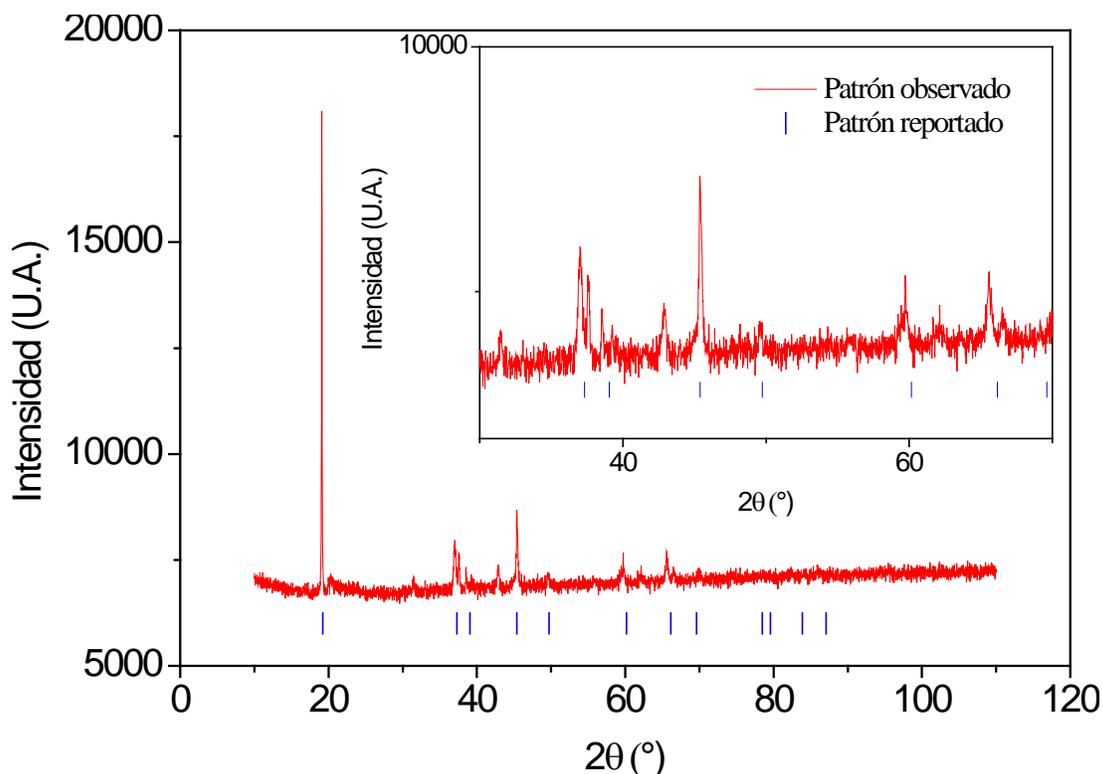
Las señales obtenidas describen claramente la presencia de una sola fase perteneciente al cobaltato de litio ( $\text{LiCoO}_2$ ). Este compuesto es uno de los dos precursores de las cobaltitas de interés dopadas con litio y sodio.



Difractograma 2. Gráfico donde se muestra la comparación de la difracción de rayos X para el compuesto de  $\text{NaCoO}_2$  con respecto al reportado en la literatura.

Las señales obtenidas son características del compuesto de  $\text{NaCoO}_2$  que al ser isoestructural con el  $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_{1.96}$  presentan un difractograma muy similar. Este compuesto es el segundo precursor de las cobaltitas de interés junto con el  $\text{LiCoO}_2$ . Las señales del difractograma comprueban la existencia de la fase de cobaltita dopada con sodio (esta consideración es importante debido a las dificultades para conservar este ion en una reacción a temperaturas elevadas).

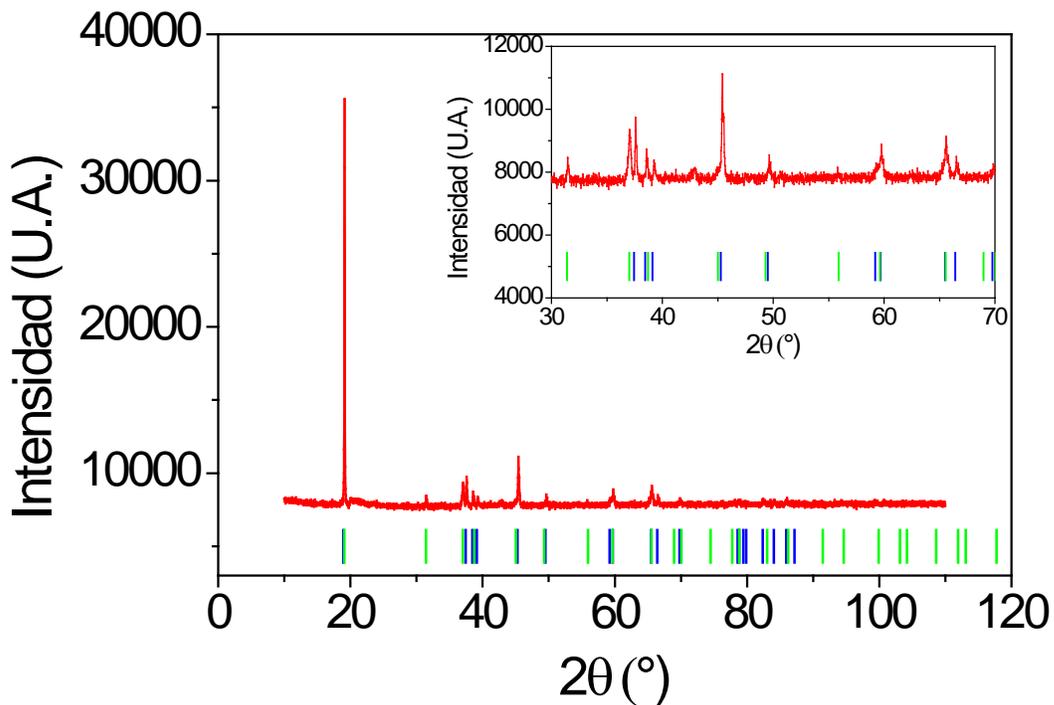
### Muestra M-01



Difractograma 3. Gráfico donde se muestra el patrón observado de la muestra M-01 comparado con el patrón reportado de  $\text{LiCoO}_2$ .

En el Difractograma 3 se hizo la comparación de la muestra M-01 con el compuesto de  $\text{LiCoO}_2$  porque no hay registros hasta la fecha de cobaltitas del tipo  $\text{Li}_x\text{Na}_y\text{CoO}_2$  pero el compuesto sintetizado. M-01 tiene las características de ser isoestructural con el compuesto de  $\text{LiCoO}_2$ . Se espera que las otras muestras M-02 y M-03 presenten las mismas señales siendo isoestructurales al  $\text{LiCoO}_2$ .

*Muestra M-02*

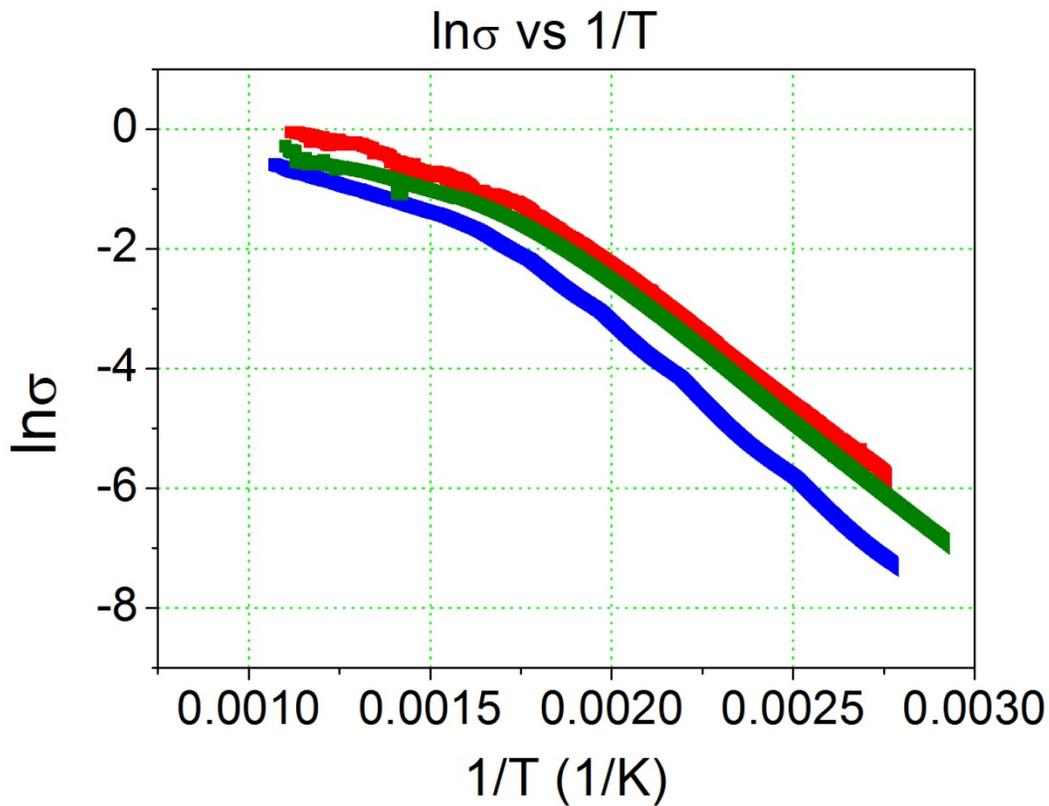


Difractograma 4. Gráfico donde se muestra la comparación entre la muestra M-02 con el  $\text{LiCoO}_2$  y  $\text{Co}_3\text{O}_4$  siendo las señales azules para el  $\text{LiCoO}_2$  y las verdes para el  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

Similar al difractograma anterior, en éste se compara la muestra M-02 con el  $\text{LiCoO}_2$  por sus similitudes estructurales. Además al haber menos ruido en la línea base de este difractograma es posible compararlo con el difractograma del óxido de cobalto (III,IV), al parecer existe cierto nivel de oxidación del carbonato de cobalto (II) al óxido de cobalto (III,IV).

## Conductividad eléctrica

Con el fin de analizar la cantidad de portadores de carga en las muestras de cobaltitas, se calculó la conductividad a través de la medición de la resistencia en el mismo intervalo de temperatura. Los resultados obtenidos se muestran en la Gráfica 1



Gráfica 1. Comparación de la conductividad eléctrica entre los tres sistemas de cobaltitas sintetizadas. La curva azul perteneces al sistema M-01, la verde al sistema M-02 y la curva roja al sistema M-03.

En la Gráfica 1 se aprecia que para el mismo intervalo de temperatura la muestra M-03 tiene una mayor conductividad que la muestra M-02 la que a su vez presenta una mayor conductividad que la muestra M-01. La conductividad de las muestras se determinó mediante la Ecuación 14 midiendo la resistencia eléctrica en el intervalo de 25°C a 600°C y las dimensiones de la muestra.

$$\sigma = \frac{1}{R} \frac{l}{A} = \left[ \frac{1}{\Omega \cdot cm} \right]$$

**Ecuación 14.** Relación de la resistencia eléctrica, el área transversal y la longitud de la muestra con la conductividad eléctrica.

Para determinar la energía de activación para cada una de las cobaltitas sintetizadas se utiliza la Ecuación 15 al ser estos sistemas semiconductores.

$$\sigma = A_0 e^{-E_a/k_b T}$$

**Ecuación 15.** Relación de la conductividad con la energía de activación para un semiconductor.

De esta ecuación se puede obtener:

$$\ln \sigma = -\frac{E_a}{k_b} \frac{1}{T} + \ln A_0$$

**Ecuación 16.** Línea recta para la conductividad eléctrica en un sistema semiconductor.

Con la ecuación anterior se calculó la energía de activación de las tres cobaltitas a partir de la conductividad eléctrica. En la Gráfica 1 se observa que las tres muestras tienen el mismo comportamiento donde se aprecia un cambio de pendiente a un valor aproximado de  $1.65 \times 10^{-3} \frac{1}{K}$  por lo que se obtuvieron dos energías de activación para cada sistema mostradas en la siguiente tabla.

| <b>Energía de Activación (eV)</b> |             |             |
|-----------------------------------|-------------|-------------|
| <i>M-01</i>                       | <i>M-02</i> | <i>M-03</i> |
| 0.15685                           | 0.13418     | 0.15542     |
| 0.4424                            | 0.40701     | 0.39813     |

Tabla 4. Comparación de las energías de activación para la cobaltita M-01, M-02 y M-03.

Al ser muy similares las cobaltitas en cuanto a estructura y conductividad eléctrica, se esperaría que las energías de activación fueran muy similares. Considerando la cantidad de dopaje de cada material se esperaría que variara ligeramente una respecto a otra.

### **Mediciones de termopotencia**

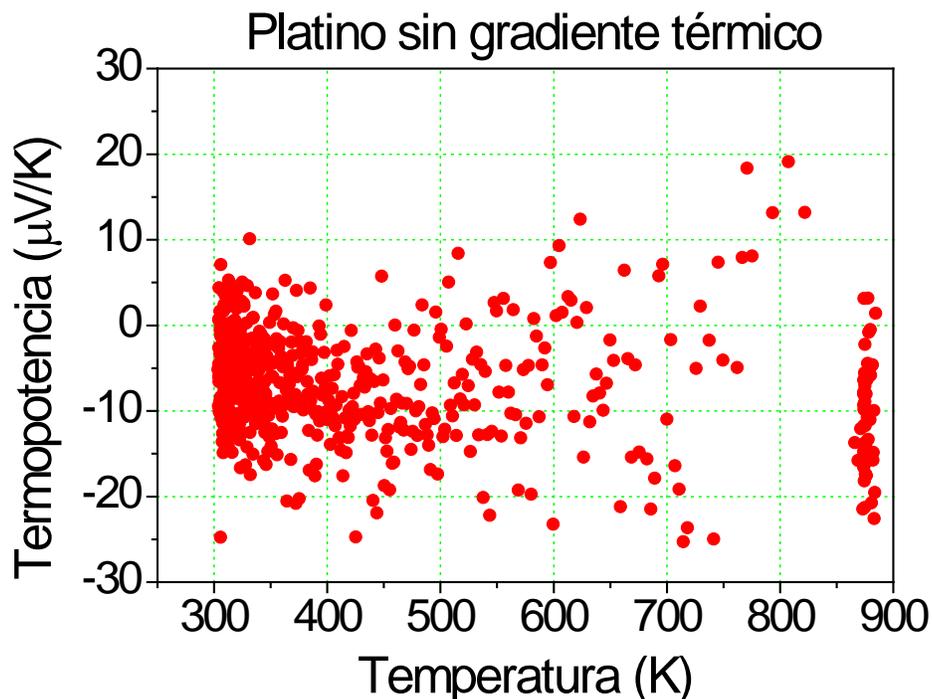
En esta sección se presentarán los resultados de las mediciones en la celda, primeramente para el platino con el fin de compararlo con lo reportado en la literatura (Rowe, 2006); se presentan también los resultados para las cobaltitas de sodio y litio con distintas estequiometrias y la termopotencia para un sistema de ZnO dopado con cobre al 0.10% y finalmente los resultados para  $Sr_3Ru_2O_7$ .

Para asegurar que las mediciones de la celda tengan un comportamiento adecuado, se corrió una primera muestra utilizando el patrón de platino donde no hubo gradientes de temperatura aplicados al sistema.

### **Ruido del sistema**

En vista de que las mediciones de termopotencia eléctrica implican gradientes térmicos muy pequeños (1-4 grados) y de que los voltajes registrados corresponden con valores del orden de microvolts, juzgamos necesarios hacer una estimación del ruido de nuestra celda y evaluar las mejores condiciones para las mediciones. En este caso las condiciones

de tierra física, el ruido de las lámparas de iluminación, el ruido inducido por el motor de la bomba de vacío, y otros factores que se pudieran atribuir a la precisión de los equipos de medición y las conexiones. Con este propósito se diseñó el experimento de medir termopotencia en condiciones de “no gradiente térmico” y así poder hacer una estimación del verdadero efecto del mismo en nuestra mediciones y estimar los valores del ruido eléctrico, una vez que se han incorporado todos los elementos de medición. Las mediciones obtenidas de termopotencia sin haber aplicado ningún gradiente térmico entre los extremos de la muestra son las mostradas en la Gráfica 2.



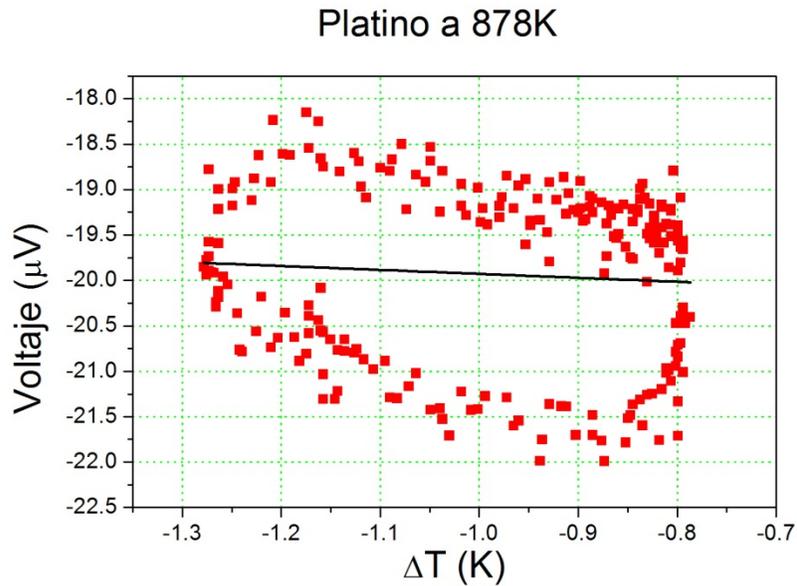
Gráfica 2. Termopotencia medida sin aplicar gradiente térmico entre los extremos de la muestra de platino.

Cuando no se ha impuesto un gradiente térmico entre los extremos de cualquier muestra, los valores del coeficiente Seebeck de la muestra deben de oscilar cerca de cero, la dispersión de los datos es una función



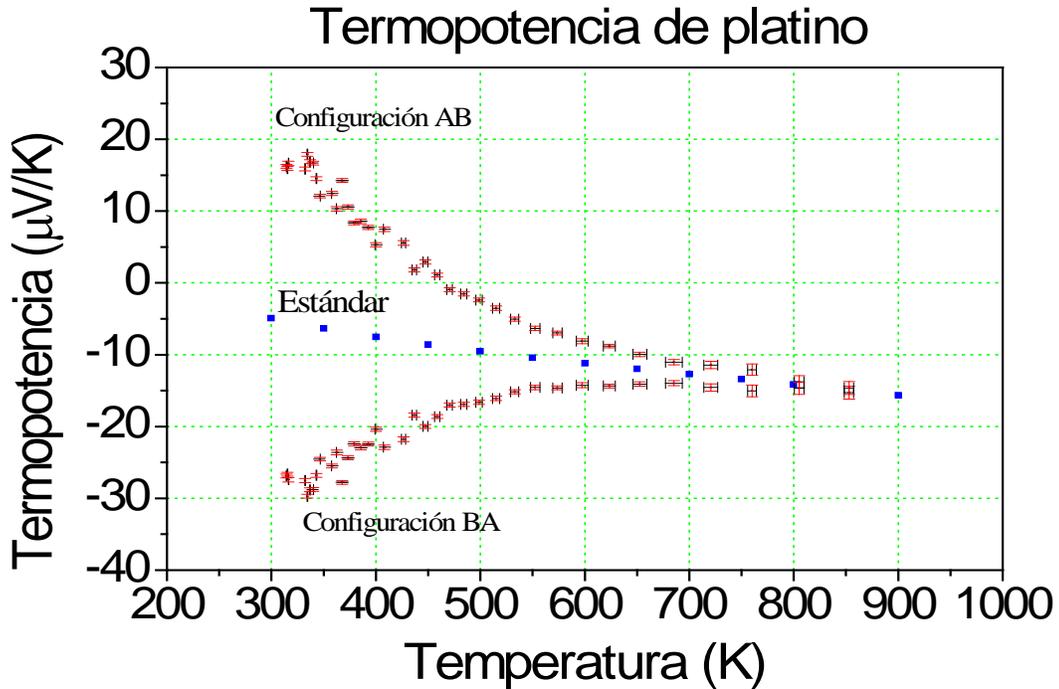
puntos cercana a cero, con una alta incertidumbre asociada y que es del orden de la misma medida de la diferencia de potencial realizada.

### ***Patrón Platino***



**Gráfica 4. Ejemplo de la elipse obtenida con el voltaje medido como función del gradiente térmico impuesto sobre la placa de platino. En negro puede verse el valor de la regresión lineal de los datos, de donde se obtiene la pendiente utilizada para el cálculo de la termopotencia a cada temperatura.**

Los datos de la elipse obtenida para el platino, ya con aplicación de gradiente térmico, presentan una clara tendencia, reduciendo la incertidumbre asociada a la medida a valores tales que generan un coeficiente Seebeck confiable para intervalos a altas temperaturas como se muestra en la Gráfica 5.



Gráfica 5. Resultados de la termopotencia del platino. Los cuadros azules representan la termopotencia reportada en “Thermoelectrics Handbook: Macro to Nano”, la “Configuración AB” representa una de las dos posibles configuraciones al conectar las terminales de la muestra al voltímetro, mientras que la “Configuración BA” representa la otra posibilidad de conectar las terminales.

| Temperatura (K) | S reportado ( $\mu\text{V/K}$ ) | S medido ( $\mu\text{V/K}$ ) | Porcentaje de error en la termopotencia | $\Delta T_{\text{max}}$ (K) |
|-----------------|---------------------------------|------------------------------|-----------------------------------------|-----------------------------|
| 300             | -4.92                           | 10.01                        | 303.5%                                  | 0.07                        |
| 350             | -6.33                           | 8.98                         | 241.8%                                  | 0.13                        |
| 400             | -7.53                           | 6.48                         | 186.0%                                  | 0.14                        |
| 450             | -8.59                           | 2.29                         | 126.7%                                  | 0.12                        |
| 500             | -9.53                           | -2.69                        | 71.8%                                   | 0.16                        |
| 550             | -10.41                          | -6.17                        | 40.8%                                   | 0.22                        |
| 600             | -11.22                          | -8.44                        | 24.8%                                   | 0.25                        |
| 650             | -11.98                          | -9.94                        | 17.0%                                   | 0.28                        |
| 700             | -12.71                          | -11.56                       | 9.1%                                    | 0.30                        |
| 750             | -13.42                          | -12.72                       | 5.2%                                    | 0.35                        |

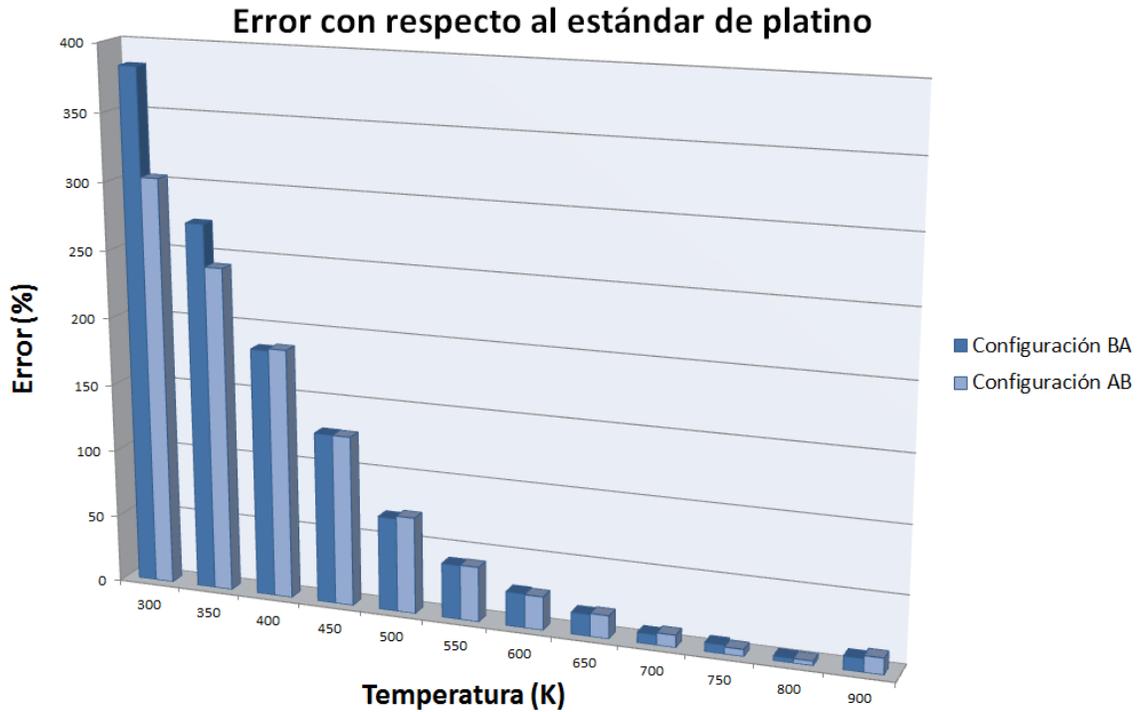
|            |        |        |       |      |
|------------|--------|--------|-------|------|
| <b>800</b> | -14.14 | -13.67 | 3.3%  | 0.38 |
| <b>900</b> | -15.66 | -13.77 | 12.1% | 0.57 |

Tabla 5. Tabla de los resultados obtenidos para la muestra de platino donde se aprecia la diferencia de la termopotencia en el intervalo de temperatura.

Se observa en la Tabla 5, que conforme la temperatura total del sistema disminuye se genera una diferencia significativa respecto a los valores de termopotencia reportados en "Thermoelectrics Handbook: Macro to Nano". Los valores de termopotencia se interpolaron a los valores de temperatura de la Tabla 2, con estos nuevos datos se obtuvo un error de termopotencia asociado a cada valor de temperatura. Como se observa en la Tabla 5 el gradiente térmico disminuye conforme aumenta el porcentaje de error, por lo que se puede asumir que el error en la medida de termopotencia está asociado al decremento del gradiente térmico. Este resultado puede considerarse lógico, ya que los calefactores al estar dentro de la celda sometidos a la misma temperatura que la muestra, varía su conductividad eléctrica con la temperatura. Al aumentar la temperatura total del sistema la potencia disipada aumenta ya que la potencia es función de la resistencia de los alambres de nicromel.

$$W = I^2 R$$

Ecuación 17. Ley de Ohm donde se observa que  $W=W(R)$ .



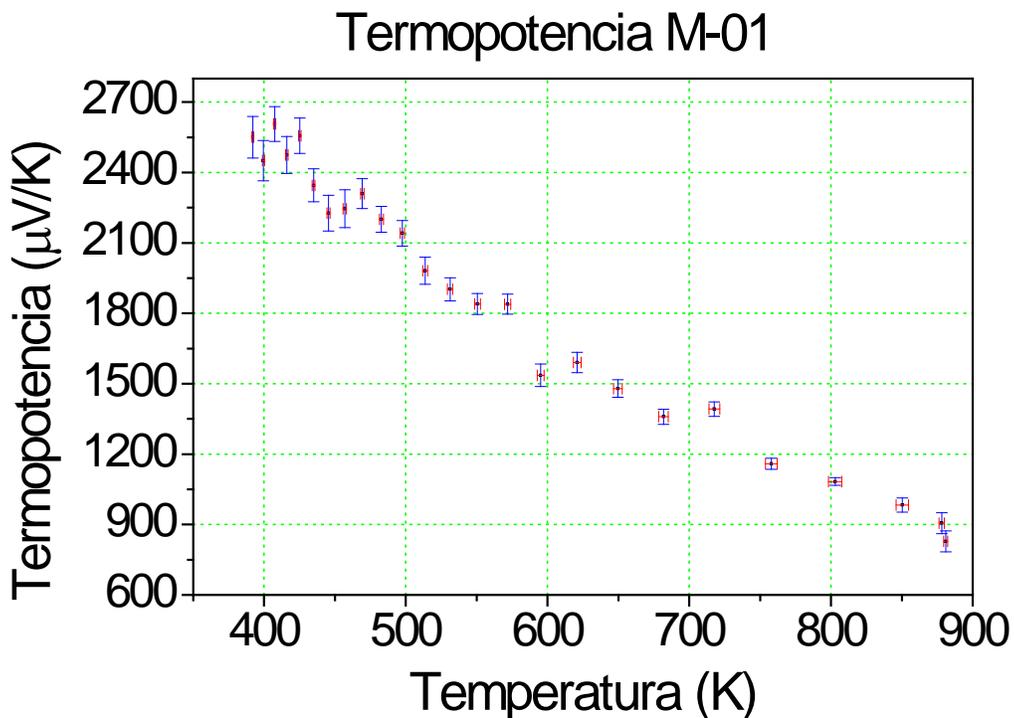
Gráfica 6. Barras del porcentaje de error con respecto al estándar de platino de la configuración de los alambres de voltaje AB y BA.

Como se observa en la Gráfica 6, la configuración de los cables AB es la que presenta menor error comparado a la configuración BA. Observando la Gráfica 5 se aprecia que los datos de esta configuración AB presentan el mismo comportamiento que los datos patrón.

Es por esto que se fijó la configuración AB como la correcta y es a partir de esta configuración que se define la manera en la que se medirá el coeficiente Seebeck para las demás muestras.

## Termopotencia de Cobaltitas

### Muestra M-01



Gráfica 7. Termopotencia de la muestra M-01

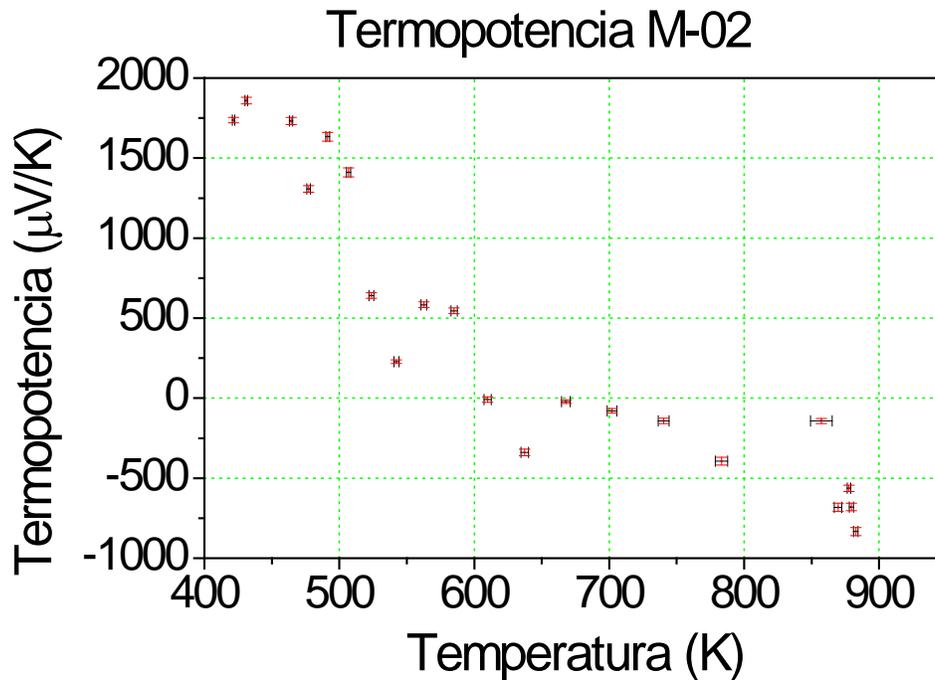
La incertidumbre asociada con la medición de la temperatura se obtiene restando el máximo y el mínimo valor de temperatura absoluta del sistema durante el periodo de una lectura completa, en este caso 100 segundos. La incertidumbre asociada con la termopotencia o coeficiente Seebeck se determina considerando la incertidumbre de la pendiente al momento de hacer la regresión lineal de la elipse obtenida en los 100 segundos que dura una medida.

Como se mostró anteriormente con el platino, conforme la temperatura total del sistema disminuye, la resistencia de los calefactores disminuye, ocasionando una baja en el gradiente térmico lo que a su vez genera

una mayor incertidumbre en la pendiente de la regresión lineal de los datos.

Es importante notar que conforme disminuye la temperatura del sistema el coeficiente Seebeck aumenta.

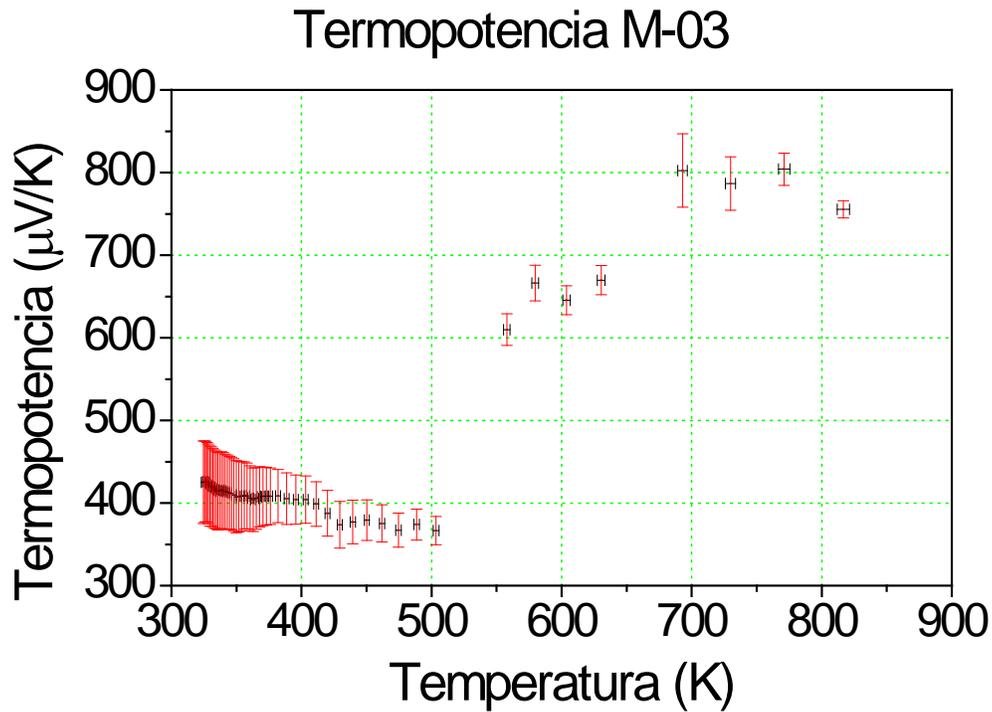
### *Muestra M-02*



Gráfica 8. Coeficiente Seebeck de la muestra M-02

De la misma forma que para la muestra M-01, se obtiene una incertidumbre asociada a la temperatura y una incertidumbre asociada al coeficiente Seebeck. Asimismo, la termopotencia total de la muestra M-02 se desplaza hacia valores negativos (valores de 1800 a -800  $\mu\text{V/K}$ ) con respecto a la termopotencia de la muestra M-01 (valores de 2700 a 900  $\mu\text{V/K}$ ).

Muestra M-03

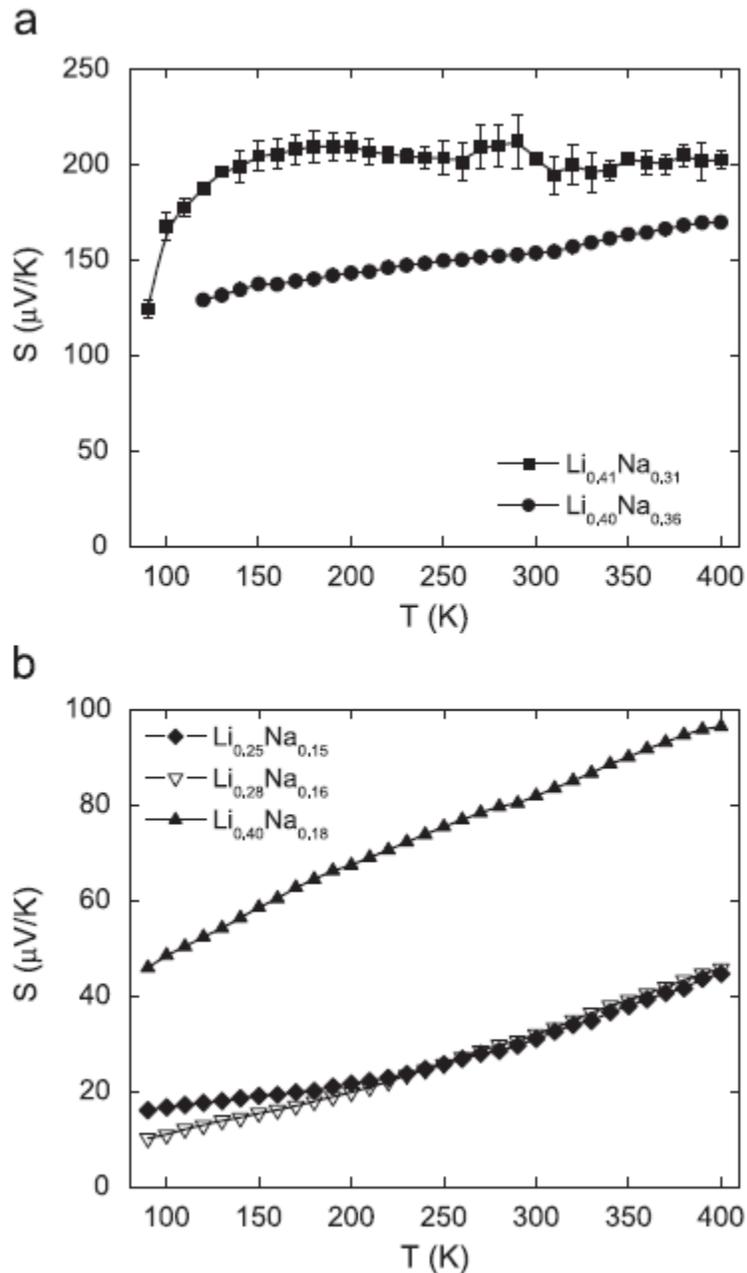


Gráfica 9. Gráfico donde se muestra el coeficiente Seebeck de la muestra M-03

Cabe destacar que la incertidumbre asociada a cada punto aumenta considerablemente con respecto a la termopotencia de las muestras anteriores. Además, la tendencia cuando la termopotencia o coeficiente Seebeck disminuyen (conforme aumenta la temperatura) se invierte habiendo un proporción directa con la temperatura.

### Comparación con cobaltitas reportadas

El grupo de Bos, J.W.G. caracterizó el coeficiente Seebeck de unas serie de cobaltitas dopadas con litio y sodio. En el trabajo ellos reportan las siguientes gráficas tomadas íntegramente del artículo



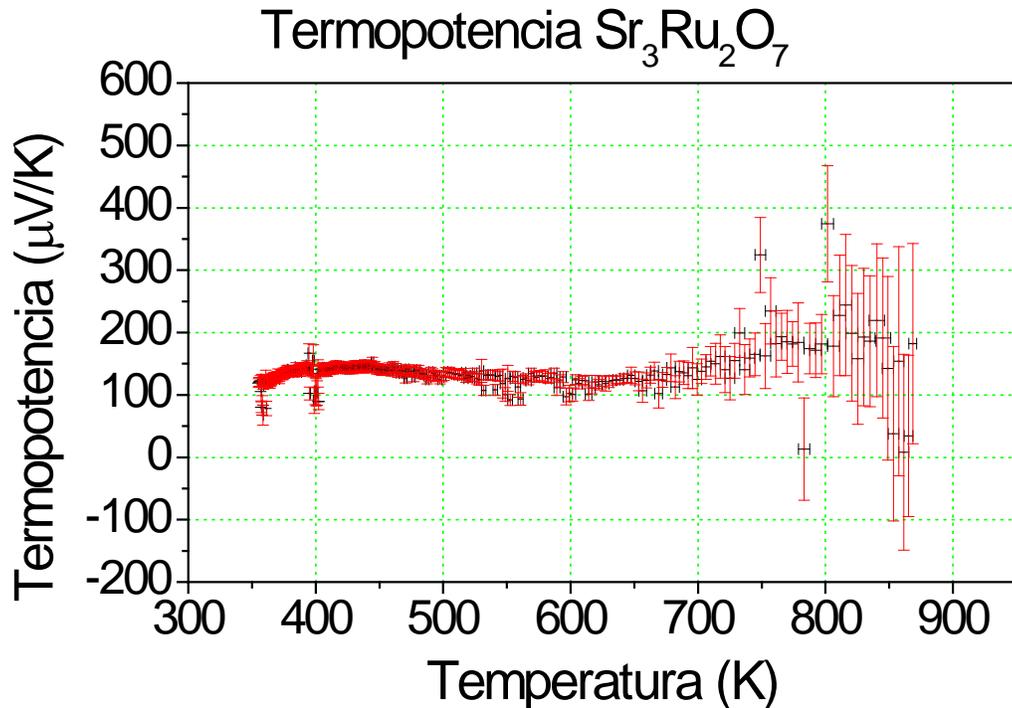
Gráfica 10. Termopotencia o coeficiente Seebeck de las cobaltitas sintetizadas por el grupo de Bos, J.W.G. (Bos, 2007)

Los valores en los cuales oscila la termopotencia de las cobaltitas del grupo de Bos, J.W.G. son alrededor de 150 a 220  $\mu\text{V/K}$  a una temperatura de 400K, esto para las cobaltitas con dopaje  $\text{Li}_x\text{Na}_y$ , siendo  $y > 0.3$ . Para valores de  $y < 0.3$  los valores de termopotencia caen a 100 o 40  $\mu\text{V/K}$  a la misma temperatura. (Bos, 2007)

Comparando estos datos con los obtenidos en este proyecto se podrá observar que hay mucha variación en los valores, teniendo del orden de 1700 a 2700  $\mu\text{V/K}$  a 400K. Cabe destacar que los experimentos realizados a esta temperatura estaban fuertemente afectados por el gradiente térmico pequeño que se generaba debido a la poca resistencia y la pobre conductividad térmica de los calefactores.

En el caso del sistema de platino y la señal de ruido del sistema los resultados son buenos para altas temperaturas. Desafortunadamente para los sistemas de cobaltitas no eran reproducibles los experimentos de Bos, J.W.G. aunque sería interesante encontrar sistemas de semiconductores donde haya reportes del coeficiente Seebeck en el mismo intervalo de temperatura para analizar la reproducibilidad de la celda en otros sistemas semiconductores.

Muestra de  $Sr_3Ru_2O_7$



Gráfica 11. Gráfico donde se muestra la termopotencia o coeficiente Seebeck de la muestra de  $Sr_3Ru_2O_7$ .

A diferencia de las muestras M-01, M-02 y M-03, la incertidumbre asociada al coeficiente Seebeck para esta muestra aumenta conforme aumenta la temperatura. Cabe destacar que esta muestra tiene un comportamiento completamente diferente, siendo ésta una muestra con un comportamiento metálico (la pendiente de resistencia como función de la temperatura es positiva). Analizándolo de esa manera, la muestra metálica de  $Sr_3Ru_2O_7$  respondería más rápido a fluctuaciones de temperatura que las cobaltitas y, como la medida de coeficiente Seebeck se realiza apagando la mufla una vez que el sistema está a  $600^\circ C$  (durante los primeros minutos de medición habrá un descenso

rápido en la temperatura, mientras que el enfriamiento se hará más lento conforme se acerca la temperatura del sistema a la temperatura ambiente) la muestra al ser metálica estará más sujeta a desequilibrios térmicos en altas temperaturas, lo que se traduce como incertidumbre en la medida del coeficiente Seebeck o termopotencia eléctrica para ese intervalo. Conforme se reduce la temperatura del sistema las fluctuaciones de temperatura absoluta disminuyen y con ellas la incertidumbre.

Actualmente el "calor de desperdicio" debido a actividades humanas, donde frecuentemente se involucre la utilización de combustibles fósiles, llega a valores de 15 a 50  $\frac{W}{m^2}$  en las ciudades. Esto implica que si consideramos que en la Ciudad de México se desperdicia 15  $\frac{W}{m^2}$  teniendo un territorio de 1485 km<sup>2</sup> estaríamos teniendo alrededor de 22 GW de desperdicio de calor diario (Society, 2012).

Desarrollar nuevos dispositivos para la optimización energética utilizando materiales termoeléctricos con aplicaciones en altas temperaturas, es de vital importancia ya que se necesita crear sistemas para obtener más energía cada vez más eficientes, con el fin de reducir la contaminación por actividades antropogénicas.

Cabe resaltar, así como se explicó en la sección de uniones, cuando se diseña un dispositivo termoeléctrico, ya sea como generador de energía eléctrica o como dispositivo para enfriamiento, se construyen los arreglos PN con el fin de sumar los coeficientes de Seebeck de los dos materiales y así obtener un máximo en el voltaje producido (para dispositivos generadores de energía eléctrica) o un máximo gradiente térmico (para dispositivos de enfriamiento). Es por esto que resulta interesante buscar un sistema de dos óxidos PN para su estudio y utilización potencial.

## Conclusiones

En este trabajo se diseñó una celda capaz de trabajar en un intervalo de temperaturas de 20°C a 600°C, con las condiciones adecuadas de hermeticidad para trabajar en vacíos de  $10^{-4}$  Torr, o con la posibilidad de imponer atmósferas controladas de gases inertes a presión atmosférica. Se automatizó la celda por medio del desarrollo de un código en lenguaje gráfico que permitió la adquisición de datos de los experimentos sobre efecto termoeléctrico por los equipos de la celda utilizando una interfaz GPIB (IEEE-488).

Como materiales de prueba se sintetizó un sistema de cobaltitas con sustitución de Li y Na mediante el método convencional de química de estado sólido; se caracterizaron mediante difracción de rayos X de polvos y se propuso que estos compuestos son isoestructurales con los previamente reportados de  $\text{LiCoO}_2$ , ya que no fue posible comprobar la existencia de la fase de  $\text{Li}_x\text{Na}_y\text{CoO}_{1.96}$  mediante difracción de rayos X, ya que no hay reportes de este tipo de estructura utilizando este tipo de análisis.

La utilización de la celda para medidas de termopotencia eléctrica que se diseñó permitió mostrar altos valores del coeficiente Seebeck para los sistemas antes señalados, teniendo buena reproducibilidad para temperaturas superiores a 400°C, por el otro lado mientras la temperatura disminuye de los 400°C el error aumenta considerablemente haciendo poco confiable las mediciones por debajo de esta temperatura.

## Perspectivas de trabajo

Por ahora este tipo de celdas no pueden ser adquiridas comercialmente, de hecho, cabe resaltar que, a la fecha ésta es la primera celda de termopotencia eléctrica que puede trabajar a temperaturas de 600°C o incluso superiores en nuestro país. La celda aún está en fase de pruebas y necesita opciones que puedan mejorarla.

La celda de termopotencia que se ha construido permite realizar estas pruebas en un intervalo más amplio de temperaturas que las que ahora se han reportado, pero las "inestabilidades térmicas" hacen que nuestra celda requiera de la incorporación de mejoras en las propiedades de los materiales utilizados en la misma.

Algunos componentes a mejorar serían los calefactores, que por la manera de fabricación es muy difícil que tengan la misma forma y tengan la misma resistencia eléctrica; esto genera un calentamiento con diferentes tiempos de respuesta y diferente potencia disipada para cada calefactor como se pudo apreciar en los resultados del coeficiente Seebeck para el platino. Para resolver este problema, se propone utilizar calefactores de manganita o tungsteno prefabricados, o si es posible y se encuentra un dispositivo Peltier que pueda resistir el intervalo de temperatura de trabajo, sacar provecho de éste y utilizarlo por la ventaja de la reversibilidad del flujo térmico que genera este tipo de materiales disminuyendo los tiempos en los que se genera el gradiente térmico.

Otro factor a mejorar es el montaje de la muestra, ya que esta celda esta diseñada para muestras de ciertas dimensiones (8 a 20 mm de largo) excluyendo la posibilidad de medir termopotencia en monocristales o muestras más pequeñas. La manera de extender el rango de dimensiones de las muestras a medir es un sistema móvil

donde se pueda montar los calefactores en un riel capaz de variar la distancia entre ellos, pudiendo medir efecto Seebeck a muestras del orden de 1mm.

La prueba final que hace atractivo a un material para los fines de un dispositivo termoeléctrico incluye medidas de conductividad térmica, para así definir lo que se denomina "figura de mérito". La medición de conductividad térmica en intervalos de temperaturas altas (300-1000 K), implica la utilización de materiales térmicamente muy estables y la utilización de un conjunto amplio de sensores térmicos para el diseño de la celda que brinde esa facilidad. Éste es uno de los propósitos de un siguiente trabajo que demandará ampliar los recursos instrumentales y de cómputo que en este trabajo se han mostrado.

Los materiales termoeléctricos están ocupando un lugar importante en los centros de investigación sobre energías alternativas y el atractivo tecnológico y comercial de los mismos los ha llevado a ocupar importantes espacios en la industria química de gran escala, la industria aeroespacial y automotriz. Actualmente es posible encontrar compañías con una fuerte inversión en equipos de investigación en esta área y se espera que los esfuerzos de investigación en este campo también sean mayores. Por ahora, los materiales con mejor figura de mérito presentan "inconvenientes químicos" que los hacen poco atractivos; una tarea importante consiste en estudiar sus propiedades electrónicas y estructurales, con el propósito de mejorar las propiedades de los sistemas actualmente propuestos y el restringido intervalo de aplicación.

# Índice de Figuras

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 1. Representación del efecto Seebeck. Esquema del efecto termopar con dos metales tipo a y b unidos en A y B. Al imponer un gradiente térmico entre la unión A y B se generará un potencial eléctrico entre C y D.....                                                                                                                                                                          | 8  |
| Figura 2. Representación esquemática de la distribución de las bandas en metales, semiconductores y aislantes. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                    | 11 |
| Figura 3. Gráfica de la probabilidad de encontrar los electrones a diferentes temperaturas, a $T=0K$ todos los electrones del átomo se encuentran en el intervalo de $E \leq E_F$ mientras que a $T > 0K$ la probabilidad de encontrar electrones por encima del nivel de Fermi es $F(E) > 0$ .....                                                                                                    | 16 |
| Figura 4. Efecto sobre la Energía de Fermi al sustituir o intercalar átomos en la red de un cristal semiconductor.....                                                                                                                                                                                                                                                                                 | 17 |
| Figura 5. Al agregar impurezas en un semiconductor tipo N y tipo P aparecen nuevas bandas energéticas adicionales en las cuales puede tener lugar la conducción.....                                                                                                                                                                                                                                   | 20 |
| Figura 6. La unión tipo NP actúa como un rectificador de la corriente. .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | 21 |
| Figura 7. Esquema donde se observa el efecto del voltaje de polarización. En A sentido correcto del voltaje aplicado, disminuye la región de agotamiento promoviendo el movimiento de electrones y huecos entre los dos materiales; en B, sentido contrario del voltaje aplicado, aumenta la región de agotamiento impidiendo movimiento de los huecos y los electrones entre los dos materiales. .... | 22 |
| Figura 8. Ejemplo de curvas para la figura de mérito en función de la temperatura. (Rowe, 2006) .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | 24 |
| Figura 9. Comportamiento de $S$ , $Z$ , $\kappa$ y $\sigma$ en función de los portadores de carga. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                | 25 |
| Figura 10. Estructura del compuesto $LiNaCoO_2$ donde se aprecia claramente su estructura laminar. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                | 32 |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 11. Celda unitaria para el compuesto $\text{LiNaCoO}_2$ remarcando la coordinación para cada uno de los iones. ....                                                                                                                                                                                                         | 32 |
| Figura 12. Estructura de $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_3$ tipo perovskita con octaedros distorsionados, $\text{Pr}^{3+}$ y $\text{Ca}^{2+}$ son los átomos de color verde y $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{4+}$ son los átomos en el centro del octaedro que comparte las esquinas con los átomos rojos que son oxígenos. .... | 33 |
| Figura 13. Diagrama de la celda construida con sus principales componentes. ....                                                                                                                                                                                                                                                   | 35 |
| Figura 14. Esquema del porta muestras donde se aprecian las conexiones y el arreglo utilizado para la medición de la termopotencia eléctrica. ....                                                                                                                                                                                 | 38 |
| Figura 15. Diagrama del atravesador donde se muestra el número de pines y el orden para su conexión. ....                                                                                                                                                                                                                          | 39 |
| Figura 16. Modificaciones de la parte frontal de la tapa (NW-50) de la celda para montar el sistema de termopotencia eléctrica. ....                                                                                                                                                                                               | 40 |
| Figura 17. Modificaciones de la parte interna de la tapa (NW-50) de la celda para montar el sistema de termopotencia. Un corte transversal del sistema nos permite ver la media caña, el atravesador y los tubos de acero inoxidable, los cuales atravesarán la pieza de acero inoxidable. .                                       | 41 |
| Figura 18. Corte transversal de la tapa (NW-50) con el atravesador y los tubos de acero inoxidable. ....                                                                                                                                                                                                                           | 42 |
| Figura 19. Circuito utilizado para apagar o encender los calefactores de la muestra de una forma alternada. Mientras uno está encendido, el otro está apagado y viceversa. ....                                                                                                                                                    | 43 |
| Figura 20. Diagrama del programa que se diseñó para el control de los equipos desde LabView. ....                                                                                                                                                                                                                                  | 46 |
| Figura 21. Ejemplo de las gráficas que se obtienen al ejecutar el programa. Como se puede observar la gráfica de la izquierda, bajo las condiciones especificadas arriba, se obtiene es una elipse que tiene 100 puntos, al haber corrido los 100 puntos se toma la pendiente de la                                                |    |

elipse, se borra la gráfica, y la pendiente de la elipse se grafica contra la temperatura de la muestra (gráfica de la derecha) obteniendo la termopotencia en el intervalo deseado de temperaturas. ....47

## Bibliografía

- Acosta V., C. C. (1975). *Curso de Física Moderna*. México: Harla.
- Bell, L. E. (2008). Cooling, Heating, Generating Power, and Recovering Waste Heat with Thermoelectric Systems. *Science*, 321, 1457-1461.
- Bos, J. (2007). Magnetic and Thermoelectric properties of layers  $\text{Li}_x\text{Na}_y\text{CoO}_2$ . *Solid State Chemistry*, 3211-3217.
- Chang, R. (2002). *Química*. Colombia: McGraw Hill.
- Fergus, J. W. (2012). Oxide materials for high temperature thermoelectric energy conversion. *Journal of the European Ceramic Society*, 525-540.
- G. Busch, H. S. (1975). *Lectures on Solid State Physics*. Pergamon Press.
- Hsu, K. F. (2004). Cubic  $\text{AgPbmSbTe}_{2+m}$ : Bulk Thermoelectric Materials with High Figure of Merit. *Science*, 303(5659), 818-821.
- Irene, E. (2005). *Electronic Materials Science*. New Jersey: Wiley-Interscience.
- Jihui Yang, F. R. (2009). Automotive Applications of Thermoelectric Materials. *Journal of Electronic Materials*, 1245-1251.
- Koshibae, W., Tsutsui, K., & Maekawa, S. (2000). Thermopower in cobalt oxides. *Physical Review B*, 6869-6872.
- Masuda, H., Fujita, T., Miyashita, T., Minoru, S., Yukio, Y., Yokishiaki, K., y otros. (2003). Transport and Magnetic Properties of  $\text{R}_{1-x}\text{A}_x\text{CoO}_3$  (R=La, Pr and Nd; A=Ba, Sr and Ca). *Journal of the Physical Society of Japan*, 873-878.

- Nemir D, B. J. (2010). On the significance of the thermoelectric figure of merit  $Z$ . *Journal of Electronic Materials*, 1897-1901.
- P.M. Chaikin, J. K. (Febrero de 1975). Apparatus for thermopower measurements on organic conductors. *Review of Scientific Instruments*, 46(2).
- Pavplov, P. (1987). *Física del Estado Sólido*. URSS: Mir Moscú.
- R.J. Balsys, R. L. (1994). The structure of  $\text{Li}_{0.43}\text{Na}_{0.36}\text{CoO}_{1.96}$  using neutron powder diffraction. *Solid State Ionics*, 69, 69-74.
- Rowe, D. M. (2006). *Thermoelectrics Handbook*. New York: Taylor and Francis Group.
- Society, A. M. (20 de 02 de 2012). *Meteorology Glossary*. Recuperado el 07 de 11 de 2012, de [http://glossary.ametsoc.org/wiki/Anthropogenic\\_heat](http://glossary.ametsoc.org/wiki/Anthropogenic_heat)
- Terasaki, Y., & Uchinokura, K. (1997). Large thermoelectric power in  $\text{NaCo}_2\text{O}_4$ , single crystals. *Physical Review B*, 685-687.
- Watronix Inc. (2012). *Thermoelectric Peltier*. Recuperado el 10 de Noviembre de 2012, de <http://www.inbthermoelectric.com/Thermoelectric-Peltier-Modules/Power-Generators/inbC1-127.08HTS.html>
- Young Cho, G., & E. Moore, J. (2011). Topological BF field theory description of topological. *Annals of Physics*, 1515-1535.
- Zhi-min, W., Chung-yang, K., Xin-qiang, W., & Fang-wei, W. (2010). Magnetic properties and spin state transition of  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}(\text{Co}_{1-y}\text{Ga}_y)\text{O}_3$ . *Journal of Applied Physics*, 107.

*"El éxito consiste en obtener lo que se desea.*

*La felicidad en disfrutar lo que se obtiene."*

-Ralph Waldo Emerson-