



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO

---

---

FACULTAD DE CIENCIAS

Construcción de un regulador térmico basado en  
una celda Peltier para el estudio de materiales  
termocrómicos

T E S I S

PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

Físico

PRESENTA:

Hugo Sánchez Lozada

TUTORA

Dra. Edna Magdalena Hernández González





Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

## Hoja de Datos del Jurado

### 1. Datos del alumno

Sánchez  
Lozada  
Hugo  
5511978350  
Universidad Nacional Autónoma de México  
Facultad de Ciencias  
Física  
307285120

### 2. Datos del tutor

Dra  
Edna Magdalena  
Hernández  
González

### 3. Datos del sinodal 1

Dr  
José Ignacio  
Jiménez  
Mier y Terán

### 4. Datos del sinodal 2

Dr  
Roberto Ysacc  
Sato  
Berrú

### 5. Datos del sinodal 3

Dr  
Doroteo  
Mendoza  
López

### 6. Datos del sinodal 4

Dr  
Víctor Manuel  
Velazquez  
Aguilar

### 7. Datos del trabajo escrito.

Construcción de un regulador térmico basado en una celda Peltier para el estudio de materiales termocrómicos  
70p  
2019

- *¿Sabes de que están hechos los sueños?*

- *¿Hechos? Sólo son sueños.*

- *No. No lo son. La gente cree que no son reales porque no son materia, partículas. Son reales. Están hechos de puntos de vista, imágenes, recuerdos, juegos de palabras y esperanzas perdidas...*

*Dr. Dee - Preludios nocturnos*

*Sandman, Neil Gaiman*

*El hombre de negro huía a través del desierto, y el pistolero iba en pos de él.*

*La Torre Oscura I. El pistolero, Stephen King*



Agradecemos al proyecto DGAPA PAPIME PE111319 .

A mi padre por siempre cuidar de mí.

A mi madre por su amor comprensión y por tanto esfuerzo para sus hijos

A mis amigos por distraerme tanto con momentos divertidos, sin ustedes me hubiera titulado antes y este trabajo no sería posible

A ti pequeña polillita por tu apoyo y compañía en todos los momentos difíciles y por todo los momentos buenos que hiciste posible

A mi asesora por el tiempo, dedicación y paciencia en la elaboración de este documento

Con el fin de analizar diferentes tipos de transiciones de fase se implementó un dispositivo regulador térmico de bajo costo basado en una celda Peltier. Se analizaron tres muestras de materiales termocrómicos; pigmentos comerciales presentes en forma de tinte leuco, cristal líquido y el complejo  $Fe^{II}(hptrz)_3(OTs)_2$  con transición de espín haciendo especial énfasis en este último. El dispositivo implementado varía su temperatura de manera lineal respecto al tiempo. Y el experimento consistió en someter las muestras de los materiales a un ciclo de incremento y disminución lineal de temperatura, cuantificando la reflectancia de la muestra con ayuda de un microscopio digital y un software de análisis de imágenes. Se logró identificar y comparar los tipos de transición de fase de los compuestos y se determinó la temperatura de transición para cada uno además del tipo de transición observada.



# Índice de figuras

1.1. Estructura interna de un TEM . . . . .	2
2.1. Esquema básico de un termopar. El voltaje o fem del termopar depende de la diferencia en los niveles de Fermi de metal A y metal B, además de la diferencia entre la temperatura de unión $T_1$ y $T_2$ . Imagen tomada de [6]. . . . .	5
2.2. Instrumento utilizado por Seebeck para observar la deflexión de una aguja de brújula debido a una corriente termoeléctrica inducida por el calentamiento de la unión de dos metales diferentes (A y B). Tomada de [9] . . . . .	7
2.3. Bandas de conducción, valencia y energía de Fermi de un semiconductor. Ningún electrón puede estar por encima del nivel de Fermi a 0 K, y que ninguno tiene energía del nivel de Fermi y no hay estados de energía disponibles en el espacio de la banda (a) al cero absoluto, (b) a la temperatura ambiente, mostrando electrones y huecos térmicamente excitados . . . . .	8
2.4. Esquema del efecto Peltier . . . . .	10
2.5. Tipos de semiconductores extrínsecos. (a) tipo n. (b) tipo p. . . . .	11
2.6. Esquema del funcionamiento de una celda Peltier. . . . .	12
2.7. Esquema del efecto Thomson . . . . .	13
2.8. Fases de cristales líquidos termocrómicos. Adaptado de [25] . . . . .	16
2.9. Secuencia de colores en cristales líquidos termocrómicos. Tomado de [26]. . . . .	17
2.10. Representación esquemática de sistema leuco compuesto de tinte, revelador y solvente . Tomado de [27]. . . . .	18
2.11. Colorante leuco que cambia de estructura, y de color según el pH cuyo cambio está inducido por la temperatura. . . . .	18
2.12. - Esquema del efecto del spin de transición sobre el complejo octaédrico $Fe^{II}$ . Adaptado de [32]. . . . .	21

2.13. Los principales tipos de curvas de transición de espín representados como fracción de alto espín mol ( $\gamma_{HS}$ ) vs. la temperatura (T). a) gradual, b) incompleta, c) abrupta, d) de dos etapas y e) abrupta con histéresis. Estas gráficas se obtuvieron a partir de datos experimentales con técnicas de susceptibilidad magnética, respaldada por espectroscopía de Mössbauer y capacidad térmica. Adaptado de [46]. . . . .	21
3.1. Estructura interna de una Celda Peltier. . . . .	24
3.2. Celda Peltier Power-Cycling Series PC4,12,F1,3030,TA,W6.Tomada de [33] . . . . .	24
3.1. Características de la celda Peltier utilizada. . . . .	25
3.3. Curvas de rendimiento a $T_h = 25^\circ \text{C}$ de la celda Peltier utilizada. Tomada de [33] . . . . .	25
3.4. Disipador HP P/N: 577795-001. . . . .	26
3.2. Características del disipador HP P/N: 577795-001. . . . .	26
3.4. Señal de onda cuadrada de amplitud acotada (0V,5V) mostrando el ciclo de trabajo. . . . .	27
3.5. Placa de desarrollo Arduino Nano V3.0. . . . .	28
3.3. Características de Arduino Nano V3.0. . . . .	28
3.6. Modulo driver de alta potencia IBT2 43A. . . . .	29
3.4. Características del modulo driver IBT2 43A. . . . .	29
3.7. Diagrama eléctrico del regulador térmico. . . . .	30
3.8. Aplicación de pasta térmica. . . . .	31
3.9. Planos de la base del prototipo de regulador térmico. . . . .	32
3.10. Ensamble del prototipo de regulador térmico. . . . .	32
3.11. Termómetro de termopar HH802U. . . . .	33
3.12. Microscopio USB PCE-MM 800 500X. . . . .	34
3.13. Montaje experimental. Ventilador del disipador conectado a fuente de poder de 12 V DC, y celda Peltier conectada una fuente de poder regulable, . . . . .	35
3.14. Gráfica de temperatura vs voltaje (Fuente DC). Donde $T_1$ es la temperatura del lado caliente de la celda y $T_2$ es la temperatura del lado frío de la celda. . . . .	36
3.15. Montaje experimental para controlar la temperatura de la celda Peltier con un Arduino Nano V3.0. . . . .	37
3.16. Gráfica temperatura vs voltaje (Voltaje suministrado a través de una señal PWM.) . . . . .	38
4.1. Temperatura vs voltaje, para una señal PWM aplicada a la celda Peltier. . . . .	40
4.2. Temperatura vs tiempo. Aplicando 8 V al circuito, con el termopar T1 situado en el centro de la celda y con una señal PWM. . . . .	41
4.3. Muestra un sección de la celda peltier donde se colocaron dos termopares con una distancia de 1 cm. El centro de la cruz indica el centro de la celda. . . . .	42
4.4. Temperatura vs tiempo, sensor de temperatura $T_2$ a un centímetro de distancia del centro de la celda. . . . .	43

4.5. Temperatura vs tiempo de los máximos de temperatura obtenidos trabajando con 8 V en dos zonas distintas de la celda peltier. . . . .	44
4.6. Temperatura vs tiempo a temperatura ambiente una vez alcanzada la temperatura final en dos zonas distintas de la celda peltier. . . . .	45
5.1. (a) Estructura esperada de la cadena para los complejos de la familia triazol. (b) hptrz = 4-heptil-1,2,4-triazol. (c) El grupo tosilato unido a un grupo orgánico R. . . . .	48
5.2. Region de interés de la imagen gris de 8 bits de la muestra de material con transición de espín. . . . .	49
5.3. Tres ciclos de temperatura de la muestra $Fe^{II}(hptrz)_3(OTs)_2$ . . . . .	50
5.4. Cambio de baja reflectividad a alta reflectividad de la muestra de material con transición de espín (derecha) y de la muestra de pigmento termocrómico leuco (izquierda). . . . .	51
5.5. Tres ciclos de temperatura de la muestra de cristal liquido comercial, con $T_c = 29,5^{\circ}C$ . . . . .	54
5.6. Muestra de un segmento de termómetro termocrómico correspondiente a 86 grados Fahrenheit / 30 grados Celsius. De arriba a abajo, cambio de reflectividad de baja a alta. . . . .	54
5.7. Tres ciclos de aumento de temperatura de la muestra de pigmento termocrómico leuco comercial, con $T_c = 27,8^{\circ}C$ . . . . .	55
5.8. Tres ciclos de disminución de temperatura de la muestra de pigmento termocrómico leuco comercial, con $T_c = 25,8^{\circ}C$ . . . . .	56
7.1. Orbitales $d$ . . . . .	60
7.2. Campo de carga eléctrica, esféricamente simétrica. . . . .	60
7.3. Influencia de un entorno esférico en orbitales $d$ . . . . .	61
7.4. Orientaciones de los orbitales $d$ en relación con los ligandos de configuración octaédrica. . . . .	61
7.5. Influencia de un entorno esférico y octaédrico en orbitales $3d$ . . . . .	62



# Índice general

<b>Agradecimientos</b>	<b>II</b>
<b>Resumen</b>	<b>III</b>
<b>Índice de figuras</b>	<b>V</b>
<b>Introducción</b>	<b>1</b>
1.1. Módulos termoeléctricos . . . . .	1
1.2. Hipótesis . . . . .	3
1.3. Objetivos . . . . .	3
1.3.1. Objetivo General . . . . .	3
1.3.2. Objetivos específicos: . . . . .	3
1.4. Metodología de desarrollo . . . . .	4
<b>Marco Teórico</b>	<b>5</b>
2.1. Efectos Termoeléctricos . . . . .	5
2.1.1. Efecto Seebeck . . . . .	6
2.1.2. Efecto Peltier . . . . .	9
2.1.3. Efecto Thomson . . . . .	13
2.2. Materiales termocrómicos . . . . .	14
2.2.1. Cristales líquidos termocrómicos . . . . .	15
2.2.2. Tintes Leuco . . . . .	17
2.2.3. Materiales de transición de espín . . . . .	19
<b>Plataforma Experimental</b>	<b>23</b>
3.1. Regulador Termoeléctrico . . . . .	23
3.1.1. Celda Peltier . . . . .	23
3.1.2. Métodos de estabilizar la temperatura en celdas Peltier . . . . .	25
3.1.2.1. Disipador de calor . . . . .	26
3.1.2.2. Etapa de control mediante señal PWM . . . . .	26
3.1.2.3. Placa de control . . . . .	27
3.1.3. Etapa de potencia . . . . .	29
3.2. Construcción del regulador térmico . . . . .	30
3.2.1. Adquisición de datos . . . . .	33
3.2.2. Montaje inicial . . . . .	34



3.2.3.	Resultados preliminares . . . . .	35
3.2.4.	Resultados usando una señal PWM . . . . .	36
<b>Pruebas Experimentales</b>		<b>39</b>
4.1.	Montaje final . . . . .	39
4.1.1.	Construcción del Algoritmo de control de la señal PWM . . . . .	39
4.1.2.	Señal PWM con aumento de potencial lineal y progresivo . . . . .	39
4.1.3.	Homogeneidad de la superficie de la celda Peltier . . . . .	41
4.2.	Conclusiones . . . . .	45
<b>Estudio de materiales Termocrómicos</b>		<b>47</b>
5.1.	Materiales con transición de espín . . . . .	47
5.2.	Otros materiales termocrómicos comerciales . . . . .	52
5.2.1.	Cristal liquido . . . . .	52
5.2.2.	Tinte leuco . . . . .	55
5.3.	Comparación . . . . .	56
<b>Conclusiones</b>		<b>57</b>
6.1.	Conclusiones . . . . .	57
6.2.	Trabajos futuros . . . . .	57
<b>Apéndice</b>		<b>59</b>
7.1.	A1 . . . . .	59
7.1.1.	Teoría de campo cristalino[50][35] . . . . .	59
7.2.	A2 . . . . .	64
7.2.1.	Señal PWM prueba . . . . .	64
7.2.2.	Algoritmo de control de la señal PWM . . . . .	64
7.2.3.	PWM con aumento de potencial lineal y progresivo . . . . .	65

# Introducción

## 1.1. Módulos termoelectricos

Los materiales que presentan transiciones de fase que se reflejan en un cambio en las propiedades ópticas de material son de amplio interés por su posible utilización como sensores, switches, memorias, filtros solares, etc. En particular los materiales termocrómicos, es decir aquellos cuyas propiedades ópticas varían dependiendo de la temperatura han sido ampliamente estudiados por sus aplicaciones en la industria como sensores de temperatura [1]. En los edificios o viviendas para reducir los costos energéticos necesarios para calentar y enfriar el inmueble, en la milicia para mejorar el camuflaje, etc.

Para el análisis de propiedades de materiales cuyas propiedades físicas dependen de la temperatura se requiere de un control preciso de la temperatura de las muestras lo cual no se puede alcanzar con parrillas eléctricas y se logra comúnmente mediante el uso de cámaras ambientales. Los principales inconvenientes de las cámaras ambientales son su elevado costo y la gran cantidad de energía requerida para alcanzar un determinado incremento o disminución de la temperatura; entre sus desventajas está el hecho de que cuando la muestra se mantiene en una cámara su superficie ya no es accesible, lo que dificulta la manipulación *In situ*. Por lo anterior es altamente deseable la disponibilidad de un regulador térmico, adecuadamente pequeño, rápido y versátil que pueda permitir acceso directo a la muestra. Para este fin, la elección natural es el uso de los módulos termoelectricos (TEM, por sus siglas en inglés, Thermoelectric Module) los cuales son bombas de calor de estado sólido y basan su funcionamiento en el denominado efecto Peltier [2].

Los TEM también conocidos como celdas Peltier, normalmente consisten en una celda o módulo formada por un arreglo de parejas de elementos de semiconductor, principalmente telurio de bismuto, fuertemente dopado para crear un exceso (*tipo n*) o deficiencia (*tipo p*) de electrones. En la celda el calor absorbido de una unión fría se bombea a una unión caliente en una tasa proporcional a la corriente que pasa a través del circuito y el número de parejas de elementos semiconductores. En el uso práctico, las parejas de semiconductores se combinan en un módulo (figura 1.1) donde están conectados eléctricamente en serie y térmicamente en paralelo. Durante el funcionamiento del TEM la corriente continua fluye para crear una transferencia de calor y una diferencia de temperatura a través de dos superficies cerámicas, causando que una de las superficies del TEM permanezca fría mientras que la otra permanezca caliente, per-

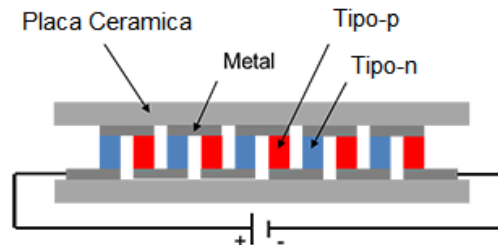


Figura 1.1: Estructura interna de un TEM

mitiendo lograr diferencias de temperatura de hasta  $70\text{ }^{\circ}\text{C}$  [2]. Por estas características los TEM, resultan ideales para la construcción de enfriadores o calentadores de uso común.

A pesar de que los TEM requieren de una alta demanda de corriente estos tienen una alta eficiencia cuando el volumen a enfriar o calentar es pequeño. Comparados con los sistemas de enfriamiento tradicionales, cuando el volumen que se desea enfriar aumenta, los TEM tienen una eficiencia pobre. Pero en el caso del estudio de muestras microscópicas como es el caso de los materiales estudiados en esta investigación la eficiencia energética es muy superior. Las parrillas y cámaras ambientales requieren mucha más energía para operar la cual en su gran mayoría se desperdicia ya que dichos instrumentos están diseñados para calentar volúmenes de muestras mucho más grandes respecto a las muestras que se analizaron para este proyecto.

Baderna *et al.* [3], construyeron un regulador térmico que permite la caracterización de circuitos integrados (CI) en un amplio intervalo de temperaturas. Dado que la evaluación experimental de circuitos integrados requiere un acceso a su superficie, ya que a menudo las mediciones se llevan a cabo mediante microscopios se optó por un regulador térmico basado en una celda Peltier, que se coloca cerca de la parte inferior del dispositivo bajo prueba. Obtuvieron como principales ventajas el bajo costo, tamaño portátil, control preciso de temperatura y tiempo de asentamiento térmico rápido [3]. El intervalo de temperatura medido fue de  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  hasta  $+120\text{ }^{\circ}\text{C}$  con un tiempo de asentamiento de aproximadamente 4 min.

Gerson *et al* [4], diseñaron y construyeron una plataforma experimental para el control retroalimentado de un regulador térmico basado en un TEM, probando que mediante el empleo de metodologías de control es posible aumentar la eficiencia de los módulos termoeléctricos, haciéndolos una mejor opción para el diseño y construcción de enfriadores o calentadores de uso común y no solo de uso específico como actualmente se emplean.

En esta Tesis se propone construir y controlar un regulador térmico basado en una celda Peltier estándar comercial, además de mostrar su rendimiento en la caracterización de diversos materiales termocrómicos, como lo son los tintes leuco, los cristales líquidos y los materiales que presentan transición de espín[1]. En específico, se busca

caracterizar las propiedades termoeléctricas del funcionamiento de una celda Peltier y en base a estas, diseñar un sistema de control de temperatura. Esta aplicación de las celdas Peltier es un tema que ha sido poco abordado y con una aplicación directa. Por lo tanto, se busca aportar una técnica para caracterización de materiales con propiedades termo-ópticas que requieren un control preciso de la temperatura, además de presentar una opción mucho más económica y versátil que las disponibles comúnmente en el mercado. Adicionalmente, siempre que los límites de temperatura especificados en su superficie caliente no se superen, una celda Peltier también tiene la ventaja de mostrar alta fiabilidad y una vida útil extremadamente larga[2].

## 1.2. Hipótesis

Tomando en cuenta las principales ventajas ofrecidas por un módulo termoeléctrico, además de la aplicación de un sistema apropiado de control y los circuitos de soporte adecuados se pretende construir un dispositivo regulador de temperatura de pequeño tamaño y peso con un control fino de temperatura, y con un rápido tiempo de asentamiento. El regulador térmico también tendrá la posibilidad de proporcionar ciclos de calentamiento/enfriamiento (como es deseable cuando se busca establecer la temperatura de transición en materiales termocrómicos).

## 1.3. Objetivos

### 1.3.1. Objetivo General

Construir un regulador térmico basado en una celda Peltier que permita la caracterización de muestras de materiales termocrómicos.

### 1.3.2. Objetivos específicos:

- Diseñar el circuito que conformara el prototipo experimental y elegir sus componentes teniendo como objetivo el control electrónico de una celda Peltier.
- Caracterizar los parámetros de incremento de temperatura respecto al potencial eléctrico y corriente aplicado a una celda Peltier comercial.
- Construir la parte mecánica del regulador térmico que constará de una base para el soporte la celda Peltier, disipadores de calor y sensores de temperatura.
- Construir la etapa de potencia eléctrica PWM necesaria para el control del regulador térmico.
- Aplicar una estrategia de control del regulador térmico empleando Arduino®.
- Caracterizar muestras de materiales termocrómicos incluyendo un compuesto que presenta transición de espín.

## 1.4. Metodología de desarrollo

Se seguirá un grupo de procesos sistemáticos para la caracterización, el diseño, construcción y pruebas del sistema propuesto.

**Caracterización:** Se caracterizará una celda Peltier estándar con el propósito de conocer sus propiedades termoeléctricas en un rango de temperatura controlada y bajo un determinado intervalo de voltajes y corrientes aplicados.

**Delimitación del proyecto:** Se plantea la idea de probar que es posible controlar una celda Peltier mediante alguna técnica de control y se fijan los alcances del proyecto. Además de elegir una estrategia de control adecuada.

**Diseño y análisis del prototipo:** Se eligen los circuitos y elementos de soporte para un prototipo experimental capaz de efectuar pruebas de control del TEM, posteriormente se verifica que el prototipo propuesto cumpla con los requerimientos necesarios para la realización de las pruebas pertinentes con la estrategia de control seleccionada.

**Construcción del prototipo:** Se procede a la construcción física del prototipo con sus correspondientes etapas de control y potencia necesarias su el correcto funcionamiento haciendo énfasis en el uso de componentes de fácil adquisición y bajo costo. Se verifica que el prototipo físico cumpla con los objetivos del proyecto.

**Experimentación:** Se realizarán los experimentos que evaluarán el rendimiento del regulador térmico en análisis de muestras de materiales con propiedades termo ópticas, se concluirá la viabilidad del sistema como instrumento de experimentación en el laboratorio.

**Documentación:** En esta fase, se documenta todo el proceso de diseño, construcción y resultados experimentales obtenidos mediante el sistema. Esto incluye el documento final de tesis.

# Marco Teórico

## 2.1. Efectos Termoelectricos

La termoelectricidad es un fenómeno en el cual señales eléctricas tales como campos eléctricos, corriente o cargas son generados por un gradiente térmico o por un flujo de calor. La teoría de la termoelectricidad fue desarrollada por Lord Kelvin Thomson, con base en los portadores de carga dinámica en los metales, con la proposición del denominado efecto Thomson como resultado principal [11]. Existen 3 procesos significativos de conversión de energía en un dispositivo termoelectrico. Estos son los efectos Seebeck, Peltier y Thomson. Estos efectos termoelectricos pueden ser ilustrados a partir del termopar mostrado en la figura 2.1, tomando en cuenta que es un circuito formado de 2 conductores diferentes, *A* y *B*, que están conectados térmicamente en paralelo y eléctricamente en serie [6].

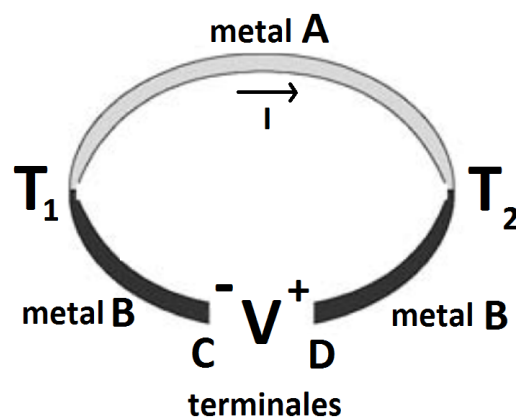


Figura 2.1: Esquema básico de un termopar. El voltaje o fem del termopar depende de la diferencia en los niveles de Fermi de metal A y metal B, además de la diferencia entre la temperatura de unión  $T_1$  y  $T_2$ . Imagen tomada de [6].

### 2.1.1. Efecto Seebeck

El efecto Seebeck es la generación de voltaje en un circuito termopar cuando una diferencia de temperaturas es mantenida entre sus dos caras [49]. En 1821-3 Thomas Johann Seebeck descubrió que un circuito hecho de dos metales diferentes mostrado en la figura 2.2, con uniones a diferentes temperaturas, desviaría el imán de una brújula [9]. Seebeck inicialmente creyó que esto se debía al magnetismo inducido por la diferencia de temperatura y pensó que podría estar relacionado con el campo magnético de la Tierra. Sin embargo, rápidamente se dio cuenta de que una "Fuerza Termoeléctrica" indujo una corriente eléctrica, que según la ley de Ampere desvía el imán. Más específicamente, la diferencia de temperatura produce un potencial eléctrico que puede impulsar una corriente eléctrica en un circuito cerrado [10]. Hoy en día, esto se conoce como el efecto Seebeck. Si las juntas en  $A$  y  $B$  mostradas en la figura 2.1, se mantienen a diferentes temperaturas  $T_1$ ,  $T_2$  y además  $T_1 < T_2$ , una fuerza electromotriz de circuito abierto  $\Delta V$  es entregada en las terminales  $C$  y  $D$ , la cual es determinada de acuerdo a [6]:

$$\Delta V = \alpha(T_1 - T_2) \quad (2.1)$$

donde  $\alpha$  es el coeficiente Seebeck una propiedad intrínseca del material y es a partir de la relación anterior que el coeficiente Seebeck  $\alpha$  está definido mediante la relación:

$$\alpha = \frac{\Delta V}{\Delta T} \quad (2.2)$$

El efecto Seebeck genera un campo eléctrico  $E$  sobre un material por la aplicación de un gradiente de temperatura  $\Delta T$ . De esta manera el coeficiente de Seebeck puede calcularse como:

$$\alpha = \frac{E}{\Delta T} \quad (2.3)$$

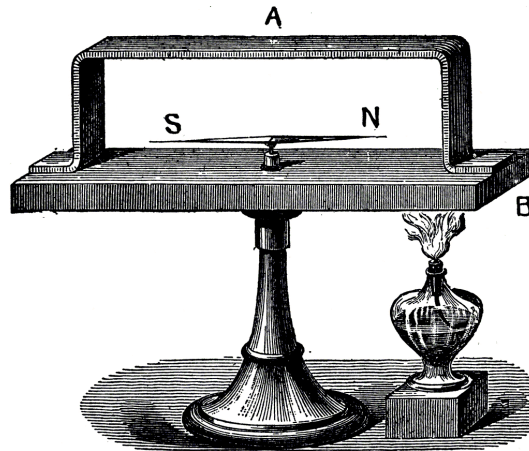


Figura 2.2: Instrumento utilizado por Seebeck para observar la deflexión de una aguja de brújula debido a una corriente termoeléctrica inducida por el calentamiento de la unión de dos metales diferentes (*A* y *B*). Tomada de [9]

El coeficiente de Seebeck es una propiedad intrínseca, por lo tanto, existe en la presencia o ausencia del circuito termoeléctrico. En un estado estacionario sin conexión externa, la corriente neta es cero y el campo eléctrico generado cancela la corriente creada por el gradiente térmico. La corriente neta cero es también una condición para medir el coeficiente de Seebeck. Para bajas diferencias de temperatura, el coeficiente de Seebeck es lineal. Aunque por convención  $\alpha$  es el símbolo designado para el coeficiente de Seebeck,  $S$  es usado algunas veces para designarlo refiriéndose a la potencia térmica o fuerza electromotriz térmica. El coeficiente de Seebeck, que puede ser positivo o negativo dependiendo del signo del voltaje, generalmente en el caso de metales y semiconductores el coeficiente de Seebeck es una función de la temperatura; para un semiconductor también dependerá también de la concentración del dopante[6].

La teoría de bandas se utiliza para justificar las propiedades eléctricas de los materiales (metales, semiconductores y aislantes). La teoría se basa en el hecho de que en una molécula los orbitales de un átomo se solapan produciendo un número discreto de orbitales moleculares. Cuando se une un gran número de átomos, como en las estructuras sólidas, el número de orbitales de valencia (los niveles de energía más altos) es tan grande y la diferencia de energía entre cada uno de ellos tan pequeña que se puede considerar como si los niveles de energía conjunta formaran bandas continuas más que niveles de energía como ocurre en los átomos aislados. Sin embargo, debido a que algunos intervalos de energía no contienen orbitales, independiente del número de átomos agregados, se crean ciertas brechas energéticas entre las diferentes bandas. La banda de valencia es la banda más alta en energía que contiene electrones, y la banda de conducción es aquella de menor energía que está vacía. La energía correspondiente al estado de más alta energía ocupado a 0 K se denomina energía de Fermi,  $E_F$ . El grado con el que se llena un determinado nivel de energía viene dado por la función de Fermi,  $f(E)$ , que representa la probabilidad de ocupación de un nivel a una tempera-



tura determinada. Los electrones en una región caliente se excitan más, generando así una tendencia de los portadores de carga a distribuirse de manera no homogénea en un material cuando la temperatura no es homogénea[47].

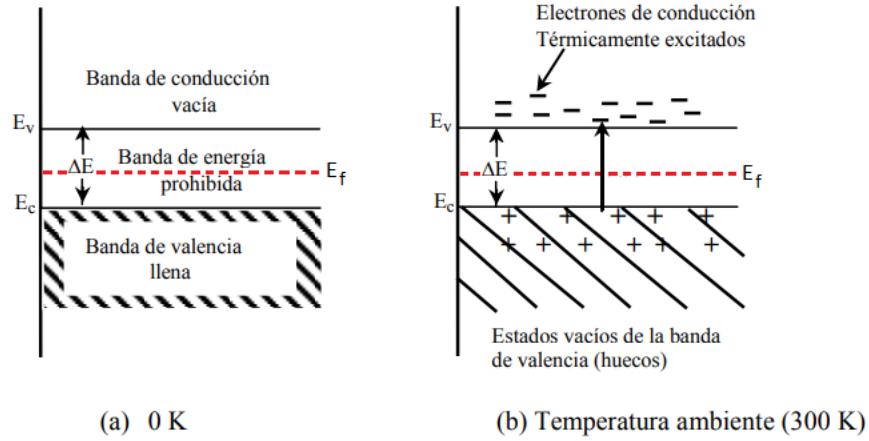


Figura 2.3: Bandas de conducción, valencia y energía de Fermi de un semiconductor. Ningún electrón puede estar por encima del nivel de Fermi a 0 K, y que ninguno tiene energía del nivel de Fermi y no hay estados de energía disponibles en el espacio de la banda (a) al cero absoluto, (b) a la temperatura ambiente, mostrando electrones y huecos térmicamente excitados

Un semiconductor es una sustancia cristalina que tiene una estructura de bandas de energía en la que la banda de valencia está completamente llena con electrones y separada de la banda de conducción que está totalmente vacía al cero absoluto, por medio de una región angosta de energía prohibida ver figura 2.3 (a). En el cero absoluto, el semiconductor es un aislante perfecto, ya que no cuenta con bandas parcialmente llenas. Sin embargo, a temperaturas más altas, algunos electrones de la banda de valencia pueden adquirir la suficiente energía térmica aleatoria para excitarse a través de la banda prohibida con el fin de convertirse en electrones de conducción en la banda de conducción que hasta entonces estaba vacía. Los estados vacíos que quedan en la banda inferior o de valencia pueden contribuir también a la conductividad comportándose como huecos positivamente cargados. Es evidente que el número de electrones de conducción y el número de huecos debe elevarse al incrementarse la temperatura y, por tanto, la conductividad eléctrica aumenta al subir la temperatura véase la figura 2.3 (b)[47].

La explicación cualitativa del efecto Seebeck es que la diferencia de temperaturas en las regiones de un termopar hace que los portadores de carga, ya sean los huecos o electrones, fluyan de la región caliente a la región fría. El cambio de la temperatura hace que se generen vibraciones muy intensas en la red cristalina lo cual da lugar a un aumento en la energía cinética de algunos electrones de la banda de valencia llegando

a superar la brecha prohibida entre la banda de valencia y la banda de conducción, convirtiéndose en electrones de conducción creando una separación de carga, siendo fuente de un campo eléctrico. La dirección del campo es de tal manera que se opone a la carga generada por el aumento local de la temperatura.

En la mayoría de los textos se asume que los electrones fluyen hacia afuera de la región caliente, de manera similar al comportamiento de un gas clásico. Sin embargo, los electrones fluyen hacia afuera o hacia la región caliente dependiendo de dos factores, el primero tiene que ver con el número de estados en los que un electrón caliente puede dispersarse y el segundo factor tiene que ver con la frecuencia con la que un electrón caliente se dispersa en los estados vecinos[47].

### 2.1.2. Efecto Peltier

El efecto Peltier es la liberación de calor en una unión de un termopar y una absorción de calor en la otra, cuando se aplica una diferencia de potencial en las terminales, como se muestra en la figura 2.4. El efecto Peltier fue descubierto en 1834, trece años después del descubrimiento del efecto Seebeck en 1821. Ambos efectos termoeléctricos fueron considerados de la misma naturaleza [11]. Fue descubierto por un relojero francés y físico de medio tiempo Jean Charles Athanase Peltier. Peltier descubrió que la aplicación de una corriente en una unión entre dos metales diferentes da como resultado la absorción o liberación de calor como se ve en la figura 2.4, y tuvo la capacidad de congelar una gota de agua como la primera demostración de los fenómenos [13]. En 1838, Lenz demostró que, dependiendo de la dirección del flujo de corriente, el calor podría eliminarse de una unión para congelar el agua en hielo o, al invertir la corriente, se puede generar calor para derretir el hielo. El calor absorbido o creado en la unión es proporcional a la corriente eléctrica. La constante de proporcionalidad se conoce como el coeficiente Peltier.

Considerando un semiconductor a temperatura constante sometido a un campo eléctrico  $E$  que conduce una densidad de corriente  $J_q$  a través de él. Si la corriente está formada solo por electrones, el flujo de carga es [48]:

$$J_q = n(-e)(-\mu_e)E = ne\mu_e E \quad (2.4)$$

donde  $\mu_e$  es la movilidad de los electrones,  $n$  es la concentración del portador. La energía promedio transportada por un electrón referido al nivel de Fermi  $\mu$ [48].

$$(E_c - \mu) + \frac{3}{2}k_B T \quad (2.5)$$

donde  $E_c$  es la energía en el borde de la banda de conducción,  $k_B$  la constante de Boltzmann. El flujo de energía que acompaña al flujo de carga es:

$$j_u = n(E_c - \mu + \frac{3}{2}k_B T)(-\mu_e)E \quad (2.6)$$

el coeficiente de Peltier  $\Pi$  está definido por  $j_u = \Pi j_q$ ; por unidad de energía transportada por unidad de carga. Para electrones:

$$\Pi_e = -(E_c - \mu + \frac{3}{2}k_B T)/e \quad (2.7)$$

y es negativa ya que el flujo de energía se opone al flujo de cargas. Para huecos:

$$j_q = pe\mu_h E; j_u = -p(\mu - E_c + \frac{3}{2}k_B T)\mu_h E \quad (2.8)$$

donde  $E_v$  es la energía al borde de la banda de valencia. Así

$$\Pi_h = -(\mu - E_v + \frac{3}{2}k_B T)/e \quad (2.9)$$

y es positivo. Las ecuaciones (2.7) y (2.9) son resultado de la teoría de la velocidad de deriva. La potencia termoeléctrica absoluta  $Q$  está definida para un circuito de campo eléctrico abierto creado por un gradiente de temperatura como[48]:

$$E = QgradT \quad (2.10)$$

El coeficiente Pelier  $\Pi$  se relaciona con la potencia termoeléctrica  $Q$  por[48]:

$$\Pi = QT \quad (2.11)$$

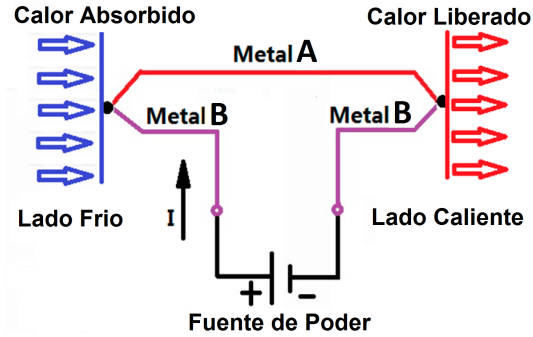


Figura 2.4: Esquema del efecto Peltier

Observando la figura 2.1, se considera la aplicación de una fuerza electromotriz en los extremos  $C$  y  $D$ , y una corriente  $I$  fluyendo en sentido horario alrededor del circuito, entonces una tasa de calentamiento  $q$  ocurrirá en una unión entre  $A$  y  $B$ , mientras que una tasa de enfriamiento  $-q$  ocurrirá en la otra. La relación entre  $I$  y  $q$  define el coeficiente Peltier, el cual está dado como se muestra en la siguiente relación [6]:

$$\Pi = \frac{q}{I} \quad (2.12)$$

Donde el coeficiente Peltier es positivo si  $A$  se calienta y  $B$  se enfría, y es medido en  $(W/A)$  o volts. La definición del coeficiente de Peltier se enuncia como: “el cambio reversible de calor por unidad de tiempo por unidad de corriente eléctrica que fluyen de un material a otro”[14]. La dirección de la corriente determina el signo del calor [13, 15]. La absorción o liberación de calor en las uniones se define como:

$$Q_T = (\Pi_A - \Pi_B) \cdot I = \Pi_{AB} \cdot I = S_{AB} \cdot T \cdot I \quad (2.13)$$

El calor transferido es  $Q_T$ ,  $\Pi_{AB}$  son los coeficientes de Peltier para los dos materiales A y B,  $S_{AB} = S_A - S_B$  son el coeficiente Seebeck absoluto de los materiales e  $I$  es la corriente eléctrica que fluye en el material como se puede ver en la figura 2.4. La ecuación muestra que los signos de los coeficientes de Peltier y la corriente eléctrica determinan si la unión liberará o absorberá calor.

Cuando se aplica un voltaje a los electrodos para forzar la corriente eléctrica a través de los conductores, la energía térmica fluye en la dirección de los portadores de carga. Cuando no hay diferencia de temperatura, no hay calor absorbido en la unión, a excepción de la pérdida de calor disipativo por el calentamiento de Joule. Se puede dopar un semiconductor para que tenga un exceso de electrones o huecos, dependiendo de si está dopado de elementos trivalentes, o pentavalentes, se diferencian dos tipos de semiconductores dopados. Los semiconductores *tipo n* son los que están dopados, con elementos pentavalentes (Configuración electrónica  $p^3$ ), como por ejemplo (As, P, Sb) que son elementos que tienen cinco electrones en la última capa, lo que hace que al formarse la estructura cristalina, un electrón quede fuera de ningún enlace covalente, quedándose en un nivel superior al de los otros cuatro. Como consecuencia de la temperatura, además de la formación de los pares electron-hueco, se liberan los electrones que no se han unido (ver la figura 2.5(a)). Como ahora en el semiconductor existe un mayor número de electrones que de huecos, se dice que los electrones son los portadores mayoritarios, y a las impurezas se las llama donadoras. Por otra parte los semiconductores extrínsecos de *tipo p* son los que están dopados con elementos trivalentes (Configuración electrónica  $p^3$ ), (Al, B, Ga, In). El hecho de ser trivalentes, hace que a la hora de formar la estructura cristalina, dejen una vacante con un nivel energético ligeramente superior al de la banda de valencia, pues no existe el cuarto electrón que lo rellenaría (ver la figura 2.5(b)). Esto hace que los electrones salten a las vacantes con facilidad, dejando huecos en la banda de valencia, y siendo los huecos portadores mayoritarios[7].

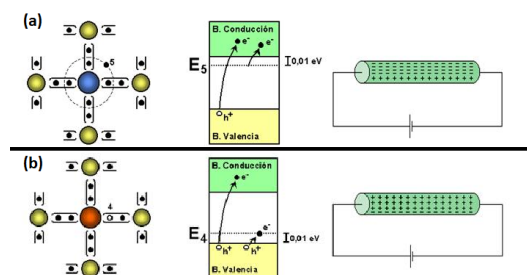


Figura 2.5: Tipos de semiconductores extrínsecos. (a) tipo n. (b) tipo p.

A nivel atómico, el efecto Peltier es resultado de los diferentes niveles de energía de los materiales, particularmente de materiales *tipo n* y *p*. En una celda Peltier medida que los electrones se mueven del material de *tipo p* al material de *tipo n*, los electrones

saltan a un estado de energía más alto que absorbe energía en forma de calor del área circundante. Lo contrario también es cierto. A medida que los electrones se mueven del material *tipo n* al material *tipo p*, los electrones caen a un estado de energía más baja liberando energía al área circundante.

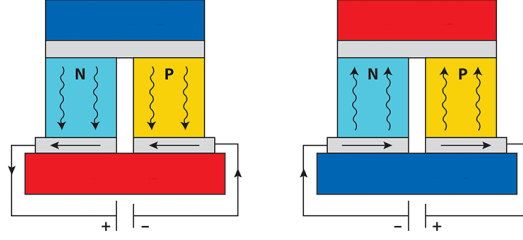


Figura 2.6: Esquema del funcionamiento de una celda Peltier.

En condiciones de estado estable, la contribución al flujo de energía a través de una unidad de volumen del fenómeno asociado con dispositivos termoeléctricos se puede describir por la siguiente ecuación diferencial [49]:

$$TJ = \frac{d\alpha}{dx} \tau J \frac{dT}{dx} - \rho J^2 - \frac{d}{dx} \left( k \frac{dT}{dx} \right) = 0 \quad (2.14)$$

Donde  $T$  es la temperatura absoluta (K),

$J$  es la densidad de corriente eléctrica ( $A/cm^2$ ),

$\alpha$  es el coeficiente Seebeck (V/K),

$\tau$  es el coeficiente de Thompson (V/K),

$\rho$  es la densidad eléctrica ( $\Omega \text{ cm}$ ), y

$k$  es la conductividad térmica del material.

Si consideramos un dispositivo termoeléctrico como un par de dos semiconductores diferentes (n y p) y suponemos propiedades de transporte promedio, entonces podemos resolver numéricamente (2.9) como:

$$q_c = \alpha T_c I + \frac{1}{2} \tau_m I \Delta T - \frac{1}{2} I^2 R_m - K_m \Delta T \quad (2.15)$$

Y para el lado caliente:

$$q_h = \alpha T_h I - \frac{1}{2} \tau_m I \Delta T + \frac{1}{2} I^2 R_m - K_m \Delta T \quad (2.16)$$

donde  $\tau_m R_m$  y  $K_m$  son propiedades promedio de un TEM. La potencia eléctrica es igual a la diferencia entre flujo de calor en el lado caliente y flujo de calor en el lado frío:

$$P_e = q_h - q_c = \alpha (T_h - T_c) I - \tau_m I \Delta T + I^2 R_m \quad (2.17)$$

El comportamiento eléctrico se debe al efecto Seebeck y al efecto Joule. Por lo tanto, el voltaje en las terminales es:

$$V_p = \alpha (T_h - T_c) + I R_m \quad (2.18)$$

donde  $\alpha = S_A - S_B$  es el coeficiente Seebeck absoluto de los materiales A y B, respectivamente y  $R_m$  es la resistencia eléctrica promedio del TEM.

### 2.1.3. Efecto Thomson

El efecto Thomson trata de la tasa de generación de calor reversible  $q$  la cual resulta del paso de una corriente a lo largo de un conductor por el que hay una diferencia de temperatura  $\Delta T$ . El efecto Thomson fue descubierto por William Thomson en 1856 y puso los fundamentos al establecimiento del campo de la termodinámica del no-equilibrio por Lars Onsager en 1931 [15]. William Thomson (más tarde Lord Kelvin) publicó una explicación exhaustiva de los Efectos Seebeck y Peltier, y describió su interrelación (conocida como las Relaciones de Kelvin)[16]. Los coeficientes de Seebeck y Peltier están relacionados a través de la termodinámica. El coeficiente Peltier es simplemente el coeficiente Seebeck multiplicado por la temperatura absoluta. Esta derivación termodinámica lleva a Thomson a predecir un tercer efecto termoelectrico, ahora conocido como efecto Thomson. En el efecto Thomson, el calor se absorbe o se produce cuando fluye en un material con un gradiente de temperatura. El calor es proporcional a la corriente eléctrica y al gradiente de temperatura. La constante de proporcionalidad, conocida como el coeficiente Thomson se relaciona por termodinámica con el coeficiente Seebeck.

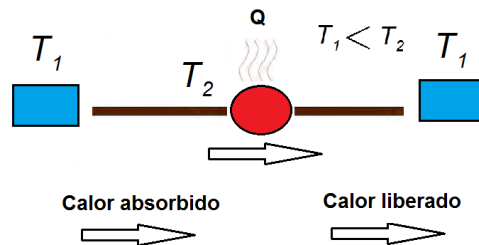


Figura 2.7: Esquema del efecto Thomson

Como se puede ver en la figura 2.7, el efecto Thomson es básicamente el transporte de energía térmica por el movimiento de un electrón. Un electrón que se mueve contra un gradiente térmico positivo (que se vuelve mas caliente), absorberá la energía de su entorno, mientras que un electrón que se mueve contra un gradiente térmico negativo liberara energía a su entorno. Incluso si este efecto suele ser pequeño, no debe despreciarse. Siempre que la diferencia de temperatura sea pequeña la cantidad de calor absorbido o liberado es:

$$Q_T = \tau J \Delta T \quad (2.19)$$

Donde  $Q_T$  es el calor transferido por el efecto Thomson,  $\tau$  es el coeficiente de Thomson,  $J$  es la densidad de corriente y  $\Delta T$  es el gradiente de temperatura. El co-

eficiente Thomson, se mide en  $(V/K)$  [6]. Dado que el efecto de este fenómeno es pequeño, puede ser despreciado en algunas ocasiones [17].

Los coeficientes termoeléctricos de Thomson, Seebeck y Peltier, están relacionados entre ellos por medio de las relaciones de Kelvin, las cuales se definen como [6]:

$$\alpha_{AB} = \frac{\Pi_{AB}}{T} \quad (2.20)$$

$$\frac{d\alpha_{AB}}{dT} = \frac{\tau_A - \tau_B}{T} \quad (2.21)$$

donde los subíndices  $A$  y  $B$  se refieren a las uniones  $A$  y  $B$  respectivamente, del termopar mostrado en la figura 2.1 y  $T$  es la temperatura existente entre las uniones del termopar. Las relaciones mostradas en 2.20 y 2.21, pueden ser obtenidas usando la termodinámica irreversible (termodinámica del no equilibrio). Su validez ha sido demostrada para muchos materiales termoeléctricos, y se cree que las poseen todos los materiales utilizados en aplicaciones termoeléctricas.

## 2.2. Materiales termocrómicos

Existe una pequeña variedad de compuestos que cambian de color al calentarse y vuelven a adquirir su color original al enfriarse los cuales vamos a estudiar en este trabajo. Esta dependencia reversible del color por la temperatura se llama termocromía. Sin embargo no hay que confundirla con la incandescencia típica de los metales, donde la energía es constantemente convertida en luz. La termocromía se define operacionalmente como un evidente cambio de color, reversible, en el intervalo de temperatura limitado por el punto de ebullición de los compuestos líquidos, al igual que por el punto de ebullición de las disoluciones o el punto de fusión de los sólidos [19]. El mecanismo responsable de la termocromía varía de acuerdo a la estructura molecular, cuando los materiales termocrómicos absorben calor, se puede provocar un cambio en la transferencia de carga, estructura cristalina, estructura química o fenómenos físicos y químicos que evolucionan con la temperatura. Esta evolución puede ser gradual conocido como termocromismo continuo o abrupta en cuyo caso tenemos un transición que puede ser de primer orden o de segundo orden. En los materiales termocrómicos al modificar su estructura química o física al variar la temperatura, cambian sus propiedades ópticas. En particular cambian los espectros de absorción y de emisión por lo que se ven de un color diferente. A pesar de que el termocromismo ha suscitado gran interés comercial, el mecanismo de funcionamiento no está todavía bien definido y por tanto quedan algunos obstáculos por resolver antes de que este tipo de materiales tengan una acogida duradera en el mercado. Una de las razones por las que los materiales termocrómicos no han sido explotados es que la mayoría de materiales tienen una temperatura de cambio mucho mayor que la temperatura ambiente. Otro inconveniente es el daño provocado por la luz ultravioleta que se presenta en este tipo de materiales [19].

La primera investigación sistemática de los sólidos inorgánicos termocrómicos, se publicó en 1871 [20]. Pero no fue hasta la década de los 60 cuando los materiales termocrómicos comenzaron a investigarse de una manera continuada en los laboratorios,

con novedosas técnicas que no se habían utilizado hasta ese momento. Lo más complicado fue contenerlos y protegerlos, pero tan pronto como llegó la microencapsulación (proceso por el cual las micropartículas en estado sólido, líquido o gas se recubren de una pared micrométrica hecha de película soluble, dura o blanda, con el fin de evitar la degradación de los productos [21]), se hizo posible desarrollar una amplia gama de tintas y pigmentos que cambiaban de color. El desarrollo de la microencapsulación, inició un fuerte interés por la termocromía y pronto diferentes familias de moléculas se adaptaron para exhibir la propiedad del cambio de color, entre ellas, destacan los tintes leuco[21]. Se fabricaron gran cantidad de objetos que cambiaban de color, como camisetas y tazas termocrómicas. Al no encontrar aplicaciones más allá de la moda y el ocio, estos materiales cayeron en el olvido. Hasta que recientemente, diseñadores y artistas han comenzado a jugar con pigmentos termocrómicos junto con materiales de cambio de fase, usándolos para diseñar paredes e interfaces multisensoriales. Lo interesante de estos desarrollos, no es sólo su atractivo estético, sino también su impacto ambiental. Por ejemplo una casa que cambia de color cuando está caliente y adquiere tonalidad más blanca, reflejará, por lo tanto, más luz del sol y requerirá menos aportes de energía. Dado que el 40 % de la energía de las economías desarrolladas se consume en calentar y refrigerar edificios, tales revestimientos podrían desempeñar un papel importante en la lucha contra el calentamiento global en el presente y futuro más inmediato [22].

Existen varios tipos de materiales termocrómicos entre los cuales se encuentran: los cristales líquidos, los tintes leuco y los materiales de transición de espín. En el caso de los cristales líquidos, el cambio de temperatura hace que los cristales se muevan y cambie el espacio que hay entre ellos, lo que causa que la longitud de la onda de luz reflejada cambie. Por su parte, los tintes leucos y los materiales de transición de espín usan un mecanismo similar, pero en vez de cambiar la distancia entre los cristales, el cambio de temperatura causa que estos cambien su estructura molecular, de forma que en un estado son incoloros (leucos) y en otro son coloridos (no leucos). Los materiales de transición de espín a diferencia de los leucos cambian únicamente el volumen de la molécula sin cambiar su estructura, modificando sus propiedades ópticas. Este cambio puede ser gradual o abrupto, dependiendo del caso. A continuación se explica con más detalle cada uno de estos.

### 2.2.1. Cristales líquidos termocrómicos

Un cristal líquido es un estado de agregación de la materia intermedio entre el estado sólido y el líquido: un estado mesomórfico. La principal característica de un cristal líquido es que sus moléculas son altamente anisótropas, es decir, sus propiedades tales como la elasticidad, la transferencia de calor, la conductividad, la velocidad de propagación de la luz, etc. varían según la dirección en que son analizadas. Los cristales líquidos pueden pasar por una o más mesofases, desde el estado cristalino hasta el líquido. En estas mesofases el sistema presenta propiedades intermedias entre un cristal y un líquido [23]. Algunos cristales líquidos son capaces de mostrar diferentes colores a diferentes temperaturas. El cambio de color depende de la reflexión selectiva de ciertas longitudes de onda por la estructura cristalina del material, ya que hay un cambio entre la fase cristalina a baja temperatura, a través de una mesofase anisotrópica, a una fase líquida isotrópica a alta temperatura, como se observa en la figura 2.8. El índice de re-



fracción del cristal líquido y la disposición de las moléculas regulan la longitud de onda de la luz reflejada. En la fase esméctica el cristal líquido es prácticamente transparente, sin embargo en la fase nemática quiral cuando la temperatura varía, la longitud de paso también varía, resultando en la variación de la longitud de onda reflejada, provoca un cambio progresivo en el espectro de color [24].

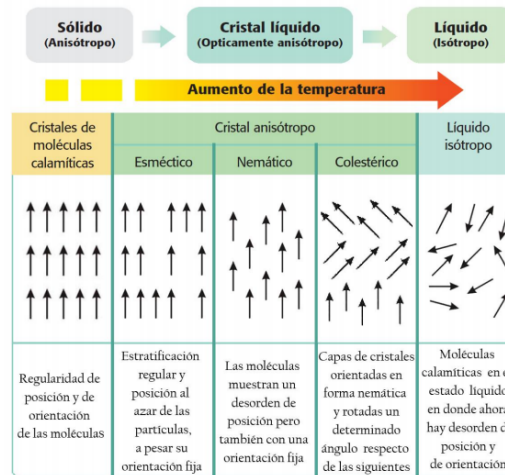


Figura 2.8: Fases de cristales líquidos termocrómicos. Adaptado de [25]

Como se muestra en la anterior imagen, la fase nemática retorcida tiene las moléculas orientadas en capas con una orientación que cambia regularmente, lo que les da un espaciado periódico. La luz que pasa a través del cristal se somete a la difracción de Bragg en estas capas, y la longitud de onda con la mayor interferencia constructiva se refleja hacia atrás, lo que se percibe como un color espectral[25]. Un cambio en la temperatura del cristal puede provocar un cambio de espacio entre las capas y, por lo tanto, en la longitud de onda reflejada. Por lo tanto, el color del cristal líquido termocrómico puede variar continuamente desde no reflectivo (transparente) a través de los colores espectrales hasta transparente, dependiendo de la temperatura. Típicamente, el estado de alta temperatura reflejará azul-violeta, mientras que el estado de baja temperatura reflejará rojo-naranja. Como el azul es una longitud de onda más corta que el rojo, esto indica que la distancia entre las capas se reduce calentando a través del estado de cristal líquido. Como solo la fase nemática tiene propiedades termocrómicas, el intervalo de temperatura efectiva del material esta muy restringido.

También pueden existir cristales líquidos insensibles a la temperatura. Estas mezclas reflejan sólo un color por debajo de una temperatura de transición determinada (punto de clarificación) y no reflejan ningún color por encima de ella. Ambas formulaciones (sensibles e insensibles) son reversibles y tienen memoria. Los cambios de color son reversibles y en el enfriamiento produce la misma secuencia pero a la inversa. La figura 2.9 muestra un gráfico de una longitud de onda típica, que genera los diferentes colores en respuesta a la temperatura en fórmulas sensibles e insensibles.

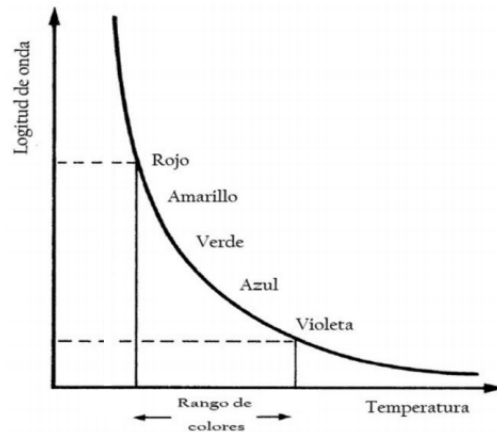


Figura 2.9: Secuencia de colores en cristales líquidos termocrómicos. Tomado de [26].

Todas las mezclas de cristales líquidos termocrómicos deben depositarse en fondos no reflectantes, como pueden ser los fondos negros, que son los más absorbentes para una correcta visualización de los colores. Los efectos de cambio de color descritos anteriormente se producen en una capa fina del material. En general, estos materiales también reflejan la luz, pero el efecto observado predominante es la iridiscencia, causada por la interferencia y la difracción de la luz reflejada y dispersada.

### 2.2.2. Tintes Leuco

Un tinte leuco es un colorante que puede cambiar entre dos formas químicas; una de las cuales es incolora, la forma incolora a veces es denominada forma leuco (del griego leukos: blanco); y una forma coloreada. Estas transformaciones reversibles pueden ser causadas por el calor, la luz o el pH; y creando efectos de termocromismo, fotocromismo y halocromismo respectivamente. Si la transformación es irreversible, normalmente implica la reducción u oxidación, siendo un ejemplo de ello los papeles medidores de pH[12]. Este tipo de materiales se pueden diseñar para cambiar de color en un intervalo de temperaturas bastante amplio. Sin embargo el cambio tiende a ser abrupto, por lo cual suelen indicar temperaturas mayores o menores al punto de transición y no una gama de temperaturas como es en el caso de los cristales líquidos.

En su gran mayoría los colorantes leuco cambian de estructura, y de color según el pH cuyo cambio está inducido por la temperatura[28]. Esto gracias a que el tinte leuco es un compuesto con al menos tres componentes: precursor del tinte, revelador de color y solvente [28]. Su color cambia a través de dos reacciones en competencia, una entre el tinte y revelador, y la otra entre el disolvente y revelador (ver figura 2.10). La primera reacción se da a bajas temperaturas donde el disolvente está en forma sólida, por lo tanto, la reacción tinte-revelador prevalece lo que da lugar a la formación de conjuntos tinte-revelador. En la mayoría de los casos, estos conjuntos son de color. Cuando la temperatura aumenta, el solvente se derrite, y la interacción solvente-revelador se vuel-

ve dominante; así, los conjuntos tinte-revelador se destruyen y el sistema se convierte en su estado incoloro.

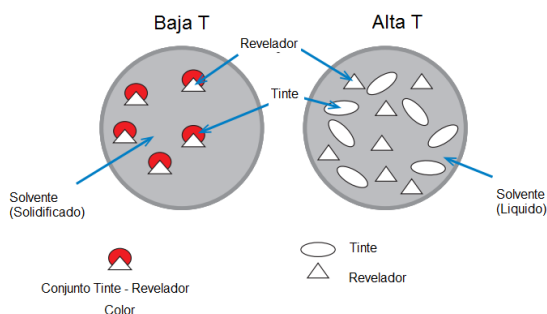


Figura 2.10: Representación esquemática de sistema leuco compuesto de tinte, revelador y solvente. Tomado de [27].

Los tipos más comunes de colorantes leuco que exhiben termocromismo son las espirolactonas siendo uno de los pigmentos termocrómicos más utilizados, aunque también han sido identificados otros pigmentos que se pueden utilizar con este fin [27]. El cambio molecular se da como se describió anteriormente, a través de un precursor del tinte y un revelador de color que se disuelven en un solvente orgánico. La solución entonces es microencapsulada de forma que es sólida a temperaturas inferiores al punto de fusión de la mezcla. Bajo una fuente de calor, el sistema se colorea o pierde color en el punto de fusión debido al cambio de pH como se muestra en la imagen 2.11. El cambio inverso ocurre si la mezcla se enfría bajo del punto de fusión. Otro ejemplo de un colorante leuco, es la lactona de cristal violeta, que en su forma de lactona es incoloro o ligeramente amarillento, pero en medios con pH bajo, cuando está protonado, se convierte en violeta intenso. Otros ejemplos son la fenolftaleína y timolftaleína, incoloros en medios de pH neutro, pero que se convierten en rosa y azul respectivamente en medios alcalinos.

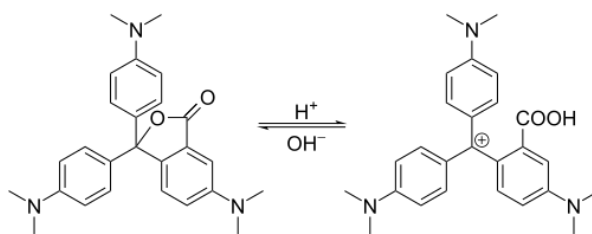


Figura 2.11: Colorante leuco que cambia de estructura, y de color según el pH cuyo cambio está inducido por la temperatura.

Los tintes Leuco son más fáciles de trabajar que los tintes basados en cristales

líquidos. Éstos son utilizados comúnmente para envasados de productos, etiquetados de productos gráficos, juguetes, y controles de procesos de las aplicaciones.

Estos colorantes termocrómicos se basan en mezclas de colorantes leuco con otras sustancias químicas adecuadas, que muestran un cambio de color (generalmente entre la forma leuco incolora y la forma coloreada) en función de la temperatura[27]. Los tintes rara vez se aplican sobre materiales directamente; generalmente están en forma de microcápsulas con la mezcla sellada en su interior. Un ejemplo ilustrativo es la moda Hypercolor, donde se aplican al tejido microcápsulas con lactona violeta cristal, ácido débil y una sal disociable disuelta en dodecanol; cuando el solvente es sólido, el tinte existe en su forma lactona leuco, mientras que cuando el solvente se derrite, la sal se disocia, el pH dentro de la microcápsula disminuye, el tinte se protona, su anillo lactona se abre, y su espectro de absorción cambia drásticamente, por lo tanto se vuelve profundamente violeta. En este caso, el termocromismo aparente es, de hecho, halocromismo.

Los tintes Leuco tienen una respuesta de temperatura menos precisa que los cristales líquidos[27]. Los colorantes Leuco se utilizan en aplicaciones donde la precisión de la respuesta a la temperatura no es crítica: por ejemplo, novedades, juguetes de baño, discos voladores e indicadores de temperatura aproximados para alimentos calentados con microondas. La microencapsulación permite su uso en una amplia gama de materiales y productos. Suelen usarse en combinación con algún otro pigmento, produciendo un cambio de color entre el color del pigmento base y el color del pigmento combinado con el color de la forma no leuco del tinte leuco. Los colorantes orgánicos leuco están disponibles para intervalos de temperatura entre aproximadamente  $-5^{\circ}\text{C}$  ( $23^{\circ}\text{F}$ ) y  $60^{\circ}\text{C}$  ( $140^{\circ}\text{F}$ ), en una amplia gama de colores. El cambio de color generalmente ocurre en un intervalo de  $3^{\circ}\text{C}$  ( $5.4^{\circ}\text{F}$ ). El tamaño de las microcápsulas típicamente oscila entre  $3\text{-}5\ \mu\text{m}$  (más de 10 veces más grande que las partículas de pigmento normales), lo que requiere algunos ajustes en los procesos de impresión y fabricación.

Una aplicación de tintes leuco está en los indicadores de estado de la batería Duracell. Se aplica una capa de tinte leuco en una tira resistiva para indicar su calentamiento, midiendo así la cantidad de corriente que la batería puede suministrar. La tira tiene forma triangular, cambiando su resistencia a lo largo de su longitud, por lo tanto calentando un segmento proporcionalmente largo con la cantidad de corriente que fluye a través de él. La longitud del segmento por encima de la temperatura umbral para el tinte leuco se vuelve de color.

La exposición a la radiación ultravioleta, los solventes y las altas temperaturas reducen la vida útil de los colorantes leuco. Las temperaturas superiores a aproximadamente  $200\text{-}230^{\circ}\text{C}$  ( $392\text{-}446^{\circ}\text{F}$ ) típicamente causan daños irreversibles a los colorantes leuco; se permite una exposición limitada en el tiempo de algunos tipos a aproximadamente  $250^{\circ}\text{C}$  ( $482^{\circ}\text{F}$ ) durante la fabricación.

### 2.2.3. Materiales de transición de espín

El fenómeno de transición de espín o cruzamiento de espín (SCO del inglés spin crossover) se refiere a la conmutación del estado de espín de un ion metálico dentro de un compuesto de coordinación debido a una perturbación externa, como temperatura,

presión, irradiación de luz o el campo magnético[45]. Los materiales de transición de espín son complejos orgánicos con un centro metálico que presentan una transición de fase entre dos estados de espín, lo cual hace que las propiedades de absorción óptica del material cambian, proporcionando así la posibilidad de usarlos para hacer pigmentos termocrómicos.

La primera vez que se observó este fenómeno fue catalogado como un comportamiento magnético anómalo en  $Fe^{III}$  [29]. En 1964 [30], la noción de cruce de espín fue introducida utilizando la teoría de campo de ligandos para proponer que el cambio de estado de espín es posible cuando la energía del campo del ligando es comparable a la energía promedio del emparejamiento de electrones en los orbitales  $d$ , esto se explica a detalle en el apéndice A1. El fenómeno se ha observado en compuestos con centros metálicos con una configuración electrónica de  $d^4$  hasta  $d^7$  coordinada con ligandos en una simetría octagonal. Los centros metálicos que se presentan en los materiales SCO son  $Fe^{II}$ ,  $Fe^{III}$ ,  $Co^{II}$ ,  $Co^{III}$ ,  $Mn^{II}$ ,  $Mn^{III}$ ,  $Cr^{II}$ , etc. En este trabajo trabajaremos con el compuesto  $Fe^{II}$  por lo que nos concentraremos en los compuestos creados con este centro metálico. El complejo de  $Fe^{II}$  sufre cambios en sus iones a baja temperatura, presentando un estado “LS (low-spin)” diamagnético, ( $^1A_1$ , estado fundamental,  $S = 0$ )[46]. Mientras que a altas temperaturas, presenta un estado “HS (high-spin)” paramagnético, ( $^5T_2$ , estado fundamental,  $S = 2$ ). El esquema de la energía de los orbitales “d” de  $Fe^{II}$  en un complejo octaédrico y la ocupación de los orbitales en los estados de bajo y alto espín se muestra en la figura 2.12.

El cambio en el estado de espín modifica las propiedades magnéticas del material. Por lo tanto el cambio de configuraciones electrónicas produce también un cambio en la reflectividad del material. La transición de espín puede detectarse como un cambio de color del material. Otro efecto importante de la transición de espín es el aumento del volumen molecular cuando se pasa del estado de espín bajo al espín alto, que se ve reflejado en el espectro de absorción y que se ha caracterizado por métodos de difracción de rayos X [31]. Este efecto termocrómico es completamente reversible. La transición puede ser gradual o abrupta, y presentar o no presentar histéresis<sup>1</sup> (figura 2.13 paneles a, c y e). Además puede presentar una doble histéresis como se ve en la figura 2.13 panel d.

En general los materiales de transición de espín en estado líquido tienen una transición gradual[35]. Ya que la temperatura a la cual transita cada molécula varía ligeramente siguiendo una gaussiana cuyo máximo idealmente está en la temperatura de transición, i.e. cuando el 50% de las moléculas en la zona analizada está en alto espín. Cuando el material se encuentra en estado sólido en forma cristalina ocurre que cuando una molécula pasa de un estado a otro genera esfuerzos que provocan que la siguiente molécula transite, lo que se conoce como cooperación. En un cristal esto puede generar una transición abrupta con o sin histéresis. Las transiciones en dos o más etapas ocurren cuando hay más de un ión metálico. Puede ser que haya moléculas con diferentes iones metálicos dentro del cristal, por ejemplo una molécula con  $Fe^{II}$  y otra con  $Fe^{III}$  o una molécula que dentro de la red cristalina tenga dos iones metálicos distintos. En este caso es claro que cada ión tendrá su propia temperatura de transición. Otra opción

<sup>1</sup>Resistencia del material a cambiar de estado, que se traduce en la capacidad del material de estar en un estado u otro dependiendo de su historia física, en particular nos interesa su historia térmica

es que haya varios iones metálicos idénticos en diferentes partes de la red cristalina. En este caso las moléculas tienden a aparearse en pares bajo espín y alto espín, debido a una competencia entre fuerzas de largo alcance y corto alcance que se generan debido a los distintos iones dentro de la red. Para saber más acerca de la teoría de transición de espín a través de campo cristalino consultar Apéndice sección A1. Cuando tenemos un material policristalino como es nuestro caso esperamos que cada cristal tenga una temperatura de transición ligeramente diferente, por lo que la transición de conjunto puede aparentar ser continua con o sin histéresis. Esto es porque estamos viendo la transición del conjunto y no de un solo cristal.

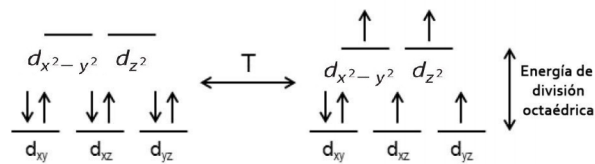


Figura 2.12: - Esquema del efecto del spin de transición sobre el complejo octaédrico  $Fe^{II}$ . Adaptado de [32].

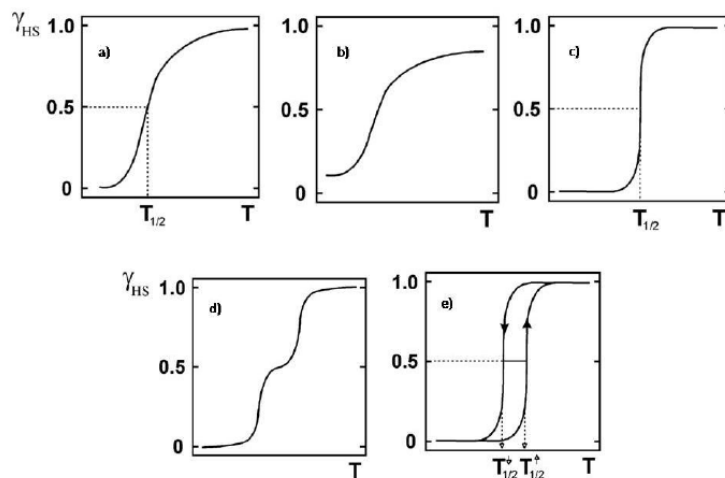


Figura 2.13: Los principales tipos de curvas de transición de espín representados como fracción de alto espín mol ( $\gamma_{HS}$ ) vs. la temperatura (T). a) gradual, b) incompleta, c) abrupta, d) de dos etapas y e) abrupta con histéresis. Estas gráficas se obtuvieron a partir de datos experimentales con técnicas de susceptibilidad magnética, respaldada por espectroscopía de Mössbauer y capacidad térmica. Adaptado de [46].

Una propiedad interesante de los materiales de SCO es la cooperatividad[35]. El grado de cooperatividad surge de las interacciones intermoleculares y se refiere al gra-

do de la propagación de los cambios estructurales y electrónicos de todo el sólido. Cuando estas interacciones son débiles, una transición gradual se observa en un intervalo amplio de temperaturas (Figura 2.13 a). A veces, la transición de espín no se produce para todos los centros metálicos, lo que producen un SCO incompleto, donde una mezcla de estados *HS* y *LS* está presente (Figura 2.13 b). La transición abrupta (Figura 2.13 c) se produce en un intervalo estrecho de temperatura y es el resultado de una alta cooperatividad entre los centros metálicos en el estado sólido. En tales sistemas, una histéresis (2.13 e) puede darse cuando la cooperatividad es alta. La transición en dos etapas es otro tipo de curvas del SCO y se ilustra en la figura 2.13 d. Esto puede producirse en sistemas binucleares y en el caso de presencia de dos centros independiente en sistemas mononucleares. Aquí, un centro exhibe la transición de espín antes que el otro produciendo un estado intermedio (HS-LS).

El cambio en la distribución de los electrones en los orbitales *d* a través de la transición de espín produce cambios en las propiedades magnéticas, estructurales, ópticas y de vibración de estos sistemas. De este modo diversos métodos se utilizan para el control del SCO tales como mediciones de susceptibilidad magnética, determinación de la estructura cristalina, medidas de capacidad calorífica, la espectroscopia Mössbauer, y la espectroscopia óptica.

Todos los compuestos  $Fe^{II}$  muestran una banda de absorción amplia alrededor de 520-540 nm en el estado LS, que resulta de la transición de espín  ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1g}$  y confiere un color morado a estos materiales[46]. Ninguna banda en el intervalo visible está presente para el estado HS, la transición de  ${}^5T_{2g} \rightarrow {}^5E_g$  se produce a 800-850 nm, de ahí el color blanco de los compuestos de alto espín.

# Plataforma Experimental

## 3.1. Regulador Termoeléctrico

Un termo estimulador o regulador termoeléctrico basa su funcionamiento, en ya sea mantener constante y controlada la temperatura de una celda Peltier durante el mayor tiempo posible, o en incrementar su temperatura de manera constante respecto al tiempo según se requiera. Un regulador termoeléctrico, está conformado por una celda Peltier, una fuente de poder, una etapa de control de temperatura y a un disipador de calor que mantiene la temperatura ambiente en cada fría de la celda. A continuación se describen las características de las partes utilizadas en la construcción del módulo termoeléctrico.

### 3.1.1. Celda Peltier

Internamente la Celda de Peltier posee elementos semiconductores altamente purificados los cuales se fabrican con  $Te_3Bi_2$  (telurio de bismuto) que ha sido adecuadamente dopado para proporcionar bloques o elementos individuales con características distintivas "N" y "P". El material *tipo n* se dopa para que tenga un exceso de electrones (más electrones que los necesarios para completar una estructura de red molecular perfecta) y el material *tipo p* se dopa para que tenga una deficiencia de electrones (menos electrones de los necesarios para completar una estructura de red molecular perfecta). Los electrones adicionales en el material N y los "agujeros" resultantes de la deficiencia de electrones en el material P son los portadores que mueven la energía térmica a través del material termoeléctrico. Se tienen pequeños bloques de 1 mm x 1 mm x 2 mm conectados alternadamente en series, *tipo n - tipo p - tipo n - tipo p - etc.*, de modo tal que todas las uniones donde la corriente va del *tipo p* al *tipo n*, los cuales están en contacto térmico con la misma cara del módulo donde se liberará calor, y todas las uniones donde la corriente va del *tipo n* al *tipo p*, están en contacto térmico con la otra cara, que absorberá calor. Los electrones que se dirigen hacia el material *tipo p*, pierden energía en forma de calor, mientras que para ir hacia el material *tipo n*, los electrones deben absorber calor.

Estos bloques compuestos por telurio-bismuto están dispuestos eléctricamente en serie mediante conductores de cobre. Y, para aislar los conductores de cobre del disipador se agrega entre ellos una placa de cerámica que funciona como aislante, siendo en esta placa en la cual se observará las diferencias de temperatura producidas en la mencionada celda Peltier. En la figura 3.1 se pueden apreciar todas las etapas y com-



ponentes de la celda Peltier.

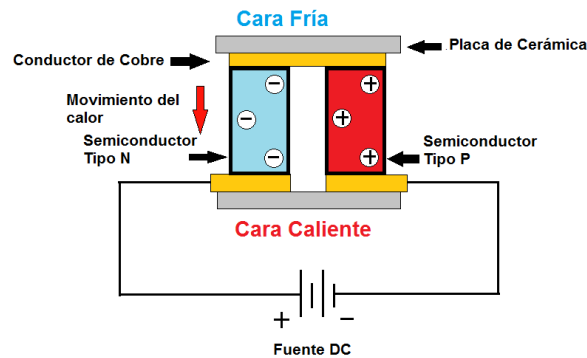


Figura 3.1: Estructura interna de una Celda Peltier.

Como ya se explicó previamente las celdas de Peltier muestran una diferencia de temperatura entre sus caras, siendo esta una constante conocida como  $\Delta T$ . Al aplicar un mayor voltaje en la celda, mayor será la diferencia de temperatura  $\Delta T$  entre sus caras. Para el experimento de la construcción del regulador térmico se utiliza la celda Peltier Power-Cycling Series PC4,12,F1,3030,TA,W6 de Laird mostrada en la figura 3.2, la cual posee las características que se presentan en la tabla 3.1.



Figura 3.2: Celda Peltier Power-Cycling Series PC4,12,F1,3030,TA,W6. Tomada de [33]

Una de las principales ventajas de esta celda es que viene completamente aislada contra humedad, (se debe recordar que en la cara fría a temperaturas muy bajas, se produce condensación de la humedad, es decir: hielo, lo cual puede afectar la conductividad en dicha celda).

Especificaciones de Funcionamiento		
Temperatura del la Cara Caliente (°C)	25	50
Qmax (Watts)	33.4	36.7
Delta Tmax (°C)	67	75
Imax (Amps)	3.9	3.9
Vmax (Volts)	14.4	16.4
Resistencia de la Celda (Ohms)	3.36	3.78
Dimensiones (mm)	30x30x3.2	

Tabla 3.1: Características de la celda Peltier utilizada.

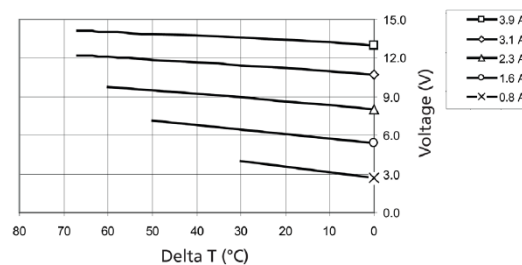
La diferencia de potencial desarrollada como resultado de la aplicación de la diferencia de temperatura entre los extremos del dispositivo, de acuerdo con la ecuación (2.18), puede escribirse como:

$$V = \alpha(\Delta T) + IR_m \quad (3.22)$$

Si consideramos  $R_m$  constante de acuerdo a la tabla 3.1 y mantenemos la corriente  $I$  suministrada al circuito fija la ecuación (3.22) se puede considerar como:

$$V \sim \alpha(\Delta T) + Cte \quad (3.23)$$

Lo anterior indica un comportamiento lineal de  $\Delta T$  respecto a  $V$ , tal como se muestra en la figura (3.3).

Figura 3.3: Curvas de rendimiento a  $T_h = 25^\circ \text{C}$  de la celda Peltier utilizada. Tomada de [33]

### 3.1.2. Métodos de estabilizar la temperatura en celdas Peltier

El principal problema presente de la celda Peltier, es debido a la transferencia de calor que se produce desde la cara caliente a la cara fría, recordando que en todo momento se mantiene un  $\Delta T$  constante, la cara caliente va a aumentar su temperatura, llegando a un punto donde la celda excederá el límite máximo de temperatura de trabajo, generando un sobrecalentamiento en ésta produciendo su inutilización. Toda la transferencia de calor de una cara a otra ocurre muy rápidamente, por lo que es indispensable utilizar un disipador en una de las caras de la celda Peltier. Debido a que el intervalo de temperatura en el cual se pretende a trabajar es  $20^\circ \text{C}$  a  $80^\circ \text{C}$ , se optó por

utilizar un disipador comercial estándar de mediana potencia, el mismo utilizado en el control de temperatura de las PCs. La razón por la cual no se trabajará con un disipador calculado especialmente para la celda, es debido a que un objetivo de esta investigación es estabilizar la temperatura en la celda Peltier por medio de un control PWM, siendo el disipador de temperatura solo una protección para el sobre calentamiento de la celda de Peltier.

### 3.1.2.1. Disipador de calor

Como se ha mencionado anteriormente para la construcción de un TEM, es necesario mínimamente un disipador de calor, en este caso para la cara fría de la celda Peltier. Para el disipador de la cara fría se ha elegido un disipador de calor de aluminio modelo HP P/N: 577795-001 mostrado en la figura 3.4, con las características que se presentan en la tabla 3.2.

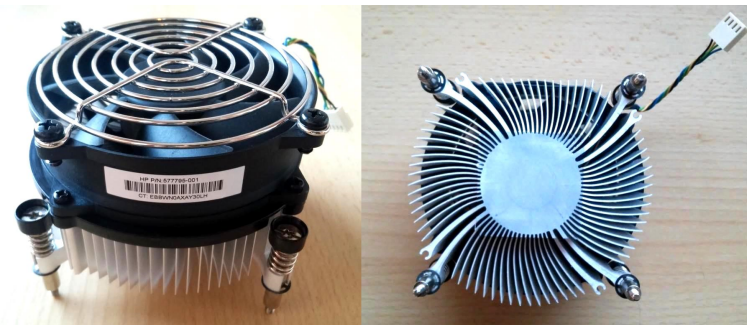


Figura 3.4: Disipador HP P/N: 577795-001.

Característica	Valor
Voltaje de alimentación	12 Vcd
Flujo de aire	10.9 - 40.8 CFM
Dimensiones	90 x 70 x 90 mm
Material de disipador	Aluminio

Tabla 3.2: Características del disipador HP P/N: 577795-001.

### 3.1.2.2. Etapa de control mediante señal PWM

Uno de los sistemas mas utilizados para controlar elementos termoelectricos es mediante la modulación de ancho de pulso (PWM, por sus siglas en inglés, pulse width modulation) de una señal cuadrada TTL (Transistor-Transistor Logic). Es una técnica para simular señales analógicas usando pulsos digitales. Bajo el control PWM, se determina la cantidad de tension que se envía a un dispositivo electrónico. La modulación por ancho de pulsos de una señal puede ser generada utilizando un microprocesador como el Z80, o un microcontrolador (por ejemplo, un PIC 16F877A, 16F1827, 18F4550,

etc. de la empresa Microchip), o un microcontrolador de hardware libre como es arduino.

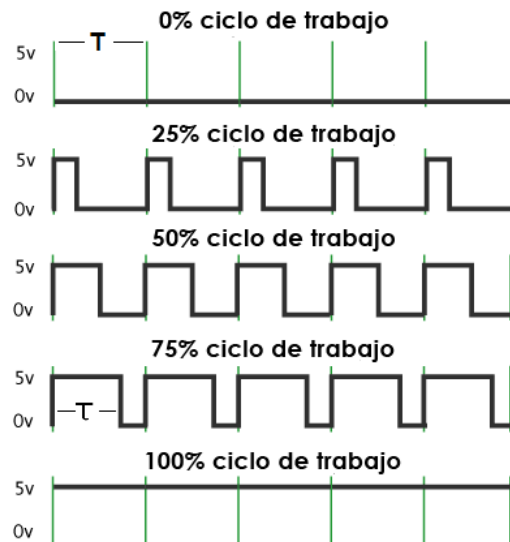


Figura 3.4: Señal de onda cuadrada de amplitud acotada (0V, 5V) mostrando el ciclo de trabajo.

La tensión media suministrada a un dispositivo se controla manteniendo la frecuencia constante, y variando el tiempo que la señal permanece alto, es decir, variando el ciclo de trabajo (duty cycle en inglés) ver figura 3.4 . El ciclo de trabajo de una señal periódica es el ancho relativo de su parte positiva en relación con el período. Expresado matemáticamente:

$$D = \frac{\tau}{T} \cdot 100\% \quad (3.24)$$

Donde,  $D$  es el ciclo de trabajo,  $\tau$  tiempo en que la señal es positiva y  $T$  el periodo. Para emular una señal analógica se cambia el ciclo de trabajo de tal manera que el valor promedio de la señal sea el voltaje aproximado que se desea obtener como se muestra en la figura 3.4, pudiendo entonces enviar voltajes entre 0 V y el máximo que soporta el dispositivo PWM utilizado, en el caso de Arduino es 5 V. La señal en Arduino tiene valores de 0 V a 5 V y una frecuencia de aproximadamente 500 Hz. Así, si el ciclo de trabajo es del 50% se suministra una tensión media de 50 V, con un ciclo de trabajo del 20% solo una quinta parte de la tensión máxima es suministrada a la carga [18].

### 3.1.2.3. Placa de control

Para controlar el TEM se eligió utilizar una placa de desarrollo Arduino la cual posee todos los elementos necesarios para conectar periféricos a las entradas y salidas de un microcontrolador, y que puede ser programada tanto en Windows como macOS

y GNU/Linux. El lenguaje de programación de Arduino está basado en C++ aunque es posible programarlo en otros lenguajes. En Arduino existe la función "analogWrite" que permite utilizar sus puertos digitales para la comunicación PWM. Se optó por utilizar una placa de desarrollo Arduino Nano V3.0 genérico (figura 3.5) siendo este mucho más pequeño que el Arduino Mega. Esta placa está basada en el microcontrolador ATmega328 y tiene una entrada mini-usb a través de la cual se puede subir el código fuente para la ejecución de los comandos. Viene con 14 puertos digitales de entrada/salida, 8 puertos analógicos, una memoria de 16 KB, 1 KB de SRAM y 512 bytes de EPROM. Su reloj corre a 16 MHz. Funciona con un voltaje que puede estar en el intervalo de 7 a 12 voltios y entrega una corriente de 40 mA. Aparte de algunas desventajas como un número menor de puertos de entrada/salida o un menor espacio en la memoria, es prácticamente idéntico al Arduino Mega. Se carga el código desde Arduino IDE, utilizando el mismo proceso que con el Arduino Mega. Los códigos son perfectamente compatibles de una placa a otra. Las características de esta placa se muestran en la tabla 3.3.

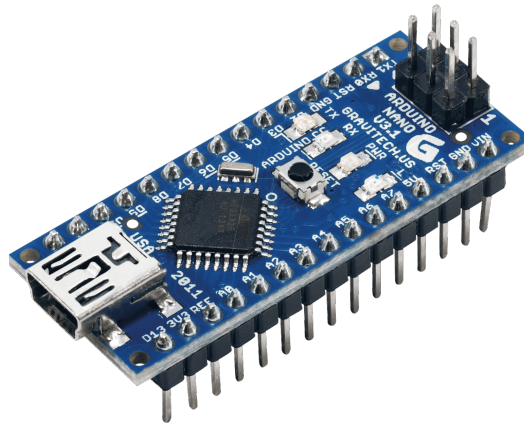


Figura 3.5: Placa de desarrollo Arduino Nano V3.0.

Características
Microcontrolador: Atmel ATmega328
Tensión de Operación (nivel lógico): 5 V
Tensión de Entrada (recomendado): 7-12 V
Tensión de Entrada (límites): 6-20 V
Pines E/S Digitales: 14 (de los cuales 6 proveen de salida PWM)
Entradas Analógicas: 8 Corriente máx por cada PIN de E/S: 40 mA.
Memoria Flash: 32 KB (ATmega328)
Frecuencia de reloj: 16 MHz
Dimensiones: 18,5mm x 43,2mm
Una conexión Mini-B USB.

Tabla 3.3: Características de Arduino Nano V3.0.

### 3.1.3. Etapa de potencia

La fuente de alimentación es muy importante en este proyecto, ya que se necesita que esta sea estable, que no presente ruido que pueda inducirse al circuito, y principalmente que sea confiable. Además de esto para controlar la celda Peltier desde Arduino, es necesario usar un driver para proporcionar el voltaje necesario a la celda ya que las salidas de la placa de control Arduino como las de cualquier otro microcontrolador sólo dan un máximo de 5 V, por lo que se debe emplear un driver que pueda alimentar a la celda con una fuente de alimentación externa. Se ha elegido utilizar el módulo driver de alta potencia IBT2 43A que se presentan en la figura 3.6, con las características que se presentan en la tabla 3.4.

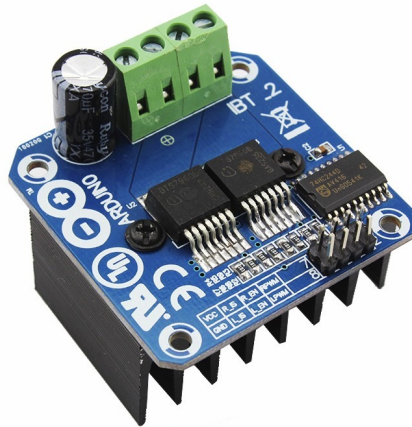


Figura 3.6: Módulo driver de alta potencia IBT2 43A.

Características
Estructura de chip dual BTN7960B / BTS7960 (corriente máxima 43A)
Conexión de 5 hilos de MCU al módulo: GND, 5V, IN1, IN2, EN
Voltaje de funcionamiento: DC 8 ~ 24V
Entrada máxima de frecuencia de 25 kHz
Interfaz basada en PWM con capacidad de detección de corriente.
Interrupción por bajo voltaje, bloqueo por sobretensión, desconexión por sobretemperatura y protección contra sobrecorriente.
Puede interactuar directamente con sistemas de 3.3 V y 5 V
Tamaño: 46 mm x 46 mm
Altura máxima total: 38 mm (incluido el disipador térmico, el condensador y las alturas de los conectores)

Tabla 3.4: Características del módulo driver IBT2 43A.

## 3.2. Construcción del regulador térmico

Mediante el análisis del comportamiento cuantitativo de las propiedades térmicas de la celda Peltier y teniendo presente la diferencia térmica entre la celda y el ambiente, se diseñó un dispositivo que minimice las pérdidas de calor aislando la cara caliente de la celda lo máximo posible del ambiente. La figura 3.7 muestra el diagrama eléctrico del circuito construido. En la construcción de este dispositivo se utilizó pasta térmica entre la cara fría de la celda y su disipador para mejorar la conducción térmica, como se muestra en la figura 3.8.

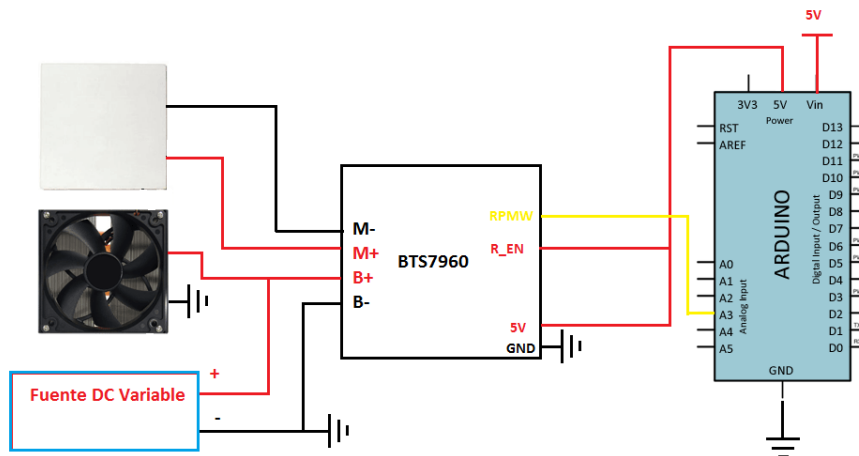


Figura 3.7: Diagrama eléctrico del regulador térmico.

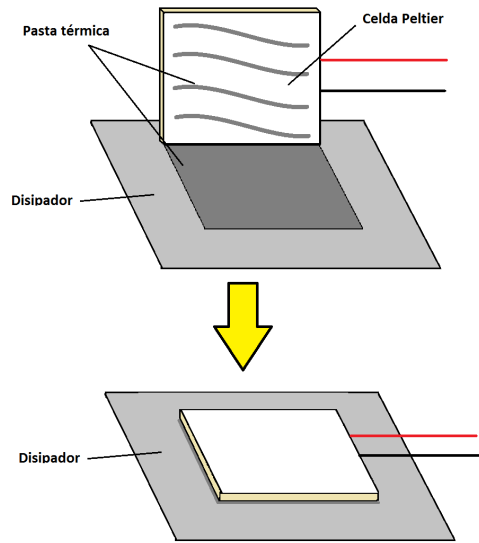


Figura 3.8: Aplicación de pasta térmica.

La estructura de soporte del regulador térmico posee puertos para conexiones hacia la fuente de poder, y un compartimiento para alojar la electrónica necesaria para su operación, es construido a partir de placa de sintra (Panel de espuma de cloruro de polivinilo (PVC) de células cerradas. El cual es un material ligero pero rígido, durable y resistente a los golpes.) de 5 mm. Siguiendo los planos mostrados en la figura 3.9, donde se presentan las diferentes vistas necesarias para la construcción del prototipo. En las figura 3.10 se muestran imágenes de la construcción del soporte para el TEM; todas las uniones fueron realizadas utilizando tornillos de 0.5 pulgadas de largo y esquineros para mueble zinc de 1 pulgada.



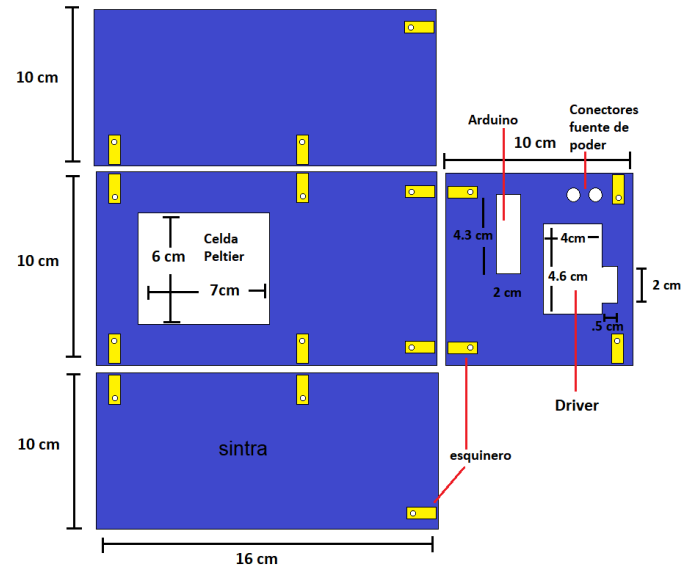


Figura 3.9: Planos de la base del prototipo de regulador térmico.



Figura 3.10: Ensamble del prototipo de regulador térmico.

### 3.2.1. Adquisición de datos

Debido a la utilización de una computadora para la recopilación de datos de temperatura del TEM, es necesario emplear un termopar con un sistema de transmisión de datos en tiempo real. El HH802U es un termómetro de termopar de entrada doble J/K de alta precisión que cuenta con dos pantallas de 5 dígitos para temperatura y una tercera pantalla para el tiempo transcurrido. El HH802U posee un puerto USB incorporado para utilizar con un software de registro de datos opcional para Windows y cable.



Figura 3.11: Termómetro de termopar HH802U.

El sistema completo se coloca bajo un microscopio USB el cual toma fotos para su posterior análisis de los datos con ImageJ. El microscopio USB ha sido concebido para visualizar en un computador fotografías de algún objeto aumentado. Para ello se puede utilizar cualquier software de reconocimiento y visualización para microscopio USB o webcam compatible con MAC o Windows. El microscopio USB puede presentar una imagen óptima en pantalla gracias a 8 LED integrados. Los LED están situados de tal forma que garantizan una iluminación uniforme desde todos los ángulos. Puede ajustar la intensidad de luz manualmente para evitar una sobreiluminación. La imágenes que visualiza en pantalla las puede registrar como imagen o vídeo. La función vídeo permite destacar cambios en el campo de observación. El modelo utilizado (modelo USB PCE-MM 500 que aparece en la figura 3.12 ) puede ajustar los aumentos que alcanzan hasta 500X. Se trata de un valor que incluso para microscopios convencionales es bastante alto.



Figura 3.12: Microscopio USB PCE-MM 800 500X.

### 3.2.2. Montaje inicial

Se empleó el montaje experimental de la figura 3.13 donde tenemos una celda Peltier Power-Cycling Series PC4,12,F1,3030,TA,W6 de Laird montada sobre un disipador de aluminio modelo HP P/N: 577795-001 con ventilador, la unión entre la celda y el disipador está provista de pasta térmica. Se conectó el ventilador del disipador respetando su polaridad a una fuente de poder de 12 V DC, y se conectó la celda Peltier a una fuente de poder regulable, esto último se hizo respetando la polaridad de la celda, de modo que la cara fría de la celda fuera la cara que queda en contacto con el disipador, la cara caliente queda libre en el lado superior. En el centro de la cara superior (lado caliente) de la celda Peltier se fijó el primer alambre termopar ( $T_1$ ), y se agregó pasta térmica al punto de contacto entre el termopar y la celda, se realizó en mismo método de unión entre el segundo alambre termopar ( $T_2$ ) y el disipador en las proximidades de contacto de la celda Peltier con el disipador.

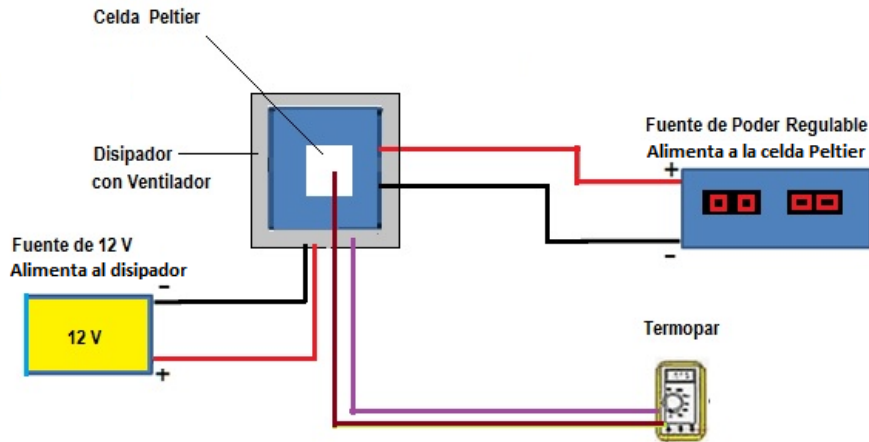


Figura 3.13: Montaje experimental. Ventilador del disipador conectado a fuente de poder de 12 V DC, y celda Peltier conectada una fuente de poder regulable,

Una vez realizado el montaje de la figura 3.13 y revisadas las conexiones se encendió la fuente de poder de 12 V DC, el termopar y la fuente de poder regulable, esta última regulada en voltaje de 0 V. Y se procedió a obtener los datos. Para la toma de datos primero se aumentó lentamente el voltaje de la fuente regulable, hasta llegar a 0,5 V donde registramos la corriente suministrada por la fuente, a continuación se procedió a tomar lecturas de temperatura de cada uno de los dos termopares  $T_1$  y  $T_2$  (temperatura del lado caliente y lado frío de la celda). Se repitió el mismo procedimiento de toma de datos para cada voltaje suministrado por la fuente regulable, yendo de 0,5 V en 0,5 V desde 0 hasta 12 V. Finalmente se analizaron los datos obtenidos y de estos se escogió el potencial para el cual el rendimiento de la celda es mejor, teniendo en cuenta que se desea obtener una estabilidad de temperatura y una temperatura alrededor de 80° en el lado caliente de la celda Peltier.

### 3.2.3. Resultados preliminares

En la figura 3.14 se muestra la temperatura de la celda en función del voltaje para la cara caliente (cuadros rojos) y la cara fría (cuadros azules).

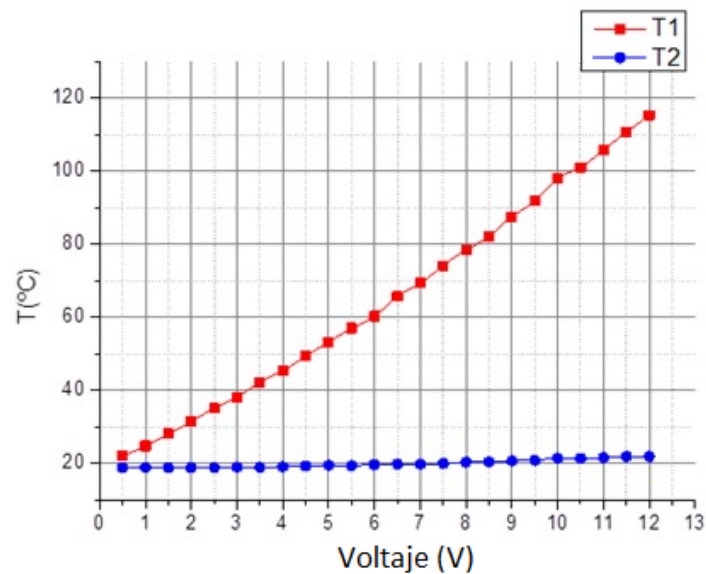


Figura 3.14: Gráfica de temperatura vs voltaje (Fuente DC). Donde  $T_1$  es la temperatura del lado caliente de la celda y  $T_2$  es la temperatura del lado frío de la celda.

En la gráfica anterior (obtenida mediante el software para gráficos científicos y análisis de datos Origin.) se destacan los siguientes puntos. La curva  $T_1$  presenta un comportamiento lineal que indica un incremento directamente proporcional de la temperatura respecto al voltaje aplicado a la celda, este resultado es el esperado de acuerdo a la ecuación (3.23). La curva  $T_2$  se mantiene muy cercana a la temperatura ambiente, esto se debe a la eficiente disipación del calor del lado frío.

El intervalo de trabajo óptimo es de 0 V a 8 V, ya que en 8 V se alcanzan 80 grados. A voltajes mayores se corre el riesgo de sobrecalentamiento ya que la celda no resiste temperaturas mayores a 120 grados sin dañarse.

### 3.2.4. Resultados usando una señal PWM

Para controlar el aumento de temperatura con un Arduino se realizó el montaje experimental mostrado en la figura 3.15. En este montaje tenemos la misma configuración que en la figura 3.13, a excepción de que se cuenta con una placa de desarrollo Arduino Nano V3.0 Generico con su fuente de 5V, que mediante el programa en lenguaje Processing mostrado en el Apéndice sección A2 , genera 6 señales PMW, cada una de distinto ciclo de trabajo. Las señales PMW son recibidas en el modulo driver (puente H), y este suministra energía a la celda Peltier.

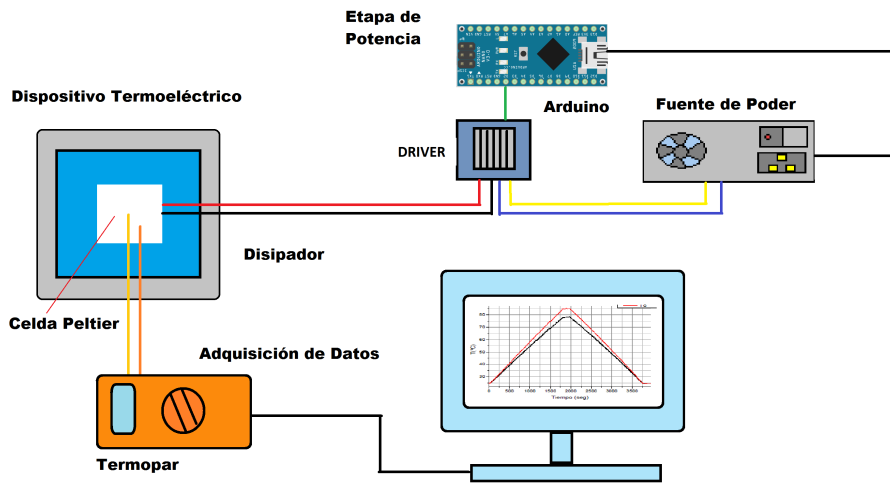


Figura 3.15: Montaje experimental para controlar la temperatura de la celda Peltier con un Arduino Nano V3.0.

Una vez realizado el montaje de la figura 3.15 y revisadas las conexiones se activó la fuente de poder de 12 V DC, el termopar y la fuente de poder regulable, esta última regulada en voltaje de 12 V. Se conectó la salida D-3 de la placa de desarrollo Arduino al puente H, y con ayuda de un multímetro se verificó el voltaje de salida de este último, lentamente se elevó el voltaje de la fuente regulable, hasta llegar a 2 V, donde se registró la corriente suministrada por la fuente, y a continuación procedimos a tomar lecturas de temperatura de cada uno de los dos termopares T1 y T2 (temperatura del lado caliente y el lado frío de la celda). Se repitió el mismo procedimiento de toma de datos para cada una de las salidas PWM de la placa de desarrollo Arduino, que van de desde 2 V hasta 12 V con saltos de 2V, como se muestra en la figura 3.16.

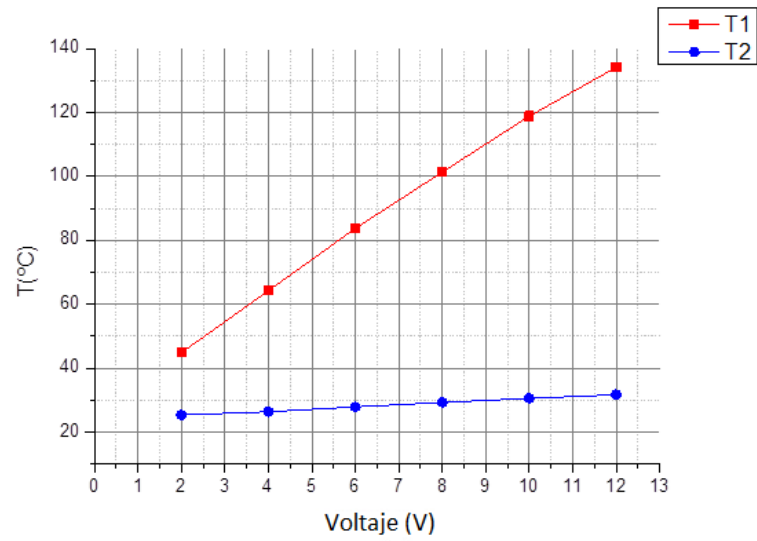


Figura 3.16: Gráfica temperatura vs voltaje (Voltaje suministrado a través de una señal PWM.)

En la gráfica de la figura 3.16, se continúa observando que la curva T1 es prácticamente lineal, y la curva T2 se mantiene aproximadamente a temperatura ambiente gracias a la convección provocada por el ventilador. La celda presenta un comportamiento similar con señales PWM y con voltaje continuo.

# Pruebas Experimentales

## 4.1. Montaje final

Siguiendo con el mismo montaje de la figura 3.15, se agrego la carcasa de soporte que conforma al prototipo de módulo TEM y que fija a la placa de Arduino, la placa Peltier con su disipador y el puente H.

### 4.1.1. Construcción del Algoritmo de control de la señal PWM

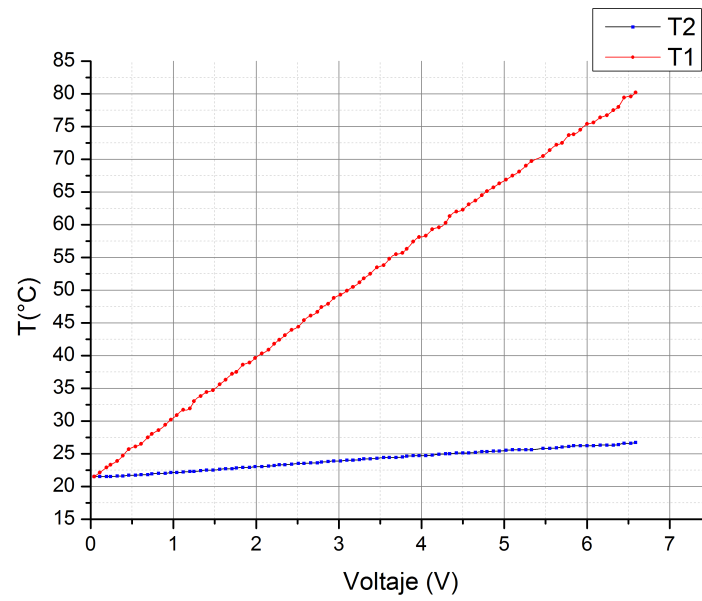
Para diseñar el algoritmo de control se siguió el siguiente planteamiento: Si se requiere aumentar la temperatura de la cara caliente de la celda con una velocidad de 2 °C/min. En un intervalo de temperatura de 20 - 80 °C, por lo tanto se requiere ir de 20 a 80 °C en 30 minutos, o lo que es lo mismo ir de un ciclo útil de 0 a 100% en 30 min La salida PWM de la placa Arduino está conformada por 255 bits, por lo que se implementa un contador que aumenta la señal PWM en un bit cada 7 segundos de modo que en 30 minutos vaya de 0 a 255 bits (0 a 100% de ciclo útil). El algoritmo que cumple con estas características se muestra en el Apéndice sección A2.

### 4.1.2. Señal PWM con aumento de potencial lineal y progresivo

Se implementó el programa anterior en la placa Arduino, el cual aumenta el ciclo de trabajo de la señal PMW de manera continua en el tiempo, de forma que el porcentaje de voltaje va de 0% a 100% en 30 minutos. Se activó el arreglo experimental utilizando 8 Volts en la fuente regulable, y se procedió a recopilar las lecturas del termopar mediante su software de adquisición de datos. Además se conectó un volmetro en paralelo con la celda Peltier. Todo lo anterior con el propósito de comprobar la homogeneidad de la temperatura en la superficie de la celda Peltier con respecto al tiempo y al voltaje suministrado. Se obtuvieron las gráficas de temperatura contra voltaje y de voltaje contra tiempo mostradas en la figura 4.1 y 4.2 respectivamente.

Se obtuvieron los siguientes resultados:





		Valor	Error estándar
T <sub>2</sub>	Pendiente	0.81692	0.0045
T <sub>1</sub>	Pendiente	8.98428	0.0244

Figura 4.1: Temperatura vs voltaje, para una señal PWM aplicada a la celda Peltier.

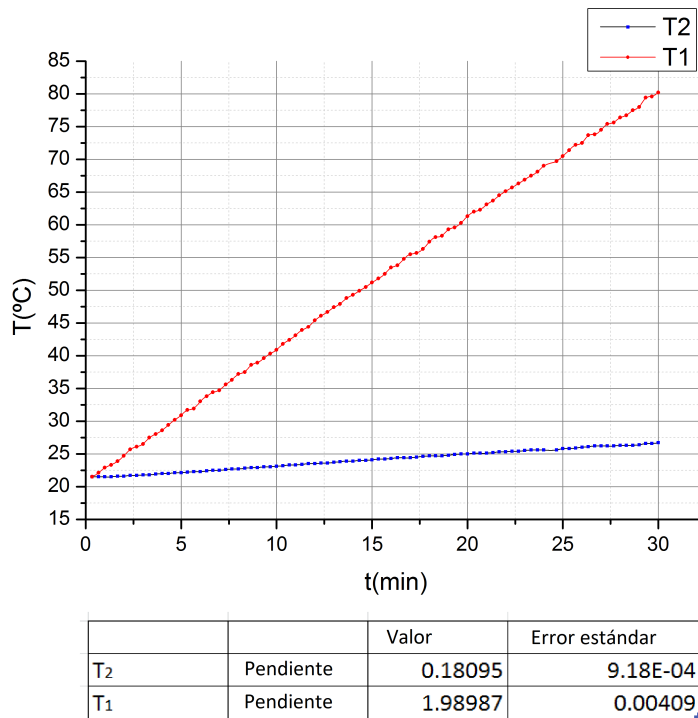


Figura 4.2: Temperatura vs tiempo. Aplicando 8 V al circuito, con el termopar T1 situado en el centro de la celda y con una señal PWM.

Analizando las gráficas de las figuras 4.1 y 4.2, se observa que el incremento de la temperatura en  $T_1$  (lado caliente) es lineal con respecto al voltaje y al tiempo, mientras que la temperatura en  $T_2$  (lado frío) se mantiene aproximadamente a temperatura ambiente (aprox 21 °C), esto es lo mismo observado que en el caso en el que se utilizó voltaje continuo. Esto constata que la celda Peltier funciona de igual manera cuando se le suministra un pulso PWM, y muestra un comportamiento lineal tal como se esperaba.

### 4.1.3. Homogeneidad de la superficie de la celda Peltier

Se utilizó el arreglo experimental anterior, con la excepción de que se colocó el sensor de temperatura  $T_2$  a un centímetro de distancia del centro de la celda, figura 4.3. Se empleó un programa que aumenta la temperatura del dispositivo de manera lineal durante 30 minutos, hasta llegar a una temperatura máxima la cual se mantiene constante durante 3 minutos, posteriormente disminuye la temperatura de manera constante durante 30 minutos y al llegar a una temperatura mínima esta se mantiene constante durante 3 minutos, este ciclo se repite de manera infinita. Dicho programa se muestra a continuación en el Apéndice sección A2.

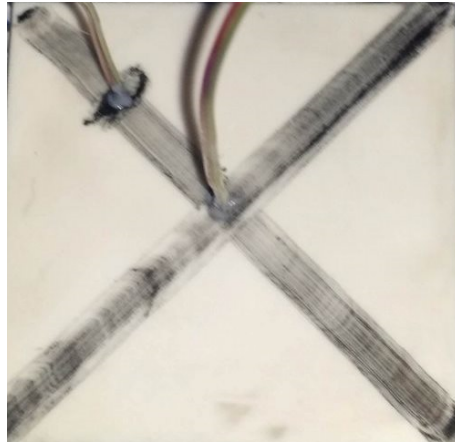


Figura 4.3: Muestra un sección de la celda peltier donde se colocaron dos termopares con una distancia de 1 cm. El centro de la cruz indica el centro de la celda.

La temperatura en función del tiempo para un ciclo completo de trabajo del módulo termoeléctrico se muestran en la figura 4.4. En rojo se muestra la temperatura del termopar ubicado en el centro de la celda y en negro el termopar ubicado a un centímetro del centro de la celda. Como se puede apreciar la diferencia de temperaturas entre los dos puntos va aumentando conforme aumenta la temperatura. En el máximo la diferencia de temperaturas es de  $7\text{ }^{\circ}\text{C}$  aproximadamente.

En la gráfica de la imagen 4.2 y 4.4, la curva  $T_1$  tiene un comportamiento lineal y su pendiente es de  $1,98987 \pm 0,00409$  (se busca una pendiente cercana a  $2\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ), en este caso se tiene un voltaje de entrada al circuito de  $8\text{ V}$  para mejorar la precisión del control de temperatura. Como vimos anteriormente con  $8\text{ Volts}$  obtenemos un valor cercano a los  $85\text{ }^{\circ}\text{C}$  por lo cual consideramos que es un valor adecuado para el experimento que deseamos realizar. En la figura 4.4, la curva  $T_2$  presenta una pendiente de  $1,81679 \pm 0,003$ , recordando que en este caso la punta del termopar fue situada a un centímetro del centro de la celda, como la pendiente fue menor a la pendiente para el caso en que la punta está situada en el centro de la celda, se puede suponer que la temperatura aumenta más rápidamente en el centro de la celda, por lo tanto la temperatura no es homogénea en toda la celda y ese es un punto importante a considerar al realizar el experimento.

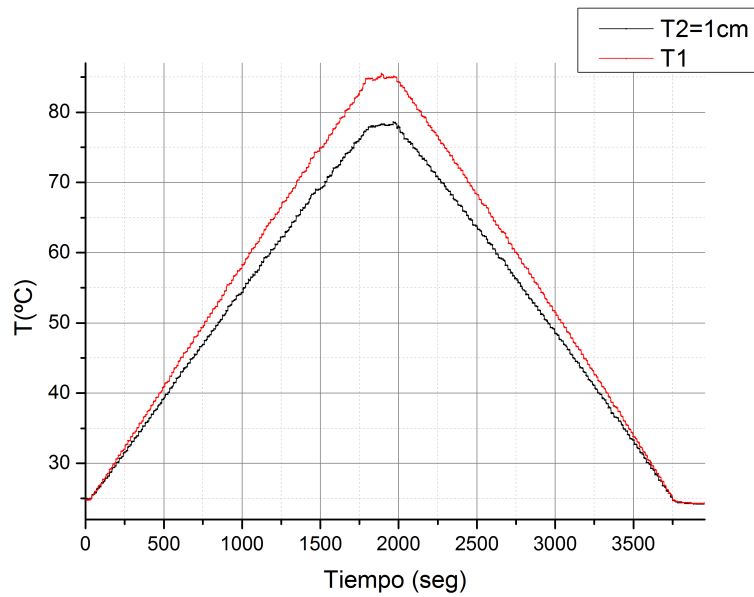


Figura 4.4: Temperatura vs tiempo, sensor de temperatura  $T_2$  a un centímetro de distancia del centro de la celda.

La figura 4.5 muestra la máxima temperatura (85 °C en el centro y 78 °C a un centímetro del centro) alcanzada después de 30 minutos y como esta temperatura se mantiene constante por 3 minutos con una variación máxima de 1 °C y una variación promedio de 0.25 °C.

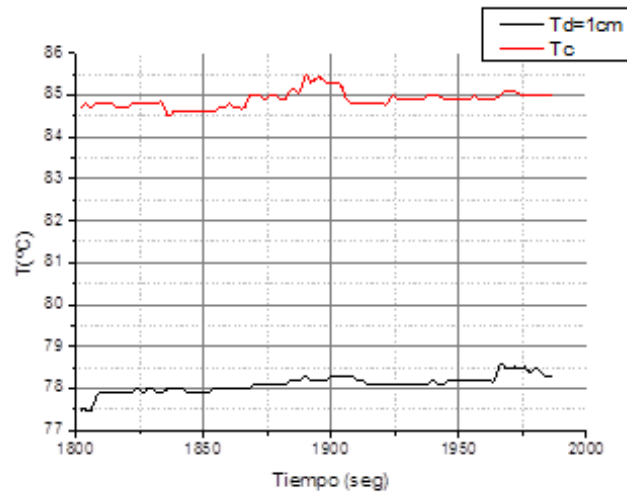


Figura 4.5: Temperatura vs tiempo de los máximos de temperatura obtenidos trabajando con 8 V en dos zonas distintas de la celda peltier.

La figura 4.6 muestra la temperatura mínima obtenida después de un ciclo, la cual corresponde con 24.3  $^{\circ}\text{C}$ . Vemos que una vez llegado a los 0 V la temperatura disminuye entre 0.2 y 0.3 grados en los primeros ochenta segundos. Además es importante notar que la temperatura es mucho más estable, la variación máxima pasado un minuto y medio es de 0.1  $^{\circ}\text{C}$ .

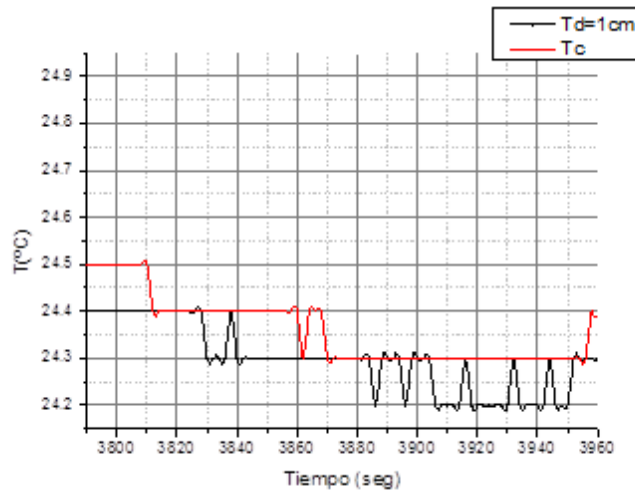


Figura 4.6: Temperatura vs tiempo a temperatura ambiente una vez alcanzada la temperatura final en dos zonas distintas de la celda peltier.

## 4.2. Conclusiones

Se caracterizó la respuesta de la celda Peltier para distintos voltajes, y se comprobó la linealidad del incremento de temperatura en un rango de voltaje de 0-12V. Se describió la respuesta de la celda a señales PWM para un ciclo útil de trabajo de 0 a 8 V, y se encontró que la respuesta térmica de la celda es lineal. Se logró el incremento de temperatura lineal respecto del tiempo con una velocidad de 1.99 °C por minuto, en un rango de 21-80 °C. (Con la posibilidad de cambiar la velocidad y el rango según se requiera) Se logró implementar un programa de control mediante señales PWM para el dispositivo termoeléctrico que incrementa y/o disminuye la temperatura de manera lineal respecto al tiempo con muy buena precisión. Se tiene que la temperatura de la superficie de la celda no es homogénea, siendo la temperatura del centro de esta más alta para temperaturas mayores a la temperatura ambiente. Finalmente el dispositivo construido que implementa el control temporal de una celda Peltier, cuenta con las características necesarias para el estudio de materiales con transición de espín.



# Estudio de materiales Termocrómicos

## 5.1. Materiales con transición de espín

El (SCO) es uno de los más espectaculares y bien estudiado fenómenos de biestabilidad molecular que puede seguirse a través del cambio de propiedades magnéticas, ópticas y eléctricas del compuesto [45]. Este fenómeno puede ser inducido por diversos estímulos externos como temperatura, presión, irradiación de luz, campos magnéticos e inclusión de moléculas huésped como se vió en el capítulo 2 [36]. Además de los interesantes aspectos fundamentales, siguen llamando la atención las aplicaciones potenciales, como las memorias moleculares, dispositivos de conmutación y sensores. El cambio de configuraciones electrónicas produce un cambio las propiedades de absorción óptica del material. De hecho, en la mayoría de los casos, la transición de espín puede ser detectado a simple vista, observando el cambio de color de la muestra.

Se ha elegido el complejo  $Fe^{II}(hptrz)_3(OTs)_2$  (donde  $hptrz$  = 4-heptil-1,2,4-triazole, OTs = tosylate, ver figura 5.1), debido a su transición de espín tiene lugar justo por encima de la temperatura ambiente y es creado en el Instituto de Ciencias Nucleares por el grupo de Nanopelículas liderado por Pilar Carreón. [38]. Se analizó la muestra de  $Fe^{II}(hptrz)_3(OTs)_2$  donde sobre un sustrato de silicio con ayuda del microscopio digital USB se cuantificó el cambio en el índice refractivo asociado con la transición de espín. Se tomó una fotografía por segundo de la muestra de material al cual se le aplicaron 3 ciclos de temperatura, sumando así casi 12 mil fotos.



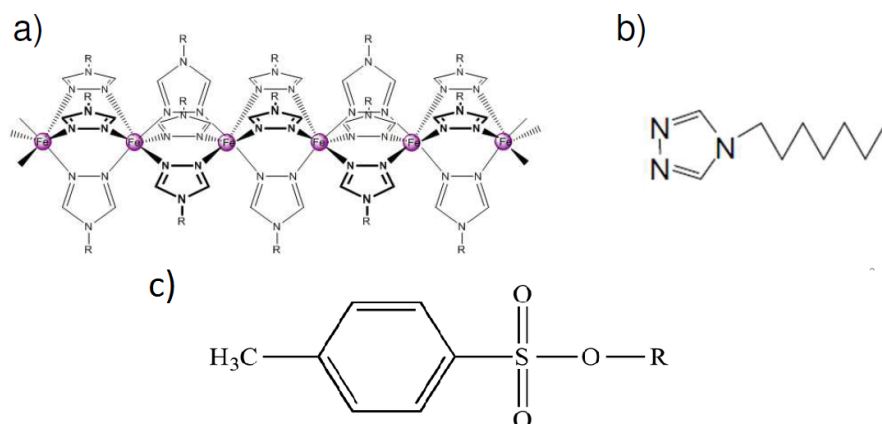


Figura 5.1: (a) Estructura esperada de la cadena para los complejos de la familia triazol. (b) hptrz = 4-heptil-1,2,4-triazol. (c) El grupo tosilato unido a un grupo orgánico R.

La reflectancia de la superficie de un material es su efectividad para reflejar la energía radiante. Es la fracción de potencia electromagnética incidente que se refleja en una interfaz. La intensidad es una característica de cualquier tipo de luz. En una imagen los niveles de gris nos van a proporcionar la intensidad de la luz reflejada sobre un determinado objeto. Por lo anterior una forma de medir cualitativamente la reflectancia es calculando con el software de análisis de imágenes ImageJ el valor medio de intensidad de la imagen. En ImageJ la función `getRawStatistics (mean)` medirá parámetros estadísticos de la imagen y devuelve esos valores en las variables declaradas como argumentos. En otras palabras, después de tener este comando, la variable `mean` tendrá la intensidad media de la imagen. Para ello en primer lugar, ImageJ no puede calcular intensidades sino solo valores de gris, dado que las intensidades son entidades físicas. Los valores de gris dependen del formato de imagen, es decir, si tiene imágenes en color de 24 bits, gris de 8 bits, gris de 16 bits o gris de 32 bits, tiene diferentes intervalos de valores disponibles. Para poder analizar las imágenes fácilmente hay que convertirlas a formato de grises (8 bits). En este caso la imagen de intensidad es una matriz de datos cuyos valores han sido escalados para que representen intensidades de una escala de grises. Cuando los elementos de una imagen de intensidad son enteros almacenados en 8 bits, pueden almacenar,  $2^8 = 256$  valores en el rango  $[0, 255]$ . El valor de la intensidad media o gris medio obviamente depende del área de la imagen que está midiendo, para ello hay que seleccionar algunas regiones de interés, en ImageJ (ROI del inglés Region Of Interest) figura 5.2. En general, el área seleccionada se define por el número de píxeles contenidos. Si es así, el valor gris medio es la suma de los valores en todos los píxeles divididos por el número de píxeles. Los resultados arrojados por imageJ son normalizados para facilitar su representación gráfica de la siguiente manera:

$$\text{ReflectividadNormalizada} = I_{med}(T) / I_{medMAX} \quad (5.25)$$

donde  $I_{med}(T)$  es valor de la intensidad media de la región de interés para cada

temperatura  $T$  e  $I_{med}MAX$  es el máximo de la intensidad media de la región de interés para todo el ciclo de temperatura.

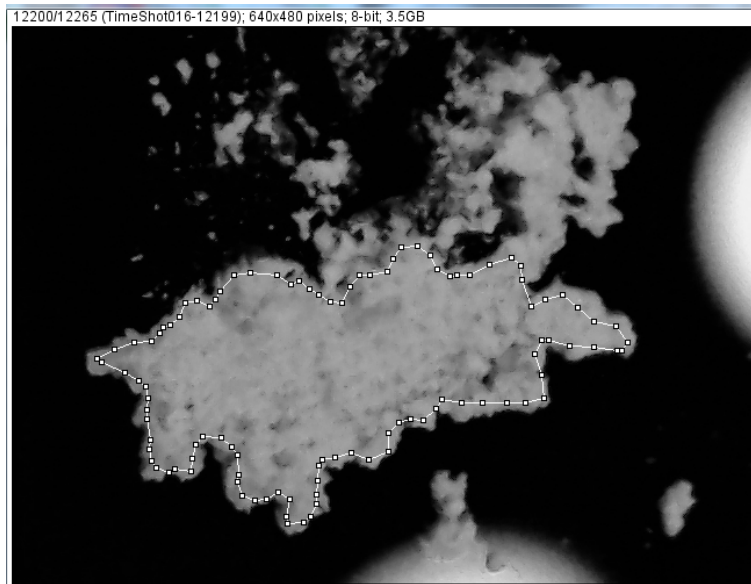


Figura 5.2: Region de interés de la imagen gris de 8 bits de la muestra de material con transición de espín.

Los resultados obtenidos de las imágenes que fueron analizadas con el software ImageJ se muestran en la figura 5.3. Se tiene que la temperatura de transición es  $65.5^{\circ}\text{C}$  en cada uno de los ciclos tratándose de una transición gradual que se completa después de dos grados centígrados. En la figura 5.3 se observa pequeña histéresis de  $0.55^{\circ}\text{C}$  en promedio.

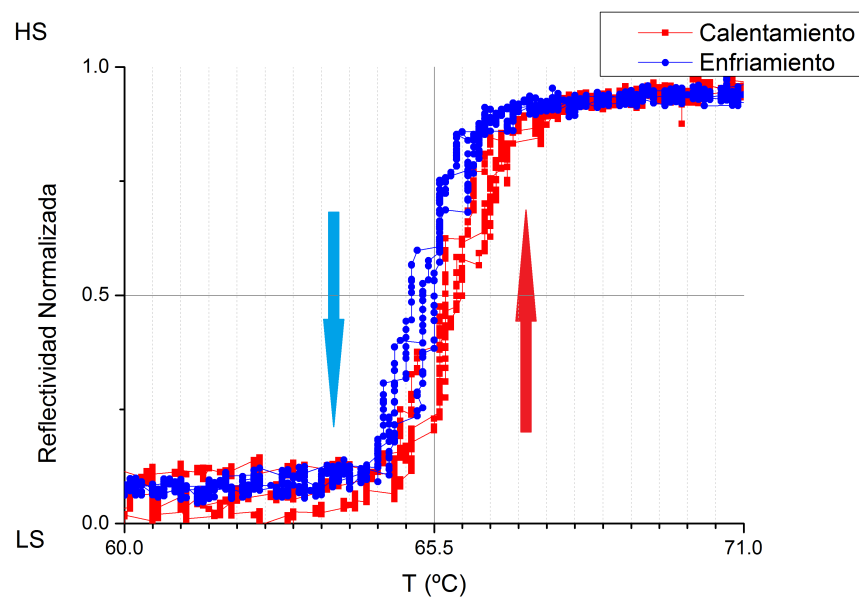


Figura 5.3: Tres ciclos de temperatura de la muestra  $Fe^{II}(hptrz)_3(OTs)_2$ .

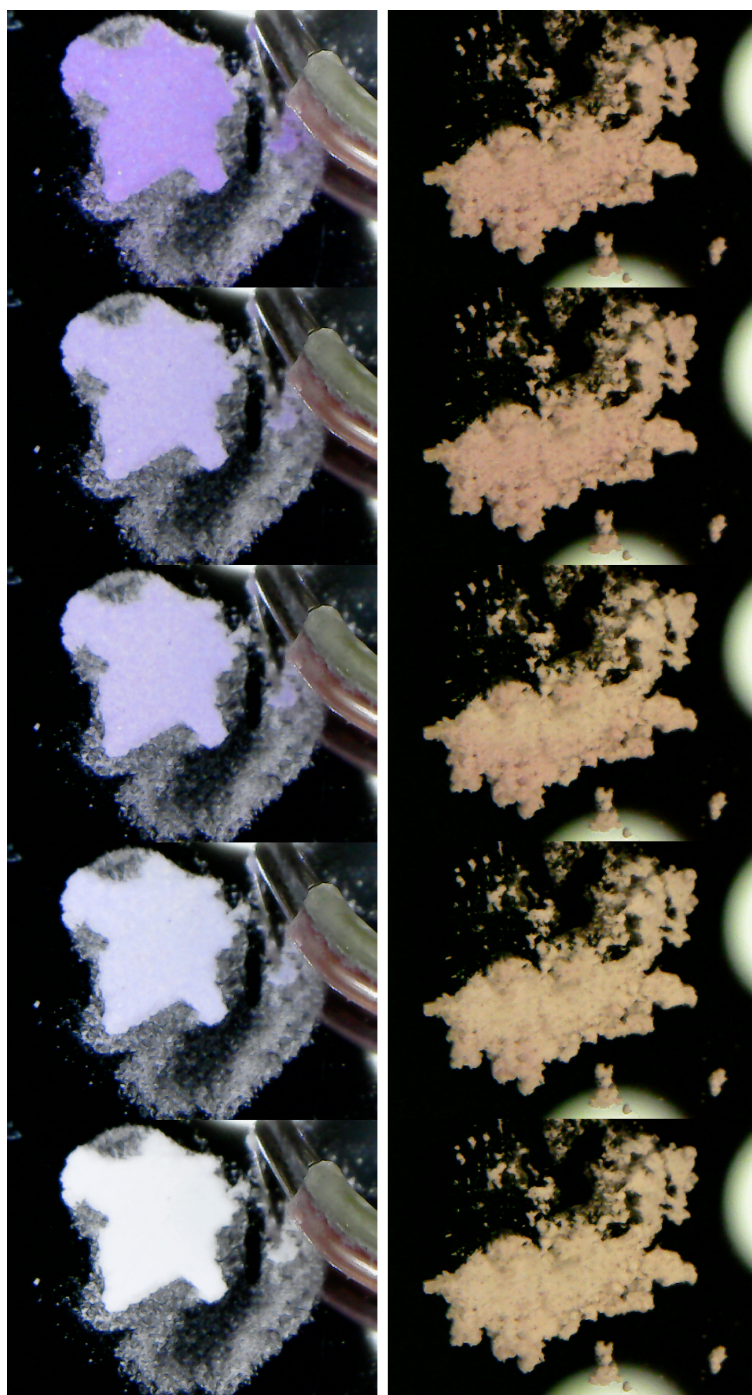


Figura 5.4: Cambio de baja reflectividad a alta reflectividad de la muestra de material con transición de espín (derecha) y de la muestra de pigmento termocrómico leuco (izquierda).

La temperatura de transición  $T_{1/2}$  de la muestra 1 del complejo  $Fe^{II}(hptrz)_3(OTs)_2$  es en promedio 338.725 K (65.575 °C) y se trata de una transición gradual con una histéresis muy pequeña, el cual tiene un comportamiento similar al mostrado por Gural'skiy *etal.* [44]. Sin embargo la temperatura de transición es mucho más alta que la realizada por Gural'skiy et al que obtuvo es  $T_{1/2} \downarrow$ ; 305 K y  $T_{1/2} \uparrow$ ; 315 K, esto se debe a que esta muestra es muy susceptible a la humedad y nosotros no realizamos el experimento con una cámara ambiental que nos permitiera deshidratar la muestra totalmente.

## 5.2. Otros materiales termocrómicos comerciales

Los pigmentos termocrómicos comerciales se presentan en dos formas, cristales líquidos y tintes leuco.

Los cristales líquidos se usan en aplicaciones de precisión, ya que sus respuestas se pueden diseñar a temperaturas precisas, pero su rango de color está limitado por su principio de funcionamiento. En contraparte los tintes Leuco permiten una gama de colores más amplia, pero sus temperaturas de respuesta son más difíciles de establecer con precisión. Los cristales líquidos utilizados en colorantes y tintas a menudo vienen microencapsulados, en forma de suspensión. A continuación vemos cada uno de estos pigmentos a detalle.

### 5.2.1. Cristal liquido

Los cristales líquidos se usan en aplicaciones donde el cambio de color debe definirse con precisión. Encuentran aplicaciones en los termómetros para la habitación, el refrigerador, el acuario y el uso médico, y en los indicadores del nivel de propano en los tanques. Una aplicación popular para cristales líquidos termocrómicos son los anillos de estado de ánimo.

Los cristales líquidos son difíciles de trabajar y requieren equipos de impresión especializados. El material en sí mismo también suele ser más costoso que las tecnologías alternativas. Las altas temperaturas, la radiación ultravioleta, algunos productos químicos y / o solventes tienen un impacto negativo en su vida útil.

Aunque hay muchas posibles aplicaciones para los productos basados en cristales líquidos termocrómicos, se pueden dividir en tres principales áreas. Esta segregación se basa generalmente en los diferentes usos finales de dichos productos. Los diferentes enfoques de marketing y ventas necesarias para desarrollar cada área de negocio, también se tienen en cuenta, junto con las diferentes formas que llevan los productos y las diferentes formas en que se fabrican. Las tres áreas de negocio son las siguientes:

- a) Las aplicaciones indicadoras de temperatura.
- b) Ingredientes cosméticos.
- c) Productos para investigación y ensayo.

Hasta la fecha, el proceso de microencapsulación ha sido la forma más versátil para la fabricación de dichos materiales termocrómicos, por el amplio intervalo de aplicación, de estabilización, de embalaje y de protección de las mezclas de cristales líquidos

termocrómicos. El cristal líquido está aislado de la atmósfera por una barrera de protección. En términos simples, una microcápsula, es una pequeña esfera con una pared uniforme alrededor de ella. En el proceso de microencapsulación, las pequeñas gotas de cristal líquido, están rodeadas con un recubrimiento de diferentes polímeros que conforman dichas microcapsulas. Los diámetros de estas microcápsulas son generalmente de entre unos pocos micrómetros y unos pocos milímetros.

Los productos químicos utilizados en la mayoría de las mezclas no selladas de cristales líquidos termocrómico son esencialmente aceites, cuya consistencia, oscila entre aceites de cocina y pastas viscosas como la lanolina, haciéndolos más difíciles de usar. Además, las películas de dichas mezclas son muy susceptibles a la degradación, en particular a la de la luz UV y también son muy sensibles a ciertos productos químicos orgánicos como grasas y disolventes.

Los cristales líquidos termocrómicos muestran diferentes colores al reflejarse selectivamente la luz blanca que incide sobre ellos. Las mezclas en películas delgadas sensibles a la temperatura reflejan colores brillantes, casi puros. Éstos se convierten desde negro (incoloro) hasta el rojo, con una determinada temperatura, y a medida que aumenta ésta, cambian hacia los demás colores del espectro visible con la siguiente secuencia: naranja, amarillo, verde, azul, violeta; antes de volverse incoloro o negro de nuevo, a una temperatura aún más alta. Las propiedades únicas de los cristales líquidos termocrómicos son una ventaja, pueden ser controlados y se puede predecir el comportamiento de los materiales, durante un período determinado de tiempo.

Siguiendo el mismo procedimiento anteriormente descrito se analizó una muestra de cristal líquido termocrómico comercial proveniente de un termómetro autoadherible para peceras marca Aqua Kril, se presentó una transición de fase gradual centrada en 27.5 °C y en 32 °C. La primera transición, i.e. a bajas temperaturas se completa en 1.5 grados centígrados. La segunda transición, en temperaturas altas es un poco más lenta y se completa en 3 grados centígrados. De la figura 5.5 podemos notar que existe una pequeña histeresis para temperaturas altas. Sin embargo en 29.5 °C no hay ninguna histeresis. Cabe notar que en este caso el material aumenta su reflectividad en un intervalo de temperaturas muy limitado de 29.5 °C a 32 °C. Además hay un aumento de reflectividad considerable en 30 °C que disminuye un 25% y se estabiliza casi inmediatamente.

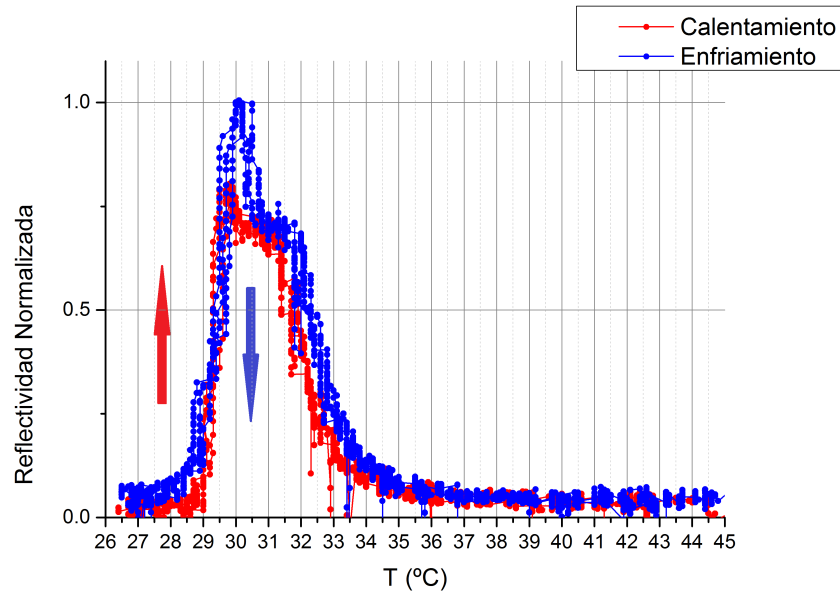


Figura 5.5: Tres ciclos de temperatura de la muestra de cristal líquido comercial, con  $T_c = 29,5^\circ\text{C}$

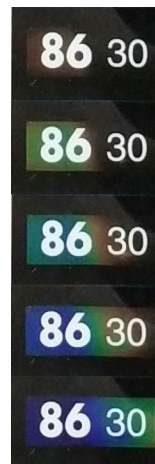


Figura 5.6: Muestra de un segmento de termómetro termocrómico correspondiente a 86 grados Fahrenheit / 30 grados Celsius. De arriba a abajo, cambio de reflectividad de baja a alta.

### 5.2.2. Tinte leuco

Siguiendo el mismo procedimiento utilizado para analizar las muestras de  $Fe(II)$  se analizó una muestra de un pigmento leuco comercial, el cual también presentó una transición de fase, en éste caso una transición abrupta. El primer ciclo tiene un comportamiento distinto a los demás, ya que ocurren varios procesos entre ellos se termina de mezclar el tinte con el solvente y se estabiliza. Posteriormente los ciclos tienen una histéresis de aproximadamente dos grados. Su temperatura de transición al aumentar la temperatura es de  $27.8\text{ }^{\circ}\text{C}$  (ver figura 5.7) y al disminuir la temperatura (ver figura 5.8) es de  $25.8\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Es una transición abrupta con histéresis. Al final del calentamiento se observa que la reflectancia disminuye vuelve a aumentar y posteriormente se mantiene como si hubiera una segunda transición dentro del material, lo opuesto ocurre al disminuir la temperatura. Sin conocer los detalles del material, los cuales son secreto del fabricante, es complicado explicar por que ocurre este fenómeno. Lo único que podemos asegurar es que tenemos una doble transición.

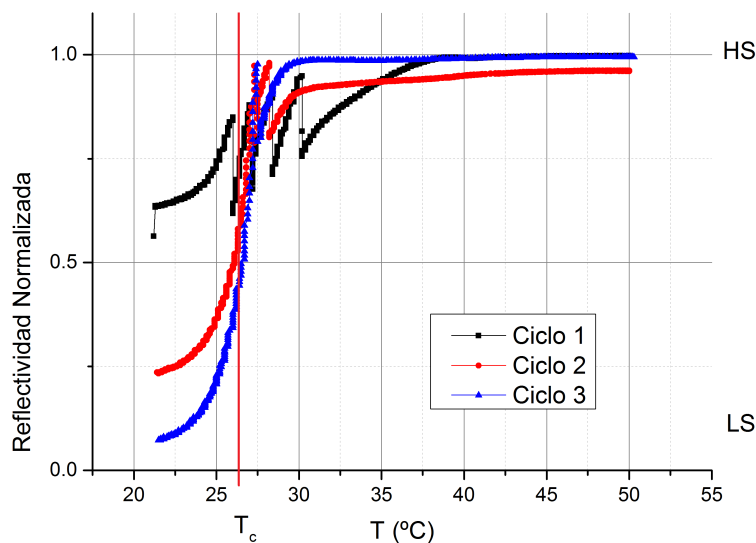


Figura 5.7: Tres ciclos de aumento de temperatura de la muestra de pigmento termocrómico leuco comercial, con  $T_c = 27,8^{\circ}\text{C}$



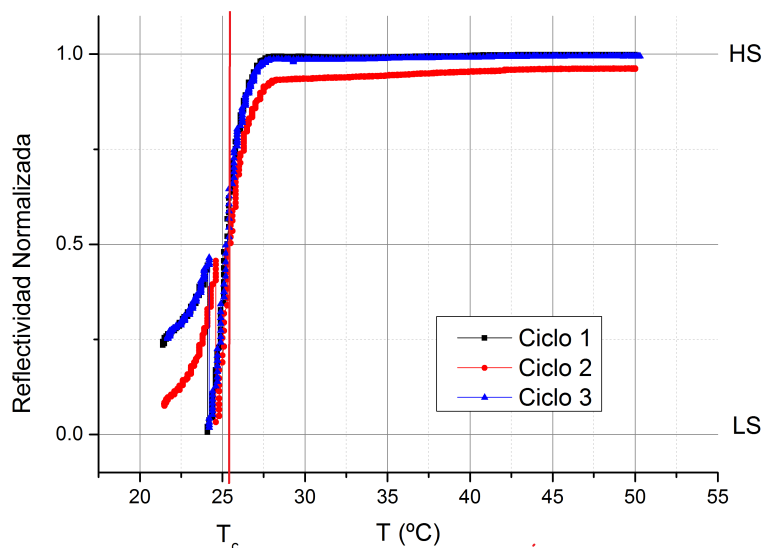


Figura 5.8: Tres ciclos de disminución de temperatura de la muestra de pigmento termocrómico leuco comercial, con  $T_c = 25,8^\circ\text{C}$ .

### 5.3. Comparación

Todos los materiales que elegimos transitaban a temperaturas mayores de la temperatura ambiente. Sin embargo se observaron claras diferencias. Los materiales de transición de espín y los tintes leucos mostraron un aumento de reflectividad al aumentar la temperatura y ambos presentaron una histéresis, la cual fue mayor y más clara en el caso del tinte leuco. Una clara diferencia entre estos dos compuestos fue que en el caso de los tintes leucos la transición fue abrupta una vez que el compuesto se estabilizó y en el caso del material a transición de espín la transición fue gradual como se esperaba ya que se analizó un polvo y no un cristal. Cabe señalar que este resultado no lo esperábamos para el tinte leuco ya que el tiempo de secado fue de unos 20 segundos y no esperamos que la película que formamos tenga una estructura cristalina que aumente la cooperatividad entre las moléculas y fomente una transición abrupta, aunque es posible que el sistema se haya ordenado en el primer ciclo el cual dura varias horas. En el caso de los cristales líquidos se observó que el material aumenta su reflectividad y luego disminuye como esperábamos debido a que el cambio de temperatura se observa únicamente en la fase nemática y depende de la distancia entre las capas, razón por la cual la transición es gradual y no abrupta. Estos resultados son muestra de la versatilidad del dispositivo TEM en el estudio de distinto tipos de materiales con propiedades termocrómicas.

# Conclusiones

## 6.1. Conclusiones

El presente trabajo muestra el diseño, construcción y control de un regulador térmico versátil, compacto y económico. Se analizaron tres muestras de diversos materiales termocrómicos con transiciones características muy distintas y pudimos discernir estas diferencias. Además que pudimos ver histéresis pequeñas de hasta medio grado. Con respecto a lo realizado en el presente trabajo se pueden establecer las siguientes conclusiones:

Mediante la caracterización a la respuesta de la celda Peltier para distintos voltajes, se comprobó la linealidad del incremento de temperatura en un intervalo de voltaje de 0-12V a temperatura ambiente. Estudiando la homogeneidad de la temperatura en superficie de la celda y se mostró que no es homogénea, siendo la temperatura del centro más alta como resultado de los efectos de borde. Teniendo en cuenta estos resultados se implementó un sistema de control mediante señales PWM para el dispositivo termoeléctrico se logró incrementar y/o disminuir la temperatura de este de manera lineal respecto al tiempo y con muy buena precisión.

Se logró incremento de temperatura lineal respecto del tiempo con una velocidad de 1.99°C por minuto, en un intervalo de 21-80 grados. (Con la posibilidad de cambiar la velocidad y el rango según se requiera), los cuales son los parámetros necesarios para el estudio de materiales con transición de espín. De modo que se logró implementar el dispositivo termoeléctrico adecuadamente para medir de manera exacta la temperatura de transición de materiales termocrómicos. Este dispositivo resultó mucho más económico y versátil que los que se encuentran en el mercado y es una gran opción para realizar investigación de punta.

## 6.2. Trabajos futuros

Con base en el desarrollo de este trabajo, se proponen los siguientes trabajos futuros:

La construcción de un regulador térmico más compacto enfriado por medio de agua haciéndolo apto para el uso directo en el microscopio óptico

Emplear un sistema de retroalimentación de datos de temperatura para regular la temperatura y para mejorar la velocidad de respuesta de la plataforma experimental construida.

Construir una terminal con pantalla LCD y teclado con la función de ingresar los parámetros deseados ciclos térmicos tales como la velocidad de calentamiento y la temperatura máxima y mínima del ciclo. Esto facilitaría el manejo del dispositivo.

# Apéndice

## 7.1. A1

### 7.1.1. Teoría de campo cristalino[50][35]

En química se denomina complejo a una entidad que se encuentra formada por una asociación que involucra a dos o más componentes unidos por un tipo de enlace químico, el enlace de coordinación, que normalmente es un poco más débil que un enlace covalente típico. Por una costumbre el término complejo se utiliza principalmente para describir a aquel tipo de estructura molecular que usualmente se encuentra formada por un átomo central (el cual es con frecuencia un catión metálico) que se encuentra enlazado a otras entidades moleculares que lo rodean llamadas ligandos.

La teoría del campo cristalino brinda una de las descripciones más exactas para el problema del enlace en los compuestos de coordinación. Esta teoría supone que el enlace entre el metal y los ligandos es puramente iónico, donde el ion metálico se considerara como una carga puntual positiva y los ligandos se consideran cargas puntuales negativas. Nos concentraremos en el efecto del entorno iónico sobre los electrones que se encuentran en los orbitales del metal. En particular en lo que ocurre con los niveles energéticos del ion al ponerlo en el campo electrostático existente dentro de un cristal (el llamado campo cristalino). Los niveles energéticos del ion libre son considerablemente degenerados, es decir existen un conjunto de funciones de onda cuyos miembros son independientes unos de otros (ortogonales), pero que tienen la misma energía. Lo que pasa cuando hay un ion en un cristal, es que en algunos casos, la degeneración de las funciones se mantiene, y en otros se pierde. El factor diferencial de este fenómeno, es decir, lo que hace que en unos casos se pierda la degeneración y en otros no, es la geometría del entorno cristalino y la simetría de las funciones de onda correspondientes del ion libre.

El empleo de un modelo iónico permite un cálculo cuantitativo que permita caracterizar la pérdida de degeneración de las funciones de onda del metal debido al campo cristalino. En el caso de un catión metálico libre en el espacio, sus cinco orbitales *d* tienen la misma energía (son degenerados) y esto lo representamos usando 5 líneas que se encuentran en el mismo nivel. Un electrón, podrá ponerse en cualquiera de estos orbitales y no mostrará preferencia alguna.

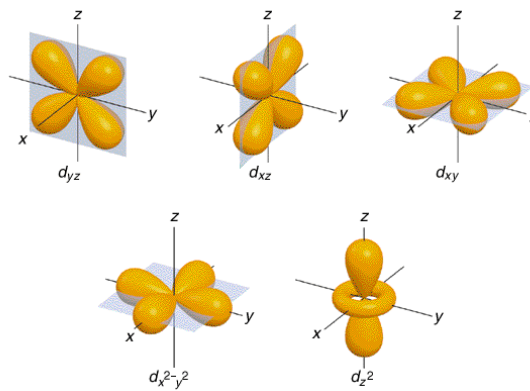


Figura 7.1: Orbitales  $d$ .

En la figura 7.1 para dar sentido a los nombres, debemos mirarlos en dos grupos. El primer grupo contiene los orbitales  $3d_{xy}$ ,  $3d_{xz}$  y  $3d_{yz}$ . Los nombres te dicen que estos orbitales se encuentran en el plano  $xy$ , el plano  $xz$  y el plano  $yz$ , respectivamente. Cada orbital tiene cuatro lóbulos, y cada uno de los lóbulos apunta entre dos de los ejes, no a lo largo de ellos. El segundo grupo contiene los orbitales  $3d_{x^2-y^2}$  y  $3d_{z^2}$ . Sus lóbulos apuntan a lo largo de los distintos ejes. El orbital  $3d_{x^2-y^2}$  se ve exactamente como el primer grupo, excepto que los lóbulos apuntan a lo largo de los ejes  $x$  e  $y$ , no entre ellos. El  $3d_{z^2}$  parece una órbita usando una dona alrededor de su cintura.

Si ahora envolvemos a los cinco orbitales con un campo de carga eléctrica de simetría esférica (imagen 7.1).

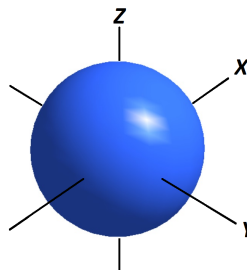


Figura 7.2: Campo de carga eléctrica, esféricamente simétrica.

El efecto en los orbitales  $d$  será el de un aumento en sus energías pues la interacción interelectrónica es repulsiva. Un electrón que se encontrara en estos orbitales, presentará una interacción repulsiva con este campo eléctrico y la energía de los 5 orbitales crecerá alguna cantidad de energía como se muestra en la figura 7.3.

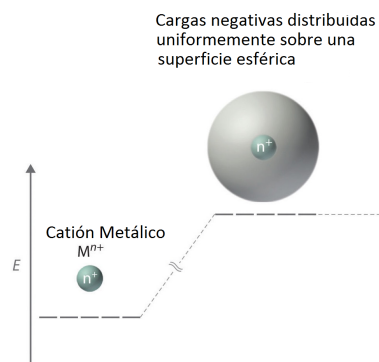


Figura 7.3: Influencia de un entorno esférico en orbitales  $d$ .

En química, se llama geometría molecular octaédrica a la forma de los compuestos en los que seis ligandos (átomos, moléculas o iones) se disponen alrededor de un átomo o ion central, definiendo los vértices de un octaedro. Esta disposición consta de cuatro ligandos colocados en un mismo plano (llamado plano ecuatorial) y un ligando a cada uno de los lados de ese plano en "posición polar", en esta estructura el mínimo ángulo entre ligandos es de  $90^\circ$ . Ahora, si la carga es dispuesta bajo esta configuración alrededor del ion de forma que los vértices de un octaedro se encuentran orientado en los ejes cartesianos (figura 7.3), se tendrá que los lóbulos de los orbitales  $3d_{x^2-y^2}$  y  $3d_{z^2}$  (b y c) apuntan hacia las cargas. Los lóbulos de los orbitales  $3d_{xy}$ ,  $3d_{xz}$  y  $3d_{yz}$  (d-f) apuntan entre las cargas.

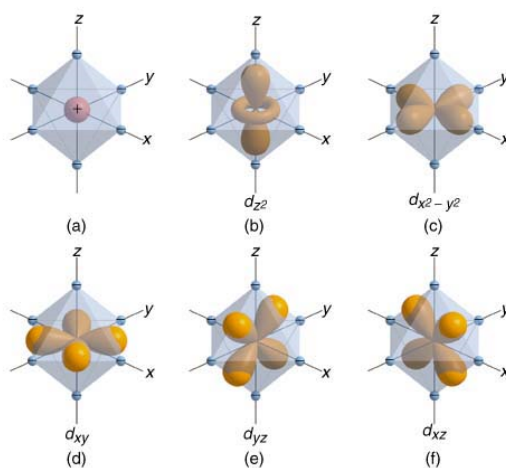


Figura 7.4: Orientaciones de los orbitales  $d$  en relación con los ligandos de configuración octaédrica.

Como en el caso del campo esférico, todos los orbitales subirán de energía respecto

al ion libre, pero ahora dada la inhomogeneidad o anisotropía del campo, los dos orbitales ( $3d_{x^2-y^2}$  y  $3d_{z^2}$ ) se verán más afectados que los otros tres ( $3d_{xy}$ ,  $3d_{xz}$  y  $3d_{yz}$ ). Los orbitales que están sobre los ejes del octaedro, ( $3d_{x^2-y^2}$  y  $3d_{z^2}$ ) apuntan directamente hacia las cargas que representan los átomos donadores de los ligantes. De manera que estos son los dos orbitales que interactúan más fuertemente con las cargas de los ligantes y por tanto, su energía aumenta respecto al campo esférico. La energía de los otros tres orbitales, no se ve afectada pues se encuentran entre los ejes y de hecho su energía disminuye, con relación a la energía del campo esférico.

Nótese que las energías de los dos orbitales ( $3d_{x^2-y^2}$  y  $3d_{z^2}$ ) es idéntica (son degenerados) y de manera similar las energías de los tres orbitales ( $3d_{xy}$ ,  $3d_{xz}$  y  $3d_{yz}$ ) también lo es. Este patrón de orbitales doblemente degenerados que tienen mayor energía que los triplemente degenerados es típico de los compuestos de coordinación octaédricos. Al conjunto de orbitales doblemente degenerados se les conoce como  $e_g$  y al conjunto de orbitales triplemente degenerado como  $t_{2g}$ . De esta manera, tendremos que los dos niveles  $e_g$  y  $t_{2g}$  pierden la degeneración y se separan.

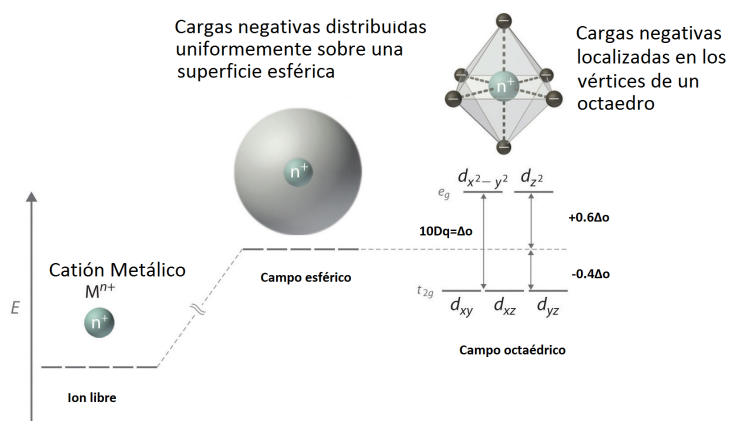


Figura 7.5: Influencia de un entorno esférico y octaédrico en orbitales 3d.

A la diferencia de energía de los niveles  $e_g$  y  $t_{2g}$  se le llama  $\Delta o$  o  $10Dq$  y se le conoce como: parámetro de desdoblamiento del campo cristalino. El subíndice 'o' se refiere al tipo de complejo (octaédrico en este caso). El valor de este parámetro depende del compuesto estudiado y varía dependiendo del ligando, el ion metálico y la carga del complejo. En este caso de los orbitales  $d$ , el balance de energía se ajusta entre los orbitales respecto al campo esférico. Dado que hay tres orbitales que disminuyen su energía y dos que suben, entonces por cada tres unidades de energía que suban los orbitales  $e_g$ , los orbitales  $t_{2g}$  deberán bajar dos unidades.

Entonces, parece ser que si hubiese un electrón en estos orbitales, buscará quedar en alguno de los orbitales equivalentes que se encuentran entre los ejes de coordenadas  $t_{2g}$ , pues en estos se presentará la menor repulsión respecto a los ligandos. Los otros dos orbitales  $e_g$  también equivalentes aunque menos obviamente, presentan mucha mayor repulsión ante los ligantes. La diferencia de energía simbolizada por  $10Dq$

normalmente es del orden de 200 kJ/mol, así que debe considerarse como un efecto energético sustancial.

La apreciación cualitativa del desdoblamiento de las energías del campo cristalino puede amplificarse considerando el tratamiento mecánico cuántico que lleva al mismo resultado. Se busca la interacción coulombica entre un electrón en una distribución angular orbital dada y un conjunto de cargas distribuidas octaédricamente alrededor del núcleo metálico. Comenzando con la energía del orbital  $d_{z^2}$  ( $e_g$ ) que se representa por la integral:

$$E(d_{z^2}) = \int_{\text{todo el espacio}} (d_{z^2})^* V_{oct}(d_{z^2}) d\tau \quad (7.26)$$

Donde  $(d_{z^2})$  es la función de onda del orbital y  $(d_{z^2})^*$  es su complejo conjugado,  $V_{oct}$  es la representación trigonométrica de la energía total de repulsión coulombica de 6 cargas puntuales arregladas octaédricamente y un electrón en el metal y  $d\tau$  es el elemento de volumen del sistema de coordenadas empleado. Evidentemente,  $V_{oct}$  es una cantidad algebraica que puede escribirse en una forma razonablemente conveniente usando la forma de la función de onda  $d$  que es también una integral.

Cuando la integral se evalúa contiene tres factores:

1. Una colección de constantes de los factores geométricos de  $V_{oct}$ ,  $35ze^2/4a^5 = D$ .
2. El resultado de la integración sobre  $r$  (en coordenadas polares) que es idéntica para cada uno de los orbitales  $3d$  en un metal de transición dado y que se simboliza como  $q = 2/105 \langle r^4 \rangle$ .
3. El resultado de la integración sobre  $\theta$  y  $\varphi$  que es único para cada orbital  $3d$  y que depende de su distribución angular particular

Si consideramos que el producto entre  $D$  y  $q$  es una unidad teórica natural desdoblamiento orbital de campo cristalino, el resultado de evaluar la integral para el orbital  $d_{z^2}$  es:

$$E(d_{z^2}) = +6Dq \quad (7.27)$$

Y al repetir el cálculo para cada uno de los otros orbitales encontramos:

$$E(d_{x^2-y^2}) = +6Dq \quad (7.28)$$

$$E(d_{xy}) = -4Dq \quad (7.29)$$

$$E(d_{yz}) = -4Dq \quad (7.30)$$

$$E(d_{xz}) = -4Dq \quad (7.31)$$

Este es el mismo resultado que se representa pictóricamente en la figura 7.5 y explica por que se define la cantidad  $10Dq$ . La cantidad  $Dq$  vale:

$$Dq = \frac{1}{6} \left( \frac{ze^2 \langle r^4 \rangle}{a^5} \right) \quad (7.32)$$

Donde  $ze$  es la carga del ligante,  $a$  es la longitud de enlace entre el metal y el ligante y  $\langle r^4 \rangle$  es el valor promedio de la cuarta potencia del valor de la distancia del electrón a su núcleo. Esta última cantidad no se conoce con exactitud en la teoría ni para los



orbitales  $3d$  de la primera serie, pero puede aproximarse usando la distancia  $1.1 \text{ \AA}$ . Si esto lo evaluamos empleando como unidad al  $\Delta o$ , entonces es claro que la energía del nivel  $e_g$  sube  $0,6\Delta o$ , en tanto que el nivel  $t_{2g}$  baja  $0,4\Delta o$ . La unidad  $\Delta o$  es muy común, pero algunos textos emplean todavía las unidades  $10Dq$ . Pero la conversión es muy simple:  $10Dq = \Delta o$ .

## 7.2. A2

### 7.2.1. Señal PWM prueba

```

/*
señal PWM prueba
*/
// the setup function runs once when you press reset or power the board
void setup() {
    // initialize digital pin 3,5,6,9,10 y 11 as an output.
    pinMode(3, OUTPUT);
    pinMode(5, OUTPUT);
    pinMode(6, OUTPUT);
    pinMode(9, OUTPUT);
    pinMode(10, OUTPUT);
    pinMode(11, OUTPUT);
} // the loop function runs over and over again forever
void loop() {
    analogWrite(3, 0); // 12 V (100%)
    analogWrite(5, 43); // 10 V (83.3%)
    analogWrite(6, 85); // 8 V (66.6%)
    analogWrite(9, 128); // 6 V (50%)
    analogWrite(10, 170); // 4 V (33.3%)
    analogWrite(11, 213); // 2 V (16.6%)
}

```

### 7.2.2. Algoritmo de control de la señal PWM

```

/*
señal PWM prueba
*/
int conta = 0; //Variable para guardar el conteo de los pulsos
//
void setup() {
    // initialize digital pin 3 as an output.
    pinMode(3, OUTPUT);
}
// the loop function runs over and over again forever

```

```

void loop() {
  analogWrite(3, conta); // V (0-100)% en 30 minutos(1800s)
  conta++;              // Incrementa el contador
  delay (7000);         // Retardo de 7 segundos
}

```

### 7.2.3. PWM con aumento de potencial lineal y progresivo

```

/*
señal PWM
*/
//
void setup() {
  // initialize digital pin 3 as an output.
  pinMode(3, OUTPUT);
}
// the loop function runs over and over again forever
void loop() {
  for (int i = 0; i < 255; i+ +) {
    analogWrite(3, i); // V (0-100)% en 30 minutos(1800s)
    delay (7000);      // Retardo de 7 segundos
  }
  analogWrite(3, 255);
  delay (180000);     // Retardo de 180 segundos
  for (int j = 254; j > 0; j- -) {
    analogWrite(3, j); // V (100-0)% en 30 minutos(1800s)
    delay (7000);      // Retardo de 7 segundos
  }
  analogWrite(3, 0);
  delay (180000);     // Retardo de 180 segundos
}

```



# Bibliografía

- [1] CALZADA LORENZO, D. *Trabajo de revisión bibliográfica de materiales termocrómicos para su integración en aplicaciones de uso industrial*, 2016, Disponible en <https://buleria.unileon.es/handle/10612/5429>
- [2] LAIRD TECHNOLOGIES, *Thermoelectric handbook*, 2010, Disponible en [www.lairdtech.com](http://www.lairdtech.com).
- [3] BADERNA, D., CABRINI, A. y TORELLI, G., *Thermal regulator for ic temperature characterization using a microprobe station.*, Instrumentation and Measurement, IEEE Transactions on, vol. 55(3), páginas 754–760, 2006.
- [4] GERSON SEIR GALVÁN CRUZ., *Control retroalimentado de un módulo termoelectrico.*, Tesis para obtener el título de ingeniero en Mecatrónica Universidad Tecnológica de la Mixteca, Huajuapán de León, Oaxaca, Marzo de 2012.
- [5] DREBUSHCHAK, V. A., *The peltier effect.* , Thermal Analysis and Calorimetry, vol. 91, páginas 311–315, 2008.
- [6] ROWE, D., *Thermoelectrics handbook: macro to nano.* , CRC Press, 2006.
- [7] J. M. ABELLA and M. MARTÍNEZ-DUART. *Fundamentos de Electrónica Física y Microelectrónica.* Addison-Wesley Iberoamericana, 1996.
- [8] CHÁVEZ, J. A., ORTEGA, J. A., SALAZAR, J., TURÓ, A. y GARCÍA, M. J., *Spice model of thermoelectric elements including thermal effects.*, Proceedings of the 17th IEEE Instrumentation and Measurement Technology Conference, páginas 1019–1023, 2000.
- [9] TH. J. SEEBECK., "Magnetische Polarisation der Metalle und Erze Durch Temperatur-Differenz" 1822-23., in Ostwald's Klassiker der Exakten Wissenschaften Nr. 70 (1895). Seebeck Biography 1. Seebeck Biography 2.
- [10] VELJKO ZLATIC AND ALEX HEWSON., *New Materials for Thermoelectric Applications: Theory and Experiment.*, Springer, 2011.
- [11] DREBUSHCHAK, V. A., *The peltier effect.*, Thermal Analysis and Calorimetry, vol. 91, páginas 311–315, 2008.

- [12] RAMAIAH MUTHYALA. *Chemistry and Applications of Leuco Dyes*. 302 pag. Springer; 1997 edition.
- [13] DANIEL D. POLLOCK, *Thermoelectricity: theory, thermometry, tool* ASTM International, 1985.
- [14] D K C MACDONALD., *Thermoelectricity: an introduction to the principles*. New York, Wiley, 1962.
- [15] S. KJELSTRUP and D. BEDEAUX., *Non-equilibrium Thermodynamics for Engineers*. World Scientific, 1991.
- [16] W. THOMSON. *On the Dynamical Theory of Heat*. Transactions of the Royal Society of Edinburgh: Earth Sci. 3, 91–98 (1851). Thomson Biography.
- [17] LINEYKIN, S. and BEN-YAAKOV, S. *Spice compatible equivalent circuit of the energy conversion processes in the thermoelectric modules*. Published at the 23rd IEEE Israel Convention, vol. 23, pp 346–349, 2004.
- [18] ENRIQUE, PALACIOS.FERNANDO, REMIRO. y LUCAS, J. LOPEZ. *Mocrocontrolador PIC16F84 Desarrollo de Proyectos*. Alfaomega, 3<sup>a</sup> edición, página 475, 2011.
- [19] J. H. DAY., «*Thermochromism.*», Chem. Rev., vol. 63, n.o 1, pp. 65-80, feb. 1963.
- [20] E. J. HOUSTON., «*On the change of color produced in certain chemical compounds by heat*», Journal of the Franklin Institute, vol. 92, n.o 2, pp. 115-127, Agosto 1871.
- [21] A. F. L. C, L. DELADINO.,S. N. ALBA. y N. M. MIRIAM., «*Encapsulación de compuestos bioactivos con alginatos para la industria de alimentos*», @limentech, Ciencia y Tecnología Alimentaria, vol. 10, n.o 1, nov. 2011.
- [22] M. MIODOWNIK, «*The Time For Thermochromics*», Materials Today, vol. 11, n.o 11, p. 6, nov. 2008.
- [23] S CHANDRASEKHAR, *Liquid Crystals*, Cambridge University Press, Liquid Crystals Today, vol. 3, n.o 3, pp. 7-7, nov. 1993.
- [24] M.A. CHOWDHURY, M. JOSHI y B.S. BUTOLA., *Photochromic and termochromic colorants in textile applications.*, Journal of Engineered Fibers and Fabrics, Volume 9, Issue 1. (2014).
- [25] S. MARTÍNEZ RIACHI, ED., *Cristales líquidos: un ejemplo fantástico de aplicación tecnológica de las propiedades de la materia*, 1a ed. Córdoba: Agencia Córdoba Ciencia, 2005.
- [26] LRC HALLCREST, *Handbook of Thermochromic Liquid Crystal Technology*. 1991.

- [27] RAHELA KULČAR, MARTA KLANJŠEG GUNDE and NINA KNEŠAUREK1, *Dynamic Colour Possibilities and Functional Properties of Thermochromic Printing Inks*, Acta Graphica Journal Faculty of Graphic Arts University of Zagreb vol 23, No 1-2, pp 25-36, 2012
- [28] SEEBOTH A. and LÖTZSCH D., *Thermochromic Phenomena in Polymers*, Shawbury: Smithers Rapra Technology Limited, 17, 2008.
- [29] L. CAMBI and L. SZEGÖ, *Über die magnetische Suszeptibilität der komplexen Verbindungen*, Ber. dtsh. Chem. Ges. A/B, vol. 64, n.o 10, pp. 2591-2598, nov. 1931.
- [30] A. H. EWALD, R. L. MARTIN, I. G. ROSS, and A. H. WHITE. *Anomalous behaviour at the  ${}^6A_1 - {}^2T_2$  Crossover in Iron (III) Complexes*. Proc. R. Soc. Lond. A, 280(1381):235–257, July 1964.
- [31] EDGAR KÖNIG, GERHARD RITTER, and S. K. KULSHRESHTHA. *The nature of spin-state transitions in solid complexes of iron(II) and the interpretation of some associated phenomena*. Chem. Rev., 85(3):219–234, June 1985.
- [32] SEEBOTH A. and LÖTZSCH D., *Thermochromic and Thermotropic Materials*. CRC Press, 2013
- [33] LAIRD TECHNOLOGIES, INC., *Power-Cycling Series PC4,12,F1,3030,TA,W6 Thermal Cycling Module*. Datasheet, 2013
- [34] P. GÜTLICH, H.A. GOODWIN (EDS.), *Topics in Current Chemistry, Spin Crossover in Transition Metal Compounds*, vols. 233–235, Springer Verlag, BerlinHeidelberg-New York, 2004
- [35] EDNA MAGDALENA HERNÁNDEZ GONZÁLEZ. *High Spatial Resolution Investigation of Spin Crossover Phenomena using Scanning Probe Microscopies*. Tesis para obtener el Doctorado de la Universidad de Toulouse, 2015
- [36] A. BOUSSEKSOU, G. MOLNÁR, L. SALMON, W. NICOLAZZI, *Chem. Soc. Rev.* 40 (2011) 3313.
- [37] E. KÖNIG and K. MADEJA. *Unusual magnetic behaviour of some iron(II)–bis(1,10-phenanthroline) complexes*. Chem. Commun. (London), 3:61–62, January 1966.
- [38] O. ROUBEAU, J.M. ALCAZAR GOMEZ, E. BALSUS, J.J.A. KOLNAAR, J.G. HAASNOOT, J. REEDIJK, *New J. Chem.* 25 (2001) 144.
- [39] P. GÜTLICH. *Struct. Bonding*. (Berling), 44:83, 1981.
- [40] M. SORAI and S. SEKI. *Phonon coupled cooperative low-spin  $1A_1$  high-spin  $5T_2$  transition in  $[Fe(phen)_2(NCS)_2]$  and  $[Fe(phen)_2(NCSe)_2]$  crystals*. J. Phys. Chem. Solids, 35(4):555–570, 1974.

- [41] S. K. KULSHRESHTHA, R. M. IYER, E. KÖNIG, and G. RITTER. *The nature of spin-state transitions in fe(II) complexes*. Chem. Phys. Lett., 110(2):201–204, September 1984.
- [42] J. A. REAL, A. B. GASPAR and M. C. MUÑOZ. *Thermal, Pressure and Light Switchable Spin Crossover Materials*. From the Journal Dalton Transactions, 2005, 2062–2079.
- [43] P. GÜTLICH and H. A. GOODWIN. *Top. Curr. Chem.*, 2004, 233, 1–47.
- [44] IL'YA A. GURAL'SKIY, GÁBOR MOLNÁR, IGOR O. FRITSKY B, LIONEL SALMON .AZZEDINE BOUSSEKSOU. *Synthesis of [Fe(hptrz)<sub>3</sub>](OTs)<sub>2</sub> spin crossover nanoparticles in microemulsion*, Polyhedron 38, (2012) 245–250.
- [45] P. GÜTLICH and H.A. GOODWIN. *Spin Crossover in Transition Metal Compounds I*. Springer Berlin. Springer Berlin, 2004.
- [46] GÜTLICH and HAUSER. *Thermal and light-induced spin crossover in Iron(II) complexes.*, 1990.
- [47] J.P. MCKELVEYR. *Física del Estado Sólido y de Semiconductores*. Editorial Limusa, S.A., 1980
- [48] CHARLES KITTEL. *Introduction to Solid State Physics*. John Wiley and Sons Inc; 8th Edition, chapter 8, 2004
- [49] J. A. CHÁVEZ, J. A. ORTEGA, J. SALAZAR, A. TURÓ and M. J. GARCÍA. *Spice model of thermoelectric elements including thermal effects*. Proceedings of the 17th IEEE Instrumentation and Measurement Technology Conference, pp 1019–1023, 2000.
- [50] CARL J. BALLHAUSEN. *Introduction to ligand field theory*. McGraw-Hill 1962.