

GENERACIÓN Y APROVECHAMIENTO DE ENERGÍA TERMOELÉCTRICA

Por

CARLOS EDUARDO CUÉLLAR SANTANILLA

Tesis sometida en cumplimiento parcial de los requisitos para el grado de:

**MAESTRÍA EN CIENCIAS
en
FÍSICA**

**UNIVERSIDAD DE PUERTO RICO
RECINTO UNIVERSITARIO DE MAYAGÜEZ
2004**

Aprobado por:



**Dorial Castellanos, Ph.D.
Presidente, Comité Graduado**

14/05/04
Fecha



**Rubén Méndez, Ph.D.
Miembro, Comité Graduado**

14/05/04
Fecha



**Moisés Orengo, Ph.D.
Miembro, Comité Graduado**

14. Mayo. 04
Fecha



**Uroyoán R. Walker, Ph.D.
Representante de Estudios Graduados**

14. Mayo. 04
Fecha



**Félix Fernández, Ph.D.
Director Departamento De Física**

17 de mayo. 2004
Fecha

ABSTRACT

A new thermoelectric material for the generation of electricity above room temperature has been prepared. It is constructed of innershield cored wire, a crystalline material such as Cs_2CoCl_4 and constantan.

Its average Seebeck coefficient was measured to be $\bar{\alpha} \sim 830 \mu\text{V/K}$, resistivity has been moderate at around $\rho \sim 3 \times 10^{-2} \Omega\text{cm}$, thermal conductivity $\kappa \sim 1.03 \times 10^{-2} \text{W/mK}$, yield $\eta \sim 0.2255$ and figure of merit $Z \sim 5.16 \times 10^{-3} \text{K}^{-1}$ for a temperature difference $\Delta T \sim 422 \text{K}$, where the high temperature was $T_h \sim 736 \text{K}$ and the cold temperature $T_c \sim 314 \text{K}$. These results were compared with those obtained from materials commercially prepared for these same aims.

According to the spectroscopic X-rays analysis, the material is made up of Cs_3CoCl_5 , $\text{Fe}_{1.874}\text{Sn}_{0.096}\text{O}_3$, $\text{Co}_6\text{C}(\text{CO})_{12}\text{S}_2$, and $\text{Ba}_4\text{In}_6\text{O}_{13}$ whose respective crystalline structures are tetragonal, hexagonal, monoclinic and orthorhombic.

RESUMEN

Se ha encontrado un nuevo material termoeléctrico para la generación de electricidad a temperaturas sobre la del ambiente. El mismo se construye a partir de alambres con alma fundente, material cristalino tal como Cs_2CoCl_4 y constantán.

Se ha medido su coeficiente de Seebeck promedio $\bar{\alpha} \sim 830 \mu\text{V/K}$, resistividad $\rho \sim 3 \times 10^{-2} \Omega\text{cm}$, conductividad térmica $\kappa \sim 1.03 \times 10^{-2} \text{W/mK}$, rendimiento $\eta \sim 0.2255$ y figura de mérito $Z \sim 5.16 \times 10^{-3} \text{K}^{-1}$ a una diferencia de temperatura $\Delta T \sim 422 \text{K}$, donde la temperatura de la parte caliente $T_h \sim 736 \text{K}$ y en la parte fría $T_c \sim 314 \text{K}$. Estos resultados fueron comparados con los que se obtienen de materiales comerciales preparados para estos mismos fines.

Según el análisis espectroscópico de rayos X, el material se compone de Cs_3CoCl_5 , $\text{Fe}_{1.874}\text{Sn}_{0.096}\text{O}_3$, $\text{Co}_6\text{C}(\text{CO})_{12}\text{S}_2$ y $\text{Ba}_4\text{In}_6\text{O}_{13}$ cuyas respectivas estructuras cristalinas fueron tetragonal, hexagonal, monoclinica y ortorrómbica.

DECLARACIÓN DE DERECHOS DE AUTOR

Todos los derechos reservados. Esta tesis no puede ser reproducida parcial ni totalmente en ninguna forma o mediante sistema alguno sin permiso escrito del autor.

*Este pequeño pero denodado trabajo para quien le
pueda ser útil en el bien común.*

AGRADECIMIENTOS

Ante todo a Dios quien ilumina el conocimiento humano dejándolo en su libre albedrío.

A mi familia, empezando por mi Madre, quien me apoyó desde el primer momento que empecé este nuevo derrotero.

Al profesor Dorial, mi consejero, pues me condujo, de una manera muy sutil, en medio de las vicisitudes que se me presentaron en este trabajo hasta ver la luz al otro lado.

Al profesor José Roberto, ya que gracias a la oportunidad que me dio de conocer su trabajo más de cerca descubrí que había otra alternativa donde podía dar más de mi para un bien común.

A los profesores que me dieron clases, pues a pesar de las dificultades muchas cosas logré tomar de sus cátedras.

A quienes compartieron conmigo el mismo techo, Willinto, Edito, Marrano, Mauricio, Zúgel, Tacumita y otros, así descubrí facetas de mi que no conocía y maduré más. También conocí algo de ellos.

A Waleska, Lilliam y Vanessa, fueron muy atentas y me apoyaron todo lo que más podían desde sus posiciones.

A esta Universidad por abrirme sus puertas y darme la oportunidad de seguir creciendo... en lo único que puedo crecer.

CONTENIDO

LISTA DE FIGURAS.....	viii
LISTA DE TABLAS.....	x
CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN.....	1
CAPÍTULO 2. TRABAJOS PREVIOS.....	3
CAPÍTULO 3. MARCO TEÓRICO.....	7
3.1 Termoelectricidad.....	7
3.1.1 Reseña histórica.....	7
3.1.2 Fenómenos de la termoelectricidad.....	7
3.1.2.1 Fenómenos irreversibles.....	8
3.1.2.2 Fenómenos reversibles.....	8
3.2 Funcionamiento y diseño de elementos termoeléctricos.....	10
3.3 Generación termoeléctrica. Descripción.....	12
3.4 Elementos de nuestro par termoléctrico.....	15
3.4.1 Material cristalino de Cs_2CoCl_4	15
3.4.2 Elemento negativo n.....	16
3.4.3 Elemento positivo p.....	16
CAPÍTULO 4. PROCEDIMIENTO.....	18
4.1 Construcción de materiales termoeléctricos.....	18
4.2 Medición de voltaje, corriente y resistencia.....	19
4.2.1 Medida de voltaje.....	19
4.2.2 Medida de corriente.....	21
4.2.3 Medida de resistencia.....	22
4.3 Medida de rendimiento.....	23
CAPÍTULO 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	24
5.1 Medida de voltaje sin carga.....	24
5.2 Medida de voltaje y corriente.....	30
5.3 Medida de resistencia.....	34
5.4 Rendimiento de generación termoeléctrica.....	37
5.5 Componentes del termopar.....	39
5.6 Análisis de errores.....	42
CONCLUSIONES.....	46
RECOMENDACIONES.....	49
BIBLIOGRAFÍA.....	50

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 Efecto Seebeck.....	8
Figura 3.2 Efecto Peltier.....	9
Figura 3.3 Mecanismo termoeléctrico.....	11
Figura 3.4 Circuito termopar básico.....	12
Figura 4.1 Arreglo para medir voltaje del termopar en corto circuito.....	20
Figura 4.2 Circuito de medida de corriente y voltaje con una carga de 100Ω	21
Figura 4.3 Montaje para medir la resistencia del termopar.....	22
Figura 5.1 Voltaje vs. Diferencia de Temperatura del termopar de constantán-alambre con alma fundente- Cs_2CoCl_4	25
Figura 5.2 Voltaje contra Tiempo del termopar de constantán-alambre con alma fundente- Cs_2CoCl_4	26
Figura 5.3 Coeficiente de Seebeck vs. Diferencia de Temperatura del termopar de constantán-alambre con alma fundente- Cs_2CoCl_4	27
Figura 5.4 Voltaje en función de la Diferencia de Temperatura del termopar comercial.....	28
Figura 5.5 Corriente contra Diferencia de Temperatura del termopar de constantán-alambre con alma fundente- Cs_2CoCl_4 . Carga 100Ω	30
Figura 5.6 Corriente contra Tiempo del termopar de constantán-alambre con alma fundente- Cs_2CoCl_4 y una carga de 100Ω	32
Figura 5.7 Voltaje en función de la Diferencia de la Temperatura del termopar de constantán-alambre con alma fundente- Cs_2CoCl_4 . Carga 100Ω	33
Figura 5.8 Corriente contra Diferencia de Temperatura del termopar comercial Resistencia 100Ω	34
Figura 5.9 Resistencia contra Diferencia de Temperatura del termopar de constantán-alambre con alma fundente- Cs_2CoCl_4	35
Figura 5.10 Detalle de la Figura 5.9 a partir de la Diferencia de Temperatura de 300°C	36
Figura 5.11 Resistividad en función de la Diferencia de Temperatura del termopar de constantán-alambre con alma fundente- Cs_2CoCl_4	37
Figura 5.12 Espectro de rayos X del compuesto Cs_2CoCl_4 y el alambre con alma fundente en un barrido angular de 10° a 75°	40

Figura 5.13 Reconstrucción del espectro mediante la base de datos del equipo de rayos X. Los picos, en orden de mayor a menor altura, son de $\text{Fe}_{1.874}\text{Sn}_{0.096}\text{O}_3$ (circulo verde), Cs_3CoCl_5 (rombo azul), $\text{Ba}_4\text{In}_6\text{O}_3$ (cuadrado rojo) y $\text{Co}_6\text{C}(\text{CO})_{12}\text{S}_2$ (triángulo fucsia)..... 41

LISTA DE TABLAS

Tabla 5.1 Características termoeléctricas de otros materiales y compuestos.....	39
---	----

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

El aumento en costos y el impacto negativo sobre el ambiente de los combustibles fósiles exige la utilización de fuentes alternas de energía. Una de esas fuentes es la producción de energía utilizando el fenómeno de termoelectricidad. Se sabe desde el siglo XIX, tras los trabajos de Seebeck y Peltier^[14], que la conexión de dos materiales diferentes puede generar una corriente eléctrica. Dicha fuente alterna no ha sido explotada aún debido, fundamentalmente, a la pobre eficiencia de los materiales utilizados para fabricar las uniones termoeléctricas, pues éstos tienen un rendimiento de alrededor del 8%^[11].

La intención es explorar nuevos métodos de fabricación de materiales, efectuar nuevas combinaciones de éstos con el propósito explícito de mejorar la eficiencia de los generadores termoeléctricos actuales y abaratar los costos de producción de modo que sea una alternativa real frente a las necesidades de demanda energética existentes. Para tal fin, este trabajo se basó en materiales metálicos como el constantán y un alambre con alma fundente de fácil adquisición en el mercado, además del compuesto cristalino Cs_2CoCl_4 , elaborado mediante el método de evaporación lenta^[15]. Para alcanzar este propósito se construyó un termopar como modelo de prueba en el cual se realizó una serie de medidas, tales como la del rendimiento, la figura de mérito, la resistividad, la conductividad térmica entre otras, que permitieron comparar el material propuesto en esta investigación con el que utilizan generadores comerciales para estos mismos fines, dando resultados satisfactorios para el material propuesto en este trabajo.

Este material permite el aprovechamiento de fuentes de calor de altas temperaturas que actualmente se desperdician puesto que los materiales actuales no logran soportar dichas temperaturas. Una de estas fuentes se da en las altas capas de la atmósfera terrestre

y fuera de ella que puede ser aprovechada por satélites y algunas naves espaciales. Para disipar el calor que se transmite por el termopar se puede emplear el método de convección directa a través del aire o agua como elementos más económicos o cualquier otro mecanismo refrigerador como convección forzada.

Es importante tener en cuenta que este material está, hasta ahora, en una fase totalmente experimental dejando abierta la posibilidad de mejoras en el método de construcción de generadores y el encontrar nuevas aplicaciones y usos.

CAPÍTULO 2

TRABAJOS PREVIOS

Se buscan materiales que permitan aprovechar el calor como fuente de energía eléctrica, entre los que se encuentra el bismuto, telurio antimonio y otros semiconductores. Como materiales alternos a éstos aparecen los óxidos y las cerámicas, que además de soportar altas temperaturas no emiten gases nocivos, permitiendo dar un paso más en la búsqueda del aprovechamiento de esta fuente energética que se presenta en diferentes formas en medios naturales y artificiales.

A continuación se notarán algunos trabajos de investigación que iluminaron el desarrollo de esta búsqueda que, aunque sencilla, fue elaborada con gran interés, esfuerzo y dedicación:

Edward Burke y Richard Buist^[3] describen la configuración, capacidad, limitación y rendimiento de los refrigeradores termoeléctricos al ser usados como generadores de potencia. También presentan las curvas de rendimiento permitiendo el uso del diseño óptimo del módulo termoeléctrico para cualquier aplicación dada de generación de potencia .

Funahashi Ryoji y Shikano Masahiro^[4] crecieron óxidos delgados de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_y$ (BC-222) con buenas propiedades termoeléctricas para la generación de potencia a altas temperaturas en el aire. El coeficiente de Seebeck (S) casi alcanza $300\mu\text{VK}^{-1}$ a 930K. La conductividad termal (κ) pudo ser disminuida cerca de $2.0\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$. Esto se considera debido no sólo a la interacción fonón-fonón, sino también a otros procesos de dispersión. El resultado adimensional de la figura de mérito $ZT(=S^2T/\rho\kappa$, donde T es la temperatura y ρ la resistividad.) fue mayor que 1.1, que corresponde a una conversión cerca al 10% a

973K en el aire.

Funahashi Ryioji et al^[5]. Prepararon cristales delgados, como cabello, calentando y enfriando la muestra rápidamente. La composición promedio de los cristales fue $\text{Ca}_{1.3}\text{Sr}_{0.3}\text{Co}_2\text{O}_{5-\delta}$ (Co-225) y $(\text{Bi,Pb})_{2.2}(\text{Sr,Ca})_{2.8}\text{Co}_2\text{O}_{9-\delta}$ (BC-222). El coeficiente de Seebeck de ambos se incrementó a $200\mu\text{VK}^{-1}$ en temperaturas mayores de 873K, mientras que la resistividad eléctrica disminuyó. Este fenómeno se explica por el transporte de portadores de electricidad por medio de huecos entre sitios equivalentes. En los 973K la resistividad fue de $1.4\text{m}\Omega\text{cm}$ y $4\text{m}\Omega\text{cm}$ para Co-225 y BC-222, respectivamente. Debido a la baja conductividad termal de ambos compuestos por su estructura de capas, son prometedores materiales termoeléctricos a temperaturas altas en aire.

E. V. Somers y B. W. Swanson^{[7], [9]} mejoran el generador termoeléctrico de combustión aplicando una nueva estructura geométrica fundamentada en la forma cilíndrica hueca por donde fluirá el gas caliente. La parte fría es recubierta con una envoltura por donde circula un líquido refrigerante a temperatura ambiente. Se tiene en cuenta la distribución de la temperatura del gas caliente dentro del generador.

Iguci E. et al^[8] investigaron la resistividad y la termopotencia del sistema cerámico policristalino $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_{3-y}\text{Y}_y\text{Co}_2\text{O}_{9-\delta}$ preparado al aire como función de la temperatura hasta los 300K cambiando x y y . El dopaje con Y reduce la resistividad. Cuando y (la cantidad de Y) fue pequeña, ligando huecos creados por la hibridización de $\text{O}2\text{p}-\text{Co}3\text{d}$, fue mayormente responsable de la conducción. Con el incremento de y la resistividad disminuyó rápidamente y la conducción se transfirió a la conducción metálica. Esto se debió a la disminución de la constante de red por el dopaje Y, que llegó a la banda de conducción a través de los niveles $\text{O}2\text{p}$ y $\text{Co}3\text{d}$. Las medidas de estas propiedades, incluyendo la conductividad termal, fueron realizadas con $x=y=0.5$ en el rango de temperatura hasta 800K. La figura de mérito se incrementó de $2 \times 10^{-5}\text{K}^{-1}$ a $7 \times 10^{-5}\text{K}^{-1}$

cuando la temperatura se incrementaba de 400K a 800K, indicando que este compuesto es buen material termoeléctrico a temperaturas altas.

Li S. et al^[12] sintetizaron una nueva serie de óxidos $\text{Ca}_{3-x}\text{Bi}_x\text{Co}_4\text{O}_{9+d}$, ($x=0.0 - 0.75$) con estructura tipo $\text{Ca}_2\text{Co}_2\text{O}_5$ y midieron sus estructuras, propiedades eléctricas, coeficientes de Seebeck y conductividades termales. Los valores de los coeficientes de Seebeck de los nuevos óxidos fueron todos positivos, mostrando que son conductores tipo p. La conductividad eléctrica y el coeficiente de Seebeck se incrementaron con el aumento de los contenidos de Bi, que puede ser atribuido al incremento de la movilidad de los portadores debido al mayor tamaño del ion Bi. La conductividad eléctrica, el coeficiente de Seebeck y el factor de potencia cuando $x=0.5$ fue de $105\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$, $160\mu\text{VK}^{-1}$ y $2.7 \times 10^{-4}\text{WK}^{-2}\text{m}^{-1}$ a 973K, respectivamente. La conducción termal a temperatura ambiente fue de $1.14\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ y aumentó muy poco con el incremento de la temperatura a 973K. La figura de mérito fue de $2 \times 10^{-4}\text{K}^{-1}$

Shikano Masahiro y Funahashi Ryoji^[16] crecieron el cristal de $(\text{Ca}_2\text{CoO}_3)_{0.7}\text{CoO}_2$ usando una técnica modificada de cloruro de estroncio y determinaron sus propiedades eléctricas y termales. Las condiciones de crecimiento fueron establecidas por platos de un solo cristal de las dimensiones de $5 \times 10 \times 0.05\text{mm}^3$. A 973K la potencia termoeléctrica y la resistividad fue de $240\mu\text{VK}^{-1}$ y $2.3 \times 10^{-5}\Omega\text{m}$, respectivamente. La conductividad termal, determinada por extrapolación matemática, fue cerca de $3\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$; este valor, relativamente bajo, es probablemente el resultado de una estructura que encaja entre la capa de CoO_2 y la porción de Ca_2CoO_3 . La figura de mérito fue de $ZT=0.87$ a 973K.

Zhou Yuqin et al^[17] prepararon granos de cerámica altamente alineados de $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}$ y $(\text{Ca}_{2.7}\text{Sr}_{0.2}\text{La}_{0.1})(\text{Co}_{3.9}\text{Cu}_{0.1})\text{O}_9$ mediante la técnica de alineamiento magnético (MA) y luego incrementaron su densidad de volumen mediante el método de chispa de plasma sinterizada (SPS). Las propiedades termoeléctricas fueron estudiadas desde la temperatura ambiente hasta los 700°C en un ambiente de aire. El alineamiento de los

granos fue efectivo en la disminución de la resistividad y no presentó influencia marcada en el coeficiente de Seebeck, resultando así un aumento en el factor de potencia termoeléctrica. La sustitución de Sr, La y Cu no cambió apreciablemente la resistividad ni el coeficiente de Seebeck pero redujo significativamente la conductividad termal.

CAPÍTULO 3

MARCO TEÓRICO

3.1 Termoelectricidad.

3.1.1 Reseña histórica.

Los principios físicos sobre los que se fundamenta la termoelectricidad (TE) datan del siglo XIX. En 1821 el científico alemán *Thomas Seebeck* descubrió que una corriente eléctrica puede fluir en un circuito cerrado hecho de dos materiales diferentes si la unión de los dos materiales mantiene temperaturas distintas. En 1834 el científico francés *Jean Peltier* investigando el efecto de Seebeck descubrió que había un fenómeno opuesto por el que la energía térmica es absorbida en una unión metálica distinta y descargada en otra unión cuando fluye una corriente dentro de un circuito cerrado. Veinte años después, *William Thomson (conocido como Lord Kelvin)*, da una explicación de los efectos Seebeck y Peltier y describe su interrelación. Sin embargo, estos fenómenos fueron considerados meras curiosidades de laboratorio razón por la cual fueron archivados.

En la década del treinta del siglo pasado, científicos rusos reactivan los trabajos de la TE llamando así la atención del resto del mundo por la aplicación de estos fenómenos. A partir de 1960 se comercializa el uso de la TE por el empleo de semiconductores que dieron mayor rendimiento^[14].

3.1.2 Fenómenos de la termoelectricidad.

Hay dos tipos, irreversibles y reversibles.

3.1.2.1 Fenómenos irreversibles.

Calor de Joule. Es el efecto de calentamiento de un conductor cuando pasa corriente. Esto ocurre porque la resistencia del conductor convierte parte de la energía eléctrica en calor debido a la transferencia de energía por un proceso análogo al rozamiento. La inversión de la corriente no lo afecta y por esto el potencial eléctrico no siempre puede ser obtenido por el calor. Este efecto no ocurre en los semiconductores^[7].

Conducción termal. Surge del hecho que un gradiente de temperatura en un material induce un flujo de calor en dirección negativa del gradiente^[7].

3.1.2.2 Fenómenos reversibles.

Efecto Seebeck. Este efecto se explicará a partir de la Figura 3.1.

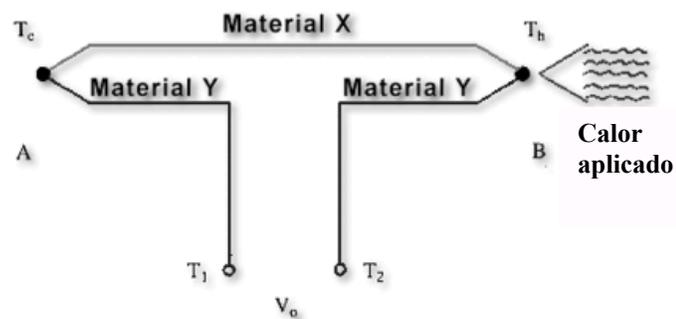


Figura 3.1 Efecto Seebeck

En la generación de energía eléctrica la unión B mantiene una temperatura T_h superior a la temperatura T_c de la unión A. Con la diferencia de temperatura a la que se

encuentran las uniones, aparece una diferencia de potencial entre los puntos T_1 y T_2 (salida del termopar). Esta tensión V_o se conoce como fuerza electromotriz (fem) de Seebeck y se expresa como

$$V_o = \alpha_{XY}(T_h - T_c) \quad (3.1)$$

donde V_o es el voltaje entre los dos extremos; α_{XY} es el coeficiente diferencial de Seebeck entre los dos materiales X y Y, dado en V/K o $V/^\circ\text{C}$ ^[14].

Efecto Peltier. Se puede considerar como el inverso del efecto Seebeck.

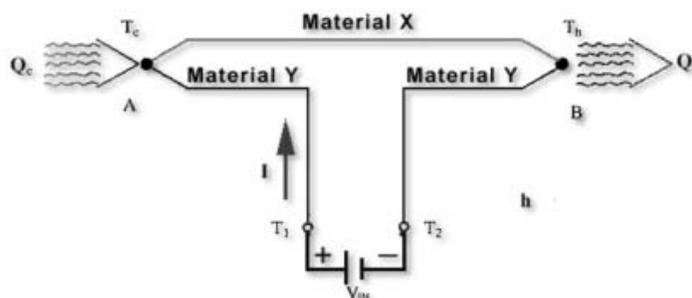


Figura 3.2 Efecto Peltier

De acuerdo a la Figura 3.2, si un voltaje V_{in} es aplicado en los terminales T_1 y T_2 , una corriente eléctrica fluirá en el circuito. Como resultado del flujo de corriente un ligero efecto de enfriamiento, Q_c , ocurrirá en la unión A del termopar donde el calor es absorbido y un efecto de calentamiento, Q_h , ocurrirá en la unión B donde el calor es expulsado. Estos efectos pueden ser invertidos cambiando la dirección del flujo de corriente. Desde el punto de vista del movimiento de electrones es explicable porque éstos tienen menor energía en la unión fría y mayor en la caliente^[14].

El efecto del calor de Joule actúa en oposición del efecto Peltier causando una reducción en el enfriamiento neto^[7].

Efecto Thomson. Consiste en el calentamiento o enfriamiento producido en un conductor homogéneo al paso de la corriente eléctrica en la dirección del gradiente de temperatura^[14].

Si el calor es absorbido o expulsado depende de la dirección de la corriente y el gradiente de temperatura. Esto es que aumenta o disminuye el efecto Joule contribuyendo también a la conducción termal y se debe a que los electrones que proceden de una zona más caliente tienen más energía cinética que la que le correspondería en la zona fría, siendo absorbida por los iones de la malla cristalográfica “fija” que se encuentra en vibración. Sin embargo tiene poca influencia en la operación de modelos TEs, por esta razón es ignorado^[7].

3.2 Funcionamiento y diseño de elementos termoelectricos.

Célula de efecto Seebeck. Un convertidor TE se compone de dos pequeñas piezas semiconductoras, una del tipo n (cargas libres) y la otra del tipo p (huecos libres), unidas en uno de sus extremos mediante una unión metálica o soldadura. Si a esta soldadura se le aplica calor manteniéndose a una temperatura caliente, T_h , mientras que el otro extremo se mantiene a una temperatura más fría, T_c , se produce una fuerza electromotriz que genera una corriente eléctrica en el circuito^[14].

Célula de efecto Peltier. De forma parecida, debido al efecto Peltier, se hace pasar una corriente por el circuito de uniones semiconductoras p-n y n-p, unas se calientan y otras se enfrían produciéndose un gradiente de temperatura entre las placas. Desde el punto de vista térmico, los elementos TEs actúan como una pequeña bomba de calor en estado sólido^[14].

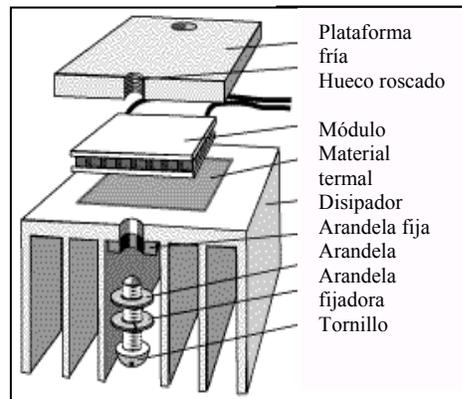


Figura 3.3 Mecanismo Termoeléctrico

Como muestra la Figura 3.3 un elemento TE está compuesto por un conjunto de células TEs fijadas sobre un sistema de disipación (fuente caliente) compuesto por un dissipador y un conjunto de ventiladores para evacuar por convección forzada la mayor cantidad de calor posible. Por la otra cara actúa un sistema de conducción de calor desde la fuente fría, compuesto por un dissipador y un conjunto de bloques transmisores de ajuste. Este último tiene la doble misión de fijar las células TEs y procurar una conducción de calor desde la fuente fría.

El rendimiento del equipo refrigerante TE está en función de varios factores: Buen asentamiento de las células TEs por ambas caras para evitar pérdidas; los dissipadores deben poseer un coeficiente de conductividad termal adecuado y una superficie grande procurando al dissipador una convección forzada suficiente facilitando la emisión de calor al exterior, porque cuanto más baja se mantenga la temperatura del lado caliente, menores temperaturas se obtendrán del lado frío^[14].

3.3 Generación termoeléctrica. Descripción.

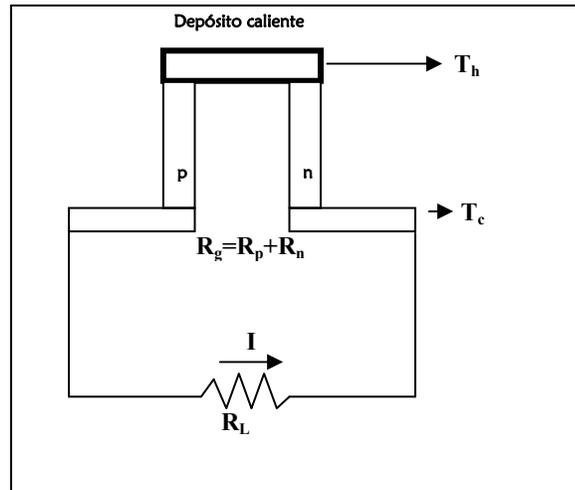


Figura 3.4 Circuito termopar básico.

La generación termoeléctrica se produce porque los electrones del extremo caliente tienen mayor energía cinética que los del extremo frío, por lo que la difusión de los electrones en dirección del extremo frío se produce con mayor intensidad que en dirección opuesta. Los electrones en exceso se acumulan en el extremo frío hasta que la repulsión de las fuerzas de Coulomb impiden que se sigan acumulando. Esta separación de cargas produce una diferencia de potencial entre los dos extremos de cada par del circuito. Si el circuito se cierra, los electrones se moverán en ambas direcciones, pero la diferencia de concentración de electrones entre los dos conductores produce una corriente en el circuito^[1].

Para determinar el rendimiento máximo del termogenerador se partió de la razón de la potencia, P_i , que recibía el termopar y la potencia, P_e , que generaba,

$$\eta_{\text{máx}} = P_e/P_i \quad (3.2)$$

P_i está determinada por la intensidad de calor generado por la fuente y el área del termopar expuesto a ese calor. La potencia generada está dada por

$$P_e = I^2 R_T \quad (3.3)$$

Donde I^2 es el cuadrado de la corriente que genera el termopar, R_T es la suma de las resistencias R_g del termopar, R_L de la carga y R_A del amperímetro.

El máximo rendimiento también está dado por

$$\eta_{\text{máx}} = \frac{T_h - T_c}{T_h} \frac{\sqrt{1 + Z(T_h + T_c)/2} - 1}{\sqrt{1 + Z(T_h + T_c)/2} + T_c/T_h} \quad (3.4)$$

donde T_h es la temperatura en la parte caliente, T_c la temperatura en la parte fría y Z es la figura de mérito^[9].

La figura de mérito se puede expresar como

$$Z = \frac{\alpha^2}{\rho\kappa} \quad (3.5)$$

donde α^2 es el cuadrado del coeficiente de Seebeck, ρ es la resistividad eléctrica del termopar y κ es la conductividad térmica^[7].

La fuerza electromotriz de Seebeck o voltaje de circuito abierto, V , de un termopar para valores de precisión es

$$V = \int_{T_c}^{T_h} \alpha_p dT - \int_{T_c}^{T_h} \alpha_n dT \quad (3.6)$$

Para simplificar se emplea la ecuación

$$V = \bar{\alpha}(T_h - T_c) \quad (3.7)$$

donde $\bar{\alpha}$ es el coeficiente de Seebeck promedio^[9].

La generación TE se da por la aplicación de termopilas. La configuración de ésta se fundamenta en:

- Densidad de energía de la fuente.
- Radiador y capacidad de absorción.
- Calor perdido y superficie de transferencia.
- Viabilidad del diseño mecánico y eléctrico.

La fuente de calor que se utiliza será de acuerdo al calor requerido y a la naturaleza del material termoeléctrico. Estas fuentes pueden ser:

- a. Sistema incandescente de combustión.
- b. Sistema de condensación por caldera.
- c. Sistema de cambio de conducto de gas por combustible de aire caliente.
- d. Fuente de energía calórica nuclear.
- e. Solar.
- f. Geotérmica.

La configuración y la fuente determinan el grado de aislamiento de calor perdido. Por esto la configuración esférica presenta las características mencionadas porque hay

mayor radiación y aislamiento del ambiente, lográndose contener máxima energía por unidad de área de superficie^[9].

Sus aplicaciones se han dado en regiones apartadas y en naves espaciales, como el caso de la termopila con fuente nuclear.

3.4 Elementos de nuestro par termoeléctrico.

3.4.1 Material cristalino de Cs₂CoCl₄.

A temperatura de salón el compuesto Cs₂CoCl₄ es ortorrómbico y pertenece al grupo espacial Pnam con cuatro moléculas por celda unidad. La estructura consiste de iones discretos de Cs⁺ y CoCl₄²⁻ tetraédrico. Los átomos de Cs y Co, lo mismo que los dos de Cl [llamados Cl(1) y Cl(2)] están todos en planos especulares. Las distancias Co – Cl en el tetraédro CoCl₄²⁻ son idénticas, pero el ángulo Cl(1) – Co – Cl(2) es mayor que un ángulo de la estructura tetraédrica^[13]. Los parámetros de la red son : a = 9.737Å, b = 7.392Å y c = 12.472Å^[15].

Los materiales para la elaboración de los cristales de Cs₂CoCl₄ tienen las siguientes características y fueron provistos por las fábricas dadas a continuación :

CsCl : Jonson Matthey Company, con pureza del 99%.

CoCl₂ : Aldrich Chemical Company, con pureza del 98%.

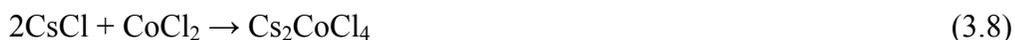
Los cristales se hicieron crecer por el método de evaporación lenta. Las masas atómicas de los compuestos utilizados son :

MCs = 132.905g.

MCl = 35.453g.

MCo = 58.9332g.

La fórmula balanceada del cristal Cs_2CoCl_4 es



Sustituyendo las masas respectivas se tiene :



pero sólo se empleó una treintaava parte del resultado de la ecuación anterior^[15].

3.4.2 Elemento negativo n.

El constantán es una aleación de cobre – níquel. El constantán empleado en este caso contenía aproximadamente 55% de cobre, 45% de níquel y unas pequeñas cantidades, alrededor de 0.1%, de cobalto, hierro y manganeso.

Este material fue provisto por la compañía Omega y aparece en su catálogo como “Termocuples type T”. Como el constantán es el elemento térmico negativo es identificado como TN.

3.4.3 Elemento positivo p.

Se compone del resultado de la combustión de un alambre con alma fundente, con la serie NR[®]-211-MP de la fábrica LINCOLN[®] ELECTRIC, junto con el componente cristalino Cs_2CoCl_4 .

El resultado de esta combustión al aire libre, según la reconstrucción del espectro de rayos X, posee algunos compuestos cristalinos como Cs_3CoCl_5 que tiene una estructura

cristalina tetragonal; cerámicos, que se caracterizan por tener elementos metálicos y no metálicos, como $\text{Co}_6\text{C}(\text{CO})_{12}\text{S}_2$ ^[2] con estructura monoclinica, $\text{Ba}_4\text{In}_6\text{O}_{13}$ cuya estructura cristalina es ortorrómbica y óxidos como $\text{Fe}_{1.874}\text{Sn}_{0.096}\text{O}_3$ de estructura hexagonal. Esta diversidad de compuestos hace que este elemento termoelectrico sea bastante complejo en cuanto a su funcionamiento se refiere.

La determinación de estas estructuras cristalinas se fundamenta en la difracción de rayos X explicada por la ley de Bragg:

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (3.10)$$

donde d es el espacio entre planos atómicos paralelos, θ es el ángulo que se forma entre el plano y la onda incidente, n es un entero de longitudes de onda λ ^[10].

El valor de d también puede ser determinado por la ecuación

$$d = \frac{n\lambda}{\left[\left(\frac{h}{a}\right)^2 + \left(\frac{k}{b}\right)^2 + \left(\frac{l}{c}\right)^2\right]^{1/2}} \quad (3.11)$$

donde h , k y l son enteros, conocidos como índices de Miller que caracterizan la red cristalina, y a , b y c son los vectores base de la celda unitaria cristalina.

Para determinar el tipo de red cristalina se puede partir de las dos ecuaciones anteriores conociendo previamente los valores de d , θ , λ , n , a , b , y c para conocer h , k y l . Como ejemplo ilustrativo se tiene que $(h\ j\ k)$ es $(3\ 3\ 3)$ para el cristal Cs_3CoCl_5 .

CAPÍTULO 4

PROCEDIMIENTO

4.1 Construcción de materiales termoelectricos.

Este trabajo empezó con diferentes aleaciones metálicas, compuestas de hierro, cobre ,aluminio, manganeso, bario, carbono, tierras raras, entre otros, dejándose de lado por la dificultad en la elaboración de los termopares.

A partir de la observación de una diferencia de potencial en una pastilla del cristal Cs_2CoCl_4 surge la idea de mezclar las aleaciones metálicas y el compuesto cristalino, resultando un mejoramiento en las propiedades termoelectricas. Después de varias pruebas se logró determinar qué aleaciones con el cristal producía mejores resultados.

Los termopares constan fundamentalmente de tres materiales: un alambre de constantán, alambre con alma fundente, con la serie NR[®]-211-MP de la fábrica LINCOLN[®] ELECTRIC (En adelante, alambre con alma fundente) y el compuesto Cs_2CoCl_4 . Los alambres tenían una longitud de 6cm y diámetros de 0.4mm para el constantán y 0.9mm para el alambre con alma fundente.

La construcción es sencilla. Los alambres se entrelazan en un extremo con tres a cuatro giros que no queden apretados, prácticamente se puede hacer a presión de los dedos. Teniendo así el termopar, donde el constantán es de tipo n, se coloca sobre una hornilla, aún no encendida, de laboratorio de 330W y 120V cuya plataforma es metálica dejando la parte entrelazada en la zona donde la plataforma produce más calor. Previo al encendido se cubre la unión con 0.07gr de polvo de Cs_2CoCl_4 , luego se cubre con otra hornilla del mismo tipo, para concentrar más calor, y se encienden las mismas.

Para observar el efecto de la mezcla a altas temperaturas sobre los alambres se conecta un voltímetro en los extremos del termopar. Durante el proceso de aumento de calor se observa que, luego de ir aumentando paulatinamente el voltaje del termopar, hay un valor crítico, alrededor de los 25mV, donde el termopar aumenta su diferencia de potencial muy rápidamente, llegando a valores de cinco y más veces superior de lo que alcanza, con las hornillas al rojo vivo, sin el compuesto químico; este valor sin el compuesto químico es de alrededor de 36mV.

En muchas ocasiones la cantidad de Cs_2CoCl_4 no alcanza a alterar al termopar para que genere un mayor aumento en la diferencia de potencial, de ahí la importancia de monitorear el voltaje. Es necesario entonces dejar que disminuya la temperatura y colocar nuevamente la cantidad del compuesto químico y realizar el mismo procedimiento de calentamiento.

Lo que resulta a primera vista es que la mezcla de Cs_2CoCl_4 se “carboniza” y genera un tipo de óxido que queda impregnada en la unión de los metales.

En algunas ocasiones el brazo de constantán se rompía quedando solamente la parte entrelazada con el otro metal y el Cs_2CoCl_4 quemado entre ellos. Se reemplaza envolviendo un nuevo alambre de constantán en la misma parte y el termopar sigue funcionando sin necesidad de agregar el compuesto químico.

4.2 Medición de voltaje, corriente y resistencia.

4.2.1 Medida de voltaje.

Para medir el voltaje del termopar de esta investigación se coloca el voltímetro en los extremos de éste. Se empleó un voltímetro digital, *BK*[®] TOOL KIT 2706, cuya

impedancia es de 10 megaohmios. La unión del termopar se coloca en el borde de las hornillas donde recibe temperaturas del orden de los 360°C a 470°C . Para controlar la temperatura se conecta y se desconecta las dos hornillas o una sola. La temperatura del extremo frío alcanza valores de entre 40°C a 50°C ; esta parte va refrigerada por disipación con aire del medio ambiente y es aquí donde va conectado el voltímetro. Las temperaturas fueron medidas mediante termocuplas tipo K que son aleaciones de níquel-cromo y níquel-aluminio. Es de notar que a pequeños cambios de temperatura variaba, a veces, bruscamente el voltaje.

Los datos de voltaje contra diferencia de temperatura se grafican obteniéndose así el comportamiento del coeficiente de Seebeck del termopar. Estos resultados de voltaje se obtuvieron en corto circuito. También se grafica el voltaje en términos del tiempo observándose el comportamiento de éste a lo largo de un tiempo dado. La siguiente figura ilustra la medición del voltaje.

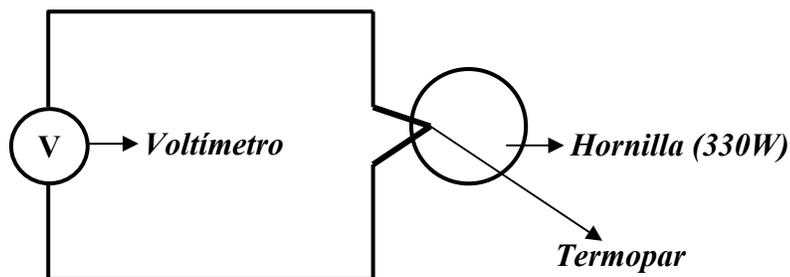


Figura 4.1 Arreglo para medir voltaje del termopar en corto circuito.

En el caso del generador comercial se colocó un termopar de la celda termoeléctrica (la celda posee 127 termopares) en una hornilla conectándose el voltímetro en un termopar, midiéndose su voltaje en corto circuito, es decir sin carga. También se graficó voltaje contra diferencia de temperatura describiéndose así su coeficiente de Seebeck.

Estos resultados permiten comparar el funcionamiento de los dos de termopares.

4.2.2 Medida de corriente.

Para esta medida se colocó una resistencia de 100Ω entre el termopar. También se colocó un voltímetro para medir la diferencia de potencial que se generaba. Aquí las temperaturas en la parte caliente fue de 420°C a 590°C , donde se lograron valores de corriente de 0.4mA a 2mA y voltajes de 40 mV a 200mV . La parte fría tuvo temperaturas de 36°C a 52°C . La corriente también sufría cambios bruscos a causa de pequeños cambios de temperatura.

Con los resultados de corriente y diferencia de temperatura se elaboró una gráfica en la cual se observa el comportamiento del flujo de corriente en las variaciones de temperatura. Esta corriente se graficó en función del tiempo. También se graficó el voltaje contra la diferencia de temperatura.

En el caso del termopar comercial se trabajó con una carga de 100Ω para medir, en un caso, la corriente y en otro el voltaje en función de la misma diferencia de temperatura. Estos resultados fueron comparados con los obtenidos para el termopar de esta investigación.

La siguiente figura ilustra la medida de corriente y voltaje.

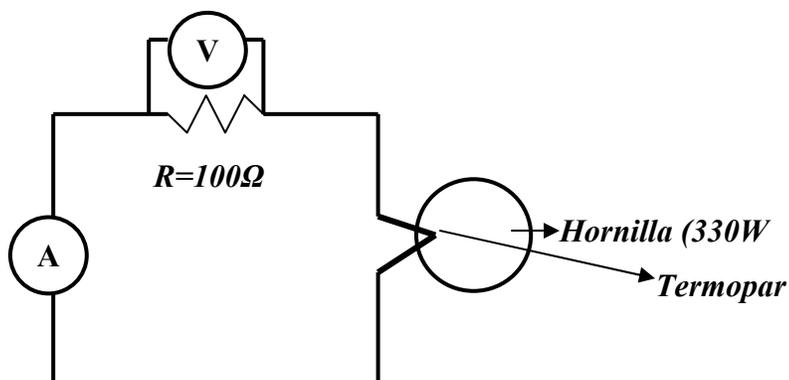


Figura 4.2 Circuito de medida de corriente y voltaje con una carga de 100 Ohmios.

4.2.3 Medida de la resistencia.

Para medir la resistencia del termopar compuesto con Cs_2CoCl_4 se colocó una fuente de voltaje constante que generaba una corriente que pasaba por el termopar que hacía las veces de una resistencia. Esta corriente se midió a razón de un minuto a medida que aumentaba la temperatura en la unión del termopar. Tomando la razón entre voltaje y corriente (V/I) se obtuvo el valor de la resistencia en Ohmios. Los valores obtenidos de resistencia contra diferencia de temperatura se graficaron observándose el comportamiento decreciente de ésta en forma aproximadamente exponencial a partir de 43.2°C de diferencia de la temperatura.

La siguiente figura ilustra la forma como se obtuvo la resistencia.

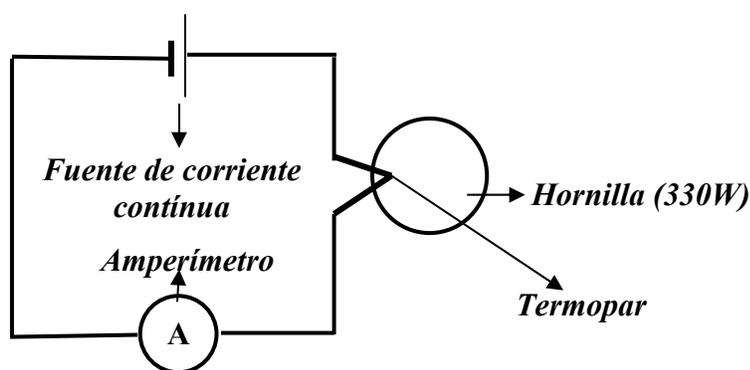


Figura 4.3 Montaje para medir la resistencia del termopar

Para medir la resistencia en el termopar comercial se utilizó un mecanismo termoelectrico de TECHNOLOGY,INC modelo CP-031 que posee una celda termoelectrica de 127 termopares, el cual se puso a generar voltaje y corriente mediante diferencias de temperatura, por medio de la relación V/I se halló la resistencia del sistema y luego se dividió este resultado por el número de termopares para determinar el valor de uno de ellos. Algunos de los resultados fueron registrados para observar el comportamiento de la resistencia mientras cambiaba la temperatura.

4.3 Medida del rendimiento.

Para esta medida se tuvo en cuenta la potencia generada por las hornillas que era de 330W cada una. El radio de cada hornilla era de 5.2cm. A partir de estos parámetros se obtuvo una intensidad de 38847W/m^2 aproximadamente, las hornillas se colocaron una sobre otra para concentrar el calor. El termopar de constantán-alambre con alma fundente- Cs_2CoCl_4 , que tenía forma aproximadamente cilíndrica, se colocó a un centímetro del borde de las hornillas; el área que cubría el termopar dentro de las hornillas fue de unos $1.134 \times 10^{-6}\text{m}^2$. Se verificó que la máxima potencia que generaban las hornillas se daba en un radio de un centímetro y considerándose la disminución de la potencia en función del inverso del radio al cuadrado se determinó la potencia aproximada que recibía el termopar.

La potencia generada por el termopar fue considerada en términos de la corriente y la resistencia; esta resistencia se conformaba por: la resistencia del termopar a una diferencia de temperatura de 421.98°C que fue de 100Ω , la resistencia de carga, de 100Ω , y la resistencia del amperímetro BK° TOOL KIT 2706 en la escala de 2mA que era de 100Ω . Este resultado de potencia comparado con el anterior permitió determinar el rendimiento del termopar en las condiciones de diferencia de temperatura dada.

CAPÍTULO 5

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se trata aquí fundamentalmente de una comparación entre el termopar elaborado con constantán, alambre, con la serie NR[®]-211-MP de la fábrica LINCOLN[®] ELECTRIC (En adelante, alambre con alma fundente) y Cs₂CoCl₄ y mecanismos termoeléctricos de TE TECHNOLOGY, INC. También se tendrá en cuenta algunos resultados obtenidos de fuentes bibliográficas.

La reserva de temperatura baja es la del ambiente y la reserva de temperatura alta es provista por las hornillas.

5.1 Medida de voltaje sin carga.

Esta medida, como ya se mencionó en el capítulo anterior, muestra los resultados del voltaje medido con un instrumento digital conectado directamente al termopar.

En el termopar de constantán-alambre con alma fundente-Cs₂CoCl₄ se presentó una diferencia de potencial, en los voltímetros digitales, a temperatura ambiente, como el que se ilustra en la Figura 5.1. Esta diferencia de potencial, 414 mV, solamente se podía detectar en este tipo de aparatos y podía ser positivo o negativo; no presentaba algún tipo de corriente detectable. Esto sugirió que el efecto se debía a su nueva composición al poseer óxidos ^[2] que se formaron de los alambres, oxígeno del aire y el compuesto Cs₂CoCl₄ durante el proceso de preparación del material tipo p. La resistencia resultó ser bastante alta a temperatura ambiente, que se discutirá más adelante. Sin embargo, en este caso, no se estudió con más detalle tal efecto, pues no era motivo primordial de este trabajo. Queda como sugerencia, pues se puede construir, por ejemplo, un tipo de detector,

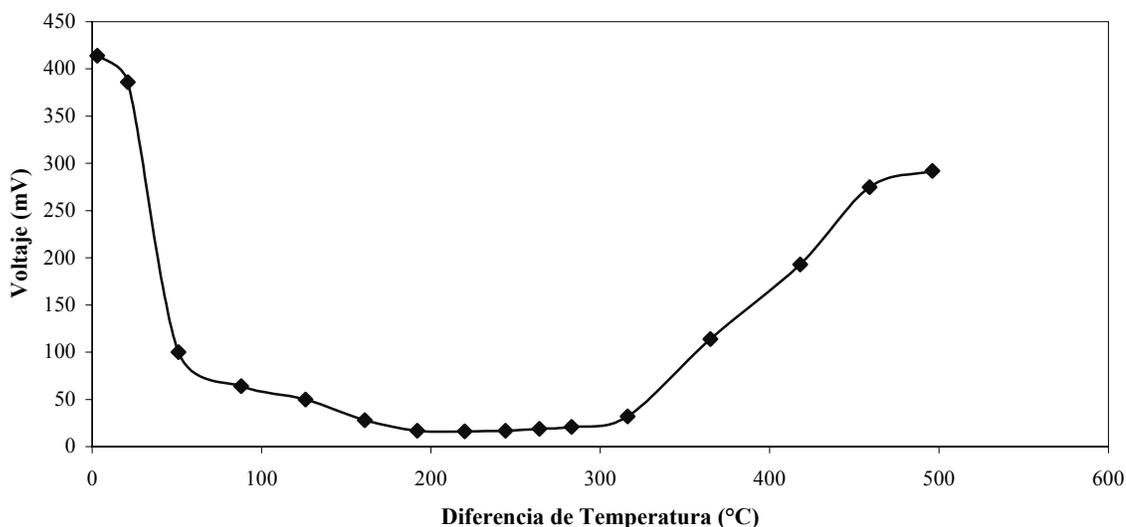


Figura 5.1 Voltaje vs. Diferencia de Temperatura del termopar de constantán-alambre con alma fundente- Cs_2CoCl_4 .

ya que al variar la temperatura este voltaje disminuye, como se ve en la Figura 5.1, hasta que se hacía perceptible en un voltímetro analógico.

En cuanto a la fuerza electromotriz de Seebeck en corto circuito, que es el potencial generado sin carga, alcanzó un valor máximo de 447 mV con una temperatura en la parte caliente de 496°C y 43°C en la parte fría, siendo la diferencia de temperatura de 453°C, no obstante este resultado no se encuentra graficado en la Figura 5.1 puesto que se dió en una zona donde la temperatura osciló mucho haciéndose difícil de graficar este voltaje en función de la diferencia de temperatura; por lo tanto para facilitar la comprensión de este comportamiento se graficó estos voltajes en función del tiempo, como se muestra en la Figura 5.2. El tiempo que duró la prueba fue de 90 minutos aproximadamente. En esta figura se observa que a partir de los 36 minutos hasta los 84 minutos el valor del voltaje oscilaba entre 250mV y 447mV con un valor promedio de 350mV aproximadamente. Esto se debe a que el generador de calor tiene un termostato que regula la temperatura para que no exceda cierto límite ($\sim 500^\circ\text{C}$). Encendiendo una o ambas hornillas, para que

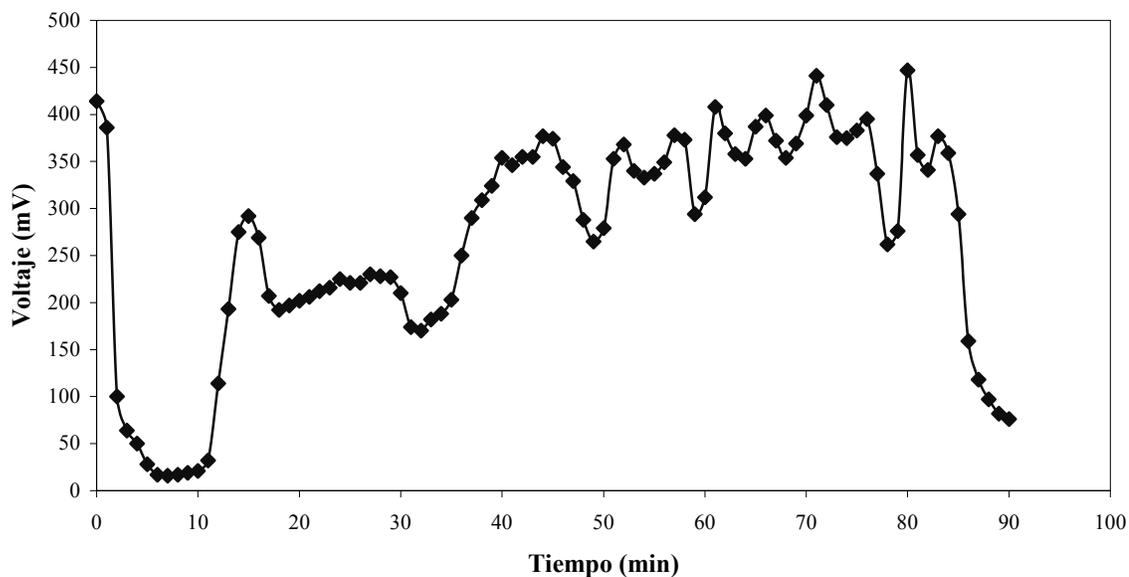


Figura 5.2 Voltaje contra Tiempo del termopar de constantán-alambre con alma fundente- Cs_2CoCl_4 .

la temperatura no excediera los 700°C , se pudo obtener un intervalo de temperatura en el cual el material se comportaba adecuadamente. A partir de éste se determinaron los siguientes valores promedio:

Para el voltaje, $V = (350.38 \pm 32.24) \text{mV}$.

Para la temperatura en la parte caliente, $T_h = (463.12 \pm 35.2)^\circ\text{C}$.

Para la temperatura en la parte fría, $T_c = (41.14 \pm 1.7)^\circ\text{C}$.

La diferencia de temperatura, ΔT , fue de $(421.98 \pm 35.24)^\circ\text{C}$.

Reemplazando los valores promedio de V , T_h y T_c en la ecuación (3.7)

$$V = \bar{\alpha}(T_h - T_c)$$

se pudo determinar el coeficiente de Seebeck promedio $\bar{\alpha}$ o potencia termoeléctrica promedio para el intervalo en que el termopar funcionaba adecuadamente, resultando

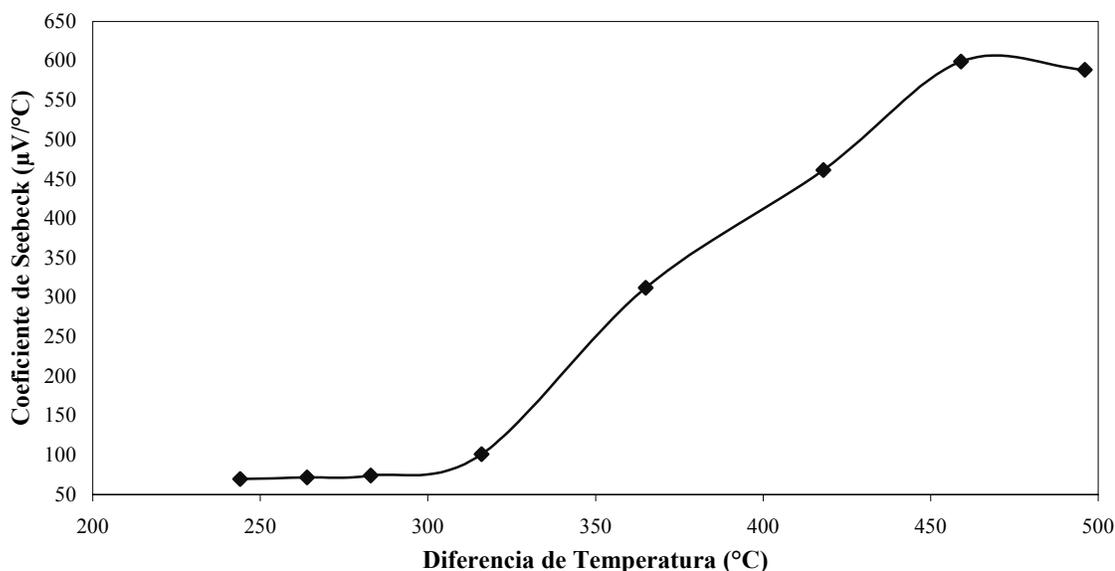


Figura 5.3 Coeficiente de Seebeck vs. Diferencia de Temperatura del termopar de constantán-alambre con alma fundente- Cs_2CoCl_4 .

$$\bar{\alpha} = (830 \pm 103.13) \mu\text{V}/^\circ\text{C}$$

En la Figura 5.3 se ilustra el comportamiento del Coeficiente de Seebeck en función de la diferencia de temperatura. Los valores aquí graficados van, para el Coeficiente de Seebeck, desde $69.67 \mu\text{V}/^\circ\text{C}$ hasta $588.71 \mu\text{V}/^\circ\text{C}$ con las diferencias de temperatura respectivas desde 244°C hasta 496°C . Se ha considerado este valor inicial de diferencia de temperatura - 244°C - porque desde aquí el valor del voltaje comenzó a ascender, como se registró en la Figura 5.1.

Con la temperatura de la parte caliente dada anteriormente se encontró que la energía de los electrones al pasar de la banda de valencia a la de conducción fue de $4.7 \times 10^{-2} \text{eV}$, que es la energía donde los electrones hacen que el material empiece a ser conductor. A partir de la temperatura promedio en la parte caliente, 463.12°C , se

determinó la energía con la cual se movían los electrones en forma masiva de la banda de valencia a la banda de conducción, siendo esta de $6.35 \times 10^{-2} \text{eV}$, encontrándose en el campo de valores de energía electrónica exclusivamente, ya que éste está entre $6.25 \times 10^{-4} \text{eV}$ y 6.25eV mientras que los límites de la energía de vibración de la red oscilan entre $6.25 \times 10^{-7} \text{eV}$ y $6.25 \times 10^{-3} \text{eV}$.

También es importante resaltar el efecto cuando el termopar de constantán y alambre con alma fundente es colocado con el compuesto Cs_2CoCl_4 en el momento de su fabricación. Cuando este conjunto de elementos empezó a calentarse actuó como un termopar bimetalico hasta cuando alcanzó unos 25mV a temperaturas de aproximadamente 500°C en la parte caliente y 42°C en la parte fría; de ahí en adelante su comportamiento fue como el descrito anteriormente permaneciendo ya en ese estado.

Como se puede apreciar, estas temperaturas están cerca a los valores donde el termopar funcionó más eficientemente. Hay que tener en cuenta que los compuestos CsCl y CoCl_2 , que se utilizaron para formar el cristal Cs_2CoCl_4 , tienen temperaturas de fundición de 646°C y 724°C respectivamente lo que permitió suponer que el efecto antes anotado se caracterizó por estas temperaturas y el efecto del oxígeno del aire con los elementos del compuesto, especialmente con el cobalto.

Para el caso del termopar comercial el valor del Coeficiente de Seebeck más alto obtenido fue

$$\bar{\alpha} = 370 \mu\text{V}/^\circ\text{C}$$

donde la temperatura en la parte caliente alcanzó 139°C y en la parte fría 34.5°C , resultando una diferencia de temperatura de 104.5°C . El voltaje con esta diferencia de temperatura en la termocelda de 127 termopares, que conforma el modelo CP-031 de TE TECHNOLOGY, INC, fue de 4.95V , es decir, 38.7mV por termopar. En este caso se

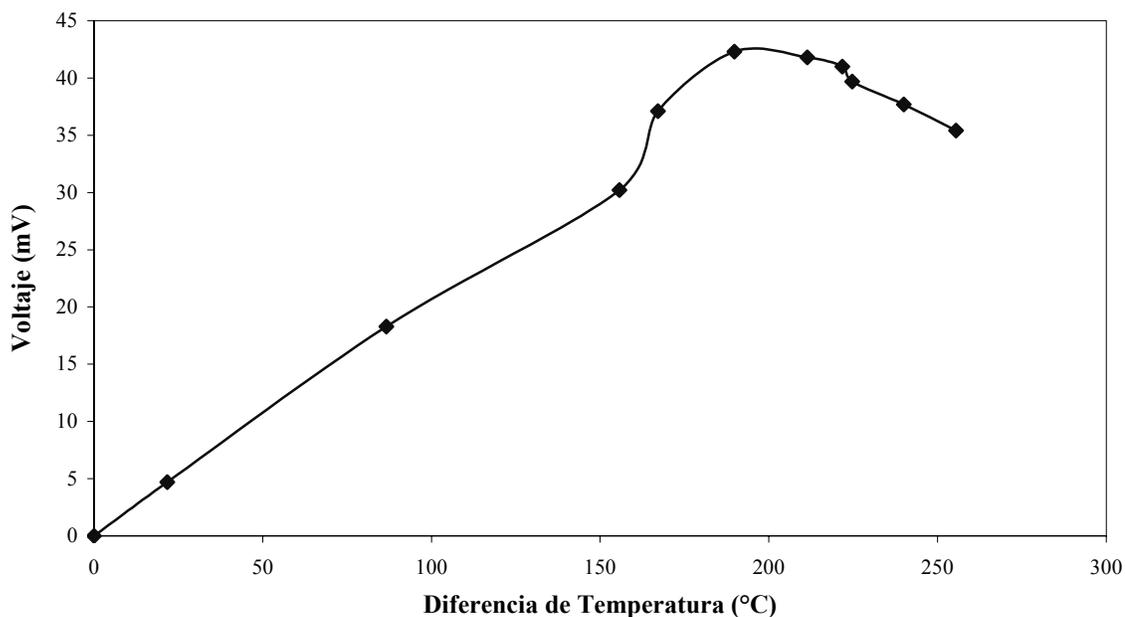


Figura 5.4 Voltaje en función de la Diferencia de Temperatura del termopar comercial.

trabajó esta termocelda a temperatura límite en la parte caliente, que es de alrededor de los 138°C, debido a que los materiales que conforman los puentes de las uniones de los termopares son, fundamentalmente, de estaño^[3]. Es importante notar que estas termoceldas comerciales están fabricadas, en general, de aleaciones de Bi, Sb, Te, óptimas para funcionar en rangos de temperatura entre -93°C a 127°C (180K a 400K) donde se obtiene las eficiencias más altas^[3].

Con el generador comercial también se experimentó con un solo termopar, obteniéndose el comportamiento del Voltaje contra la Diferencia de Temperatura; este comportamiento se ilustra en la Figura 5.4. A partir de la diferencia de temperatura de 150°C el termopar empezó a emitir humo, pues la temperatura en la parte caliente ya había sobrepasado los 180°C, sin embargo el termopar subió hasta los 42.3 mV con una diferencia de temperatura de 189.8°C, aquí la temperatura en la parte caliente era de 228°C mientras que la parte fría era de 40.6°C. Al terminar la prueba, se observó en la conexión del termopar positivo un residuo de ceniza negra mientras que en el negativo

una ceniza más tenue. Es importante tener en cuenta que en esta prueba el termopar no estaba aislado del medio ambiente como viene en la termocelda originalmente.

Ahora, si se observa la energía de los electrones, en el paso de la banda de valencia a la banda de conducción, cerca de la temperatura límite donde estos termopares comerciales tienen la mejor eficiencia, ésta fue de $3.6 \times 10^{-2} \text{ eV}$, quedando también exclusivamente en el rango de la energía electrónica. Es importante mencionar que estos termopares son sensibles al menor cambio en la temperatura de la fuente de calor, es decir, el voltaje empieza a ascender desde cero, como se observó en la Figura 5.4 y no como ocurre con el termopar de este trabajo, como se observó en la Figura 5.1, debido a la alta resistencia que presentan a temperatura ambiente, que es lo que se discutirá más adelante.

5.2 Medida de voltaje y corriente.

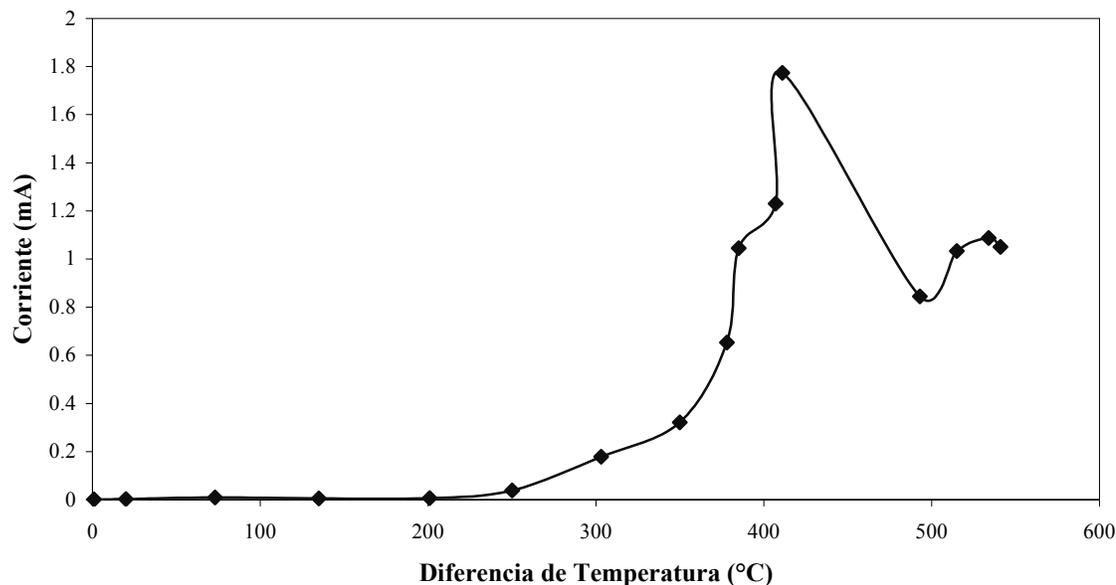


Figura 5.5 Corriente contra Diferencia de Temperatura del termopar de constantán-alambre con alma fundente- Cs_2CoCl_4 . Carga 100Ω .

Para estas medidas se empleó una resistencia de $100\ \Omega$, se tomó esta resistencia para hacer aproximaciones más fácilmente, pues el voltaje era cien veces mayor que la corriente.

La Figura 5.5 muestra el comportamiento de la generación de corriente en función de la diferencia de temperatura del termopar de constantán-alambre con alma fundente- Cs_2CoCl_4 . No obstante esta figura es una modificación debido a las oscilaciones en las coordenadas de las diferencias de temperatura. De esta figura se observó que entre el intervalo de diferencia de temperatura de 250°C a 303°C , esto es 276°C y 332°C en las respectivas partes calientes y con valores de corriente de 0.038mA y 0.179mA respectivamente, la corriente empezó a ascender vertiginosamente hasta alcanzar un pico máximo de alrededor de los 411°C en la diferencia de temperatura, siendo la temperatura de su parte caliente 452°C y su valor de corriente 1.744mA . Aquí ocurre una transición de una etapa inconmensurable a una etapa normal, donde actúa sólo la energía electrónica. El descenso a partir del pico más alto pudo ocurrir por la interacción más fuerte entre el oxígeno del aire y el material, es decir, el material se vuelve, a estas temperaturas, más susceptible de absorber oxígeno. También se observa que el comportamiento es aproximadamente exponencial.

Para realizar una observación más general del comportamiento de la corriente en el termopar en cuestión, debido a las oscilaciones mencionadas de la temperatura, se realizó una gráfica de la corriente en términos del tiempo, que se muestra en la Figura 5.6. Mediante esta figura se pudo encontrar un comportamiento promedio de la corriente dentro de un intervalo de diferencia de temperatura promedio. Estos valores promedio fueron:

Corriente, $I = (0.88 \pm 0.008)\text{mA}$.

Diferencia de Temperatura, $\Delta T = (508.5 \pm 15)^\circ\text{C}$.

Temperatura en la parte caliente, $T_h = (559.8 \pm 14.84)^\circ\text{C}$.

Temperatura en la parte fría, $T_c = (51.3 \pm 0.22)^\circ\text{C}$.

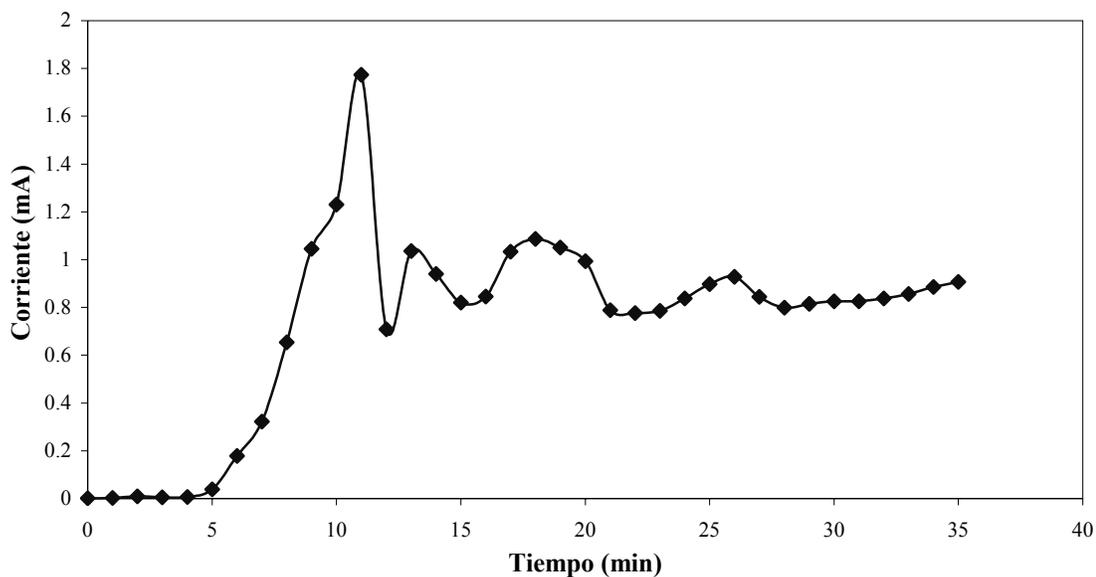


Figura 5.6 Corriente contra Tiempo del termopar de constantán-alambre con alma fundente- Cs_2CoCl_4 y una carga de 100Ω .

Este comportamiento y el de muestras de otros termopares del mismo material, que no están registrados en este informe por tomarse sólo un modelo, sugieren que las temperaturas óptimas de funcionamiento como generador de corriente están en el intervalo de 450°C a 560°C en la parte caliente con diferencias de temperatura entre los 400°C y los 500°C .

Observando la Figura 5.7, la curva dada por el voltaje en función de la diferencia de temperatura es idéntica a la de la Figura 5.5. De acuerdo a la corriente promedio dada anteriormente el voltaje promedio fue de $(88 \pm 7.64)\text{mV}$. Este comportamiento tiene las mismas razones dadas para la corriente.

Es importante denotar que el termopar de constantán-alambre con alma fundente- Cs_2CoCl_4 sufrió fuertes deterioros tanto en su parte mecánica, volviéndose frágil rompiéndose fácilmente, como en sus características de generación de voltaje y

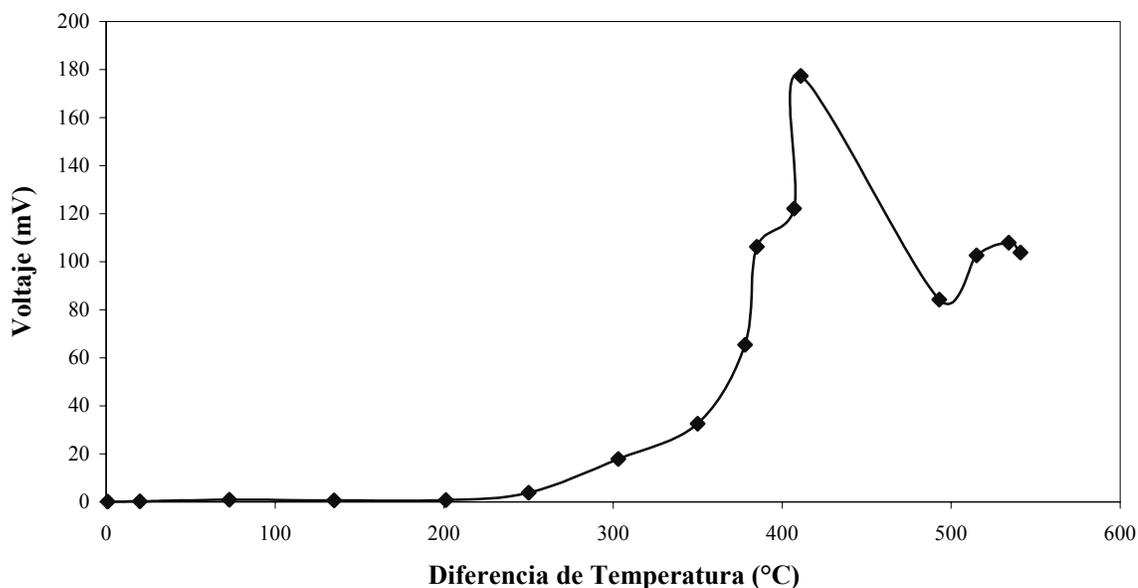


Figura 5.7 Voltaje en función de la Diferencia de Temperatura del termopar de constantán-alambre con alma fundente- Cs_2CoCl_4 . Carga 100Ω .

corriente al disminuir su efectividad, después de haber permanecido durante algún tiempo a temperaturas altas, alternado en otro tiempo a temperatura ambiente; esto debido a que cada vez las partes metálicas se hacían más susceptibles a la oxidación y a fatiga del material después de haber soportado temperaturas elevadas, y la humedad del aire a la temperatura ambiente. Cuando funcionó a temperaturas altas durante períodos más largos, su comportamiento fue constante dentro de sus parámetros mecánico y de generación de energía eléctrica.

En el caso del generador comercial se colocó un termopar el cual mostró el comportamiento en la generación de corriente en términos de la diferencia de temperatura dado en la Figura 5.8. El comportamiento de la curva es similar al ilustrado en la Figura 5.4 del voltaje. En su punto más alto alcanzó 0.44mA , donde la temperatura en la parte caliente era de 228°C y la parte fría de 40.6°C , empezando su disminución por saturación y deterioro, como se describió en la sección 5.1. Cuando se colocó el mecanismo CP-031

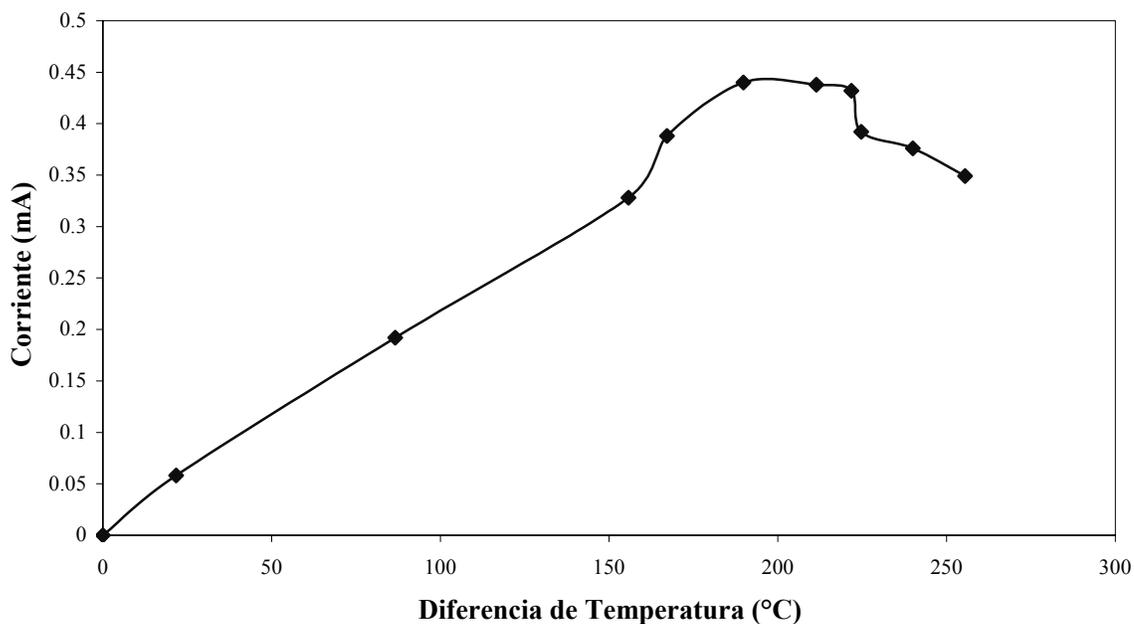


Figura 5.8 Corriente contra Diferencia de Temperatura del termopar comercial. Resistencia 100Ω.

de TE TECHNOLOGY, INC a una temperatura en la parte caliente de 139°C y 34.5°C en la parte fría logró los 48.6mA, que al dividirlo por el número de termopares, que es de 127, la corriente resultó de 0.38mA por termopar, valor que coincide con el comportamiento visto anteriormente de un solo termopar. El voltaje fue de 4.86V, que variaba cuando estaba sin carga a partir de un orden de alrededor de 0.1V. Este parámetro de variación fue disminuyendo a medida que la temperatura también descendía. Al dividir por el número de termopares el voltaje por termopar resultó de 38.3mV.

5.3 Medida de resistencia .

En la Figura 5.9 se describe el comportamiento de la resistencia del termopar de constantán-alambre con alma fundente- Cs_2CoCl_4 cuando la diferencia de la temperatura cambia. El intervalo entre 0°C hasta 43.2°C en la diferencia de temperatura mostró un comportamiento de conductor en el aumento de resistencia cuando la temperatura estaba

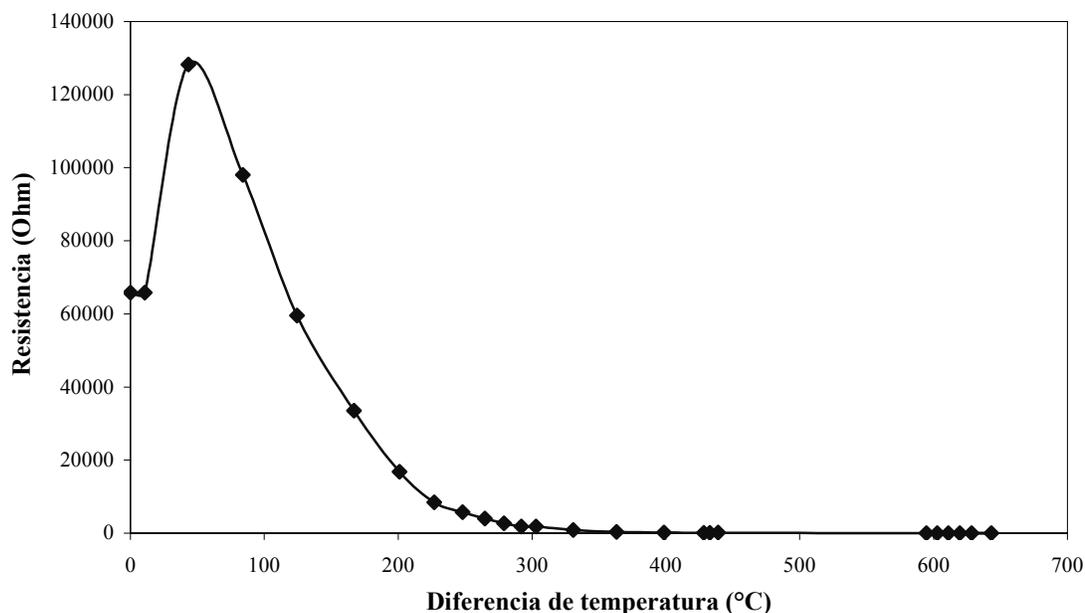


Figura 5.9 Resistencia contra Diferencia de Temperatura del termopar de constantán-alambre con alma fundente- Cs_2CoCl_4 .

aumentando. A partir de este valor, donde la temperatura en la parte caliente fue de 67.6°C y en la parte fría de 24.4°C la resistencia, después que alcanzó 128205.13Ω , empezó a descender de forma aproximada como lo hace un termistor tipo NTC llegando a una resistencia de 2.37Ω alrededor de los 690°C aproximadamente en la parte caliente, esto en una diferencia de temperatura cercana a los 625°C .

Un comportamiento de estas características pudo estar sujeto a cambios de fase de la estructura, pues de acuerdo al compuesto Cs_2CoCl_4 este presenta un cambio de fase cerca de los 25°C y tiene una etapa intermedia hasta los 27°C aproximadamente^[15]. Es importante tener en cuenta que el termopar tiene otros compuestos como el constantán, el alambre con alma fundente además del efecto de los gases del aire cuando se está calentando.

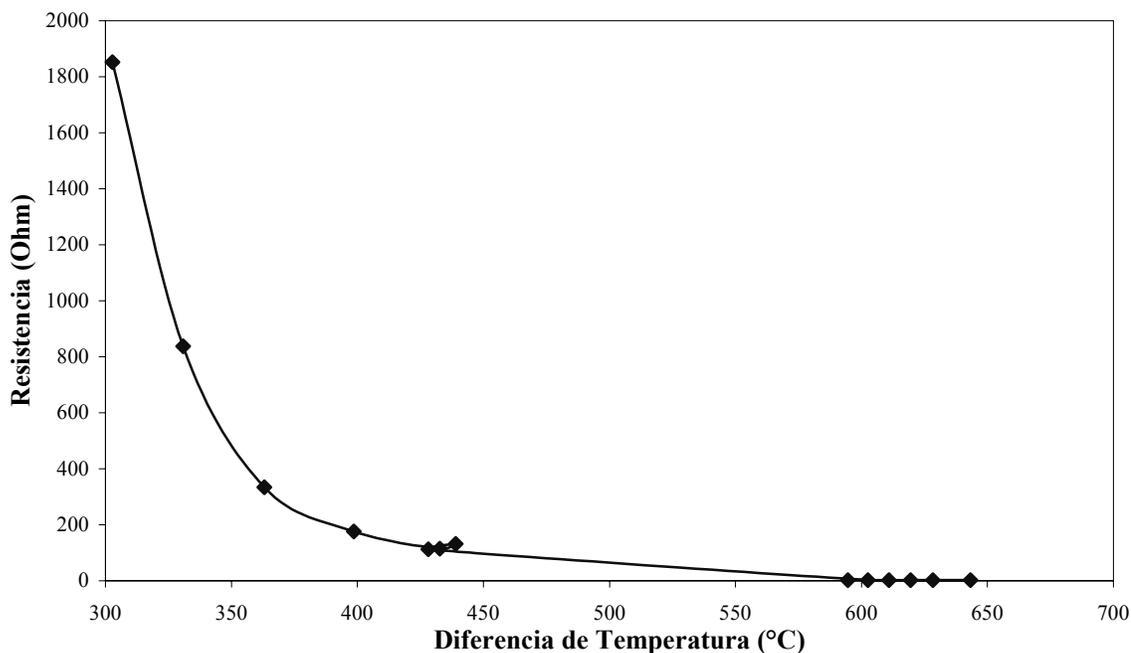


Figura 5.10 Detalle de la Figura 5.9 a partir de la Diferencia de Temperatura de 300°C.

Para dar un mayor detalle del comportamiento de la resistencia con la diferencia de temperatura se graficó a partir de aproximadamente 300°C de diferencia de temperatura, como se ilustra en la Figura 5.10. Se observa que el comportamiento sigue siendo aproximadamente exponencial a medida que la temperatura aumenta.

Para la observación de la resistividad se tomó un fragmento del termopar de constantán-alambre con alma fundente- Cs_2CoCl_4 de radio 6.5×10^{-2} cm y longitud un centímetro. La resistividad en función de la diferencia de temperatura se graficó como muestra la Figura 5.11. El comportamiento es idéntico al de la Figura 5.9. El valor de la resistividad alcanzado en las temperaturas más altas estuvieron en el orden $(3 \times 10^{-2} \pm 3.2 \times 10^{-3}) \Omega\text{cm}$. En esta medida se tuvo en cuenta el termopar con todos sus componentes, pues fue difícil promediar para cada uno de los termoelementos ya que tenían dimensiones geométricas muy disímiles. El valor anterior es un tanto alto comparado con los $1.47 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$ del termopar comercial, no obstante, según los datos

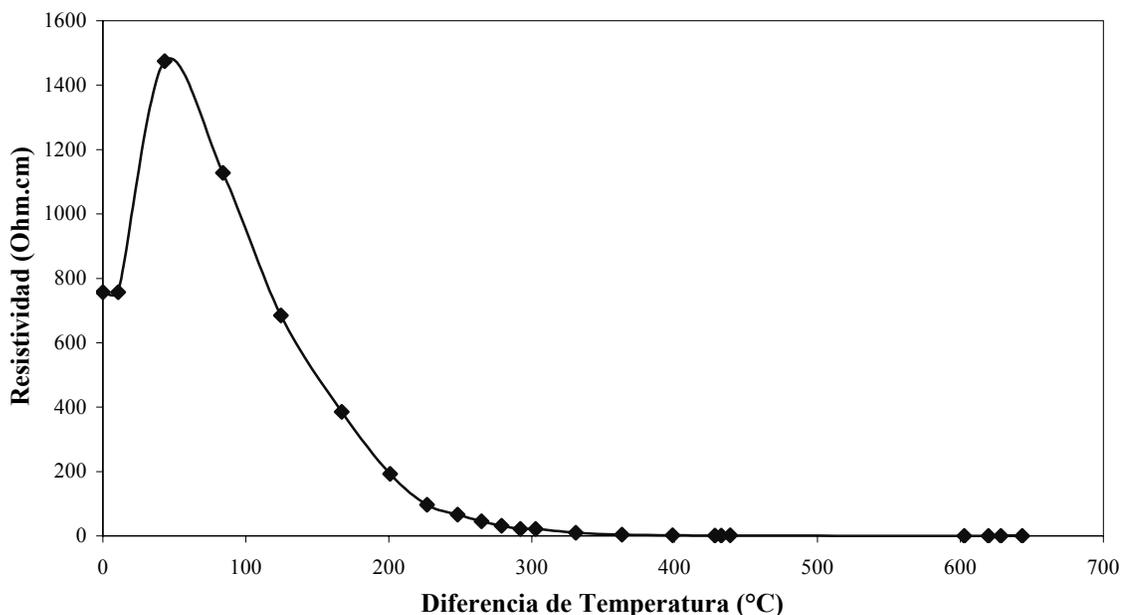


Figura 5.11 Resistividad en función de la Diferencia de Temperatura del termopar de constantán-alambre con alma fundente- Cs_2CoCl_4 .

anteriores, no afectó sus propiedades previamente analizadas. El termopar comercial si fue promediado en sus dos termoelementos, estos tenían dimensiones de 0.14 x 0.14 x 0.16 centímetros y alcanzaron 3.04Ω por termocelda de 127 termopares a una temperatura en la parte caliente de 139°C y 34.5°C en la parte fría.

5.4 Rendimiento de generación termoeléctrica.

De acuerdo al área que cubre el termopar de constantán-alambre con alma fundente- Cs_2CoCl_4 , que era de $1.134 \times 10^{-6} \text{m}^2$, y la distancia desde el centro de las hornillas hasta el termopar, que era de 4.2cm, la potencia aproximada recibida por el termopar fue de $(4.31 \times 10^{-3} \pm 1.52 \times 10^{-5}) \text{W}$.

La resistencia del circuito fue generada por la del amperímetro en la escala de 2mA, la del termopar a una diferencia de temperatura de 422°C y la de una carga, cada una de

100 Ω . Estos valores se utilizaron para obtener la potencia generada por el termopar de $(9.72 \times 10^{-4} \pm 9.7 \times 10^{-6})$ W, Es importante decir que este resultado se dio en un valor pico, donde la corriente generada era de 1.8mA, incluso se dieron valores de corriente por encima de los 2mA en este y otros modelos experimentales, mostrando que se pueden lograr valores de corriente altos para un termopar.

Con estos valores de potencia se consiguió un rendimiento de $0.2255 \pm 2.4 \times 10^{-3}$

En cuanto al termopar comercial, según la teoría^[11], no pasa del 8% de rendimiento en una diferencia de temperatura de 300°C, donde la temperatura en la parte fría fue de unos 27°C y la de la parte caliente alrededor de 327°C.

A partir del rendimiento dado y mediante la ecuación (3.4) la figura de mérito fue de 5.16×10^{-3} /K. Aplicando este resultado en la ecuación (3.5) se obtuvo una conductividad térmica de 0.0103W/mK permitiendo así observar que el compuesto que se formaba en el termopar era una cerámica.

Con estos resultados de los rendimientos se observó que el termopar de constantán-alambre con alma fundente-Cs₂CoCl₄ puede presentar mayor rendimiento y a la vez operarse a temperaturas más altas que el generador comercial. Cabe mencionar que el termopar elaborado en este trabajo producía valores de voltaje muy pequeños en las temperaturas en que el termopar comercial daba su mayor rendimiento.

A continuación se registrará en una tabla las características termoeléctricas de otros materiales, según su respectiva información teórica, con el propósito de comparar y dar una idea del rango de valores en que estos materiales suelen encontrarse.

Tabla 5.1 Características termoeléctricas de otros materiales y compuestos.

COMPUESTO	α ($\mu\text{V/K}$)	ΔT (K)	ρ (Ωm)	κ (W/mK)	Z (1/K)
$\text{Ca}_{1.7}\text{Bi}_{0.3}\text{Co}_2\text{O}_x$ ^[5]	200	1000	1.4×10^{-5}	1.5	1.9×10^{-3}
$\text{Bi}_2\text{Sr}_{1.5}\text{Co}_2\text{O}_x$ ^[5]	175	1000	6×10^{-5}	0.9	5.7×10^{-4}
$\text{Bi}_{1.5}\text{Pb}_{0.5}\text{Sr}_{2.5}\text{Y}_{0.5}\text{Co}_2\text{O}_{9-d}$ ^[8]	140	800	3.6×10^{-4}	0.78	7×10^{-5}
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_x$ ^[4]	300	973	4×10^{-5}	2	1.13×10^{-3}
$(\text{Ca}_2\text{CoO}_3)_{0.7}\text{CoO}_2$ ^[16]	240	973	2.3×10^{-5}	3	8.9×10^{-4}
$\text{Ca}_{2.5}\text{Bi}_{0.5}\text{Co}_4\text{O}_{9+d}$ ^[12]	160	700	ND	ND	2×10^{-4}
$(\text{Ca}_2\text{CoO}_3)_x\text{CoO}_2$ ^[6]	200	873	1.5×10^{-5}	1.9	1.4×10^{-3}
$\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ (MA-SPS) ^[17]	180	973	6×10^{-5}	2.5	2.2×10^{-4}
$(\text{Ca}_{2.7}\text{Sr}_{0.2}\text{La}_{0.1})(\text{Co}_{3.9}\text{Cu}_{0.1})\text{O}_9$ (MA-SPS) ^[17]	190	973	6×10^{-5}	1.5	4.2×10^{-4}
ZnSb ^[7]	235	600	4.2×10^{-5}	1.5	8×10^{-4}
PbTe , 0.1%Na, Tipo P ^[7]	375	523	1×10^{-4}	1.7	8×10^{-4}
$\text{Na}_{0.01}\text{Mn}_{0.99}\text{Te}$ ^[7]	325	1200	2.4×10^{-4}	1.3	3.8×10^{-4}
GeTe ^[7]	160	900	6.5×10^{-6}	4.4	9×10^{-4}
*Constantán-alambre con alma fundente- Cs_2CoCl_4	830	422	1.3×10^{-2}	1.03×10^{-2}	5.16×10^{-3}

5.5 Componentes del termopar.

El material termoeléctrico se construyó en su fundamento con el compuesto Cs_2CoCl_4 y el alambre con alma fundente; el constantán funcionó como elemento térmico negativo.

El material fabricado en este trabajo fue estudiado mediante la difracción de rayos X. La longitud de onda del equipo Siemens utilizado fue de 1.5406 \AA y se realizó un barrido angular desde 10° hasta 75° donde se obtuvo el espectro que se observa en la Figura 5.12. como se puede ver, presentó un estructura cristalina.

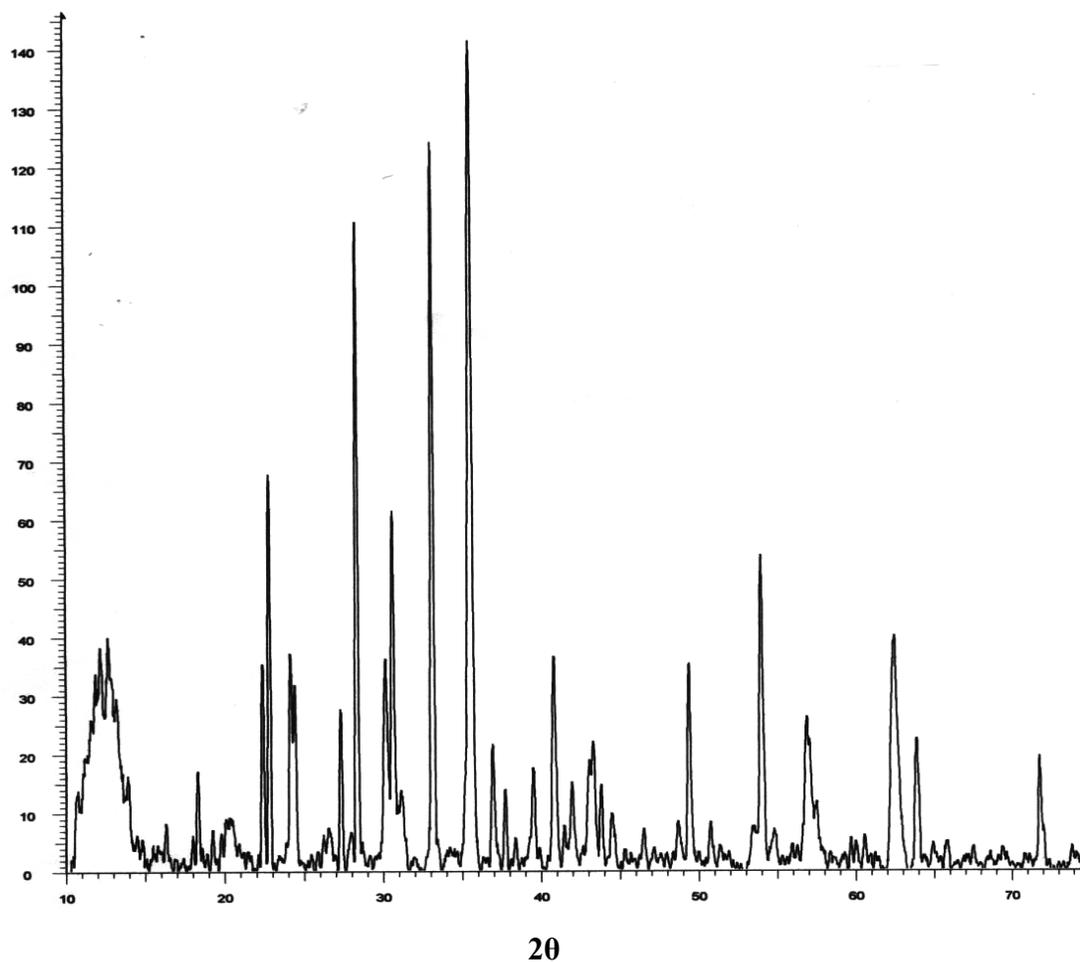
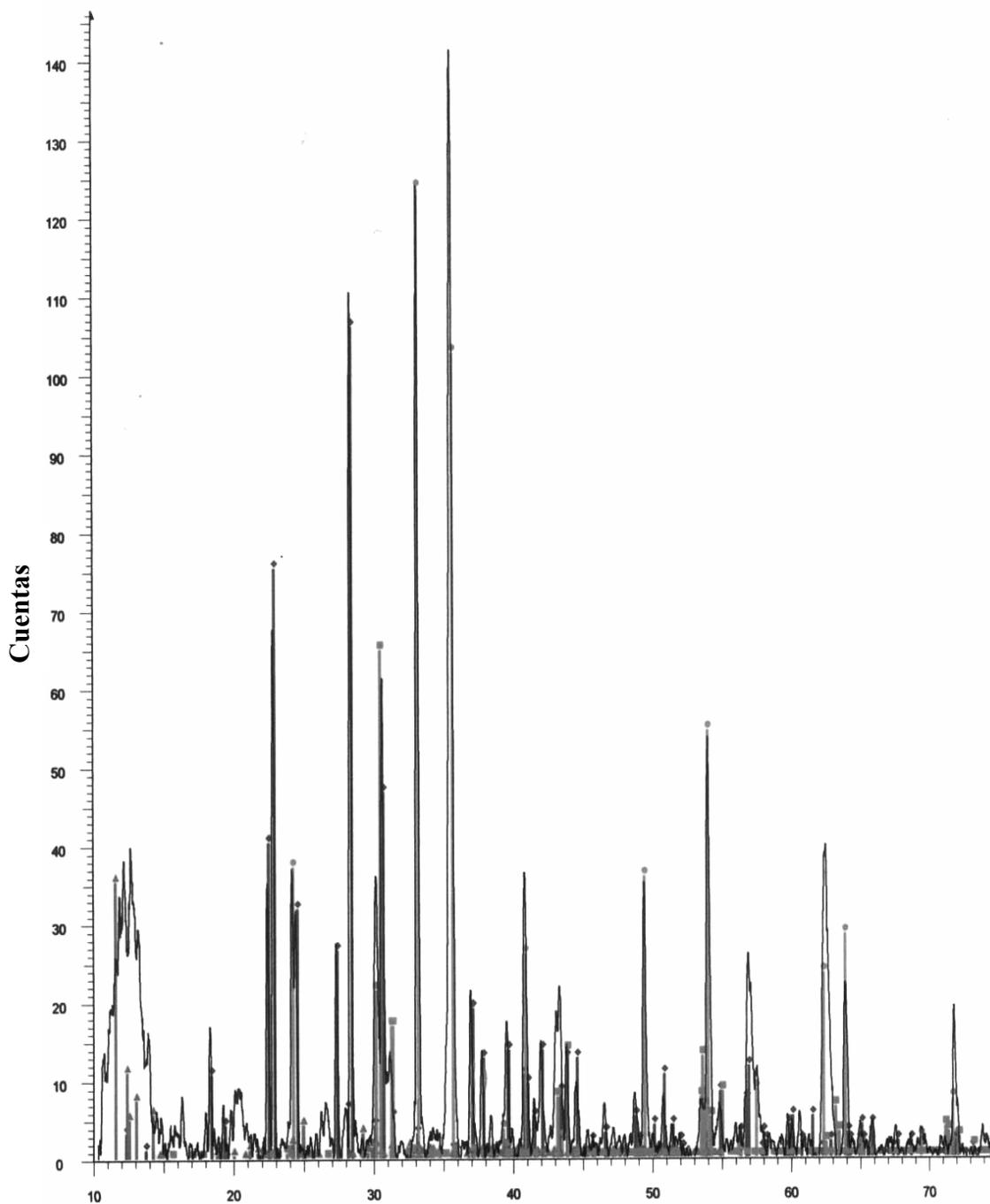


Figura 5.12 Espectro de rayos X del compuesto Cs_2CoCl_4 y el alambre con alma fundente en un barrido angular de 10° a 75° .

Como hubo muchas variables difíciles de controlar durante el proceso de elaboración del material termoeléctrico, se utilizó la base de datos de espectros ideales de los compuestos del equipo de difracción para reconstruir el espectro que conformaba el material termoeléctrico. Este análisis se muestra en la Figura 5.13.

Según estos datos, el elemento termoeléctrico poseía Cs_3CoCl_5 , $\text{Co}_6\text{C}(\text{CO})_{12}\text{S}_2$, $\text{Fe}_{1.874}\text{Sn}_{0.096}\text{O}_3$, $\text{Ba}_4\text{In}_6\text{O}_{13}$, sus respectivas estructuras cristalinas fueron: tetragonal, monoclinica, hexagonal y ortorrómbica.



20

Figura 5.13 Reconstrucción del espectro mediante la base de datos del equipo de rayos X. Los picos, en orden de mayor a menor altura, son de $\text{Fe}_{1.874}\text{Sn}_{0.096}\text{O}_3$ (círculo verde), Cs_3CoCl_5 (rombo azul), $\text{Ba}_4\text{In}_6\text{O}_{13}$ (cuadrado rojo) y $\text{Co}_6\text{C}(\text{CO})_{12}\text{S}_2$ (triángulo fucsia).

La distribución de líneas de los espectros de los diferentes compuestos sugiere una estructura de capas.

El compuesto Cs_3CoCl_5 pudo formarse a partir de una recombinación del mismo compuesto Cs_2CoCl_4 mediante la ecuación



donde Co iría a $\text{Co}_6\text{C}(\text{CO})_{12}\text{S}_2$ y Cl_2 al aire.

$\text{Co}_6\text{C}(\text{CO})_{12}\text{S}_2$ pudo formarse por partes de la recombinación anterior, compuestos del material metálico con alma fundente y el oxígeno del aire. De este mismo material metálico con alma fundente, junto con el oxígeno del aire, pudieron proceder los compuestos $\text{Fe}_{1.874}\text{Sn}_{0.096}\text{O}_3$ y $\text{Ba}_4\text{In}_6\text{O}_{13}$, además de contaminantes originados por las hornillas debido al contacto directo de la mezcla con las plataformas cuando se ponían al rojo vivo.

5.6. Análisis de errores.

Uno de los factores que más generó incertidumbre en la toma de datos para realizar las medidas de voltaje, corriente resistencia y temperatura, fue la dificultad de controlar la temperatura de la fuente de calor, que en este caso fue un par de hornillas de 330 W cada una.

Para minimizar esta causa de error aleatorio se tomaron muchas medidas de temperatura durante un tiempo significativamente largo para garantizar que la temperatura de la muestra y de la fuente eran iguales.

Para el caso de la toma de valores para la Figura 5.1 se tomaron datos en un rango de tiempo de alrededor de 90 minutos, como se muestra en la Figura 5.2, tiempo

suficiente para observar el comportamiento del termopar de este trabajo considerando el comportamiento aleatorio de la fuente de calor.

De la Figura 5.2 se tomó un intervalo de tiempo de 48 minutos tras el cual se determinaron los valores promedio de voltaje V , temperatura T_h , temperatura T_c y diferencia de temperatura ΔT , mostrando su dispersión una desviación media del valor al promedio de 9%, 7.6%, 4.% y 8.% respectivamente, mostrando que los datos recogidos fueron adecuados para determinar el comportamiento del termopar.

Con los resultados anteriores se determinó el coeficiente de Seebeck $\bar{\alpha}$ donde su dispersión de la desviación media mostró un 12% con relación a su valor promedio. La causa fundamental de mostrar esta dispersión de la desviación media se debió al error que presentaban los valores de los cuales depende.

Para el termopar comercial, el tiempo fue menor, pues la fuente de calor tenía un comportamiento más regular en la región de las temperaturas en la que el mismo opera. El error de sus resultados estaba sujeto, fundamentalmente, a la sensibilidad de los instrumentos de medida. El voltímetro podía leer con precisión hasta un décimo de milivoltio en la escala de 200mV y un milésimo de voltio en la escala de 2V. La sensibilidad de los termómetros fue de un décimo de grado centígrado en la escala de 200°C y un grado centígrado en la escala de 750°C.

En la medida de corriente también se tomaron valores promedio para corriente I , diferencia de temperatura ΔT , temperatura T_h y temperatura T_c . Estos resultados se encuentran en la página 31. La dispersión de la desviación media aproximada fue de 9%, 3%, 2.7%, y 4.3% respectivamente. Estos resultados son un tanto menores que los

anteriores puesto que el comportamiento del termopar con carga se estabiliza mejor en cuanto a su generación de corriente a pesar de la variación de la temperatura. También está el hecho de haberse registrado estos datos en un intervalo de tiempo más corto que para los datos de la Figura 5.6 fue de 23 minutos.

En el mismo intervalo de tiempo también se determinó el promedio del voltaje V , presentando una dispersión de la desviación media de 8.7% aproximadamente. Este comportamiento se debe a la variación de la temperatura en las hornillas.

Para el caso del termopar comercial, en estas mismas medidas, el error estriba fundamentalmente en la sensibilidad de los instrumentos de medida.

El tiempo para la toma de los datos fue medido en intervalos de un minuto, el instrumento que medía el tiempo tenía una sensibilidad de 0.01s hasta el minuto 29, a partir del minuto 30 contabilizaba el tiempo a razón de un segundo.

Para medir el valor de la resistencia en función de la diferencia de temperatura se construyó el circuito de la Figura 4.3. La fuente de voltaje fue constante con un valor de $(5 \pm 0.5)V$ y la lectura de la corriente se hizo directamente del amperímetro en la escala de 2mA que puede leer con precisión hasta un milésimo de miliamperio. A partir de la lectura de 1851.85Ω la escala de lectura fue de 20mA cuya sensibilidad es de un centésimo de miliamperio. Desde los 2.46Ω la lectura se realizó en la escala de 10A, donde la sensibilidad era de un centésimo de amperio.

La dispersión de la desviación media de la resistividad ρ fue de aproximadamente 10%, valor que está ajustado al margen de error aceptable en este trabajo.

El vernier con que se tomaron las medidas de longitud mide con precisión 0.02mm.

El valor del rendimiento presentó una dispersión en la desviación media del 1% precisando que un termopar de estas características es factible alcanzar buenos resultados en la generación de corriente eléctrica.

CONCLUSIONES

La combinación de algunos materiales metálicos con algunos compuestos semiconductores dan la posibilidad de obtener materiales que permiten la generación de energía eléctrica de una manera más eficiente, barata y limpia, superando el empleo preferencial de semiconductores como generadores de electricidad. En este trabajo los elementos básicos, como el constantán y el alambre con alma fundente, fueron materiales de fácil adquisición en el mercado y la elaboración del cristal de Cs_2CoCl_4 es relativamente económica por emplearse el método de evaporación lenta, amén del bajo costo de los compuestos que se requieren para su elaboración.

El método empleado para la elaboración del modelo de prueba de este trabajo se fundamentó en una fuente de calor que permitiera alcanzar temperaturas superiores a los 800°C , temperatura suficiente para que los materiales denominados básicos forjaran el elemento termoeléctrico deseado. Este método fue bastante sencillo, como ya se describió en el capítulo cuatro, y también resultó económico.

A partir de la revisión de algunos trabajos previos y los resultados obtenidos aquí, se observó que los compuestos óxidos y cerámicos que poseían cobalto presentaban mejores resultados en sus propiedades termoléctricas.

El termoelemento desarrollado aquí permite el aprovechamiento de fuentes de calor denominadas de temperaturas altas ya que su funcionamiento como generador eléctrico comenzó a partir de aproximadamente una diferencia de temperatura de 250°C , alcanzando un buen desarrollo cerca de la diferencia de temperatura de 460°C generando un voltaje pico de alrededor de los 443mV por termopar. El valor promedio en voltaje fue alrededor de los 350mV , con una diferencia de temperatura media de aproximadamente 422°C .

El material elaborado con alambre con alma fundente y el compuesto Cs_2CoCl_4 se comportó como un material tipo p en tanto que el constantán se comportó como un material tipo n.

El Coeficiente de Seebeck alcanzado por la diferencia de temperatura antes anotada fue de $830\mu\text{V}/^\circ\text{C}$, en tanto que el generador comercial alcanzó $370\mu\text{V}/^\circ\text{C}$, con una diferencia de temperatura de 104.5°C ; este valor de diferencia de temperatura se debe a que el termopar comercial no soporta temperaturas mayores por la composición de sus materiales que se basa en aleaciones de Bi, Sb y Te^[3].

El resultado en la generación de corriente muestra que el termopar experimental alcanzó un promedio de corriente de 0.88mA con una carga de 100Ω , produciendo sus mejores resultados para diferencias de temperaturas entre 400°C y 500°C . El termopar comercial alcanzó, con la misma carga, 0.44mA con una diferencia de temperatura de 187.4°C . Se observó algún deterioro en sus termoelementos debido a la alta temperatura. Esto se debe a su composición que no permite temperaturas superiores a 200°C .

En algunas pruebas, el termopar de este trabajo alcanzó picos de más de dos miliamperios con la misma resistencia de 100Ω , lo cual muestra que es factible generar buenos valores de corriente por termopar.

El termopar de esta experiencia presentó un deterioro mecánico y de las propiedades termoeléctricas a temperaturas mucho más altas, del orden de 1000°C . Se observó también que al volver a calentar este material varias veces el mismo se vuelve más quebradizo debido a la oxidación.

El comportamiento de la resistencia en el termopar de constantán-alambre con alma fundente- Cs_2CoCl_4 fue creciente desde cerca de $65\text{k}\Omega$ hasta $128.2\text{k}\Omega$ hasta una diferencia de temperatura de 43.2°C . A partir de este valor descendió, en forma

aproximadamente exponencial, hasta alcanzar 2.3Ω con una diferencia de temperatura de aproximadamente 625°C . El valor de su resistividad fue de $3 \times 10^{-2}\Omega\text{cm}$ en esta diferencia de temperatura. El termopar comercial alcanzó una resistividad de $1.47 \times 10^{-3}\Omega\text{cm}$ con una diferencia de temperatura de 187°C .

Del comportamiento de la resistencia del termopar de este trabajo se observa que hasta 43°C de diferencia de temperatura se comporta como un material metálico. A partir de este valor su comportamiento es como el de un semiconductor hasta donde se pudo medir la temperatura en este trabajo. Esto sugiere que la resistencia podía seguir bajando mostrando, quizás comportamientos de un superconductor o conductor perfecto.

El termopar que se construyó puede alcanzar un rendimiento de 22.55% mientras que el termopar comercial alcanza, según la literatura, un 8% con diferencia de temperatura de 300°C ^[11].

La figura de mérito del de constantán-alambre con alma fundente- Cs_2CoCl_4 fue de $5.16 \times 10^{-3}/\text{K}$. De aquí se obtuvo que su conductividad térmica era de $1.03 \times 10^{-2}\text{W/mK}$, lo que permite afirmar que este componente termoelectrico es una cerámica.

El termoelemento positivo de este trabajo, según la base de datos del espectrómetro de difracción de rayos X, se componía de Cs_3CoCl_5 , $\text{Co}_6\text{C}(\text{CO})_{12}\text{S}_2$, $\text{Fe}_{1.874}\text{Sn}_{0.096}\text{O}_3$, $\text{Ba}_4\text{In}_6\text{O}_{13}$, como se puede observar en la Figura 5.13.

RECOMENDACIONES

En vista que el termopar presenta un valor de voltaje a temperatura ambiente en los voltímetros digitales, se sugiere una investigación de este material para aplicaciones como detector de diferencia de temperatura. También puede utilizarse para detectar variaciones en la humedad del aire a temperatura constante según se observó en varios de los termopares construidos.

Desde el punto de vista de los componentes del material y partiendo de los espectros teóricos, se sugiere una investigación más profunda de los compuestos que forman este material termoeléctrico. El hecho de que la resistencia de este material sea despreciable cuando excedió los 625°C es indicativo de que el material sugiere el comportamiento de superconductor o conductor perfecto. Sin embargo, este detalle no fue parte de la presente investigación.

Para evitar la ruptura del termopar al volverse quebradizo se precisa de un material que lo cubra permitiendo el paso de calor y que no interfiera con sus propiedades eléctricas.

Es importante mantener la parte caliente del termopar de manera uniforme para lo cual se requiere de una fuente de calor que pueda ser controlada y lograr así valores de temperatura constantes.

BIBLIOGRAFÍA

1. Brinkworth B.J. 1982. Energía solar para el hombre, pp.167-177 H.Blume Ediciones, Madrid.
2. Brown Theodore, Le May Jr. 2000. Eugene and Bursten Bruce. Chemistry the Central Science, pp454-456. Octava Edición. Prentice-Hall, New Jersey.
3. Burke Edward, Buist Richard. 1983. Thermoelectric Coolers as Power Generators. <http://www.tetech.com/publications/#powers>
4. Funahashi Ryoji and Shikano Mashiro. 2002. $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_y$ Whiskers with High Thermoelectric Figure of Merit. Applied Physics Letters Vol. 81(8): 1459-1461.
5. Funahashi Ryoji, Ikuta Hiroshi. 2000. Thermoelectric Properties of Co-based Oxide Single Crystals with Layered Structure. Proc. Of The 17th International Korea-Japan Seminar on Ceramics: 61-65.
6. Furnahashi Ryoji. 2000. Synthesis an Thermoelectric Properties of Single Crystal Cobalt-based Layer Oxides. Journal Appl. Phys: 1127-1129.
7. Heikes Robert and Ure Roland. 1961. Thermoelectricity Science and Engineering. Interscience Publishers, New York, 576 pp.
8. Iguchi E., Itoga T. and Nakatsugarawa H. 2001. Thermoelectric Properties in $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_{3-y}\text{Y}_y\text{Co}_2\text{O}_{9-d}$ Ceramics. Journal of Physics D: Applied Physics 34: 1017-1024.
9. Kaye Joseph and Welsh John. 1960. Direct conversion of heat to electricity, pp. 14-1-22-13. John Wiley & Sons, Inc, New York.
10. Kittel Charles.1976. Introduction to Solid State Physics, pp. 37-39. Fifth Edition. John Wiley & Sons, New York.
11. Lau Paul and Buist Richard. 1997. Calculation of Thermoelectric Power Generation Performance Using Finite Element Analysis. <http://www.tetech.com/publications/#powers>
12. Li S., Funahashi R. 2000. Synthesis and Thermoelectric Properties of New Oxide Material $\text{Ca}_{3-x}\text{Bi}_x\text{Co}_4\text{O}_{9+d}$ ($0.00 < x < 0.75$). Chem. Mater, Vol.12: 2424.

13. McElearney J. N., Merchant S., Shankle G. E., and Carlin R. L. 1977. Low-temperature Magnetic Characteristics of Tetrahedral CoCl_4^{2-} . III. Magnetic Exchange in Paramagnetic Cs_2CoCl_4 . The Journal of Chemical Physics, Vol. 66(2): 450-457.
14. Noriega Germán. 2002. Termoelectricidad “El Arte de Refrigerar” Introducción a la Termoelectricidad.
<http://www.upc.es/AIT/german/libro/>
15. Patiño, M.E. 2002. Crecimiento y medida de la constante dieléctrica en cristales de $\{\text{N}(\text{CH}_3)_4\}_2\text{CoCl}_4$, Cs_2CoCl_4 y Cs_2ZnCl_4 . Tesis M.S. Universidad de Puerto Rico, Mayagüez, P.R.
16. Shikano Masahiro and Funahashi Ryoji. 2003. Electrical and Thermal Properties of Single-cristalline $(\text{Ca}_2\text{CoO}_3)_{0.7}\text{CoO}_2$ with a $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ Structure. Applied Physics Letters Vol. 82(12): 1851-1853.
17. Zhou Yuqin, Matsubara Ichiro. 2003. Thermoelectric Properties of Highly Grain-aligned an Densified Co-based Oxide Cerammics. Journal of Applied Physics. Vol. 93(5): 2653-2657