

CONIC-SEMESP 13º Congresso Nacional de Iniciação Científica

Anais do Conic-Semesp. Volume 1, 2013 - Faculdade Anhanguera de Campinas - Unidade 3. ISSN 2357-8904

TÍTULO: CARACTERIZAÇÃO DO EFEITO SEEBECK EM JUNÇÕES DE ÓXIDO DE COBRE

CATEGORIA: CONCLUÍDO

ÁREA: ENGENHARIAS E TECNOLOGIAS

SUBÁREA: ENGENHARIAS

INSTITUIÇÃO: UNIVERSIDADE SÃO JUDAS TADEU

AUTOR(ES): RICARDO FARIAS DE SOUZA, LUIZ HENRIQUE BETTY DOS SANTOS

ORIENTADOR(ES): DOUGLAS CASAGRANDE, ROBSON COLANTONIO

Realização:



Apoio:



CARACTERIZAÇÃO DO EFEITO SEEBECK EM JUNÇÕES DE ÓXIDO DE COBRE

1. RESUMO

O efeito Seebeck consiste no aparecimento de um potencial elétrico em um metal condutor quando o mesmo é submetido a uma diferença de temperatura em suas extremidades. Os elétrons livres do metal irão da extremidade quente para a extremidade fria proporcionando uma tensão elétrica ao longo de sua superfície. O conjunto atingirá uma diferença de potencial constante no equilíbrio, semelhante à de uma pilha eletroquímica. Utilizando-se dois metais diferentes e unidos em uma junção eletricamente condutora este efeito pode ser aumentado em cerca de uma ordem de grandeza. O coeficiente Seebeck (S) da junção pode ser obtido realizando-se a medida da razão entre a diferença de potencial ΔU e a diferença de temperatura ΔT , assim, gráficos da diferença de potencial em função da diferença de temperatura aplicada podem ser construídos para a calibração da junção. O objetivo geral deste trabalho é obter uma curva característica para a medida da tensão elétrica em junções metálicas sob o efeito de um gradiente de temperatura utilizando um método confiável. Com os dados obtidos no experimento conseguimos notar um aumento da tensão elétrica em função da temperatura caracterizando uma dependência linear direta. Nossa conclusão é que a razão do coeficiente Seebeck verifica-se de forma clara em um condutor de cobre oxidado.

2. INTRODUÇÃO

O estado tecnológico atual e a larga perspectiva de desenvolvimento trouxe o desafio de encontrar novas fontes de energia para a produção. Na mesma direção, o aumento populacional impôs a necessidade de gerar mais energia para o consumo. Atualmente há a necessidade de se criar novas fontes de energia que busquem a sustentabilidade e a preservação do meio ambiente. A ciência aponta como duas as fontes de energia capazes de suprir tais necessidades no futuro: A energia do sol e a energia nuclear. A segunda possui sérios comprometimentos com o meio

ambiente devido à poluição da radiação, além dos riscos de acidentes diversos, evidenciados historicamente e agravando muito este compromisso. A busca pelo aproveitamento da energia solar apresenta-se como uma alternativa das mais atrativas, especialmente para os países de regiões equatoriais, pelo fato de terem um clima tropical, a incidência de raios solares é relativamente superior às demais regiões. A energia vinda do sol pode ser transformada em várias outras formas de energia aproveitável. A energia térmica pode ser simplesmente armazenada aquecendo a água para o consumo. Uma transformação mais elaborada utiliza a luz ou calor na obtenção de eletricidade em células solares semicondutoras ou orgânicas, motores de combustão externa que acionam geradores, geradores acionados por vapor ou gás superaquecido e termopares. A energia elétrica obtida por termopares é denominada efeito Seebeck. O coeficiente Seebeck é medido em V/K e o valor padrão para esta medida está na faixa de $\mu\text{V/K}$ (microvolts/Kelvin). Em metais e ligas, a eficiência pode chegar a 3% e nos semicondutores pode chegar a 20% [1]. Como o coeficiente Seebeck é dependente da temperatura da junção, uma temperatura maior pode fornecer um maior potencial elétrico. O resultado também depende dos materiais utilizados na construção da junção.

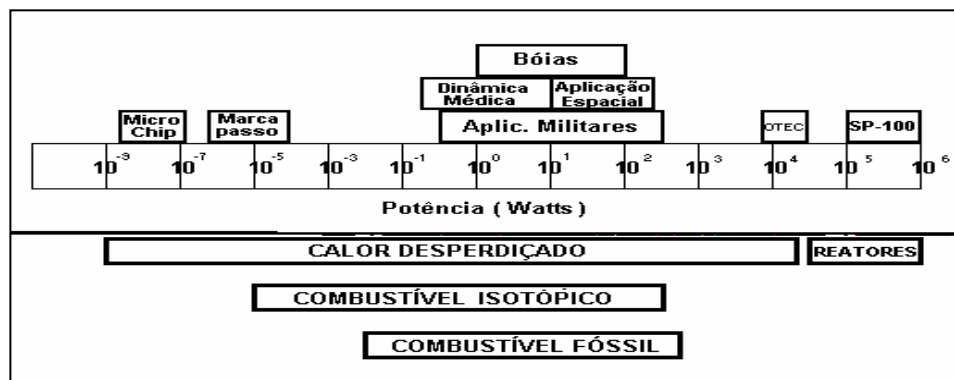
A geração de energia termoelétrica difere dos demais métodos por consistir essencialmente em um fenômeno de estado sólido onde a energia térmica é diretamente convertida em energia elétrica. Esta conversão possibilita a construção de dispositivos sem partes mecânicas intermediárias tornando-os altamente interessantes para aplicações em fontes de energia. O uso desse princípio de conversão é amplamente utilizado para a medida de temperaturas e têm sido pouco explorado como fonte alternativa de geração de energia elétrica.

Como fonte de energia, a montagem dos elementos termoelétricos é, porém, um pouco complicada, pois um moderno gerador termoelétrico consiste em essência, de um grande número de termopares de material semicondutor com seus termoelementos conectados eletricamente em série e termicamente em paralelo, formando um módulo termoelétrico. Diversos módulos são convenientemente dispostos com o objetivo de somar as contribuições individuais numa montagem chamada de "montagem em cascata" [2]. O calor é fornecido à uma extremidade (junção quente) e a potência elétrica é usualmente extraída do outro extremo (junção fria). Admitindo que a diferença térmica seja mantida constante entre as

extremidades, a energia gerada pode ser então utilizada na alimentação de algum elemento, dispositivo ou carga externa. Geradores deste tipo podem ser classificados como nucleares e não nucleares. Os geradores de potência nucleares (GTR) são dispositivos de alta tecnologia, onde a fonte térmica provém de um decaimento isotópico [3], [4], [5]. Os não nucleares utilizam chamas ou combustíveis diversos como fonte térmica. Atualmente as aplicações dos geradores termoelétricos estão restritas ao uso espacial [1], [6], [7], militar [5], [8], [9] e médico; como fonte de energia para satélites, bóias marítimas, faróis, estações de telecomunicações e marcapasso cardíaco respectivamente. Entretanto, encontra-se em andamento estudos visando aplicações no uso doméstico, tais como refrigeração, calefação, e também no uso industrial [10]. A potência termoelétrica tem sido gerada com sucesso desde a faixa de microwatts [11] a algumas centenas de watts e recentemente se registra valores da ordem de kilowatts [7].

A Figura - 1 dispõem um quadro da escala de potência gerada e sua utilização imediata, em função do calor desperdiçado por outras fontes de energia e que podem ser reaproveitadas pelos geradores termoelétricos [2].

Figura 1. Faixa de potência e fontes de combustível de geradores termoelétricos.



Fonte: [2]-(Alves, Lucas Máximo, Estudo da solidificação e do processamento cerâmico de ligas de Si-Ge para aplicações termoelétricas – São Carlos, 1995, p. 5).

Atualmente, as instituições de pesquisas têm concentrado seus esforços na otimização da potência em função das dimensões do gerador. O objetivo é conseguir fabricar dispositivos compactos em volume e peso, onde seja mantida ou até mesmo elevada a potência gerada. Progressos nesse sentido têm acontecido graças aos avanços nos processos de engenharia de montagem e aperfeiçoamento de ligas com alta eficiência termoelétrica.

OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho é obter uma curva característica para a medida da tensão elétrica em junções metálicas sob o efeito de um gradiente de temperatura por um método confiável.

Nossa proposta com este trabalho é obter a caracterização de junções metálicas e semicondutoras para alguns materiais buscando determinar os parâmetros relacionados com o coeficiente Seebeck. O comportamento do potencial elétrico da junção em função do gradiente de temperatura pode ainda fornecer indicação de outros resultados relacionados com a presença de portadores de carga majoritários como o efeito Hall. O trabalho busca explorar a utilização deste princípio na geração de energia em pequena escala para a alimentação de dispositivos. Neste estudo pretende-se futuramente utilizar a aplicação de campo magnético na amostra da junção para correlacionar o resultado com o efeito Hall.

3. METODOLOGIA

O material utilizado para a construção das junções foi um metal comum e de fácil acesso: hastes de cobre oxidadas por temperatura. Pretende-se usar futuramente também na preparação das junções uma pasta a base de grafite e silício [12].

Neste experimento, a haste quente foi aquecida por potência elétrica. Pretende-se utilizar posteriormente a luz solar por meio de um espelho parabólico para a ampliação da temperatura em até uma ordem de grandeza. Foram utilizados medidores de temperatura do tipo termopar. O valor da tensão foi obtido experimentalmente por um voltímetro. As tensões produzidas pelos contatos do voltímetro foram obtidas considerando as mesmas temperaturas em questão para a compensação e calibração das tensões produzidas pelas junções termoelétricas.

Dentre os materiais, os óxidos metálicos são tidos como os mais versáteis, devido à suas propriedades e funcionalidades diversas. O óxido de cobre II (CuO) é um semicondutor do tipo-p de “gap” indireto na região do infra-vermelho, de 1.2 eV, por isso se apresenta na cor preta. Possui estrutura cristalina monoclinica, com parâmetros de rede $a = 4.684 \text{ \AA}$, $b = 3.425 \text{ \AA}$, $c = 5.129 \text{ \AA}$ e $\beta = 99.47^\circ$. Esse material possui propriedades interessantes, como fases magnéticas complexas. O

CuO também tem uma grande importância na produção de supercondutores de alta temperatura crítica T_c [13]. Ele é usado como matriz na produção dos supercondutores, sendo misturado a outros materiais e depois sinterizado.

Experimentalmente, fios de cobre aquecidos com uma chama oxidam-se pelo oxigênio da atmosfera. Eles adquirem uma camada superficial de óxido de cobre cuja cor é escura. O óxido de cobre passa a constituir o segundo tipo de material para a composição da junção. O cobre puro (sem o óxido) é o primeiro material da junção. Facilmente, portanto, consegue-se obter um fio de cobre onde uma extremidade possui óxido e a outra não. Uma característica importante está no fato de o óxido de cobre ser um isolante de coeficiente de temperatura negativo, ou seja, quando aquecido a sua resistência diminui tornando-se condutor. Dois fios idênticos com uma das extremidades oxidada e a outra não serão colocados em contato elétrico entre as suas extremidades oxidadas. Uma das pontas oxidadas será aquecida e a diferença de tensão obtida entre as extremidades não oxidadas será avaliada.

4. DESENVOLVIMENTO

Quando um condutor metálico é submetido a uma diferença de temperatura, em suas extremidades surge uma força eletromotriz FEM., cujo valor tipicamente não excede a ordem de grandeza de milivolts. Este fenômeno ocorre em função da extremidade mais quente ter elétrons com maior energia cinética, e estes passam a se acumular no lado mais frio. Consideremos dois metais submetidos à mesma diferença de temperatura entre suas extremidades. Em cada um deles surgirá uma FEM. Verificou-se que quando os metais são unidos em uma das suas extremidades, observa-se uma FEM entre as extremidades separadas cujo valor corresponde à diferença entre os valores da FEM que surge em cada um dos metais. Este fenômeno é conhecido como Efeito Seebeck ou Efeito Termoelétrico e corresponde ao sensor de temperatura conhecido como termopar. Esta grandeza fornece uma informação sobre a sensibilidade do termopar, isto é, qual é o valor da variação de sua FEM quando o gradiente de temperatura ao qual ele está submetido varia de uma unidade [14] de temperatura.

Considerando-se uma haste de alumínio aquecida em uma extremidade e resfriada na outra extremidade, os elétrons na região quente estão mais energizados e, portanto, possuem velocidades maiores do que os da região fria. Conseqüentemente, há uma dispersão de elétrons na rede, a partir da extremidade quente em direção á extremidade fria, que deixa para trás íons metálicos positivos expostos na região aquecida e elétrons acumulados na região resfriada.

Esta situação permanece até que o campo elétrico desenvolvido entre os íons positivos na região quente e os elétrons em excesso na região fria impeça a movimentação de mais elétrons da região quente para a extremidade fria. O potencial é, portanto, desenvolvido entre as extremidades quente e fria com a extremidade quente como potencial positivo. Por convenção, o sinal do **Efeito Seebeck**, “**S**” representará o potencial do lado frio em relação ao lado quente. Se os elétrons se dispersam da extremidade quente para a extremidade fria, então o lado frio está negativo em relação ao lado quente e o coeficiente Seebeck S é negativo. Assim, o coeficiente Seebeck é tabelado para muitos materiais como uma função de temperatura, ou seja, dado o coeficiente Seebeck $S(T)$ para um material, a diferença de tensão ente dois pontos onde as temperaturas são T_0 e T , da equação (1) é dada

$$\text{por: } \Delta V = \int_{T_0}^T S dT \quad (1).$$

Suponha que uma pequena diferença de temperatura δT resulta em uma diferença de tensão δV entre os elétrons acumulados e os íons positivos metálicos expostos. Suponha que um elétron consegue se dispersar da região quente para a região fria. Ele tem que fazer trabalho contra a diferença de potencial δV , que é $-e\delta V$ (negativo). Este trabalho realizado contra a δV diminui a energia média do elétron pela δE_{av} (variação da energia média do elétron) da $E_{av}(\text{quente})$ para a $E_{av}(\text{fria})$: $-e\delta V = E_{av}(T + \delta T) - E_{av}(T)$ (2).

Para o modelo de elétrons livres pode-se obter a energia média do elétron $E_{av}(T)$ e substituindo $E_{av}(T)$ da equação (2) e expandindo $(T + \delta T)$, desprezando o termo (δT^2) , nós obtemos: $-e\delta V \cong \frac{\pi^2 k^2 T \delta T}{2E_{FO}}$;

Desde que, $S = \frac{\delta V}{\delta T}$, o coeficiente Seebeck em metais para o modelo de elétrons livres é dado por:

$$S \cong -\frac{\pi^2 k^2 T}{2eE_{FO}}; \text{ coeficiente Seebeck em metais (3).}$$

Deve ser enfatizado que a explicação acima é baseada em assumir que a condução dos elétrons no metal se comportasse como se eles fossem “livres”. Isto significa que a densidade de estados " $\partial(E) \propto E^{1/2}$ " vai até e além da energia Fermi. Isso significa também que a energia de um elétron $E = KE = \frac{1}{2}m_e^* v^2$ e que a massa efetiva do elétron m_e^* é constante; energia independente. Além disso, elétrons com energia superior possuem maiores velocidades médias e maiores caminhos livres médios para que se difundam a partir da região quente para a região fria. Estes pressupostos se aplicam apenas aos que são denominados de metais normais (ex. Na, K, Al, etc.) [14]. Para outros metais, denominados metais de transição que possuem a camada d parcialmente preenchida, o aumento da temperatura pode fazer migrar elétrons de valência da faixa s para faixa d. Os elétrons destas faixas possuem energias e massas efetivas distintas. Além disto com o aumento da energia térmica do elétron ocorretambém um aumento da vibração da rede aumentando a seção de choque do elétrons contra os íons do metal. Este aumento da seção de choque diminui o livre caminho médio e em alguns metais pode inverter a polaridade de S fazendo com que elétrons acumulem-se do lado quente do metal tornando ΔV positivo do lado frio. Este exemplo de S positivo é o que ocorre com o cobre sendo constatado experimentalmente com os dados medidos neste trabalho e o modelo de elétrons livres não explica adequadamente estes resultados.

Notação de referência utilizada nas equações anteriores:

e	carga eletrônica (magnitude apenas)
E	energia de um elétron
E_{av}	energia média de um elétron (depende da densidade de estados)
E_F	energia de Fermi
E_{FO}	energia de Fermi à 0 K
$\partial(E)$	densidade de estados
k	constante de Boltzmann
m_e	massa do elétron (no vácuo)
m_e^*	massa efetiva do elétron em um cristal

5. RESULTADOS

O arranjo experimental consistiu de fios de cobre com extremidades oxidadas por potência elétrica. Duas extremidades oxidadas em contato fornecem um dispositivo de heterojunção com duas interfaces Cobre/Oxido de Cobre/Cobre. Em nosso arranjo experimental fixamos duas hastes de cobre, como indica a figura 2 das quais foram realizadas as medidas. Usamos um termopar bimetálico para acompanhar a variação da temperatura da extremidade quente da junção, indicada na figura 3.



Figura (2)

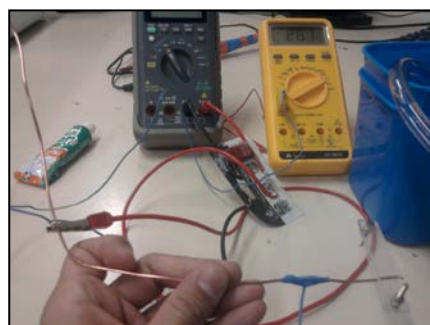


Figura (3)

Figura 2 e 3: (2)-Hastes de Cobre com as extremidades oxidadas.
(3)-Termopar utilizado para medição da temperatura

Os dados de tensão em função da temperatura são apresentados a seguir na Tabela 1. Usamos a temperatura da água como referência da junção, a mesma foi fixada em 12,3°C.

Tabela 1: Diferença da temperatura entre as junções em relação á tensão termoelétrica.

Temperatura (°C)	Tensão (mV)
39,0	0,17
40,2	0,18
41,0	0,18
42,3	0,19
43,1	0,20
44,3	0,21
45,3	0,22
46,5	0,23
48,2	0,24
48,7	0,04
55,0	0,05
54,7	0,07
52,0	0,06
66,9	0,09
67,1	0,10
66,7	0,11
81,8	0,17

Com os resultados das medidas realizadas, indicados na tabela acima, construímos a curva característica da tensão em função da variação da temperatura, que pode ser visualizada no Gráfico 1, representando a tensão termoelétrica gerada na junção de óxido de cobre em função da diferença de temperatura da junção.

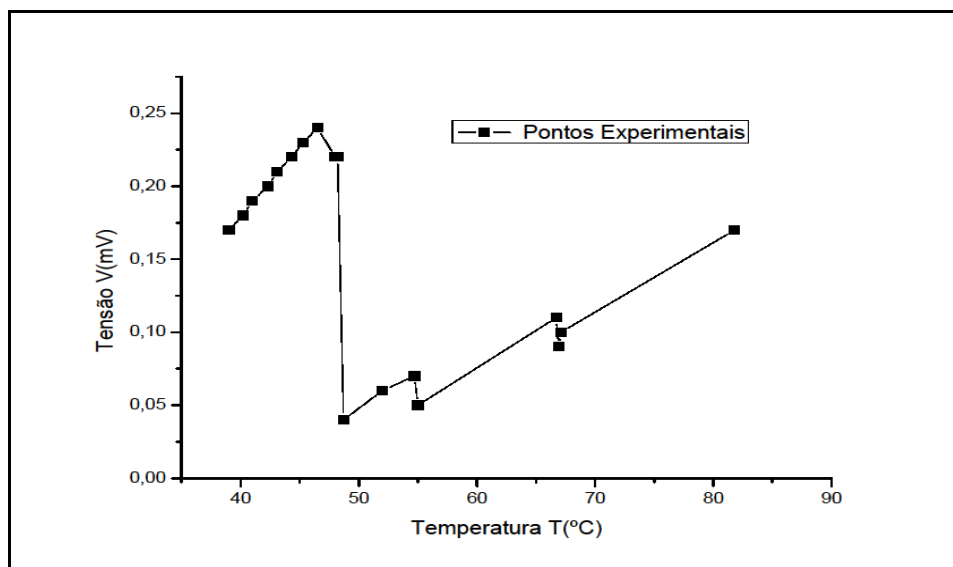


Gráfico 1: Gráfico da tensão termoelétrica X diferença de temperatura da junção de óxido de cobre.

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Com os dados obtidos no experimento notamos um aumento diretamente proporcional da tensão elétrica em função da temperatura. Observa-se um ajuste linear no primeiro trecho da curva do gráfico 1. Podemos notar um decaimento da tensão após 49°C. Como o cobre é um metal de transição ele pode apresentar tal comportamento devido à inversão de polaridade de S. Após a queda da tensão em 49°C aparece novamente uma proporção direta entre a temperatura e a tensão. A extremidade aquecida apresentou sempre uma tensão negativa em relação à extremidade fria e com isso, os elétrons concentraram-se na extremidade quente do cobre o que ocorre para outros metais de transição. Nossa conclusão é que a razão entre tensão e temperatura para o cálculo do coeficiente Seebeck se aplica de forma clara principalmente para um condutor de óxido de cobre, porém, o modelo teórico de elétrons livres deve ser melhorado para explicar o sinal positivo de S.

FONTES CONSULTADAS

- [1]- GOEBEL, C. J. & HAMMEL, T. E. Selenide isotope generator for the galileo mission; 13th IECEC, v. II, 1978.
- [2]- Alves, Lucas Máximo, Estudo da solidificação e do processamento cerâmico de ligas de Si-Ge para aplicações termoelétricas – São Carlos, 1995, p. 1- 6, p. 25.
- [3]- JAUMOT, F. E. Thermoelectric effects, Proceedings of the IRE. v. 46, n. 3,1958.
- [4]- MERGES, V. The development of the radioisotopic thermoelectric generator Tristan. In: Power from Radioisotopes Proceedings - Madrid (1972).
- [5]- ZAHN, P. Development of a radioisotope thermoelectric power generator. In: Industrial Applications for Isotopic Power Generators, Joint UKAEA-ENEA International Symposium A.E.R.E. Harwell, Sept., 1966.
- [6]- STAPFER, G. AND LOCKWOOD, A. Advanced thermoelectric material development at JPL. In: XV International Energy Conversion Engineering Conf. Proceedings, Seattle, Washington, 18-22 August, 1980.
- [7]- EWELL, R. & STAPFER, G. Thermoelectric conversion for space nuclear power. 17th IECEC, IEEE, 1982.
- [8]- MENKE, H. H. ; SCHMIDT, E. F. Isotope battery with thermoelectric generator. In: Industrial Applications for Isotopic Power Generators, Joint UKAEA-ENEA International Symposium A.E.R.E. Harwell, Sept., 1966.
- [9]- KELLY, C. E. ; Ambrose, G. R. Testing of the GPS electrically heated thermoelectric converter. In: 17th IECEC, IEEE, 1982.
- [10]- PHILLIPS, L. S. et al. Development of a nuclear conversion thermoelectric power generators. In: Industrial Applications for Isotopic Power Generators, Joint UKAEA-ENEA International Symposium A.E.R.E. Harwell, Sept. 1966.
- [11]- CORLISS, W. E. & HARWEY, D. G. Radioisotopic power generation. Prentice Hall, Englewood Cliffs, 1964.
- [12]- XUEMEI LI *et. all.*, “*Exceptional high Seebeck Coefficient and Gas-Flow-Induced Voltage in Multilayer Graphene*”, arXiv:1203.0372v1[cond-mat.mes-hall], <http://arxiv.org/abs/1203.0372v1>
- [13]- Bernardes Gonçalves, Além Mar, Síntese de Nanofios de Óxido de Cobre (CuO) e Fabricação de Nanodispositivos – Minas Gerais, 2008, p. 9 e 10.
- [14]- © S. O. Kassap (1997–2001). “Thermoelectric Effects in Metals: Thermocouples”, p. 1-11.