



AVANCES EN MATERIALES TERMOELÉCTRICOS

Advances in thermoelectric materials

**Castillo-Hernández Gustavo,
Vega-Hernández Miguel y
Santos-Cruz José*.**

*Facultad de Química de la
Universidad Autónoma de Querétaro*

***Correo para correspondencia:**
jsantos@uaq.edu.mx

*Fecha de recepción: 31/08/2015
Fecha de aceptación: 09/02/2016*

Resumen:

Los materiales termoeléctricos son una opción en la gran baraja de fuentes alternas de energía al convertir la energía térmica residual de algún proceso en energía eléctrica útil, desafortunadamente este proceso es poco eficiente comparado con la tecnología actual, por lo cual se está investigando acerca de nuevos materiales que tengan mejor conversión, o sean más abundantes y menos tóxicos, este review explora los avances recientes en los materiales con la característica de poder hacer dicha conversión.

Palabras clave:

avances, fuentes alternas, generador eléctrico, termoeléctrico.

Abstract:

Thermoelectric materials are one of the many options in alternative energies by turning waste heat into usable electricity, unfortunately, this process is not very efficient compared to nowadays technology, there-

fore investigation is being carried out in new materials with a better conversion ratio, more abundant and less toxic, this review explores recent progress in materials with this characteristic.

Key words:

progress, alternative sources, electric generator, thermoelectric.

I. Introducción

La disminución de los combustibles fósiles de bajo costo ha generado una preocupación por la generación de energías limpias y el aprovechamiento eficiente de las energías actuales, muchos procesos actuales son enormemente ineficientes debido a pérdidas por calor, no solo procesos convencionales como centrales termoeléctricas, también nuevas tecnologías de producción de energía como la fotovoltaica.

Una nueva manera de aprovechar este calor, que normal-

mente se desperdicia al ambiente, es por medio de los materiales termoeléctricos. Éstos emplean una propiedad, descubierta en 1836 por Thomas Johann Seebeck, que permite a ciertos materiales semiconductores generar una pequeña diferencia de potencial por cada grado de diferencia en las temperaturas de sus terminales, es decir, generar una diferencia de potencial por medio de una diferencia de temperatura.

Una clasificación para dichos materiales es la figura de mérito, la cual se define por la ecuación

$$ZT = \frac{S^2 \sigma T}{\kappa} \quad \dots \text{Ec.1}$$

Donde

- S es el coeficiente de Seebeck
- σ es la conductividad eléctrica
- T es la temperatura absoluta
- κ es la conductividad térmica

Hay muchos tipos de materiales con estas características, orgánicos, semiconductores, cerámicos, óxidos, etc.

La figura 1. Representa los tipos de termoeléctricos comerciales y su aplicación, ya sea para conversión de calor desperdiciado en energía o en refrigeración sin el uso de un refrigerante

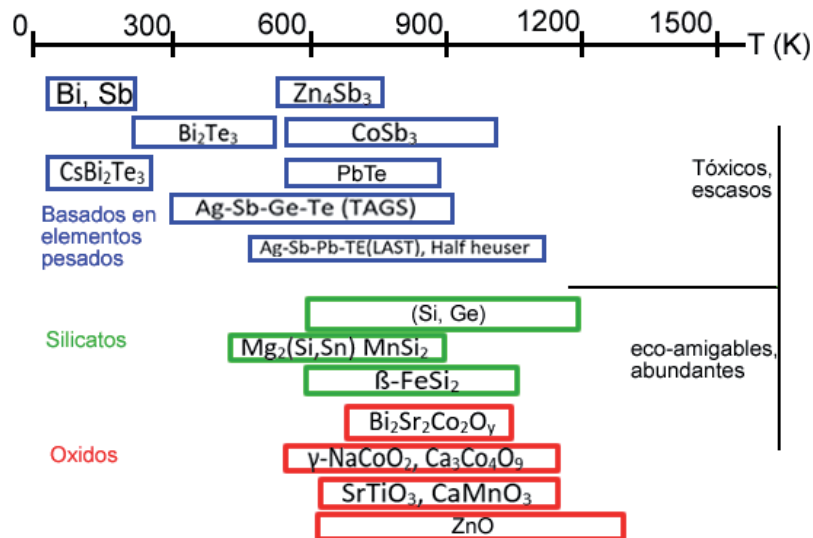


Figura 1. Termoeléctricos y sus aplicaciones (Han, Li, y Dou, 2014)

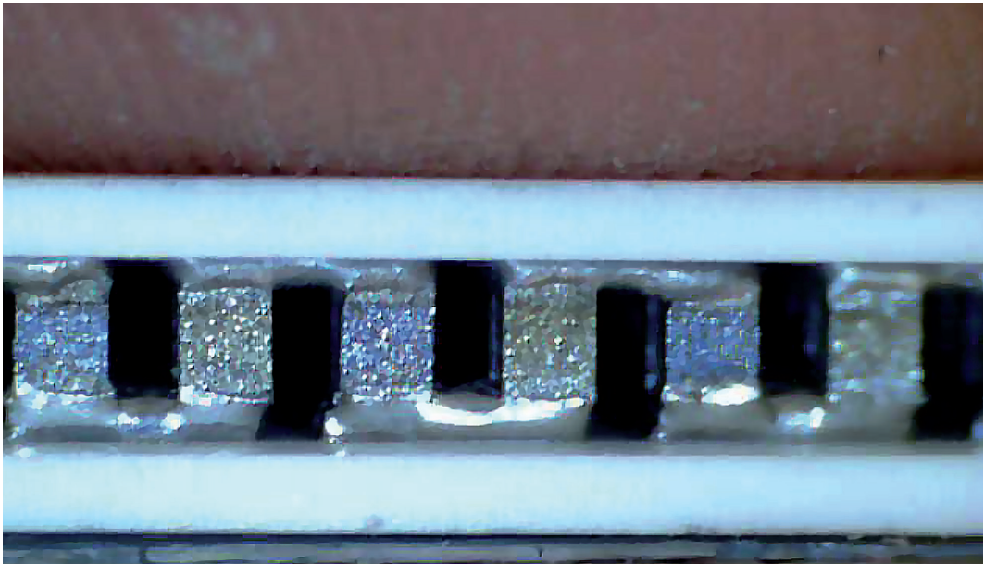


Foto: By Michael Bemmerl (Own work) [CC BY 3.0 de (<http://creativecommons.org/licenses/by/3.0/de/deed.en>)], via Wikimedia Commons

Como se puede observar en la figura, muchos de los materiales con propiedades adecuadas son tóxicos o raros en la naturaleza, los que son a base de óxidos metálicos y base de silicio son más económicos y menos contaminantes, pero requieren altas temperaturas para trabajar adecuadamente ($>600\text{K}$).

II. Tipos de materiales con propiedades termoeléctricas

II.1. Calcogenuros metálicos

II.1.1. Calcogenuros de plomo

Wan y col. (2010) Sintetizaron nano cubos de material termoeléctrico en una solución alcalina a temperatura y presión ambiente con un tamaño de partícula de 200-300 nm, 30-60 nm, y 50-120 nm para PbS, PbTe y PbSe respectivamente, hallaron también que el tamaño se puede controlar mediante el ambiente alcalino en el que se crecen, los coeficientes de Seebeck para los nano cubos fueron de 154.4, 451.1 y 199.8 $\mu\text{V/K}$ para PbS PbTe y PbSe.

Los materiales de calcogenuro de plomo son buenas propuestas debido a su disponibilidad, actualmente se tienen varias aleaciones binarias y ternarias de dicho material, en un experimento se probó una aleación cuaternaria de PbTe-PbSe-PbS (Aminorroaya Yamini y col., 2014) el cual tiene un coeficiente de Seebeck máximo de 250 $\mu\text{V/K}$ a una temperatura de 650 K con ZT 1.4.



II.1.2. Calcogenuros de bismuto

Uno de los materiales más usados como termoelectrico es el telurio de bismuto (Bi_2Te_3), el cual tiene buena conductividad eléctrica y coeficiente de Seebeck, pero tiene una alta conductividad térmica, por lo que el gradiente de temperatura entre terminales no se puede lograr, por lo que se combinó con un compuesto orgánico en un experimento realizado por Rahman y col. (2015) the effect of bismuth-telluride concentration on the thermoelectric properties of PEDOT:PSS-Glycerol thin films is investigated. A thermoelectric device was fabricated by depositing the n-type and the p-type Bi_2Te_3 (BT, se le agrega el polímero Poly(3,4-etilendioxytiofeno)-poly(estirenosulfonato) (PEDOT:PSS), este material se usa típicamente como capa buffer en dispositivos orgánicos dada su alta conductividad eléctrica, pero debido a que su eficiencia es baja comparado con los materiales inorgánicos se le presta poca atención, posee un coeficiente de Seebeck de 12-30 $\mu\text{V}/\text{K}$, sin embargo se puede emplear como termoelectrico si se le combina con un semiconductor, esto puede incluso suponer un costo más bajo de preparación comparado con los materiales inorgánicos convencionales.

El estudio concluyo en que la conductividad eléctrica del material depende de la concentración de telurio de bismuto (se hallaron valores de 17.9 y 7.78 S/cm para 0.8% en materiales tipo P y N respectivamente), y la temperatura tiene poca influencia en dicho valor, el valor del coeficiente de Seebeck se ve afectado también por la concentración del semiconductor (-11.9 y -15.7 $\mu\text{V}/\text{K}$ para P y N respectivamente) se llegó a una producción de 1.1 V con una diferencia de temperatura de 55K.

Chang y col. (2015) examinaron nanotubos de telurio de bismuto depositados en membranas de

policarbonato para estudiar sus propiedades termoelectricas, hallando que la concentración de Te controla la conductividad eléctrica del compuesto con semiconductividad tipo N, hallaron también un factor de potencia de 195.8 $\text{mW}/\text{m}^2 \text{K}^2$ a 300K.

Los materiales de telurio de bismuto se emplean ampliamente como materiales con propiedades termoelectricas, sin embargo, sus propiedades mecánicas no tienen tanta atención, por eso es que se hizo un experimento en el cual se le agregaron inclusiones de carburo de boro (Williams y col., 2015), obteniendo como resultados una mejora de 27% en la dureza sin cambios de figura de mérito para una concentración de 0.2% en volumen de nanotubos en el material y una mejora sustancial en la maquinabilidad.

Se ha encontrado una manera de producir materiales con propiedades termoelectricas a partir de Bi_2Te_3 de ambos tipos (P y N) mediante la adición de etilenglicol en la electrodeposición (Jung y Ko, 2014), al llegar al 20% de concentración en volumen, el material depositado cambia de tipo N a tipo P, el experimento también incluyo una parte en la cual se creó el generador uniendo estos dos tipos de material y se generó un voltaje de Seebeck de 140 mV con una producción de potencia de 24.36 nW para una diferencia de temperatura de 10°C.

Se prepararon películas delgadas de telurio de bismuto mediante el proceso de depósito por láser pulsado (Le, Liao, Luo, y Leu, 2014), con una semiconductividad tipo N, el depósito se realizó a una temperatura de 220-340°C y la película se orientó mayormente en el plano (001), esta fue la que mejor propiedades tuvo, con un coeficiente de Seebeck de 172-189 $\mu\text{V}/\text{K}$.

La tabla 1 resume los materiales, sus autores y el año en que se investigaron
Tabla 1

Autor	Año	Material	Coefficiente de Seebeck	ZT
Wan y col.	2010	PbS, PbTe y PbSe	154.4, 451.1 y 199.8	NA
Aminorraya yamini y col.	2014	PbTe-PbSe-PbS	250	1.4
Rahman y col.	2015	Bi_2Te_3	-11.9 y -15.7	NA
Jung y Ko	2014	BiTe de ambos tipos	140	NA
Le Liao y Leu	2014	Bi_2Te_3	172-189	NA

III. Óxidos metálicos

Un material semiconductor se va degradando conforme se aplican ciclos de trabajo, en un termoelectrico estos ciclos son de alta y baja temperatura, por eso es que se realizó un trabajo para verificar que ocurre con estos ciclos de trabajo en un módulo con materiales tipo p- $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ y n- $\text{Ca}_{0.95}\text{Sm}_{0.05}\text{MnO}_3$, los ciclos de trabajo fueron de 1.3 y 7 días a 850°C , obteniendo que el material tipo P es el que más se degrada, el material tipo N no se degrada al mismo ritmo, así mismo encontraron que la difusión en la unión es prácticamente despreciable.

Sugahara y col. (2013) Investigaron las propiedades termoeléctricas del compuesto $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{MnMoO}_6$ en fase monoclinica, encontraron una conductividad eléctrica comparable a un semiconductor, de entre 0.1 y 0.5 S/cm a temperatura ambiente y sube a 5-50 S/cm a 1250K, el coeficiente de Seebeck muestra una semiconductividad tipo N con un factor de potencia de 0.15 mW/m K^2 a 1250K, con un valor máximo de ZT de 0.13.

Los generadores termoelectricos son una buena opción para coleccionar el calor desperdiciado, sin embargo, muchos de estos materiales no tienen las propiedades mecánicas adecuadas, por eso es que Kenfaui y col. (2014) investigaron las propiedades del material $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ preparado por 2 métodos distintos, presa caliente y sinterizado por plasma de chispa, obteniendo las mejores características por el sinterizado con una presión de 50MPa, también se encontró que la recuperación elástica del material es de los más elevados entre los termoelectricos.

Vomiero y col. (2012) trabajaron sintetizando un material unidimensional de óxido metálico para aplicaciones en conversión de energía, como los termoelectricos, en el trabajo se comenta la facilidad de estos materiales de ser aplica-

dos a la conversión de energía dadas sus características y facilidad de producción, así como su bajo costo, el valor más elevado de ZT es de 0.4 para un óxido de silicio de 55 nm de espesor.

Sun y col.(2012) trabajaron en un material de óxido $\text{SrO}(\text{SrTiO}_3)_n$ dopados con materiales de tierras raras (Nd y Eu) mediante el método de sinterizado por plasma de chispa obteniendo mayores valores de ZT para los compuestos dopados con Eu, de los cuales el mejor es 0.087 a 919 K para el material $(\text{Sr}_{0.95}\text{Nd}_{0.05})_3\text{Ti}_2\text{O}_7$.

El compuesto $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-x}\text{Cr}_x\text{O}_{9+\delta}$ con $X>0$ y $X<0.2$ fue estudiado para conocer sus propiedades termoeléctricas (Prasoetsopha y col., 2014), las muestras fueron preparadas por medio de sinterizado por plasma de chispa, los resultados indican que el Cr tiene efecto en las propiedades termoeléctricas del material al incrementar la resistividad y el coeficiente de Seebeck, al mismo tiempo reducir la conductividad térmica, obteniendo un valor de ZT de 0.19 a una temperatura de 1073 K con el compuesto $\text{Ca}_3\text{Co}_{3.85}\text{Cr}_{0.15}\text{O}_{9+\delta}$.

La tabla 2 resume las propiedades de los materiales según autor y fecha.

Tabla 2 resumen de los materiales listados en esta sección

Autor	Año	Material	Coficiente de Seebeck	ZT
Sugahara y col.	2013	$\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{MnMoO}_6$	negativo	0.13
Voimero y col.	2013	SiO	NA	0.4
Sun y col.	2012	$\text{SrO}(\text{SrTiO}_3)_n$ dopados con materiales de tierras raras (Nd y Eu)	NA	0.087
Prasoetsopha y col.	2014	$\text{Ca}_3\text{Co}_{4-x}\text{Cr}_x\text{O}_{9+\delta}$	NA	0.19

IV. Materiales basados en Si

Basados en SiGe

Se están estudiando los compuestos de Si/SiGe y Ge/SiGe debido a su compatibilidad con el resto de la electrónica convencional (Chrastina y col., 2013), en este estudio se propuso una súper red de este material preparada por medio de depósito químico de vapor aumentada con plasma de baja energía, obteniendo una figura de mérito de 0.02, sin embargo el factor de potencia es elevado, de $0.8\text{mW}/\text{K}^2$.

Se han investigado los silicatos de manganeso con adiciones de SiGe (Zhou y col., 2010) obteniendo un aumento en la conductividad eléctrica, sin embargo el coeficiente de Seebeck se vio afectado debido a un cambio en la conductividad térmica, el valor máximo de la figura de mérito es de 0.5 con una adición de 2% de SiGe y una temperatura de 550°C.

Usenko y col. (2015) produjeron un material termoeléctrico basado en SiGe mediante molienda de alta energía por 1 hora, seguido de una conformación de nano polvos por medio de sinterizado por plasma de chispa, de esta manera obtuvieron ZT de 1.1 a 800°C.

Los materiales de Ge/SiGe crecidos en sustratos de Si son una buena opción para materiales con propiedades termoeléctricas (Samarelli y col., 2014), de estos, los mejores reportados tienen un valor de ZT de 0.135 a temperatura ambiente con un coeficiente de Seebeck de 279.5 $\mu\text{V}/\text{K}$.

Basados en Mg₂Si

Los compuestos de magnesio y silicio se han estudiado como termoeléctricos, así mismo sus propiedades mecánicas y resistencia a la corrosión lo convierten en un buen candidato para ciertos elementos estructurales, su obtención se dificulta ya que el magnesio tiene una alta presión de vapor y un coeficiente de depósito muy bajo, debido a esto, un experimento para depositar películas del material en sustratos de vidrio por medio de sputtering de rayos de iones se llevó a cabo por parte de Serikawa y col. (2006) encontrando que las propiedades eléctricas de la película variaban enormemente si la proporción Mg-Si se modificaba, así mismo, la dependencia de la conductividad eléctrica con la temperatura se explicó debido a que los defectos de la red y el tamaño de grano creaban trampas de potencial lo cual dificultaba la conducción.

Otro experimento llevado a cabo con este tipo de material fue por parte de Liu y col. (2013) en el cual se probó un material $\text{Mg}_{2(1+z)}(\text{Si}_{0.3}\text{Sn}_{0.7})_{1-y}\text{Ga}_y$ ($0.05 < z < 0.12$, $0 < y < 0.07$) de 300 a 800 K, así mismo se probó la solubilidad del Ga en el compuesto, la cual tiene un límite en 0.8%, en cuanto al magnesio, puede haber 7% extras o 3.5% de menos, pero la falta de este elemento lleva a una separación de fases, el Ga sustituye bien al Si/Sn como un dopante para conductividad tipo P, cuando $Y=0.05$ y $Z=0.12$ se tiene la mayor conductividad, $11 \times 10^4 \text{ S/m}$ mientras que $Y=0.05$ y $Z=0.05$ tiene el mayor valor de ZT, de 0.35 a los 650K.

Se han investigado los defectos en la red para varios compuestos del tipo Mg_2X con $\text{X}=\text{Si}$, Ge o Sn y del tipo $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ (Zwolenski y col., 2015), hallando que el tipo de semiconductividad depende en gran manera de si hay exceso de Mg o X, los defectos de Si en la red son favorables.

Satyala y col. (2014) agregaron pequeñas inclusiones de cristal conductor a materiales termoeléctricos de tipo Mg_2Si para mejorar sus propiedades mecánicas, se agregó un 0.25-1% de cristal al material, obteniendo como resultados la eliminación de las grietas en el sistema frágil de silicato de magnesio así como una mejora de 150% de la resistencia del material.

Se prepararon muestras de termoeléctrico del tipo Mg_2Si solo y con dopaje de Al para comprobar sus características (Hu, Mayson, y Barnett, 2014), las muestras se prepararon por medio de sinterizado de plasma por chispa y se cuantificaron sus propiedades, se encontró que el dopaje de aluminio aumenta la conductividad eléctrica pero tiene un efecto negativo en el coeficiente de Seebeck, este material tiene una ZT tope de 0.58 a 844K y una semiconductividad tipo N.

La tabla 3 resume los materiales citados en esta última sección.

Tabla 3. Materiales basados en Si según su año de estudio y el autor

Autor	Año	Material	Coefficiente de Seebeck	ZT
Chrastina y col.	2013	Si/Ge	NA	0.02
Zhou y col.	2010	MgSi, SiGe	NA	0.5
Usenko y col.	2015	SiGe	NA	1.1
Samarelli y col.	2014	Ge/SiGe	279.5	0.135
Liu y col.	2013	$Mg_{2(1+z)}(Si_{0.3}Sn_{0.7})_{1-y}Ga_y$	NA	0.35
Hu, Mayson y Barnett	2014	Mg ₂ Si solo y con dopaje de Al	NA	0.58

V. PGEC

Escuteruditos

Los escuteruditos tienen una fórmula de RM_4X_{12} donde R es un metal alcalino, alcalino terreo, de tierras raras o actínido; M es un metal de transición (Co, Rh, Ir) X es un átomo de P, As o Sb), se puede reducir la conductividad térmica si se llenan los vacíos en la red del material, los materiales tipo N de este tipo se encuentran muy avanzados, pero los tipo P tienen un gran rezago debido a que una gran concentración de huecos en el material provoca que el nivel de Fermi se encuentre en la banda de valencia y por lo tanto un coeficiente de Seebeck muy bajo, esto motivo al equipo de Dahal y col. (2015) para experimentar con el compuesto $Ca_xCe_{0.35}Nd_{0.35}Fe_{4-y}Co_ySb_{12}$ ($x = 0.25, 0.35, \text{ y } 0.40$; $y = 0.35, 0.5, 0.8, \text{ y } 1.0$) hallando que la conductividad eléctrica disminuía con el aumento de la concentración de calcio, lo que conlleva menor número de portadores, sin embargo para una concentración fija de calcio, la conductividad de la muestra depende de la concentración de cobalto, la conductividad térmica llegó a un valor de 2.0 W/mK y el mayor valor de ZT fue 1.1.

Se han preparado compuestos del tipo $CoSb_3$ con inclusiones de Sm medianamente un revenido en líquido (Zhang y col., 2015), de estos materiales el mejor fue un compuesto del tipo $Sm_{0.6}Co_4Sb_{12}$, el cual tuvo una ZT de 0.8 a una temperatura de 716K.

La estructura $(Ca_xCe_{1-x})Fe_4Sb_{12}$ con $x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$ fue estudiada por parte de Yan y col.(2014) encontrando que cuando el valor de X es de 0.5 se tiene al valor más elevado de la ZT, sin embargo la mejor densidad de portadores se encuentra cuando el valor corresponde a 0, el valor de ZT es de 0.75 a 800 K.

VI. Clatratos

En el grupo de los clatratos tenemos un compuesto de galio-germanio (Pacheco, Cardoso-Gil, Tepech-Carrillo, y Grin, 2011) empleado mayormente en el enfriamiento, cuyos espacios en la red están llenos por átomos de europio, de esta manera se reduce la contribución de la red a la conductividad térmica, este compuesto es estable por debajo de los 600°C y sus características metálicas, así como su concentración de portadores de carga depende enormemente de la razón entre Ga y Ge, dicho material se comienza a oxidar a los 360°C debido a la reacción del Ge, el material exhibe una ZT de 0.1, pero aumenta con la temperatura hasta 0.35 a 400 K, sin embargo puede aumentar ligeramente si la temperatura aumenta.

Se ha estudiado la dependencia de las propiedades termoeléctricas en un compuesto del tipo $Ba_8Ga_xSi_{46-x}$ con $x=14-18$ cuando se varía la cantidad de Ga (Anno y col., 2012), las muestras fueron preparadas por sinterizado y el tratamiento térmico se dio por arco eléctrico, se encontró que la densidad de portadores decae al aumentar el Ga en la muestra, así mismo la conductividad térmica está en función de esta concentración, el mejor valor de ZT a 900K es de 0.55 con una

concentración de $x=14.51$, aunque se calcula un valor de 0.8 cuando el número de portadores se optimiza a $2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$.

El compuesto $Ba_{8-x}Yb_xSi_{30}Ga_{16}$ con $x=0, 0.5, 0.7, 1, 1.5$ se estudió para comprobar sus propiedades como termoeléctrico (L. Liu y col., 2014). 0.5, 0.7, 1 and 1.5, los materiales fueron preparados con una combinación de derretimiento por arco, molido por bolas y sinterizado por plasma de chispa, obteniendo como resultados conductividad eléctrica de 140kS/m a 50°C, conductividad térmica de 0.5 W/m K a 500°C y una ZT de 0.25 a 500 °C.

Los compuestos de $Ba_8Ga_{16}Ge_{30}$ son buenos termoeléctricos dada su baja conductividad térmica (Ye y col., 2014), se ha comprobado que al agregar un material de transición interna se mejoran las propiedades, por eso se intentó introducir inclusiones de Au en la red para sustituir el Ga o Ge, obteniendo como resultados un cambio en el tipo de semiconductividad, de N a P; una mejora del coeficiente de Seebeck y en general mejora de las propiedades termoeléctricas, las cuales se elevaron al grado de producir una ZT de 0.63 a 740 K para el compuesto $Ba_8Au_{5.47}Ge_{39.96}$.

La tabla 4 resume las propiedades de los materiales anteriormente mencionados

Tabla 4. Resumen de las propiedades de los clatratos y escuteruditos

Autor	Año	Material	ZT
Dahal y col.	2015	$\text{Ca}_x\text{Ce}_{0.35}\text{Nd}_{0.35}\text{Fe}_{4-y}\text{Co}_y\text{Sb}_{12}$	1.1
Zhang y col.	2015	CoSb ₃ con inclusiones de Sm	0.8
Yan y col.	2014	$(\text{Ca}_x\text{Ce}_{1-x})\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$	0.75
Pacheco, Cardoso-Gil, Tepech-Carrillo, y Grin.	2011	Ga-Ge-Eu	0.1
Anno y col.	2012	$\text{Ba}_8\text{Ga}_x\text{Si}_{46-x}$	0.55
Liu y col.	2014	$\text{Ba}_{8-x}\text{Yb}_x\text{Si}_{30}\text{Ga}_{16}$	0.25
Ye y col.	2014	$\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$	0.63

Aleaciones half heuser

Uno de los materiales half heuser más prometedores a altas temperaturas es el de TiCoSb, el ancho de banda prohibida de dicho material es de 0.95 eV, lo cual optimiza su eficiencia entre 1103 y 1838 K, esto, no obstante, solo puede lograrse mediante una alta estabilidad química, y el material es difícil obtener debido a que a altas temperaturas el Sb se evapora, lo cual genera un rápido degradamiento del material y una corta vida útil, debido a esto Balke y col. (2011) realizaron un estudio donde se sustituyó el Sb por elementos parecidos con menor número de electrones de valencia, al mismo tiempo agregaron un átomo con mayor número de electrones para que el número de electrones de valencia se mantuviera estable y las propiedades no se vieran afectadas, de esta manera probaron con el compuesto $\text{TiCo}_x(\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_{0.5})_{1-x}\text{Sb}$ ($0 < x < 1$) obteniendo un parámetro de red de 5.879 angstroms, así mismo se midió la conductividad eléctrica y la térmica obteniendo como conclusión que la conductividad eléctrica depende de la concentración de Co en el compuesto, y que la conductividad térmica depende de la sustitución de Co por Fe.

El coeficiente de Seebeck no se ve afectado de manera significativa y tiene un valor negativo, lo cual indica que es un semiconductor cuya conducción se realiza por medio de electrones.

Los half heuser de conductividad tipo P tienen, normalmente, la forma MCoSb, donde M puede ser Ti Zr o Hf, pero cualquiera de los tres; M, Co y Sb puede ser sustituido para obtener mejores propiedades; los semiconductores de tipo P tienen la desventaja de que su conductividad térmica es muy alta, del orden de 4 W/mK, por lo que el valor de la ZT es muy bajo, hasta el momen-

to el valor más elevado es de 0.5 en un material $Zr_{0.5}Hf_{0.5}CoSb_{0.8}Sn_{0.2}$ a una temperatura de 1000 K (X. Yan y col., 2011) el mismo trabajo tomo estos datos y empleo una metodología diferente para obtener una mejora de 60%, una ZT de 0.5 a 0.8 con una temperatura de 700°C

Un trabajo interesante al respecto fue llevado a cabo por parte de Yang y col. (2008) en el cual mediante cálculo del band gap de 36 termoeléctricos tipo half heuser comparan sus propiedades, como el coeficiente de Seebeck, la conductividad eléctrica, así como los niveles óptimos de dopaje, de los cuales los mejores, según el estudio, son los tipo P con Co, Rh y Fe, el LaPdBi como tipo N.

VII. Conclusiones

Los materiales termoeléctricos proveen de una fuente de electricidad empleando calor desperdiciado por otros procesos, se pueden emplear en cualquier lugar donde se tenga alta temperatura como lo es una caldera, el escape de los automóviles, techos de edificios, ventanas y como apoyo a las celdas solares, el trabajo presenta un resumen de lo más actual en cuanto a materiales con propiedades termoeléctricas, tanto los tóxicos y poco disponibles como los accesibles y de baja toxicidad, en el laboratorio de materiales de la Universidad Autónoma de Querétaro, conscientes de la necesidad de innovar en cuanto a las fuentes de energía para el futuro se dio inicio a la investigación de materiales termoeléctricos con el desarrollo de películas de aluminato de cobre, un material semi transparente con baja resistividad y conductividad térmica, ideal para aplicaciones en generadores termoeléctricos, hasta el momento se ha identificado qué factores son los que rigen estas propiedades y de qué manera se pueden optimizar para su uso en conjunto con celdas solares.

Resúmenes curriculares:

Dr. José Santos Cruz. Ingeniero Químico Metalúrgico por la Universidad Autónoma de Querétaro, Maestría y Doctorado en Ciencia de Materiales por el CINVESTAV-Unidad Querétaro, dos postdoctorados uno en la Universidad Federal de Santa Catarina Brasil y otro en el IER-UNAM, LGAC, estado sólido de materiales.

Ing. Gustavo Castillo Hernández. Ingeniero Mecánico por parte de la Escuela Superior de Ingeniería Mecánica y Eléctrica del IPN, estudiante de maestría en ciencias de la energía por parte de la Universidad Autónoma de Querétaro.

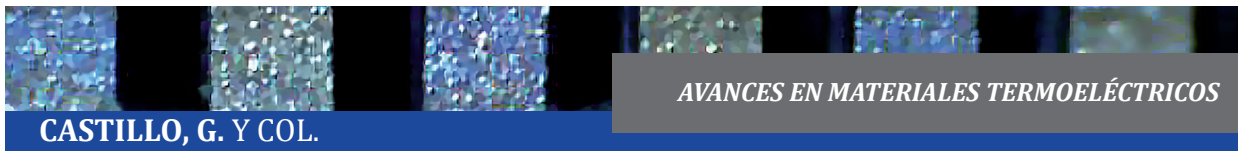
Fís. Miguel Vega Hernández. Lic. en física por la Universidad Autónoma de San Luis Potosí. Estudios de maestría en ciencias (física) en el CINVESTAV, México. Estudios de maestría en ciencias de la energía en la Universidad Autónoma de Querétaro. Estancia de investigación en el Obs. Pierre Auger, Argentina

Referencias bibliográficas:

- Aminorroaya Yamini, S., Wang, H., Gibbs, Z. M., Pei, Y., Mitchell, D. R. G., Dou, S. X., y Snyder, G. J. (2014). Thermoelectric performance of tellurium-reduced quaternary p-type lead-chalcogenide composites. *Acta Materialia*, 80, 365–372. <http://doi.org/10.1016/j.actamat.2014.06.065>
- Anno, H., Yamada, H., Nakabayashi, T., Hokazono, M., y Shirataki, R. (2012). Gallium composition dependence of crystallographic and thermoelectric properties in polycrystalline type-I Ba_8GaxSi_{46-x} (nominal $x=14-18$) clathrates prepared by combining arc melting and spark plasma sintering methods. *Journal of Solid State Chemistry*, 193, 94–104. <http://doi.org/10.1016/j.jssc.2012.03.069>
- Balke, B., Barth, J., Schwall, M., Fecher, G. H., y Felser, C. (2011). An Alternative Approach to Improve the Thermoelectric Properties of Half-Heusler Compounds. *Journal of Elec-*

- tronic Materials*, 40(5), 702–706. <http://doi.org/10.1007/s11664-011-1517-0>
- Chang, T., Cho, S., Kim, J., Schoenleber, J., Frantz, C., Stein, N., ... Lee, W. (2015). Individual thermoelectric properties of electrodeposited bismuth telluride nanowires in polycarbonate membranes. *Electrochimica Acta*, 161, 403–407. <http://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.02.105>
- Chrastina, D., Cecchi, S., Hague, J. P., Frigerio, J., Samarelli, A., Ferre-Llin, L., ... Isella, G. (2013). Ge/SiGe superlattices for nanostructured thermoelectric modules. *Thin Solid Films*, 543, 153–156. <http://doi.org/10.1016/j.tsf.2013.01.002>
- Dahal, T., Jie, Q., Liu, W., Dahal, K., Guo, C., Lan, Y., y Ren, Z. (2015). Effect of triple fillers in thermoelectric performance of p-type skutterudites. *Journal of Alloys and Compounds*, 623, 104–108. <http://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.10.102>
- Han, C., Li, Z., y Dou, S. (2014). Recent progress in thermoelectric materials. *Chinese Science Bulletin*, 59(18), 2073–2091. <http://doi.org/10.1007/s11434-014-0237-2>
- Hu, X., Mayson, D., y Barnett, M. R. (2014). Synthesis of Mg₂Si for thermoelectric applications using magnesium alloy and spark plasma sintering. *Journal of Alloys and Compounds*, 589, 485–490. <http://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.11.092>
- Jung, K. K., y Ko, J. S. (2014). Thermoelectric generator based on a bismuth-telluride alloy fabricated by addition of ethylene glycol. *Current Applied Physics*, 14(12), 1788–1793. <http://doi.org/10.1016/j.cap.2014.10.010>
- Kenfaui, D., Gomina, M., Chateigner, D., y G. Noudem, J. (2014). Mechanical properties of Ca₃Co₄O₉ bulk oxides intended to be used in thermoelectric generators. *Ceramics International*, 40(7, Part B), 10237–10246. <http://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.02.112>
- Le, P. H., Liao, C.-N., Luo, C. W., y Leu, J. (2014). Thermoelectric properties of nanostructured bismuth-telluride thin films grown using pulsed laser deposition. *Journal of Alloys and Compounds*, 615, 546–552. <http://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.07.018>
- Liu, L., Li, F., Wei, Y., Chen, N., Bi, S., Qiu, H., ... Li, Y. (2014). Synthesis and thermoelectric properties of rare earth Yb-doped Ba_{8-x}Yb_xSi₃₀Ga₁₆ clathrates. *Journal of Alloys and Compounds*, 588, 271–276. <http://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.10.219>
- Liu, W., Yin, K., Su, X., Li, H., Yan, Y., Tang, X., y Uher, C. (2013). Enhanced hole concentration through Ga doping and excess of Mg and thermoelectric properties of p-type Mg₂(1+z)(Si_{0.3}Sn_{0.7})_{1-y}Ga_y. *Intermetallics*, 32, 352–361. <http://doi.org/10.1016/j.intermet.2012.07.027>
- Pacheco, V., Cardoso-Gil, R., Tepech-Carrillo, L., y Grin, Y. (2011). Corrosion behavior of thermoelectric clathrates α - and β -Eu₈Ga_{16-x}Ge_{30+x} in air. *Corrosion Science*, 53(7), 2368–2373. <http://doi.org/10.1016/j.corsci.2011.03.006>
- Prasoetsopha, N., Pinitsoontorn, S., Kamwanna, T., Amornkitbamrung, V., Kurosaki, K., Ohishi, Y., ... Yamanaka, S. (2014). The effect of Cr substitution on the structure and properties of misfit-layered Ca₃Co_{4-x}Cr_xO_{9+ δ} thermoelectric oxides. *Journal of Alloys and Compounds*, 588, 199–205. <http://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.11.034>
- Rahman, A. A. A., Ali Umar, A., y Othman, M. H. U. (2015). Effect of bismuth telluride concentration on the thermoelectric properties of PEDOT:PSS-glycerol organic films. *Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures*, 66, 293–298. <http://doi.org/10.1016/j.physe.2014.10.032>
- Samarelli, A., Ferre Llin, L., Cecchi, S., Frigerio, J., Chrastina, D., Isella, G., Paul, D. J. (2014).

- Prospects for SiGe thermoelectric generators. *Solid-State Electronics*, 98, 70–74. <http://doi.org/10.1016/j.sse.2014.04.003>
- Satyala, N., Krasinski, J. S., y Vashae, D. (2014). Simultaneous enhancement of mechanical and thermoelectric properties of polycrystalline magnesium silicide with conductive glass inclusion. *Acta Materialia*, 74, 141–150. <http://doi.org/10.1016/j.actamat.2014.04.007>
- Serikawa, T., Henmi, M., Yamaguchi, T., Oginuma, H., y Kondoh, K. (2006). Depositions and microstructures of Mg–Si thin film by ion beam sputtering. *Surface and Coatings Technology*, 200(14–15), 4233–4239. <http://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2005.01.047>
- Sugahara, T., Ohtaki, M., y Suganuma, K. (2013). La doped effects on structure and thermoelectric properties of Sr₂MnMoO₆ double-perovskite oxides. *Journal of Asian Ceramic Societies*, 1(3), 282–288. <http://doi.org/10.1016/j.jascer.2013.06.006>
- Sun, R., Li, D., Li, L., Zhang, J., Wang, Q., y Qin, X. (2012). Preparation and thermoelectric properties of rare-earth-metal-doped SrO(SrTiO₃)_n oxides. *Procedia Engineering*, 27, 103–108. <http://doi.org/10.1016/j.proeng.2011.12.430>
- Usenko, A. A., Moskovskikh, D. O., Gorshenkov, M. V., Korotitskiy, A. V., Kaloshkin, S. D., Voronin, A. I., y Khovaylo, V. V. (2015). Optimization of ball-milling process for preparation of Si–Ge nanostructured thermoelectric materials with a high figure of merit. *Scripta Materialia*, 96, 9–12. <http://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2014.10.001>
- Vomiero, A., Concina, I., Comini, E., Soldano, C., Ferroni, M., Faglia, G., y Sberveglieri, G. (2012). One-dimensional nanostructured oxides for thermoelectric applications and excitonic solar cells. *Nano Energy*, 1(3), 372–390. <http://doi.org/10.1016/j.nanoen.2012.02.012>
- Wan, B., Hu, C., Xi, Y., Xu, J., y He, X. (2010). Room-temperature synthesis and seebeck effect of lead chalcogenide nanocubes. *Solid State Sciences*, 12(1), 123–127. <http://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2009.10.016>
- Williams, H. R., Ambrosi, R. M., Chen, K., Friedman, U., Ning, H., Reece, M. J., ... Stephenson, K. (2015). Spark plasma sintered bismuth telluride-based thermoelectric materials incorporating dispersed boron carbide. *Journal of Alloys and Compounds*, 626, 368–374. <http://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.12.010>
- Yang, J., Li, H., Wu, T., Zhang, W., Chen, L., y Yang, J. (2008). Evaluation of Half-Heusler Compounds as Thermoelectric Materials Based on the Calculated Electrical Transport Properties. *Advanced Functional Materials*, 18(19), 2880–2888. <http://doi.org/10.1002/adfm.200701369>
- Yan, X., Joshi, G., Liu, W., Lan, Y., Wang, H., Lee, S., Ren, Z. F. (2011). Enhanced Thermoelectric Figure of Merit of p-Type Half-Heuslers. *Nano Letters*, 11(2), 556–560. <http://doi.org/10.1021/nl104138t>
- Yan, Y. G., Wong-Ng, W., Li, L., Levin, I., Kaduk, J. A., Suchomel, M. R., ... Tang, X. F. (2014). Structures and thermoelectric properties of double-filled (CaxCe_{1-x})Fe₄Sb₁₂ skutterudites. *Journal of Solid State Chemistry*, 218, 221–229. <http://doi.org/10.1016/j.jssc.2014.06.042>
- Ye, Z., Cho, J. Y., Tessema, M. M., Salvador, J. R., Waldo, R. A., Yang, J., ... Zhang, W. (2014). Thermoelectric properties of Au-containing type-I clathrates Ba₈AuxGa_{16-3x}Ge_{30+2x}. *Journal of Alloys and Compounds*, 587, 747–754. <http://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.10.104>
- Zhang, Q., Chen, C., Kang, Y., Li, X., Zhang, L., Yu, D., ... Xu, B. (2015). Structural and thermoelectric characterizations of samarium filled CoSb₃ skutterudites. *Materials Letters*, 143, 41–43. <http://doi.org/10.1016/j.matlet.2014.12.019>
- Zhou, A. J., Zhao, X. B., Zhu, T. J., Yang, S. H., Das-



gupta, T., Stiewe, C., ... Mueller, E. (2010). Microstructure and thermoelectric properties of SiGe-added higher manganese silicides. *Materials Chemistry and Physics*, 124(2-3), 1001-1005. <http://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2010.08.017>

Zwolenski, P., Tobola, J., y Kaprzyk, S. (2015). KKR-CPA study of electronic structure and relative stability of Mg₂X (= Si, Ge, Sn) thermoelectrics containing point defects. *Journal of Alloys and Compounds*, 627, 85-90. <http://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.11.131>



SORIA, M. Y COL.

*BIOCOMBUSTIBLES DE CARA AL FUTURO:
UN PANORAMA ACTUAL*