



CARACTERIZAÇÃO DO EFEITO SEEBECK EM JUNÇÕES HETÉROGENEAS DE ÓXIDO DE COBRE

Ricardo Farias de Souza¹

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 nosso objetivo com este trabalho foi obter uma curva característica por um método confiável e padronizado para a medida da tensão elétrica em junções metálicas sob o efeito de um gradiente de temperatura. Com os resultados obtidos no experimento e com o ajuste exponencial feito na curva característica, notamos um aumento da tensão elétrica em função da temperatura, caracterizando uma dependência. Nossa conclusão é a de que a razão do coeficiente Seebeck verificada em teoria se aplica de forma clara, principalmente em um condutor de cobre puro.

Palavras-chave: efeito Seebeck, gradiente de temperatura, junção condutora.

ABSTRACT The Seebeck effect is the appearance of an electric potential in a conductive metal when it is subjected to a temperature difference in its extremities. The free electrons of the metal will move from the hot end to the cold end providing an electrical voltage throughout its surface. When they reach together they will get a potential difference constant at equilibrium, similar to an electrochemical cell. Using two different metals together at a junction and electrically conductive, this effect can be increased by about one order of magnitude. The Seebeck coefficient (S) junction can be obtained by performing the measurement of the ratio between the potential difference and the temperature difference. Then graphs of the potential difference due to the difference in temperature applied can be constructed for calibration of the junction. Our aim of this work was to get a characteristic curve by a reliable and standardized method for measuring the voltage on metal joints under the effect of a temperature gradient. With the results obtained in the experiment and the exponential fit made in the characteristic curve, we noted an increase in electrical voltage as function of temperature, featuring a dependency. Our conclusion is that the ratio of the Seebeck coefficient observed in theory applies clearly, especially in a pure copper conductor.

Keywords: Seebeck effect, the temperature gradient, conductive junction.

1 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

¹ Engenharia de Produção; FTCE; Universidade São Judas Tadeu; PVIC; ricardofariadesouza@hotmail.com

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 histórica e atualmente e que agravam 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 $\mu\text{V/K}$ (milivolts/Kelvin). Em metais e ligas, a eficiência pode chegar a 3% e nos semicondutores pode chegar a 20% conforme dados apresentados pelo “Jet Propulsion Laboratory (JET) da Nasa (Goebel 1978)”.

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. O efeito contrário é conhecido por efeito Peltier e produz um gradiente de temperatura a partir a aplicação de um potencial elétrico. Este último tem sido muito explorado recentemente e utilizado na construção de pequenos refrigeradores sem a presença de gás e nem compressores.

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.

A proposta deste 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 ainda utilizar a aplicação de campo magnético na amostra da junção para correlacionar o resultado com o efeito Hall.

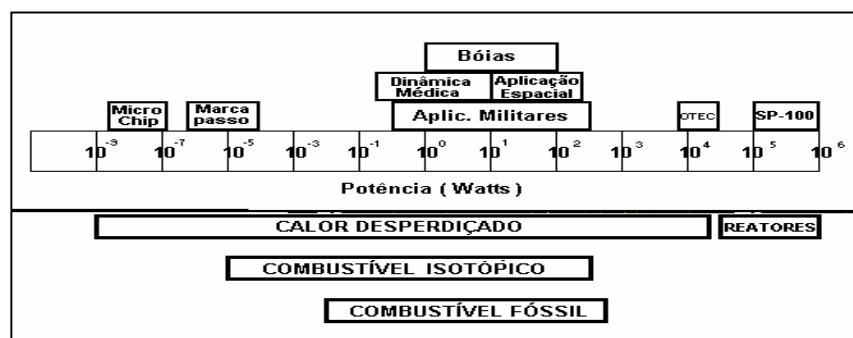
Como fonte de energia, a montagem dos elementos termoelétricos é, porém, um pouco complicada, pois um moderno gerador termoelétrico consiste em essência, de um grande número de termopares de material semicondutor com seus termoelementos conectados eletricamente em série e termicamente em paralelo, formando um módulo termoelétrico. Diversos módulos são convenientemente dispostos com o objetivo de

somar as contribuições individuais numa montagem chamada de "montagem em cascata". O calor é fornecido á 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 "Jaumot 1958, Merges 1972, Zahn 1966". Os não nucleares utilizam chamas ou combustíveis diversos como fonte térmica. Atualmente as aplicações dos geradores termoelétricos estão restritas ao uso espacial "Goebel 1978, Stapfer e Lockwood 1980, Ewell 1982", militar "Zahn 1966, Menke 1966, Kelly 1982" 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 "Phillips 1966", tais como refrigeração, calefação, e também no uso industrial. A potência termoelétrica tem sido gerada com sucesso desde a faixa de microwatts "Corliss 1964" a algumas centenas de watts "Gillot 1966" e recentemente se registra valores da ordem de kilowatts "Ewell 1982".

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

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



Fonte: (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 tem 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, tem acontecido graças aos avanços nos processos de engenharia de montagem e aperfeiçoamento de ligas com alta eficiência termoelétrica.

2 DESENVOLVIMENTO

Quando um condutor metálico é submetido a uma diferença de temperatura, em suas extremidades surge uma força eletromotriz, 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 força eletromotriz. Verificou-se que quando os metais são unidos em uma das suas extremidades, se observa uma força eletromotriz entre as extremidades separadas, cujo valor corresponde à diferença entre os valores da f.e.m. 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 ou par termoelétrico. Os elementos que constituem o termopar são definidos como termoelementos. Na configuração de um termopar a extremidade onde ocorre a união dos termoelementos é denominada junção de medição. A outra extremidade é denominada junção de referência. Se a temperatura da junção de referência for fixada em 0°C, então o valor da f.e.m. dependerá somente da temperatura da junção de medição. O conhecimento desta relação permite utilizar o termopar como um sensor de temperatura. Uma vez que o valor da f.e.m. gerada por um termopar depende da natureza dos termoelementos que o compõem, é interessante definir uma grandeza física que caracterize a f.e.m. gerada por uma combinação específica de termoelementos. Esta grandeza recebe o nome de coeficiente Seebeck. Ela fornece a informação quanto à sensibilidade do termopar, isto é, qual o valor da variação da força eletromotriz de um termopar quando o gradiente de temperatura ao qual ele está submetido varia uma unidade “Thermoelectric Effects in Metals: Thermocouples ©S.O. Kassap 1997- 2001”.

A relação entre voltagem e temperatura no termopar não é linear e pode ser aproximada pelo polinômio: $\Delta T = \sum_{n=0}^n \alpha_n v^n$. Os coeficientes são dados de n igual a zero até um número entre cinco e dez. Para se atingir uma medida mais precisa nos sensores a equação é realizada através de um controlador digital, no qual existe uma tabela com os valores dos coeficientes guardados.

Potência Termoelétrica é a relação que expressa a quantidade de milivoltagem, gerada com a variação de cada unidade de temperatura. A expressão matemática que define a potência termoelétrica é: $P_t = \text{mV} / ^\circ\text{C}$. Como a milivoltagem gerada por 1°C de variação é um número muito pequeno e como a variação da F.E.M gerada em função da temperatura não é linear, é usual definir a potência termoelétrica média no intervalo de utilização de cada termopar e multiplicar este valor por 100°C. Esta razão apesar de ser popularmente conhecida por potência termoelétrica é na verdade definida apropriadamente como coeficiente Seebeck.

Considere uma haste de alumínio que é 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 à extremidade fria, que deixa para trás íons metálicos positivos expostos na região aquecida e elétrons acumulados na região resfriada.

Está 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. A diferença de tensão ΔV através de um metal ou semicondutor, devido à uma diferença de temperatura ΔT é denominado **Efeito Seebeck**. Por convenção, o sinal de “S” representa 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 é negativo. O coeficiente Seebeck é amplamente referido como potência termoelétrica, embora este termo seja certamente um termo impróprio, já que se refere a uma diferença de tensão em vez de uma diferença de potência. 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 entre dois pontos onde as temperaturas são

$$T_0 \text{ e } T, \text{ da equação (1) é dada por: } \Delta V = \int_{T_0}^T SdT \quad (1).$$

A diferença de tensão na equação (1) acima; é para a extremidade fria em relação à extremidade quente como uma convenção para o coeficiente Seebeck.

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).

Substituindo $E_{av}(T)$ da equação (2) e expandindo $(T + \delta T)$, desprezando o termo (δT^2) , nós obtemos: $-e\delta V \approx \frac{\pi^2 k^2 T \delta T}{2E_{FO}}$;

Desde que, $S = \frac{\delta V}{\delta T}$, o coeficiente Seebeck é dado por:

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

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.). (Thermoelectric Effects in Metals: Thermocouples “©S.O. Kassap 1997- 2001”).

2.1 Notação

- 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

2.2.2 Definições úteis

a) **Energia de Fermi** (E_F) ou nível pode ser definido de várias maneiras equivalentes. Nível de Fermi é o nível de energia correspondente à energia necessária para retirar um elétron de um semiconductor; não há necessidade de nenhum elétron de fato para realizar nesse nível. A energia necessária para remover um elétron define a função trabalho Φ . Nós podemos definir o nível de Fermi como sendo Φ abaixo do nível do vácuo. E_F pode ser definida também como o valor de energia abaixo da qual todos os estados estão completos e acima do qual todos os estados estão (incompletos/vazios) no zero absoluto de temperatura. E_F pode ser definida também através da diferença. Uma diferença na energia de Fermi, ΔE_F , em um sistema, é o trabalho elétrico externo realizado por elétrons ou no sistema ou pelo sistema, assim como o trabalho elétrico realizado quando uma carga e se move através de uma diferença de potencial de energia eletrostático (PE) é $e\Delta V$. Isto pode ser visto como uma propriedade fundamental do material. Em textos mais avançados isto é referido como o potencial químico de um semiconductor.

3 METODOLOGIAS E MATERIAIS UTILIZADOS

O material utilizado para a construção das junções foi um metal comum e de fácil acesso: hastes de cobre. Foi usado também na preparação das junções uma pasta abrasiva a base de grafite e silício (XUEMEI LI).

Os materiais foram aquecidos inicialmente por chama e potência elétrica. Futuramente pretende-se utilizar 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. Para medidas mais precisas de temperatura serão utilizados como sensores os termistores NTC que são resistores que variam inversamente com a temperatura. Os termopares já possuem calibração do instrumento de medida e os termistores serão calibrados pela equação de Steinhart-Hart. Termistores possuem uma precisão de 0,5°C, porém permitem medidas de temperaturas entre -90°C e 130°C apenas, enquanto os termopares bimetálicos permitem obter leituras de temperaturas bem maiores, porém com precisão bem menor. O valor da tensão foi obtido experimentalmente um voltímetro e posteriormente em medições futuras, será obtido por um conversor analógico digital. As tensões produzidas pelos contatos do voltímetro foram obtidas isoladamente 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) possui propriedades interessantes como fases magnéticas complexas. Também tem grande importância na produção de supercondutores de alta temperatura crítica T_c (MACDONALD, AH.), (WU, MK; ASHBURN, JR; TORNG, CJ).

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. Assim, a extremidade aquecida para a obtenção da leitura do coeficiente Seebeck deverá ser a extremidade oxidada. 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 CONSIDERAÇÕES FINAIS

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.

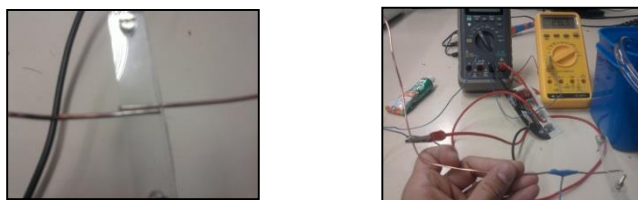


Figura 2 e 3: Hastes de Cobre com as extremidades oxidadas. Termopar utilizado para medição da temperatura

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 à tensão termoelétrica.

Temperatura (°C)	Tensão (mV)
39,0	-00,17
40,2	-00,18
41,0	-00,18
42,3	-00,19
43,1	-00,20
44,3	-00,21
45,3	-00,22
46,5	-00,23
48,2	-00,24
48,7	-00,04
55,0	-00,05
54,7	-00,07
52,0	-00,06
66,9	-00,09
67,1	-00,10
66,7	-00,11
81,8	-00,17

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. Um ajuste exponencial foi realizado.

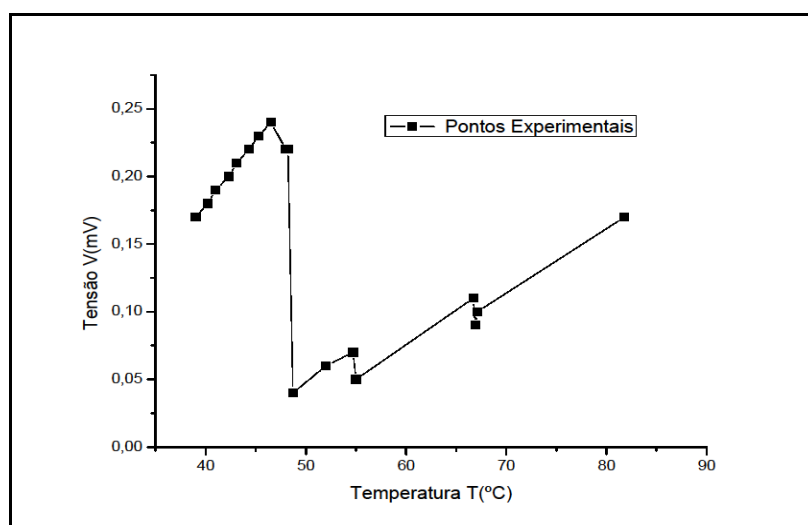


Gráfico 1: Gráfico da tensão termelétrica X diferença de temperatura da junção de óxido de cobre.

Inicialmente, com os resultados obtidos no experimento realizado e com o ajuste exponencial feito na curva característica, podemos notar um aumento da tensão elétrica em função da temperatura e um comportamento oscilatório à medida que a temperatura aumenta. De acordo com a literatura o cobre possui tal comportamento, devido à inversão de sua polaridade em certas temperaturas, mas nota-se uma dependência mesmo na condição de oscilação, o que demonstra uma relação entre a temperatura e a tensão. Nossa conclusão é a de que a razão do coeficiente Seebeck verificada em teoria se aplica de forma clara principalmente em um condutor de óxido de cobre.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

© S. O. Kassap (1997–2001). “Thermoelectric Effects in Metals: Thermocouples”, p. 1-11.

Alves, Lucas Máximo, Estudo da solidificação e do processamento cerâmico de ligas de Si-Ge para aplicações termelétricas – São Carlos, 1995, p. 1- 6, p. 25.

Bernardes Gonçalves, Além Mar, Síntese de Nanofios de Óxido de Cobre (CuO) e Fabricação de Nanodispositivos – Minas Gerais, 2008, p. 9 e 10.

CORLISS, W. E. & HARWEY, D. G. Radioisotopic power generation. Prentice Hall, Englewood Cliffs, 1964.

EWELL, R. & STAPFER, G. Thermoelectric conversion for space nuclear power. 17th IECEC, IEEE, 1982.

GOEBEL, C. J. & HAMMEL, T. E. Selenide isotope generator for the galileo mission; 13th IECEC, v. II, 1978.

JAUMOT, F. E. Thermoelectric effects, Proceedings of the IRE. v. 46, n. 3, March, 1958.

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.

MERGES, V. The development of the radioisotopic thermoelectric generator Tristan. In: Power from Radioisotopes Proceedings - Madrid (1972).

KELLY, C. E. ; Ambrose, G. R. Testing of the GPS electrically heated thermoelectric converter. In: 17th IECEC, IEEE, 1982.

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.

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.

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>

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.