

LAS SKUTTERUDITAS COMO MATERIALES TERMOELÉCTRICOS

Asdrúbal Valencia Giraldo¹

1: Profesor Emérito, Universidad de Antioquia

1. INTRODUCCIÓN

Como se ve en la Figura 1, de acuerdo con los estudios sobre el consumo energético mundial, la presente demanda energética en el mundo será el doble hacia el año 2050 [1] y donde aproximadamente para el año 2017, se calcula un valor de 16 TW. En los tiempos que corren casi el 80% de la energía viene de combustibles fósiles, de los cuales el petróleo representa el 35%, pero sus reservas se van agotando, las nuevas fuentes no son fácilmente accesibles y su extracción es costosa; además, la quema de esos combustibles es un serio problema ambiental. Es decir que a la larga, la situación será insostenible. Para enfrentar esto se tienen diferentes posibilidades como la fusión y la fisión nucleares, la energía solar, la del viento, la del hidrógeno, etc., todo lo cual requiere todavía décadas de investigación y desarrollo, con el fin de lograr una combinación de tecnologías que puedan lograr un verdadero impacto. Entre ellas, está la termoelectricidad, que puede contribuir de manera significativa a la solución de este gran problema.

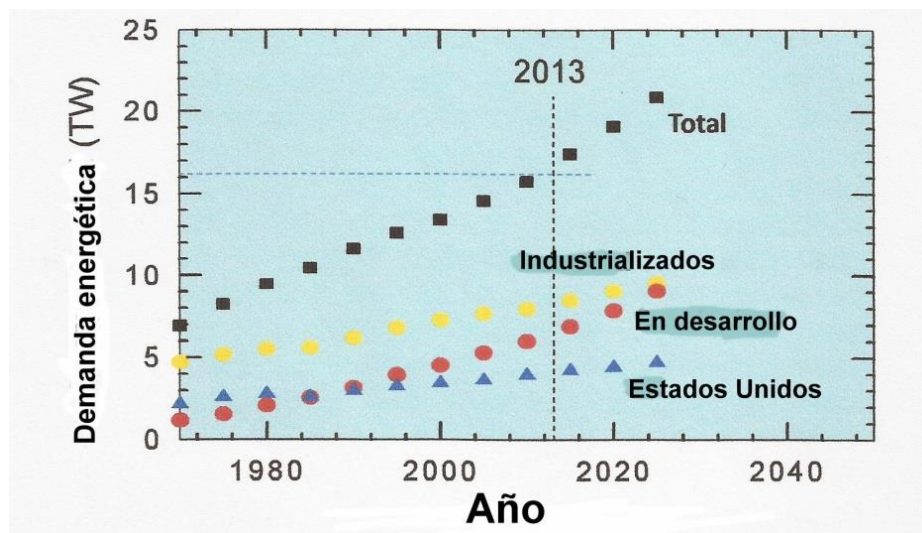


Figura 1. Evolución de la demanda energética en el mundo [1].

El fenómeno termoeléctrico o la termoelectricidad se basa en las propiedades de los materiales termoeléctricos, entre los cuales se encuentran la familia de materiales llamados skutteruditas, considerados como promisorios para aplicaciones termoeléctricas, por lo cual se considera conveniente hacer una revisión del tema.

2. TERMOELECTRICIDAD Y MATERIALES TERMOELÉCTRICOS

En términos simples la termoelectricidad es la electricidad producida por la acción del calor o, de manera más general, es la parte de la tecnología que comprende los fenómenos de producción de energía eléctrica por la acción del calor y viceversa. Es decir, trata de la conversión directa de calor en energía eléctrica (generador termoelectrico), Figura 2, o de la conversión directa de energía eléctrica en una bomba de calor (enfriador termoelectrico).

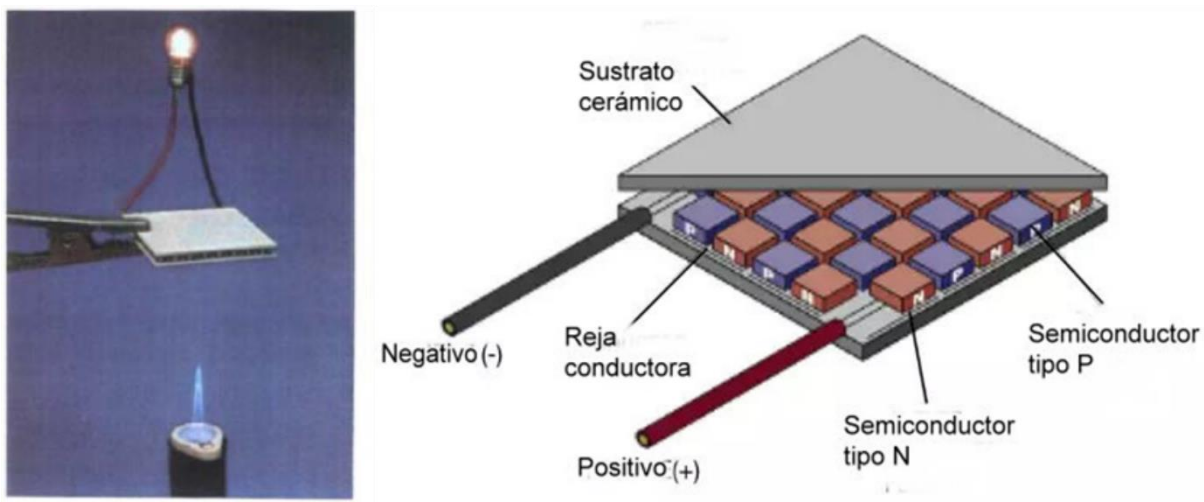


Figura 2. Generador termoelectrico. Esquema del panel [2].

La termoelectricidad se basa en tres efectos descubiertos en el siglo XIX: el efecto Seebeck (1821), el efecto Peltier (1834) y el efecto Thompson (1854).

Thomas Johann Seebeck (1770-1831) descubrió que en un circuito de dos metales distintos A y B con dos uniones a diferentes temperaturas aparece una corriente eléctrica Figura 3. O sea, que la energía térmica se convierte en energía eléctrica y si se abre el circuito, se establece una fuerza electromotriz (V_0), que depende de los metales y de la diferencia de temperatura entre estos. Como se sabe, este es el principio del termopar o termocupla. $V_0 = SAT$, donde S es el coeficiente de Seebeck. Además es el fundamento de la generación termoelectrica.

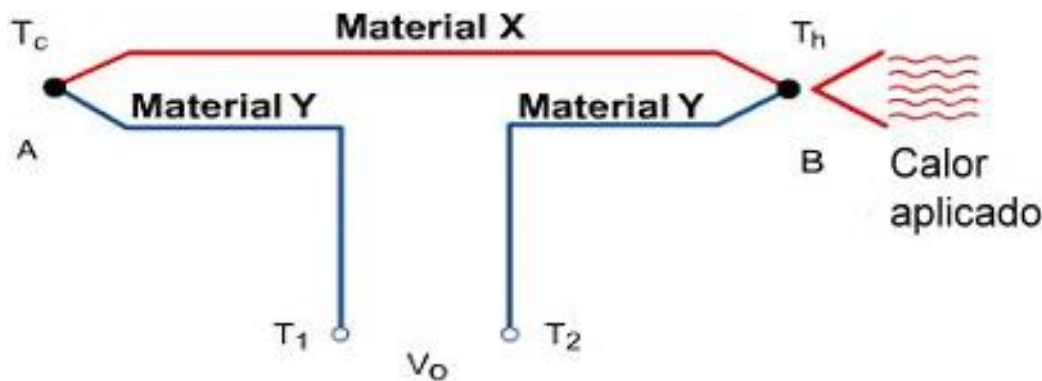


Figura 3. Esquema del efecto Seebeck [3].

De otro lado, el efecto descubierto por Jean Charles Athanase Peltier (1785-1845), consiste en hacer pasar una corriente por un circuito compuesto de materiales diferentes cuyas uniones están a la misma temperatura, lo que produce el efecto inverso al Seebeck (efecto termoeléctrico). En este caso, se absorbe calor en una unión y se desprende en la otra, Figura 4. $Q_{\Pi} = I\Pi$, donde I es la corriente y Π = coeficiente de Peltier, que se define como el calor intercambiado en la unión por unidad de tiempo y de corriente que circula a través de la misma.

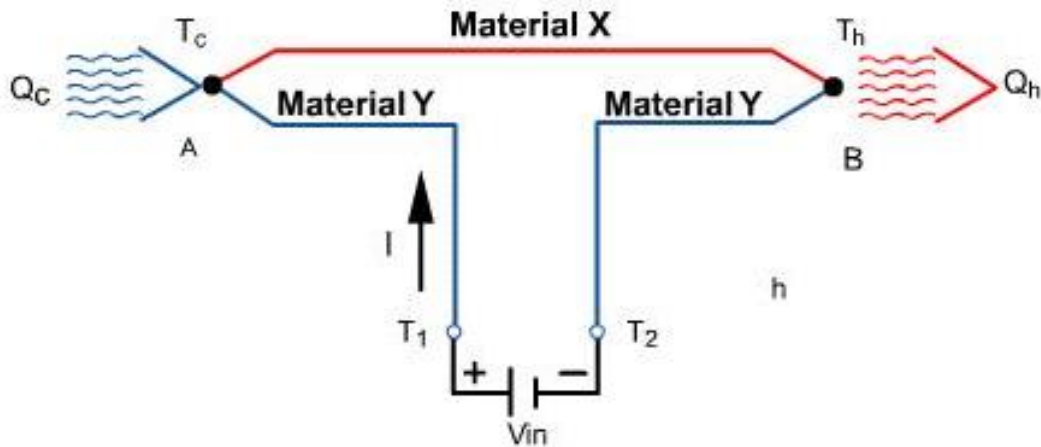


Figura 4. Esquema del efecto Peltier [3].

William Thompson (1775-1833), más conocido como Lord Kelvin, desarrolló explicaciones detalladas de los efectos Seebeck y Peltier, describió la interrelación termodinámica entre ambos y predijo, además, la existencia de un tercer efecto termoeléctrico, hoy conocido como efecto Thomson, que consiste en la absorción o liberación de calor por parte de un conductor eléctrico homogéneo, con una distribución de temperaturas no homogénea, por el que circula una corriente, Figura 5. En este caso la cantidad de calor asociada es proporcional a ambos, el gradiente térmico (dT/dx) y la corriente circulante (I), a través del coeficiente Thomson τ : $Q_{\tau} = \tau IdT/dx$

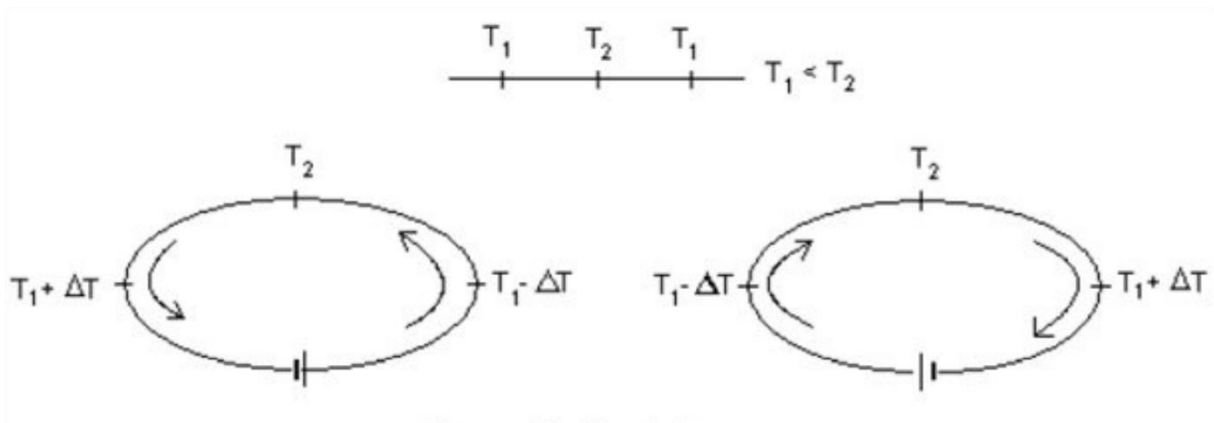


Figura 5. Esquema del efecto Thomson [4].

Es bueno recordar las llamadas relaciones de Kelvin: $II = TS$ y $\tau = TdS/dT$ y también la denominada *figura de mérito* Z , que es una cantidad usada para caracterizar el desempeño de un aparato, sistema o método en relación con sus propiedades. En este caso Z caracteriza un arreglo termoeléctrico y $ZT = S^2\sigma T/\kappa$, $Z = P/T\kappa$, donde:

S = coeficiente de Seebeck, σ = conductividad eléctrica, κ = conductividad térmica (electrónica y fonónica), P = factor de potencia ($= S^2\sigma$). Obviamente el propósito es que Z sea lo más elevado posible.

En realidad, como se indicó en la Figura 2, la termoelectricidad es posible mediante el uso de semiconductores tanto de tipo n como de tipo p , Figura 6a. Así mismo se ve que el efecto Peltier es la base de muchos aparatos termoeléctricos modernos de refrigeración en estado sólido, y el efecto Seebeck es la base de los aparatos termoeléctricos modernos de generación de potencia en estado sólido. Los dos elementos mostrados se basan en semiconductores tipo n y tipo p conectados eléctricamente. Tanto la refrigeración como la generación de potencia se pueden lograr usando el mismo módulo. Un módulo termoeléctrico o aparato se construye con un arreglo de esos pares, organizados eléctricamente en serie y térmicamente en paralelo. La conversión termoeléctrica de la energía utiliza el efecto Seebeck, donde se impone un gradiente de energía en el aparato, lo que genera el voltaje que puede usarse para mover la corriente a través de una resistencia o aparato. Esta es la conversión directa de calor en electricidad. De manera inversa, el calor Peltier generado cuando se pasa una corriente en un material termoeléctrico proporciona un gradiente de temperatura, con absorción de calor en el lado frío, transferido (o bombeado) a través del material y expulsado en el sumidero, dando así una capacidad de refrigeración. Las ventajas de la conversión termoeléctrica en estado sólido son la compactidad, la quietud (no hay partes móviles) y calentamiento o enfriamiento localizados. Además, la energía en forma de calor disipado o desperdiciado (0% de eficiencia) que normalmente se pierde se puede convertir en energía eléctrica útil ($\geq 7 - 8\%$ de eficiencia), usando un aparato termoeléctrico. Aun así, el principal problema de este tipo de generadores hoy en día es la baja eficiencia que presentan.

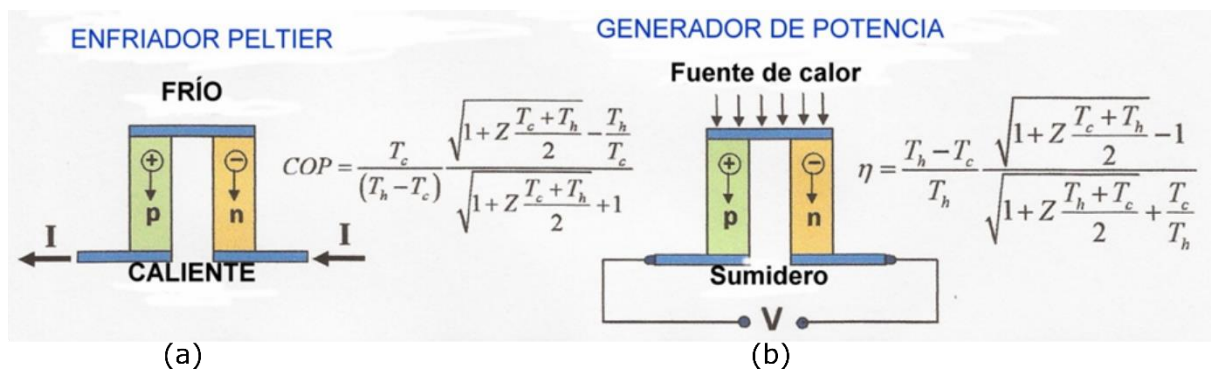


Figura 6. Pares termoeléctricos. a) Enfriador Peltier. b) Generador de potencia [5].

Los mejores materiales termoeléctricos usados convencionalmente en los dispositivos termoeléctricos tienen $ZT \approx 1$. Este valor ha sido un límite superior práctico durante unos 40 años, aunque no hay razones teóricas o termodinámicas para que $ZT \approx 1$ sea la barrera superior. Como se ha visto, ZT se aumenta disminuyendo κ o aumentando S o σ . Sin embargo, σ está atada a la conductividad térmica electrónica. Es decir, el problema

fundamental es que estos materiales deben tener elevada conductividad eléctrica y baja conductividad térmica, pero en la mayoría de los sólidos esas dos propiedades van de la mano. Por ello mucha de la investigación se dirige a obtener nuevos materiales con buena σ y baja κ , mediante el control de su nanoestructura.

Algunas de las metas de la investigación actual son encontrar nuevos materiales que aumenten la eficiencia de los aparatos termoeléctricos (es decir, aumentar ZT) o que tengan la capacidad de operar en regímenes más amplios de temperatura, especialmente en las menores ($T < 250^\circ \text{K}$) y las más elevadas ($T > 450^\circ \text{K}$).

Los materiales termoeléctricos clásicos han sido los basados en $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Sb}_2\text{Te}_3$ (1955); el telururo de plomo, PbTe , en uso desde el decenio de 1950; desde 1961 se sabe de los compuestos de AgSbTe_2 (80%)- GeTe (20%), conocidos como TAGS (aleaciones que contienen Te, Ag, Ge, Sb); y las aleaciones Si - Ge, desde 1964. El problema es que todos estos materiales tienen $ZT \leq 1$ a pesar de medio siglo de esfuerzos investigativos, Figura 7, hay preocupación por la toxicidad del plomo y el elevado precio del telurio; además, porque sólo algunos nichos específicos de la tecnología se benefician de la termoelectricidad [5,6].

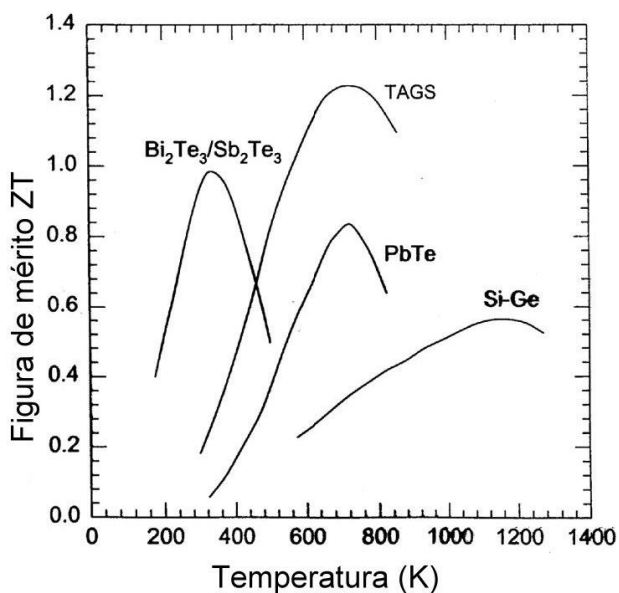


Figura 7. Propiedades de los materiales termoeléctricos clásicos [6].

En vista del renovado interés que existe por la termoelectricidad, se han buscado otros materiales y entre los más promisorios están los clatratos, los calcogenuros complejos, algunos óxidos termoeléctricos, las semi aleaciones de Heusler y la skutteruditas.

Se define un clatrato, estructura de clatrato o compuesto de clatrato (del latín *clathratus*, "rodeado o protegido, enrejado") como una sustancia química formada por una red de un determinado tipo de molécula, que atrapa y retiene a un segundo tipo diferente de molécula. En lo que acá respecta la fórmula general de los clatratos es AxByC_{46-y} , y su estructura se muestra en la Figura 8. Como se observa, estos compuestos tienen una estructura cristalina como de jaula en la cual los espacios están llenos con átomos, que pueden agitarse efectivamente alrededor. Este movimiento interfiere con la conducción del calor pero no de

la electricidad, hacienda a los clatratos candidatos para una nueva generación de materiales termoeléctricos. Como se ha señalado uno de estos materiales que se viene estudiando es $\text{Sr}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ [7]. En la Figura 8, el sitio del Ga mostrado es uno donde los 8Ga están en sitios $16I$ mientras los otros 8Ga están en $24k$. El mapa de contorno muestra una rebanada $[110]$ de la densidad de número de electrones de valencia [7].

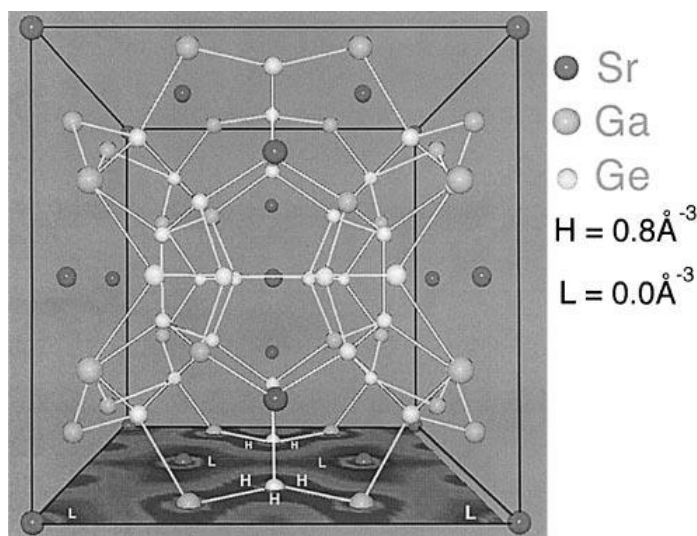


Figura 8. Celda unitaria del compuesto $\text{Sr}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ [7].

A su vez los calcogenuros son los compuestos binarios de los elementos del grupo 16 (anfígenos o grupo del oxígeno) de la tabla periódica en estado de oxidación -2 . (O, S, Te, Se, Po) con metales electropositivos. En el caso del oxígeno estos derivados son los *óxidos*, por ello el término calcogenuro se emplea para referirse a los sulfuros, seleniuros y telurios. En la naturaleza estos minerales son menas de metales y de anfígenos, como el azufre en el caso de la pirita.

Los calcogenuros complejos son conjuntos moleculares grandes y discretos con varias docenas, o incluso cientos de átomos pesados y su síntesis es actualmente el foco de numerosos esfuerzos de investigación y desarrollo de estrategias sintéticas en todo el mundo y recientemente se han intensificado los trabajos en esta área. Esto porque la síntesis controlada de grandes grupos, principalmente, nanopartículas semiconductoras, mezclas de metales y nanoapiñamientos, conduce a un régimen de tamaño en el que las propiedades electrónicas de estas moléculas ya no se asemejan a las de las más pequeñas ni a los materiales a granel, lo que hace a esto complejos prometedores para su uso en futuras aplicaciones electrónicas y termoeléctricas, Figura 9. Así los sulfuros de titanio (TiS_3) y de paladio (PdS), muestran un alto valor del coeficiente termoeléctrico, similar al de los materiales utilizados comercialmente en estas aplicaciones. Lo mismo se puede decir de los compuestos basados en calcogenuros tipo BaBiSe_3 y $\text{Sr}_4\text{Bi}_6\text{Se}_{13}$. Actualmente se está investigando el efecto de la dimensionalidad, muy ligado a la conductividad térmica del material, que es un factor determinante en el caso de las aplicaciones termoeléctricas, por eso se estudia la difusión de algunos metales a través de las láminas de sulfuros metálicos, con el objeto de doparlos eficientemente y controlar sus propiedades [8-10].

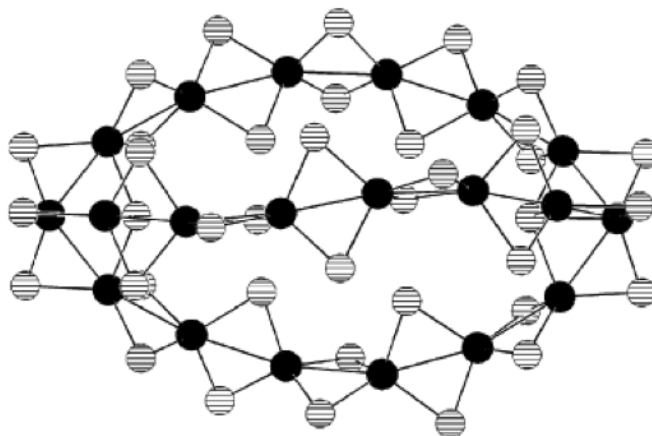


Figura 9. Proyección del apilamiento abierto de hierro-selenio [11].

En cuanto a los óxidos termoeléctricos, estos son promisorios por su baja toxicidad, estabilidad térmica y su resistencia a la oxidación. En este grupo se incluyen óxidos como Na_xCoO_2 , $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ o $(\text{SrO})(\text{SrTiO})_m$.

Por su parte, el descubrimiento de las aleaciones de Heusler ocurrió en 1903 cuando Carl Ludwig David Friedrich Heusler reportó que la adición de elementos *sp* (Al, In, Sn, Sb o Bi) tornaba una aleación Cu-Mn en un material ferromagnético, aunque la aleación no contuviera ningún elemento ferromagnético. Apenas en 1929 se supo que tenían una estructura fcc ordenada en una superred y que había una relación entre la composición, el orden y las propiedades magnéticas.

Se sabe que la estructura de Heusler está formada esencialmente por una combinación ordenada de dos compuestos binarios tipo B₂, el XY y el YX. Ambos compuestos pueden tener estructura tipo CsCl, por ejemplo CoMn y CoAl dan Co₂MnAl.

Estas son algunas aleaciones de Heusler:

- Cu_2MnAl , Cu_2MnIn , Cu_2MnSn
- Ni_2MnAl , Ni_2MnIn , Ni_2MnSn , Ni_2MnSb , Ni_2MnGa
- Co_2MnAl , Co_2MnSi , Co_2MnGa , Co_2MnGe , Co_2NiGa
- Pd_2MnAl , Pd_2MnIn , Pd_2MnSn , Pd_2MnSb
- Co_2FeSi , Co_2FeAl
- Fe_2VAl
- Mn_2VGa , Co_2FeGe

También se descubrió que es posible dejar una de las cuatro subredes vacía (estructura C1b) y este compuesto se denomina semialeación de Heusler, mientras que los compuestos L21 son las aleaciones completas de Heusler, Figura 10. Lo importante es que las semialeaciones de Heusler contienen tres elementos de diferentes grupos (o incluso pueden ser de elementos del mismo grupo) que tienen potencial para actuar como materiales termoeléctricos en altas temperaturas, especialmente las de tipo n. Dos de los elementos suelen pertenecer a los metales de transición mientras que el tercero es un metal o metaloide [12]. En la Figura 10, las estructuras C1b y L21 adoptadas por las aleaciones semi y completa de Heusler. La red consiste en 4 subredes fcc que se interpenetran. En el caso de las semi (XYZ) una de las cuatro subredes está vacía. Nótese que si todos los

átomos fueran idénticos la red sería bcc. (b) Tres posibles configuraciones de la ocupación de las redes Y y Z en la estructura desordenada tipo B2 [13].

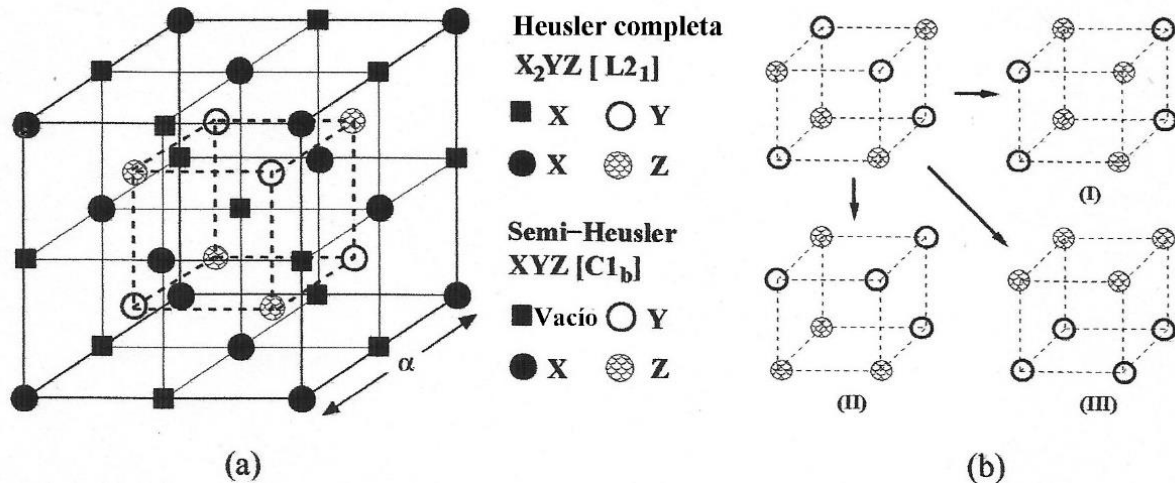


Figura 10. a) Estructuras $C1_b$ y $L2_1$ adoptadas por las aleaciones semi y completa de Heusler. La red consiste en 4 subredes fcc que se interpenetran. En el caso de las semi (XYZ) una de las cuatro subredes está vacía. Nótese que si todos los átomos fueran idénticos la red sería bcc. b) Tres posibles configuraciones de la ocupación de las redes Y y Z en la estructura desordenada tipo B2 [13].

Como se ha repetido, mucha de la investigación actual se dirige a obtener nuevos materiales termoeléctricos con buena σ y baja κ , mediante el control de su nanoestructura, siguiendo caminos como los que se indican en la Figura 11.

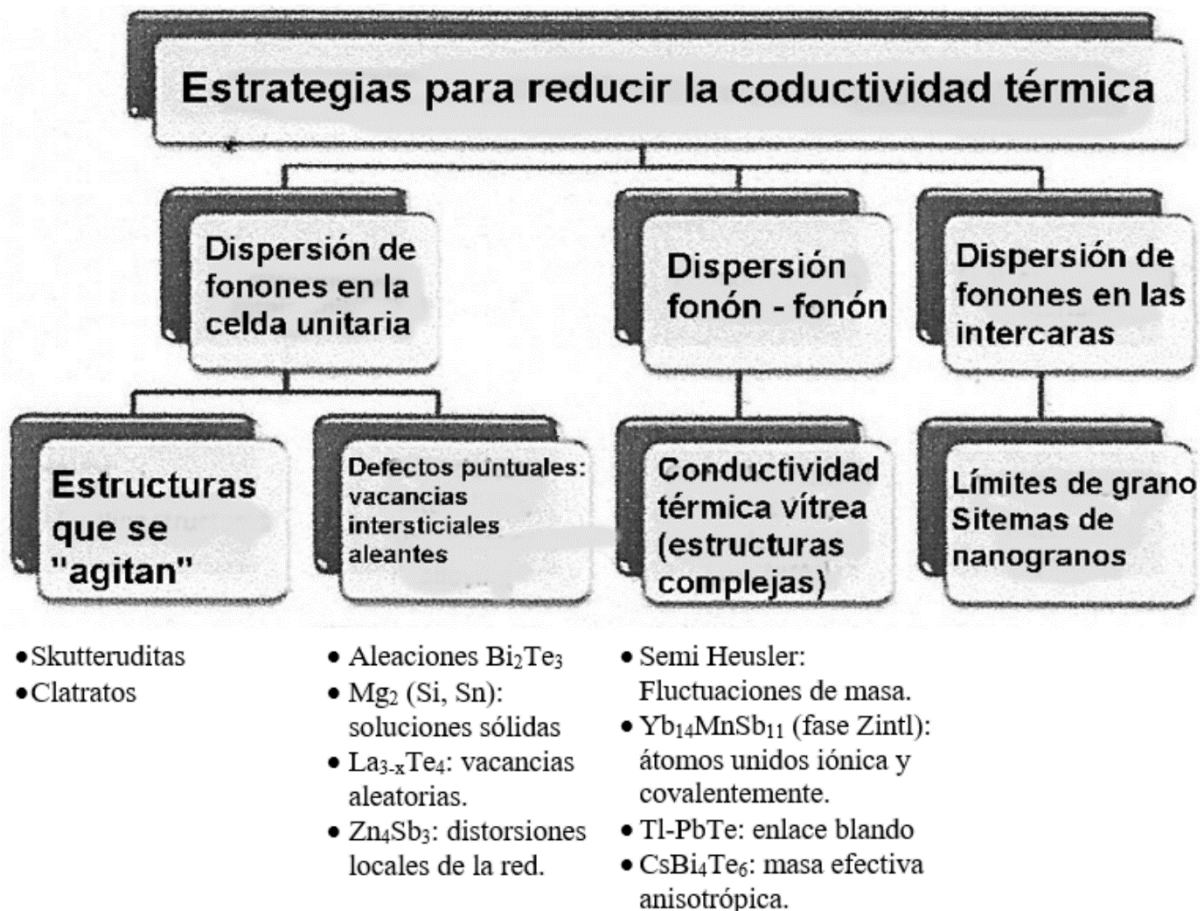


Figura 11. Caminos para mejorar ZT [14].

Además de lo indicado en la Figura 10, es necesario controlar el comportamiento de los materiales y la mejor herramienta para lograrlo es la nanotecnología, la reducción de las dimensiones del cristal lo permite. Por lo general, se quiere obtener una buena conductividad térmica a lo largo de una de las direcciones del cristal, mientras que la conductividad térmica se reduce a lo largo de otra de las direcciones (láminas delgadas, nanotubos, nanohilos, etc). Así mismo, la incorporación de estas estructuras en forma de nanopartículas y nanohilos en una matriz de otro material (nanocompuestos), es otro método para alcanzar una buena conductividad de la electricidad reduciendo al mismo tiempo la térmica. La presencia de estas estructuras nanométricas en el interior de la matriz de un material interfiere con el flujo de calor pero permite a la electricidad fluir libremente. Con estas nanoestructuras se busca controlar de forma independiente ambas características, la térmica y la eléctrica, del material.

Sin embargo, después de este breve recuento no debe olvidarse que son las skutteruditas los materiales de interés en esta revisión.

3. LAS SKUTTERUDITAS

El nombre skutterudita se deriva de un pequeño pueblo minero de Noruega llamado "Skutterud" donde, por mucho tiempo, se ha extraído mineral de CoAs_3 , por ello los minerales de estructura similar al CoAs_3 , se denominan skutteruditas. Así la serie de las

skutteruditas es un grupo estrechamente relacionado de minerales arseniuros con contenidos variables de cobalto, níquel y a veces hierro. El miembro extremo rico en cobalto es la Skutterudita y el miembro del extremo rico en níquel es la Nickelskutterudita. Otro mineral menos conocido en la serie es la Ferroskutterudita, rico en hierro que es escaso.

De manera específica, las skutteruditas binarias de interés acá son estructuras con fórmula general MX_3 , donde M es un metal de transición y X puede ser un pnícógeno. Hay que señalar que los átomos pnícógenos o nitrogenoideos son los del grupo 15 de la tabla periódica, o familia del nitrógeno (N, P, As, Sb, Bi). Existen dos familias, las skutteruditas llenas y las binarias, estas últimas se forman con todas las nueve posibles combinaciones de los elementos M y X y cristalizan con estructura bcc en el grupo espacial $Im\bar{3}$ identificado por primera vez por Oftedal en 1928 [15]. La celda unitaria son ocho cubos de átomos de C. Seis de esos cubos están llenos con anillos casi planares de As, paralelos a los bordes de a celda, así forman un octaedro con Co en el centro, Figura 12.

Aunque desde el decenio de 1950 los soviéticos investigaron las posibilidades de las skutteruditas, fue a mediados de 1970 que se vio que la estructura abierta de estos materiales, tipificada por la presencia de dos grandes vacíos en la celda unitaria, podría aceptar otros iones que llenarían efectivamente la estructura, Figura 12 [16]. Los experimentos con elementos del grupo de los lantanoideos dieron como resultado una gran cantidad de skutteruditas llenas [14,17].

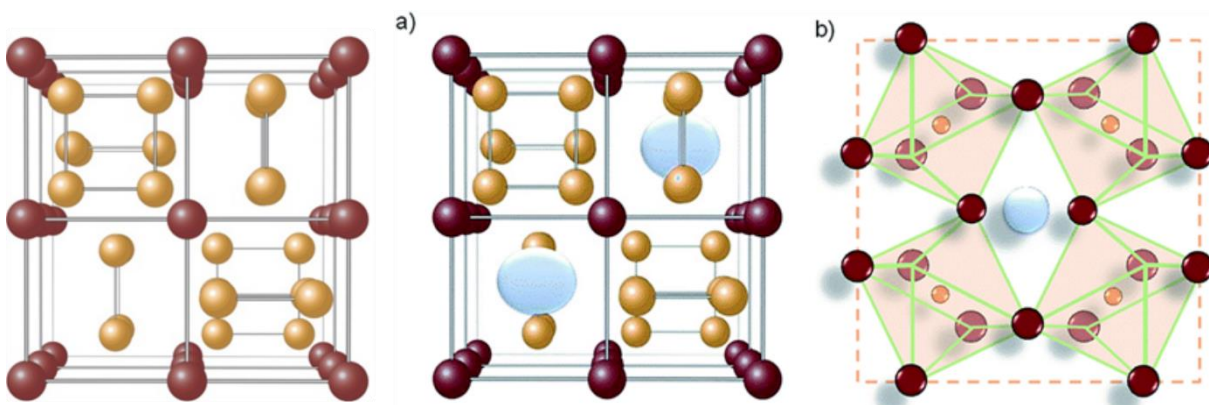


Figura 12. A la izquierda: Celda unitaria de la skutteruditas, como fue descrita por Oftedal in 1928; a) Las esferas azules representan los vacíos; b) Estructura de acuerdo con Kjekshus et al. (1974) [14].

Otra manera de representar la estructura de la skutterudita es tomar como referencia la estructura de CoAs_3 presentada en la Figura 13. La celda unitaria contiene radicales cuadrados de átomos pnícógenos, $[\text{As}_4]^{4-}$. Este anión, localizado en el centro del cubo más pequeño, está rodeado de 8 cationes trivalentes del metal de transición Co^{3+} . Así la celda consiste de 8 cubitos u octantes, pero dos de ellos no tienen el anión $[\text{As}_4]^{4-}$ en el centro, para mantener la relación $\text{Co}^{3+} : [\text{As}_4]^{4-} = 4:3$. Así, resulta un estructura típica de coordinación con una composición $\text{Co}_8 [\text{As}_4]_6 = 2\text{Co}_4[\text{As}_4]_3$ y 32 átomos por celda, como se ve en la Figura 13. Tomando en cuenta media celda y su octante vacío, se puede representar la fórmula de la skutterudita como $\square\text{T}_4\text{Pn}_{12}$, donde \square es el octante vacío, T es el

metal de transición y Pn es el átomo pnictógeno. Si se considera un esquema sencillo de enlace, cada metal de transición contribuye con 9 electrones y cada átomo pnictógeno con 3 al enlace covalente para un conteo total de electrones de valencia de 72 para cada unidad $\square T_4Pn_{12}$. Una estructura de skutterudita llena se deriva simplemente de insertar un átomo en los octantes vacíos (ver Figura 13) [18,19]. Por ejemplo, en el caso del $CoSb_3$ este llenado se ha llevado a cabo con una variedad de átomos como las tierras raras [20-24] tierras alcalinas [25-27], metales alcalinos [28,29]; y otros iones. Los átomos de llenado están un poco sueltos en su enlace con los átomos de Sb, lo que lleva a modos vibracionales, tipo Einstein, que dispersan fuertemente los fonones y reducen significativamente la conductividad térmica de la red (κ) [30,31], así se aumenta significativamente y el efecto es todavía mayor si se introducen dos átomos de llenado diferentes [32-35].

Estos métodos para mejorar ZT en las skutteruditas se espera que sirvan también para otros materiales con estructuras con vacíos similares [36].

Se mencionaron las vibraciones tipo Einstein porque, en realidad, en un sólido las oscilaciones son ondas sónicas o fonones, modos colectivos que involucran muchos átomos. En el modelo de Einstein, cada átomo oscila en forma independiente. Y hay que recordar que un fonón es una cuasipartícula o modo cuantizado vibratorio que tiene lugar en redes cristalinas. Es decir, los fonones son una versión mecano-cuántica de un tipo especial de movimiento vibratorio denominado –en Mecánica clásica– modos normales de vibración, por el cual cada parte de una red oscila con la misma frecuencia.

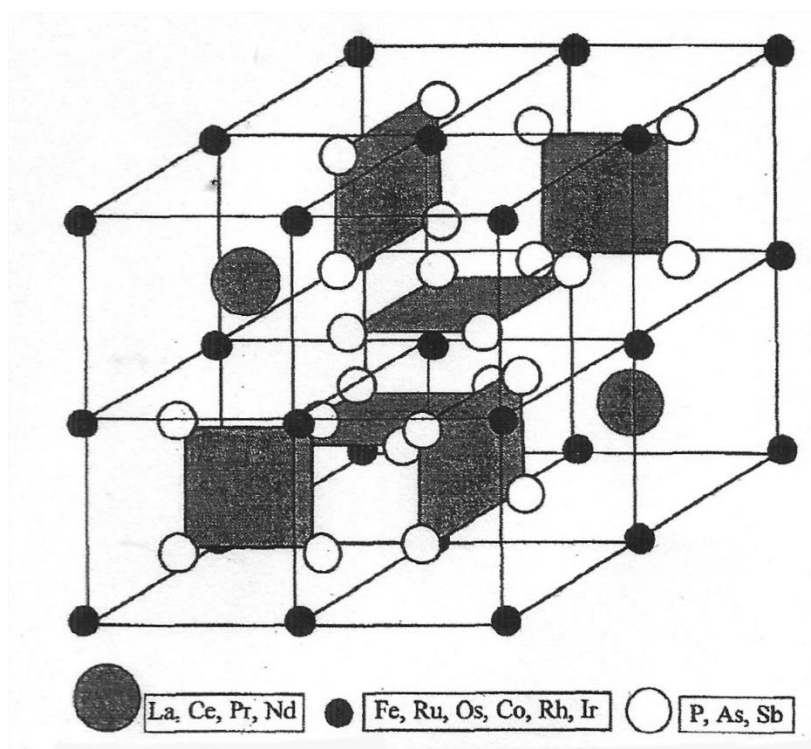


Figura 13. Estructura del cristal de skutterudita: 32 átomos, un esqueleto cúbico con 8 metales de transición, 24 pnictógenos distribuidos en seis radicales cuadrados y localizados en solamente seis de los ocho octantes. Dos elementos de las tierras raras localizados en los dos octantes restantes forman una estructura completamente llena [18].

De esta forma, las skutteruditas son promisorias como materiales termoeléctricos porque se puede buscar, como señalaron Slack y Tosula en un artículo clásico de 1994 [37], que:

- Los átomos de “relleno” estén enlazados débilmente a los átomos de la jaula.
- Los rellenos tengan grandes desplazamientos atómicos.
- Ellos actúen como osciladores independientes (“osciladores”).
- La interacción de los osciladores con los modos normales rebajen κ .
- Los osciladores no afecten mucho las propiedades electrónicas.

Se han utilizado varios enfoques para reducir la conductividad térmica: dopado fuerte, formación de solución sólida, fluctuaciones de valencia y llenado de vacíos. Se piensa que debe utilizarse una combinación de estos enfoques para alcanzar una conductividad térmica cercana a la mínima teórica. Ya se han mencionado átomos de llenado como las tierras raras, las tierras alcalinas y los metales alcalinos, pero otros elementos, como los del grupo 13 de la tabla periódica han sido menos estudiados [38-40]. Se han calculado las frecuencias vibracionales de los átomos de relleno en skutteruditas basadas en antimonio de cobalto (CoSb_3) por medio de la teoría de la función de densidad (DFT) y se ha encontrado que las frecuencias vibracionales son muy diferentes para los distintos grupos químicos de la tabla periódica [41]. Se ha sugerido que solamente los fonones de la red con frecuencias cercanas a la frecuencia vibracional de los rellenos pueden ser dispersados fuertemente vía dispersión resonante de fonones [42]. De esta manera, al introducir elementos pertenecientes a diferentes grupos químicos en las jaulas del CoSb_3 , se inducen frecuencias vibracionales+ distintivas para un rango más amplio de dispersión de fonones de la red, lo que lleva a una mayor reducción de κ .

Siguiendo estas ideas, Kurosaki et al. [43] usaron Tl (uno de los elementos más pesados) y potasio (uno de los elementos más livianos) como combinación para el doble llenado y obtuvieron una reducción significativa en la κ de las skutteruditas basadas en CoSb_3 . Para ello y basados en estudios previos [44,45], usaron como composiciones $\text{Tl}_x\text{K}_{0.3}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ ($x = 0.1 - 0.3$).

En resumen, hay todavía mucho camino por recorrer en la investigación y desarrollo de las skutteruditas como materiales termoeléctricos.

4. APLICACIONES

A pesar de todo lo que falta por investigar, se plantean muchas aplicaciones para los nuevos materiales termoeléctricos y en particular, para las skutteruditas. Como es sabido, actualmente se pierden enormes cantidades de energía calórica debido a las ineficiencias de las plantas de generación y las industrias manufactureras. Aproximadamente, la producción eléctrica pierde 67% de su energía disponible, principalmente como desperdicio, con alguna pequeña fracción debida a las pérdidas de distribución [46]. Las industrias manufactureras en general expulsan 33% de su energía, como calor desperdiciado, directamente a la atmósfera o a sistemas de manejo del calor, debido a su incapacidad para reciclar la energía en exceso [47]. En los Estados Unidos, en el solo sector de la manufactura, se pierden más de 3000 TWh en energía de desecho cada año lo que equivale a 1720 millones de barriles de petróleo. El “grado de” calor desechado en la industria manufactura varía significativamente de una aplicación industrial a otra en términos de su

temperatura, composición y accesibilidad. Los varios intervalos de temperatura se ilustran en la Figura 14 [48].

Sin embargo de todos estos problemas de recuperar y generar energía, en los que pueden ser útiles las skutteruditas, quizás uno en los que más se ha trabajado es el del calor desperdiciado en el tubo de escape de los carros. Los generadores termoeléctricos (GTE) tienen como propósito convertir el calor desperdiciado, del motor de combustión, en electricidad. Las unidades de GTE son más atractivas cuando se puede usar toda la temperatura disponible en los gases de salida, pues los GTE están gobernados por la ley de Carnot. Se han hecho muchos esfuerzos en este campo en los últimos años, sobre todo por las futuras limitaciones en el consumo de combustible en los vehículos y el desarrollo de nuevos materiales termoeléctricos con eficiencias superiores al 10% a diferencias de temperatura $> 500^\circ \text{K}$. Una evaluación de los diferentes tipos de materiales termoeléctricos para la conversión de calor desperdiciado en electricidad [49], claramente indica que las skutteruditas muestran un excelente potencial tanto en lo que respecta a la eficiencia como a los costos, comparadas con otros materiales termoeléctricos. Más aun, las skutteruditas son estables a temperaturas altas, y pueden utilizar directamente el flujo de calor a cargas elevadas. Se ha propuesto un diseño más simple, con skutteruditas, que permite una mayor reducción de los costos de producción de los componentes de modo que sean sólo 25 - 50% de los costos totales [50].



Figura 14. Intervalos de temperatura del calor desperdiciado en varios procesos industriales [48].

En el caso de los automóviles, en la Figura 15 se muestra la trayectoria del consumo de la energía en un vehículo de combustión interna movido a gasolina, donde se ve que sólo el 25% de la energía del combustible se usa en la movilidad del automóvil y sus accesorios; el resto se pierde como calor desperdiciado en el tubo de escape y el refrigerante, así como las pérdidas por fricción y por interacciones parásitas [51].

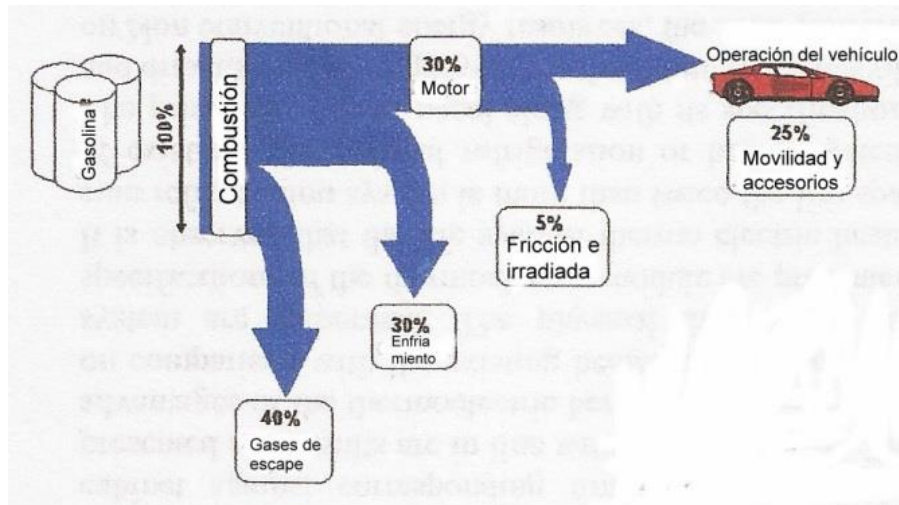


Figura 15. Trayectoria típica de la energía en un vehículo movido por un motor de combustión interna de gasolina [52].

Para enfrentar esa realidad en el consumo de la energía de los automóviles, por ejemplo, la BMW, Figura 16, creó un sistema donde los gases de escape pasan a través de un intercambiador de calor de concha y tubo (Intercambiador primario de calor) corriente abajo del convertidor catalítico donde se extrae la energía térmica y se transfiere a un fluido gaseoso de trabajo (75% He, 25% Ne). Las amplias variaciones en la masa de gases salientes, que dan amplias variaciones en el flujo térmico, se manejan por medio de una bomba que circulan el fluido de trabajo entre el intercambiador y el lado caliente del GTE. El uso de este segundo circuito permite el uso óptimo del material termoeléctrico en el GTE y proporciona un encapsulamiento denso, de pequeño tamaño y hermético para el material termoeléctrico. La energía se entrega al vehículo por un convertidor DC/DC. La eficiencia del combustible se aumenta descargando el alternador con la energía generada en el GTE [53].

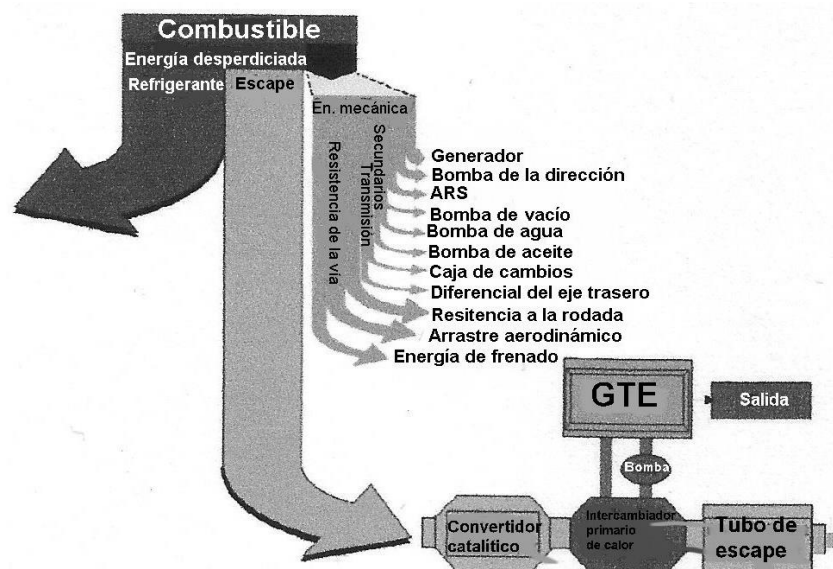


Figura 16. Diagrama de bloques del sistema de recuperación del calor desperdiciado [53].

De igual manera y en gracia a la brevedad, se reseñará rápidamente otro frente de desarrollo: la termoelectricidad obtenida de la energía solar para usarla en la refrigeración o en la generación de potencia.

En los sistemas de refrigeración se usa la tecnología fotovoltaica (FV) para proporcionar la potencia a partir de la energía solar. Hay dos tipos de sistemas con dos modos diferentes de almacenar la energía térmica. Uno es el sistema termoelectrico solar FV/batería y el otro es solar FV/materiales que cambian de fase. En la Figura 17 se muestra la configuración típica de un sistema de refrigeración termoelectrico solar. El arreglo fotovoltaico –que es el más costoso– produce electricidad cuando se expone al sol y la energía se almacena en la batería [54,55].

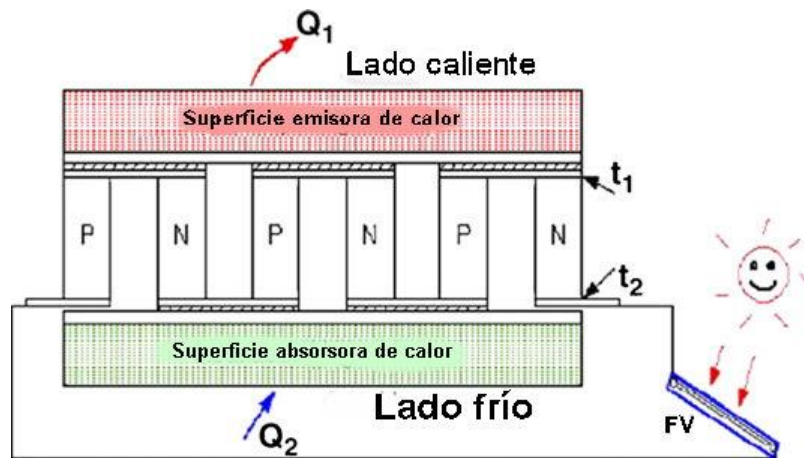


Figura 17. Esquema de un sistema de refrigeración termoelectrico con energía solar [49].

En la Figura 18 se observa un prototipo como el de la Figura 17, en sus proporciones reales, donde el módulo termoelectrico se basa en skutteruditas [56].

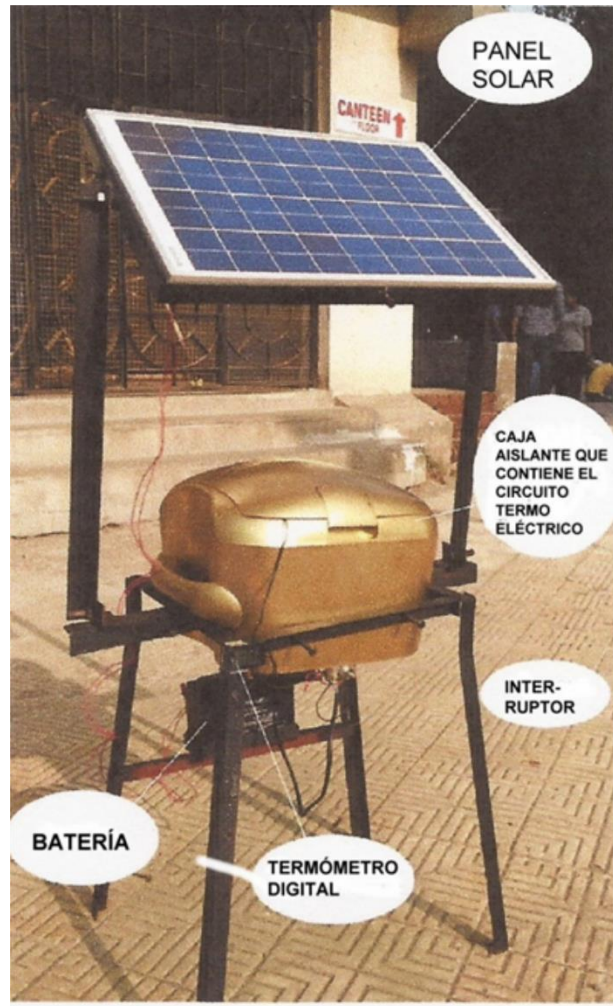


Figura 18. Prototipo del sistema de refrigeración termoeléctrico con energía solar [56].

El otro sistema termoeléctrico es el que en vez de baterías usa materiales que cambian de fase (MCF), porque las baterías son costosas, pesadas y causan consecuencias ambientales indeseables. Los MCF, en contraste, proporcionan una elevada densidad de almacenamiento de energía y tienen la capacidad de almacenar una gran cantidad de calor durante el proceso de cambio de fase con pequeñas variaciones de la densidad y la temperatura del MCF. Estos materiales caen en tres grupos sólido-sólido, sólido-líquido, y líquido-gas. MCFs sólido-líquido incluyen orgánicos, inorgánicos y eutécticos, como se ve en la Figura 19 y se comparan en la Tabla 1 [57,58].

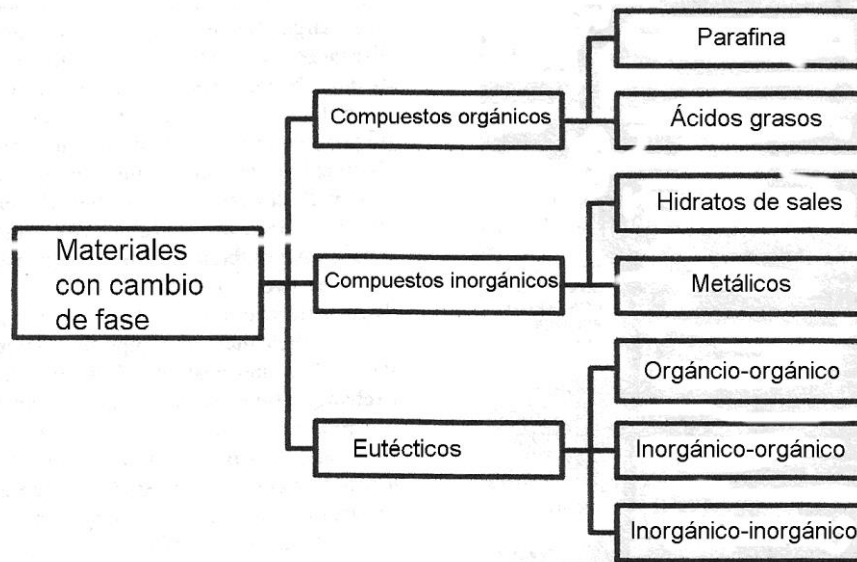


Figura 19. Clasificación de los materiales con cambio de fase [57].

Tabla 1. Comparación de las diferentes clases de MCFs[57].

Clasificación	Ventajas	Desventajas
1. MCFs orgánicos	<ol style="list-style-type: none"> 1. Disponibilidad en un amplio rango de temperaturas 2. Elevado calor de fusión 3. No sobre enfriamiento 4. Químicamente estable y reciclable 5. Buena compatibilidad con otros materiales 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Baja conductividad térmica 2. Cambio de volumen relativamente elevado 3. Inflamabilidad
1. MCFs inorgánicos	<ol style="list-style-type: none"> 1. Elevado calor de fusión 2. Alta conductividad térmica 3. Bajo cambio de volumen 4. Disponibilidad a bajo costo 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Sobre enfriamiento 2. Corrosión
1. MCFs eutécticos	<ol style="list-style-type: none"> 1. Temperatura de fusión definida 2. Elevada densidad volumétrica de almacenamiento de energía 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Datos escasos sobre las propiedades termo - físicas

En un caso, el refrigerador se basó en la integración de módulos termoeléctricos, termosifones y un material con cambio de fase, en una unidad. Los termosifones incluían un diodo térmico y un termosifón “retorcido”. Al contrario del diodo térmico, termosifón “retorcido”. Regresaba el refrigerante líquido al evaporador. El MCF es una mezcla de sales orgánicas que cambia de líquido a sólido cuando se enfría, o viceversa. Al hacerlo absorbe grandes cantidades de energía mientras permanece a una temperatura casi constante. En la Figura 20 se ve la configuración del refrigerador.

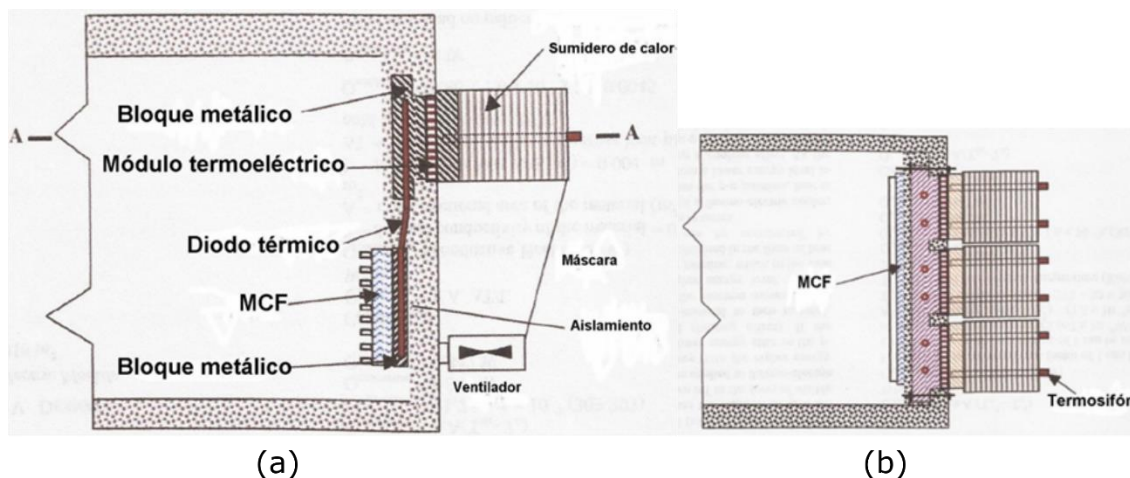


Figura 20. Diagrama esquemático del sistema de refrigeración que usa MCF integrado con diodos térmicos a) Sección vertical b) Sección horizontal [58].

Cuando se aplica corriente directa –que puede ser de origen fotovoltaico– al sistema de refrigeración termoeléctrica, el módulo termoeléctrico absorbe el calor del bloque metálico caliente que está dentro del gabinete del refrigerador y lo disipa al ambiente con la ayuda de la tubería embebida como sumidero. En el lado frío del sistema, el fluido de trabajo del evaporador de los diodos térmicos absorbe el calor del MCF y produce enfriamiento. El vapor producido en el evaporador viaja al condensador donde se condensa, mientras disipa calor al lado frío de los módulos termoeléctricos. Cuando se corta la energía, el condensador de los diodos térmicos está caliente, como resultado de la transferencia de calor del lado caliente al frío de los módulos termoeléctricos. Esto detiene la condensación y hace que se detenga la operación del diodo térmico, y por tanto evita la transferencia al MCF [59].

De manera similar podrían seguirse presentando ejemplos de aplicaciones de los materiales termoeléctricos y de las skutteruditas en particular, pero se espera que lo anterior haya dado idea de las múltiples posibilidades que ofrecen en la manipulación de la energía y el papel que jugarán en ello, en el inmediato futuro.

5. CONCLUSIÓN

Sin duda, como se ha mostrado, hay mucho por investigar y desarrollar en las skutteruditas y precisamente por eso son materiales muy interesantes dada la realidad del futuro energético y de las posibilidades que abren estos materiales. Este es, no cabe duda, un amplio campo de trabajo en la Ingeniería de Materiales.

6. REFERENCIAS

- [1] Hoffert, M. I. *et al*, “Energy implications of future stabilization of atmospheric CO₂ content”, *Nature*, vol. 395, p. 881, 1998.
- [2] THERMOELECTRIC ENERGY HARVESTING, [Online], Available: <http://www.digikey.com/en/articles/techzone/2011/oct/thermoelectric-energy-harvesting>, [Accessed: 25-Abr-2017]
- [3] Galperin, Y. M., *Introduction to Modern Solid State Physics*, Oslo, 2001.

- [4] EFECTO SEEBECK Y PELTIER, [Online], Available: <http://mindustriales.blogspot.com.co/>, [Accessed: 26-Abr-2017]
- [5] Tritt, Terry M. and M.A. Subramanian, "Thermoelectric Materials, Phenomena, and Applications: A Bird's Eye View", *MRS Bulletin*, vol. 31, p. 188, 2006.
- [6] Uher, Ctirad, *Skutterudites Progress*, College de France, Paris, 2013.
- [7] B, Iversen, Bo *et al.*, "Why are Clathrates Good Candidates for Thermoelectric Materials?", *J. Solid State Chemistry*, vol. 149, p. 455, 2000.
- [8] Triguero Bascuñán, Sonia V., *Materiales Moleculares Basados en Calcogenuros Cluster de Metales del Grupo 6 con Especies Electroactivas*, Tesis doctoral, Universitat Jaume I, Castellón de la Plana, 2008.
- [9] Chung, D. Y. *et al.*, "Complex chalcogenides as thermoelectric materials: a solid state chemistry approach", *Bulletin of the Korean Chemical Society*, vol. 19, p. 1283, 2014,
- [10] Wang, Ying C. and Francis J. DiSalvo, "Exploring Complex Chalcogenides for Thermoelectric Applications", *MRS Proceedings*, vol. 626, p. Z7.6, 2000.
- [11] NANOPARTÍCULAS CLUSTERS Y MOLÉCULAS GIGANTES, [Online], Available: http://datateca.unad.edu.co/contenidos/401540/exe/leccin_25_nanopartculas_clusters_y_molculas_gigantes.html, [Accessed: 15-Abr-2017].
- [12] Webster, P. J. and K. R. A. Ziebeck, "Heusler Alloys," In: *Landolt-Bernstein New Series Group III*, vol. 19, C, H. R. J. Wijn (ed.), Springer, Berlin, 1988.
- [13] Vadalá, Miriana, *Structural and Magnetic Characterization of Ferromagnet/Insulator Multilayers*, Tesis Doctoral, Universidad de Bochum Ruhr, Bochum, p.5, 2008.
- [14] Rull- Bravo. M. *et al.*. "Skutterudites as thermoelectric material: revisited", *RSC Advances*. vol. 5. p. 41653, 2015.
- [15] Oftedal, I. "Die Kristallstruktur von Skutterudit und Speiskobalt-Chloanthit", *Zeitschrift für Kristallographie*, Vol. 66, p. 517, 1928.
- [16] Kiekshus, A. and T. Rakke, "Compounds with the Skutterudite type crystal structure. I. on Oftedal's relation", *Acta Chem. Scand.*, vol. 28A, p. 99, 1974.
- [17] Uher, Ctirad, "Skutterudites: Prospective novel thermoelectrics", *Semiconductors and Semimetals*, vol. 69, p. 139, 2001.
- [18] Fleurial, J. P. *et al.*, "Skutterudites: An Update", *16th International Conference on Thermoelectrics*, Dresden, 1997.
- [19] Leithe-Jasper, Andreas *et al.*, "Filled Skutterudites-Physics and Chemistry of Iron Antimonides of Alkali, Alkaline-Earth, and Rare-Earth Metals", *Selected Research Reports*, Bamberger Centrus für Empirische Studien, p. 95, 2008.
- [20] Kuznetsov, V. L., Kuznetsova, L. A. and Rowe, D. M., "Effect of partial void filling on the transport properties of $Nd_xCo_4Sb_{12}$ skutterudites", *J. Phys.: Condens. Matter*, vol. 15, p. 5035, 2003.
- [21] Nolas, G. S., Cohn, J. L. and Slack, G. A., "Effect of partial void filling on the lattice thermal conductivity of skutterudites", *Phys. Rev. B*. vol. 58, p. 164, 1998.
- [22] Nolas, G. S. *et al.*, "High figure of merit in partially filled ytterbium skutterudite materials", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 77, p. 1855, 2000.
- [23] Morelli, D. T. *et al.*, "Cerium filling and doping of cobalt triantimonide", *Phys. Rev. B*, vol. 56, p. 7376, 1997.
- [24] Lambertson, G. A. *et al.*, "High Figure of Merit in Eu-Filled $CoSb_3$ -Based Skutterudites", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 80, p. 598, 2002.
- [25] Chen, L. D. *et al.*, "Anomalous barium filling fraction and n-type thermoelectric performance of $Ba_yCo_4Sb_{12}Ba_xCo_4Sb_{12}$ ", *Appl. Phys.*, vol. 90, p. 1864, 2001.
- [26] Puvet. M. *et al.*, "High temperature transport properties of partially filled $Ca_xCo_4Sb_{12}$ skutterudites", *J. Appl. Phys.*, vol. 95, p. 4852, 2004.
- [27] Zhao, X. Y. *et al.*, "Synthesis of $Yb_yCo_4Sb_{12}/Yb_2O_3$ composites and their thermoelectric properties", *J. Appl. Phys.*, vol. 99, p. 053711, 2006.
- [28] Pei, Y. Z. *et al.*, "Synthesis and thermoelectric properties of $K_yCo_4Sb_{12}$ ", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 89, p. 221107, 2006.

- [29] Pei, Y. Z. *et al.*, “Improving thermoelectric performance of caged compounds through light-element filling”, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 95, p. 042101, 2009.
- [30] Keppens, V. *et al.*, “Localized vibrational modes in metallic solids”, *Nature*, vol. 395, p. 876. 1998.
- [31] Hermann, R. P. *et al.*, “Einstein Oscillators in Thallium Filled Antimony Skutterudites”, *J. Phys. Rev. Lett.*, vol. 90, p. 135505, 2003.
- [32] Bai, S. O. *et al.*, “Enhanced thermoelectric performance of dual-element-filled skutterudites $Ba_xCe_yCo_4Sb_{12}$ ”, *Acta Mater*, vol. 57, p. 3135, 2009.
- [33] Salvador, J. R. *et al.*, Yan. “Double-Filled Skutterudites of the Type $Yb_xCa_yCo_4Sb_{12}$: Synthesis and Properties”, *J. Appl. Phys.*, vol. 107, p. 043705, 2010.
- [34] Zhao, W. Y. *et al.*, “Enhanced Thermoelectric Performance in Barium and Indium Double-Filled Skutterudite Bulk Materials via Orbital Hybridization Induced by Indium Filler”, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 131, p.3713, 2009.
- [35] Li, H. *et al.*, “High Performance $In_xCe_yCo_4Sb_{12}$ thermoelectric materials with in situ forming nanostructured InSb phase”, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 94, p.102114, 2009.
- [36] Shi, Xun *et al.*, “Multiple-Filled Skutterudites: High Thermoelectric Figure of Merit, through Separately Optimizing Electrical and Thermal Transports”, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 133, p. 7837. 2011.
- [37] Slack. G. A. & Tsoukala, V. G., “Some properties of semiconducting $IrSb_3$ ”, *J. Appl. Phys.*, vol. 76, p.1665, 1994.
- [38] Harnwungmong, A. *et al.*, “High- temperature thermoelectric properties of thallium-filled skutterudites”, *Appl. Phys.Lett.*, vol. 96, p. 202107, 2010.
- [39] Qiu, Y. *et al.*, “Charge-compensated compound defect sin Ga-containing thermoelectric skutterudites”, *Adv. Funct. Mater.*, vol. 23, p. 3194, 2013.
- [40] Tang, Y. *et al.*, “Phase diagram of In-Co-Sb system and thermoelectric properties of In-containing skutterudites”, *Energy Environ. Sci.*, vol. 7, p. 812, 2014.
- [41] Yang *et al.*, “Dual-frequency resonant phonon scattering in $Ba_xR_yCo_4Sb_{12}$ ($R = La, Ce,$ and Sr), *Appl.Phys. Lett.*, vol. 90, p. 192111, 2007.
- [42] Shi, X.*et al.*, “Multiple-filled skutterudites: high thermoelectric figure of merit through separately optimizing electrical and thermal transports”, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 133, p. 7837, 2011.
- [43] Kurosaki, K. *et al.*, “Enhancement of thermoelectric efficiency of $CoSb_3$ -based skutterudites by double filling with K and Tl”, *Frontiers in Chemistry*, vol. 2, p. 1, 2014.
- [44] Pei, Y. Z., *et al.*, “Synthesis and thermoelectric properties of $KyCo_4Sb_{12}$, *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 89, p. 221107, 2006.
- [45] Harnwungmong, A. *et al.*, “High- temperature thermoelectric properties of thallium-filled skutterudites”, *Appl. Phys.Lett.*, vol. 96, p. 202108, 2010.
- [46] *Annual Energy Review*, Energy Information Administration, Washington, 2014.
- [47] Hendricks, T. and W.T. Choate, *Engineering Scoping Study of Thermoelectric Generator Systems for Industrial Waste Heat Recovery*, Industrial Technologies Program, U.S. Department of Energy, Washington, 2006.
- [48] Fleurial, Jean-Pierre, “Thermoelectric Power generation materials: Technology and application opportunities”, *JOM*, vol. 61, No. 4, p. 81, 2009.
- [49] Jänsch, D., *Thermoelektrik: Eine Chance für die Automobilindustrie*, Expert Verlag, Renningen, p. 124. p. 12, 2008.
- [50] Salzgeber, K. *et al.*, “Skutterudites: Thermoelectric Materials for Automotive Applications?” *J. Electron. Mat.* , vol. 39, No. 9, p. 2074, 2010.
- [51] Yang, J., “Potential Applications of Thermoelectric Waste Heat Recovery in the Automotive Industry”, *24th International Conference on Thermoelectrics*, Clemson, 2005.
- [52] F. Stabler, “Automotive applications of High Efficiency Thermoelectrics,” *DARPA/ONR Program Review and DOE High Efficiency Thermoelectric Workshop*, San Diego, CA, March 24-27, 2002.

- [53] LaGrandeur, J. *et al.*, “Automotive Waste Heat Conversion to Electric Power using Skutterudite, TAGS, PbTe and BiTe”, *International Conference on Thermoelectrics*, p. 343, 2006.
- [54] Hongxia, Xi, Lingai Luo and Gilles Fraise, “Development and applications of solar-based thermoelectric technologies”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 11, p. 923, 2007.
- [55] Jangonda, Chetan *et al.*, “Review of Various Application of Thermoelectric Module”, *Intl. J. Innovative Research in Science, Engineering and Technology*, Vol. 5, No. 3, 2016, p. 3393.
- [56] Gharat, Vinay *et al.*, “Design and Construction of Solar Operated Thermo-Electric Heating and Cooling System”, *International Journal of Emerging Technology and Advanced Engineering*, vol. 6, no.3, p. 115, 2016.
- [57] Zhou, D. *et al.*, “Review on thermal energy storage with phase change materials (PCMs) in building applications”, *Applied Energy*, vol. 92, p. 593, 2012.
- [58] Sharma, Atul *et al.* “Review on thermal energy storage with phase change materials and applications”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 13, p. 318, 2009.
- [59] Ma, Xiaoli, *Investigation of Novel Thermoelectric Refrigeration Systems*, PhD thesis, University of Nottingham, Nottingham, 2004.