

DISPOSITIVOS TERMOELÉCTRICOS: GENERANDO ELECTRICIDAD USANDO EL CALOR RESIDUAL

C. Guarneros-Aguilar^{1*}, F. López-Huerta², F. Caballero-Briones³.

¹*CONACYT-Instituto Politécnico Nacional, Materiales para Energía, Salud y Medioambiente (GESMAT), CICATA Altamira, Km 14.5 Carretera Tampico-Puerto Industrial Altamira, 89600 Altamira Tamaulipas, México.

²Facultad de Ingeniería Eléctrica y Electrónica, Av. Ruiz Cortines 455, Costa Verde 94294, Boca del Rio Veracruz, México.

³Instituto Politécnico Nacional, Materiales para Energía, Salud y Medioambiente (GESMAT), CICATA Altamira.

*cesy00@gmail.com

RESUMEN

Los dispositivos termoeléctricos transforman calor residual en electricidad, siendo una buena alternativa para la sustentabilidad energética, dada la necesidad a nivel mundial de fuentes de energía renovable. En este trabajo se describen los fenómenos, dispositivos y materiales termoeléctricos y se presentan los temas y equipos de investigación en materiales termoeléctricos para altas temperaturas del Grupo GESMAT del CICATA-IPN Unidad Altamira.

Palabras clave: *termoeléctricos, coeficiente Seebeck, conductividad eléctrica y térmica, valor de mérito.*

La creciente demanda de energía en el mundo ha generado el agotamiento de los recursos naturales no renovables como el petróleo, carbón, y gas natural, cuyo consumo genera gases de efecto invernadero, por lo que contar con fuentes de energía alternas es una necesidad imperante [1]. En este contexto, una alternativa viable para aprovechar la energía que se encuentra en forma de calor residual proveniente de vehículos de motor, plantas de potencia, fábricas, computadoras e incluso del cuerpo humano, es el uso de *dispositivos termoeléctricos*, los cuales convierten directamente este calor en energía eléctrica.

DISPOSITIVOS TERMOELÉCTRICOS

Se caracterizan por generar corriente eléctrica a través de dos materiales distintos, ya sea metales o semiconductores, donde los portadores de carga mayoritarios (huecos o electrones) dentro de cada uno de estos materiales son de diferente naturaleza.

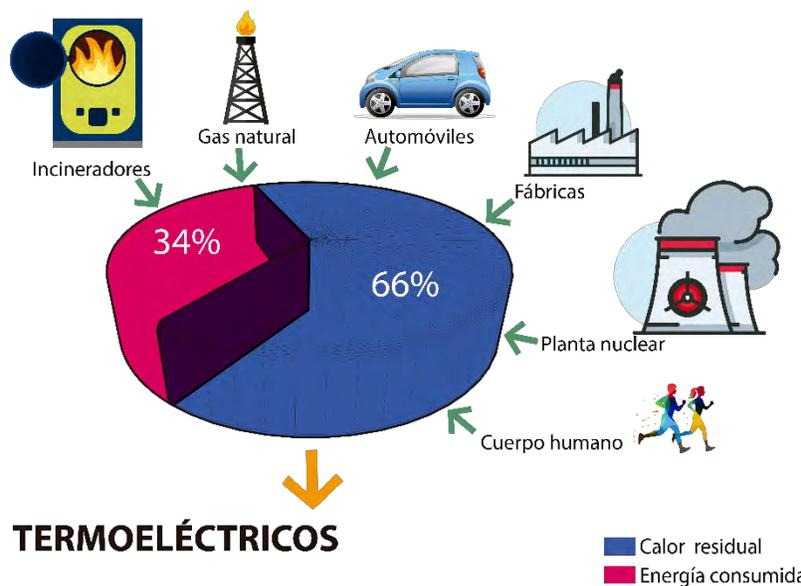


Figura 1. Fuentes de calor residual para generación de electricidad.

El primer fenómeno termoeléctrico lo descubrió en 1821 Thomas Johann Seebeck; el *efecto Seebeck* consiste en la generación de electricidad debido a la diferencia de temperatura entre la unión de dos materiales y el *coeficiente Seebeck* mide la magnitud de este efecto. Su contraparte se conoce como *efecto Peltier* y fue descubierto por Jean Charles Athanase Peltier en 1834 cuando observó una diferencia de temperatura al aplicar un voltaje a dos metales o semiconductores unidos en sus extremos [2]. Un par termoeléctrico se construye usando *parejas de pellets* de materiales semiconductores tipo-n (con exceso de electrones en su estructura) y tipo-p (con exceso de huecos) unidos físicamente por un conductor eléctrico y colocados entre dos

El primer fenómeno termoeléctrico fue descubierto por Thomas Johann Seebeck en 1821.

placas de cerámica. Un *módulo termoeléctrico* generalmente está formado desde tres y hasta 127 pares; los pares se conectan entre si eléctricamente en serie y térmicamente en paralelo para formar el dispositivo [2].

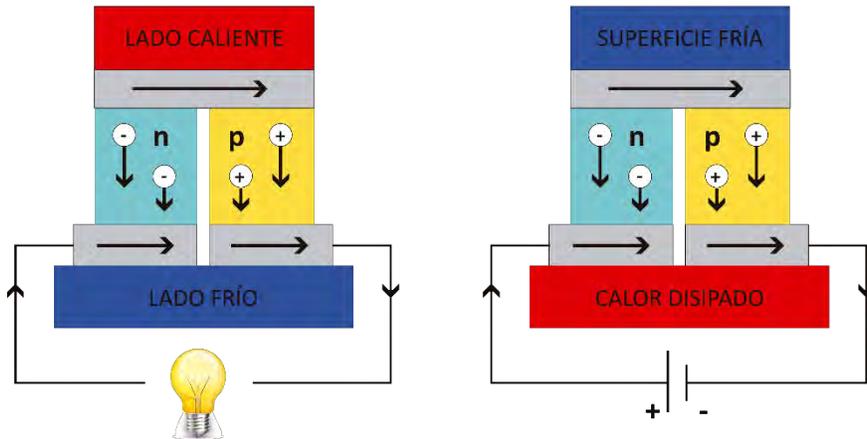


Figura 2. Efecto Seebeck (izquierda) y Efecto Peltier (derecha) en un par termoeléctrico para generación de electricidad y refrigeración.

Ejemplos comerciales de la aplicación de los efectos Seebeck y Peltier son dispositivos que generan electricidad con el calor corporal o refrigeradores portátiles.



Figura 3. Dispositivos basados en los efectos termoeléctricos [3].

Los dispositivos termoeléctricos presentan ventajas respecto a otras energías renovables, al ser amigables con el medio ambiente, ya que no generan emisiones, ni tienen partes en movimiento y son potencialmente escalables.

En 1911, Edmund Altenkirch derivó la expresión que define la eficiencia termoeléctrica conocida como Z o *valor de mérito termoeléctrico*, que al multiplicarlo por la temperatura

MÓDULO TERMOELÉCTRICO

Componente electrónico basado en semiconductores el cual funciona como una bomba de calor pequeña. Cuando se le aplica una tensión eléctrica baja (c.d.), una cara del módulo se enfría mientras la otra se calienta al mismo tiempo.

Los dispositivos termoeléctricos presentan ventajas respecto a otras energías renovables, al ser amigables con el medio ambiente, ya que no generan emisiones ni tienen partes en movimiento y son potencialmente escalables.

absoluta (T) da como resultado la expresión conocida como eficiencia termoeléctrica adimensional ZT :

$$ZT = \frac{S^2 \sigma}{\kappa}$$

donde S es el coeficiente Seebeck, σ es la conductividad eléctrica y κ es la conductividad térmica. La conductividad eléctrica está relacionada con la capacidad de transportar carga, lo que puede ocurrir por propagación directa de los portadores (*huecos o electrones*) o por deformaciones de la propia red cristalina (*polarones*). La conductividad térmica se refiere a la capacidad de propagación del calor por medio de vibraciones de la red que forma el material sólido (*fonones*). De acuerdo a esta ecuación, para tener una eficiencia termoeléctrica alta, S y σ deben ser grandes, mientras que la κ debe ser mínima de manera que la diferencia de temperatura que produce al coeficiente Seebeck se mantenga [4]. Estos parámetros de transporte dependen unos de otros como función de la estructura de bandas, concentración de portadores, estructura cristalina y otros factores propios de cada material, por lo que la investigación en nuevos materiales termoeléctricos es un campo muy activo.

Históricamente, la recuperación de calor residual a gran escala para generación de electricidad ha estado limitada por la baja eficiencia de los materiales termoeléctricos, comparada con otras tecnologías, como la solar fotovoltaica o térmica, por ejemplo. La primera generación de materiales termoeléctricos se desarrolló entre los años 1950s a 1990s, con $ZT \approx 0.8-1.0$ y eficiencias de 5-6%. Entre los años 1990s y 2010s, surgió la segunda generación alcanzándose $ZT \approx 1.3-1.7$ y eficiencias de 10%. Actualmente se ha alcanzado un ZT de 2 con una eficiencia predicha superior al 20%. Los dispositivos comerciales tienen un $ZT \sim 1$ [1,5].

Entre algunos de los materiales de interés se encuentran FeSb_2 , BiSb , Bi_2Te_3 , SnS , SnSe , Pb(S,Se,Te) , $\text{Yb}_{0.19}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$, Zn_4Sb_8 , NaCoO_2 , $\text{Al}_{0.02}\text{Zn}_{0.98}\text{O}$, CuAlO_2 , $\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$, que se aplican en diferentes rangos de temperatura, por ejemplo Bi_2Te_3 para bajas temperaturas; los basados en Pb(S,Se,Te) para temperaturas medias; y los basados en SiGe u óxidos como CuAlO_2 para altas temperaturas [6].

POLARÓN

Cuasipartícula compuesta por un electrón y un campo de deformaciones asociado.

La primera generación de materiales termoeléctricos alcanzó eficiencias de 5-6% con $ZT \approx 0.8-1.0$ entre los años 50s y 90s. Entre los 90s y el 2010 se alcanzaron eficiencias de 10% con $ZT \approx 1.3-1.7$. Actualmente se han alcanzado un ZT de 2 con una eficiencia predicha superior al 20%.

En el Grupo de Materiales y Tecnologías para Energía, Salud y Medio Ambiente (GESMAT) del CICATA-IPN Unidad Altamira) se estudian materiales termoeléctricos entre los que se encuentran el óxido de cobre y aluminio (CuAlO_2) y el óxido de zinc dopado con aluminio ($\text{Al}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$), que son semiconductores tipo-p y tipo-n, respectivamente y son estables química y térmicamente arriba de $1000\text{ }^\circ\text{C}$. La preparación de estos óxidos se hace por el método de la resina Pechini, que consiste en elaborar un polímero a partir de ácido cítrico y glicerina y añadirle sales de Cu y Al o de Zn y Al, cuyos iones se distribuyen en el polímero para formar una red que al descomponerse térmicamente, da lugar a los óxidos respectivos en las fases con actividad termoeléctrica.

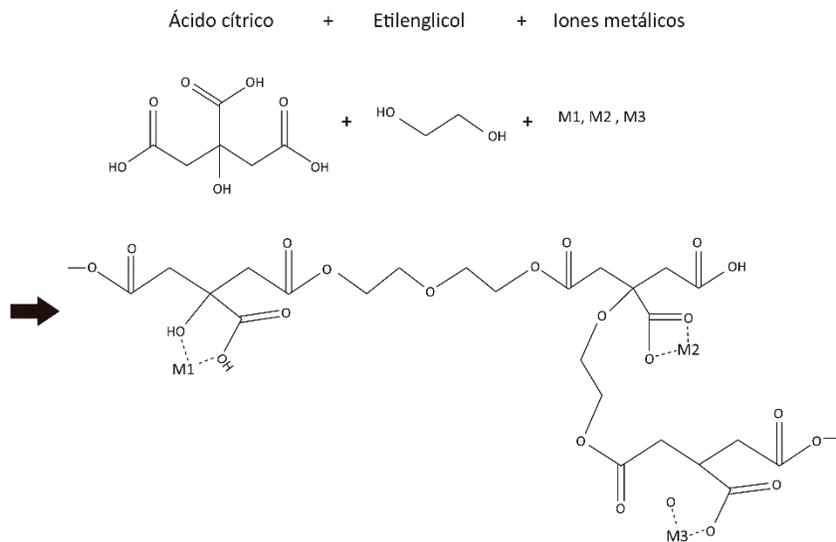


Figura 4. Esquema del método Pechini para la síntesis de los óxidos termoeléctricos.

Una vez obtenida la fase cristalina deseada, se estudian las propiedades termoeléctricas utilizando equipos especializados, como un LFA 467 Hyper Flash que al medir la velocidad con que se propaga un pulso infrarrojo a través del material, calcula su conductividad térmica en un rango de $25\text{-}500\text{ }^\circ\text{C}$; y un SBA 458 Nemesis que aplica una diferencia de temperatura y una corriente eléctrica entre dos extremos del material, mientras se miden la diferencia de voltaje Seebeck y la conductividad, conforme la muestra se calienta entre $25\text{-}800\text{ }^\circ\text{C}$.

En el Grupo de Materiales y Tecnologías para Energía, Salud y Medio Ambiente (GESMAT) del CICATA-IPN (Unidad Altamira) se estudian materiales termoeléctricos entre los que se encuentran el óxido de cobre y aluminio (CuAlO_2) y el óxido de zinc dopado con aluminio ($\text{Al}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$).



Figura 5. Equipos para medir propiedades termoeléctricas, izquierda: LFA 467 HyperFlash; derecha SBA 458 Nemesis (Netzch®).

El **coeficiente Seebeck** y la conductividad térmica medidos en función de la temperatura del CuAlO_2 se muestran en la Figura 6. Los valores positivos y casi constantes de S , entre $425.8\text{-}434.4 \mu\text{VK}^{-1}$, indican el carácter tipo-p del semiconductor, así como la conducción por pequeños *polarones*. La evolución de la conductividad térmica indica que el transporte de energía térmica se lleva a cabo por *fonones*.

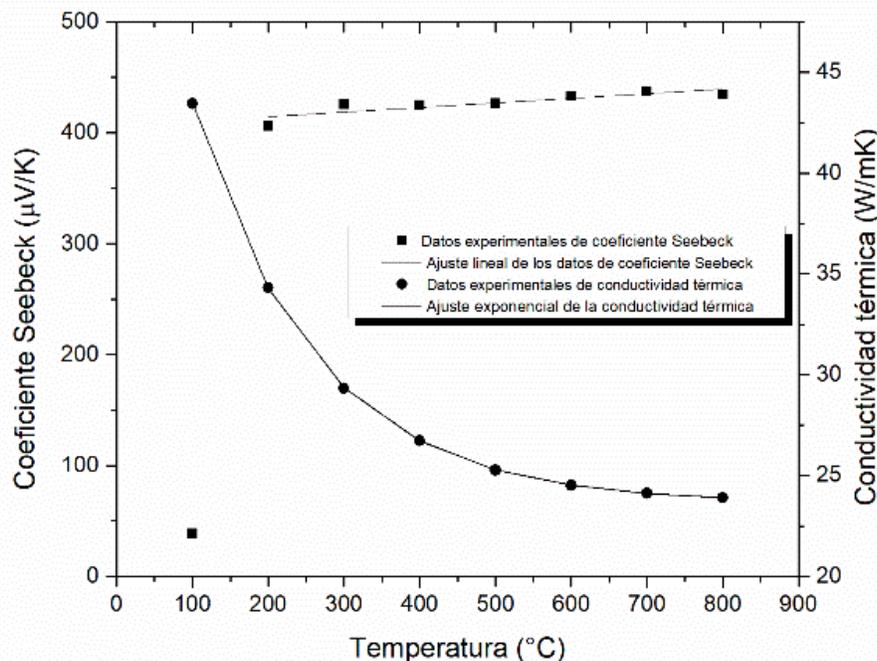


Figura 6. Coeficiente Seebeck y conductividad térmica vs T del CuAlO_2 .

En un semiconductor, al contrario de un metal, la conductividad se incrementa conforme la temperatura pues los portadores de carga son capaces de excitarse térmicamente. En el CuAlO_2 , la conductividad eléctrica incrementa con la

COEFICIENTE SEEBECK

También llamada potencia termoeléctrica, es una medida de la magnitud de un voltaje termoeléctrico inducido en respuesta a una diferencia de temperatura a través de ese material.

FONONES

Los fonones son la descripción de un tipo especial de vibración en el arreglo de algún material en el cual se propaga una perturbación. Cuando un material vibra, la vibración puede ser descrita como la suma de ciertas vibraciones elementales, conocidas como modos normales de vibración. Para modelar el comportamiento de los fonones, los físicos suponen a los materiales como arreglos periódicos de átomos o moléculas.

temperatura de 0.011 a 0.58 Scm^{-1} como se aprecia en la Figura 7.

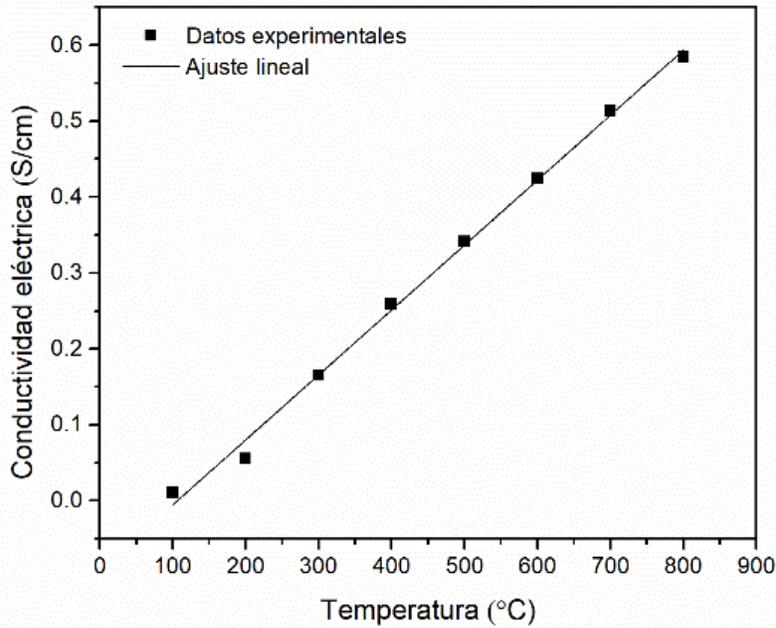


Figura 7. Dependencia de la conductividad eléctrica con la temperatura.

A partir de estas mediciones se calculó la eficiencia termoeléctrica ZT usando la ecuación presentada. En la Figura 8 se muestra la dependencia de ZT respecto a la temperatura de 1.42×10^{-8} a 4.94×10^{-4} [7].

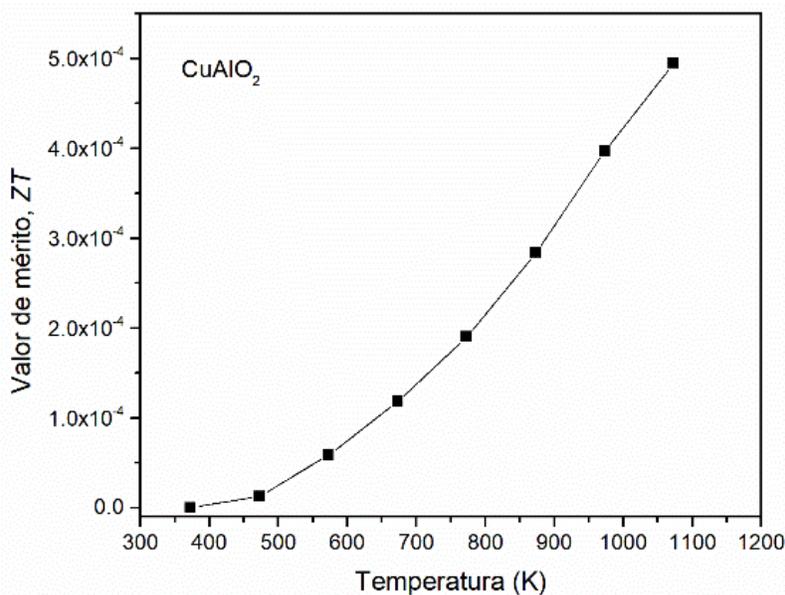


Figura 8. Valor de mérito ZT del CuAlO_2 en función de la temperatura.

En la Figura 9 se presentan los resultados del coeficiente Seebeck y de la **conductividad térmica** en el rango de 300 a 700 °C del $Al_xZn_{1-x}O$.

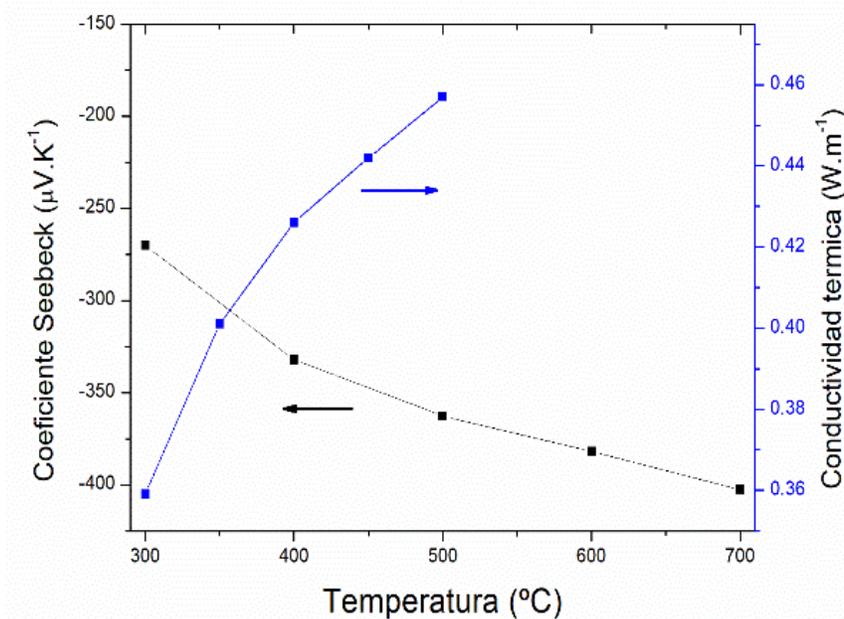


Figura 9. Coeficiente Seebeck y conductividad térmica de $Al_xZn_{1-x}O$.

Se observa que el coeficiente Seebeck es negativo, indicando que el **material es tipo n**, y su incremento en función de la temperatura indica un mecanismo de conducción por emisión termoiónica, un fenómeno descrito por F. Guthrie en 1873.

Por otro lado, la conductividad eléctrica crece exponencialmente con la temperatura de acuerdo al mismo mecanismo, y finalmente el valor ZT dependiente de la temperatura absoluta, muestra un máximo valor de ca. 0.5 a 773.15 K.

CONDUCTIVIDAD TÉRMICA

Es una propiedad física de los materiales que mide la capacidad de conducción de calor. La capacidad de una sustancia de transferir la energía cinética de sus moléculas a otras adyacentes o a sustancias con las que está en contacto.

MATERIAL TIPO N

Son aquellos a los que se le agregan impurezas donoras. Estas impurezas suelen tener 5 electrones. Se les nombra así debido a que la conducción eléctrica se produce por su gran número de electrones (portadores mayoritarios) de polaridad negativa.

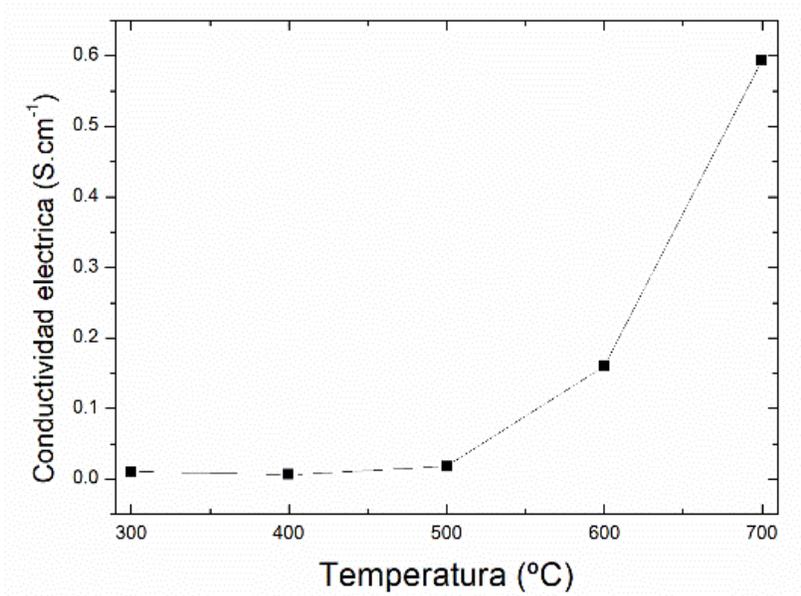


Figura 10. Conductividad eléctrica en $Al_xZn_{1-x}O$.

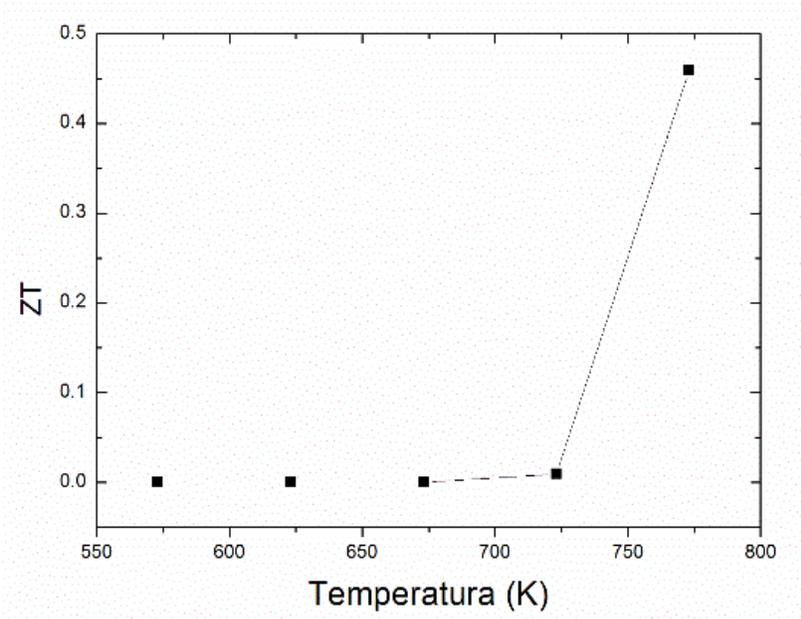


Figura 11. ZT vs T para $Al_xZn_{1-x}O$.

Las propiedades aquí reportadas pueden mejorarse mediante la adición controlada de impurezas (proceso llamado dopaje) a los materiales, que reduzcan la conductividad térmica o aumenten la eléctrica, por ejemplo, para alcanzar valores de ZT comparables en ambos semiconductores.

MATERIAL TIPO P

Semiconductores contaminados con impurezas aceptoras (huecos). Estas son impurezas con 3 electrones en su órbita de valencia. Se llama así a estos materiales debido a que la conducción eléctrica se produce por su gran número de huecos (portadores mayoritarios). Comparados con los electrones los huecos tienen polaridad positiva.

Conclusiones

Se revisaron los conceptos relativos a dispositivos termoeléctricos y se mostró como ejemplo el estudio de las propiedades termoeléctricas de dos materiales, CuAlO_2 y $\text{Al}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$, obteniéndose para cada uno valores de ZT de $\sim 5 \times 10^{-4}$ y de ~ 0.5 respectivamente. Si bien estos valores están lejos de los de un dispositivo comercial, ambos están en el orden de los que reporta la literatura científica reciente, y son prometedores para la eventual fabricación de un dispositivo termoeléctrico que opere a temperaturas muy altas, como las que se encuentran, por ejemplo, en salidas de gases en autos o centrales térmicas.

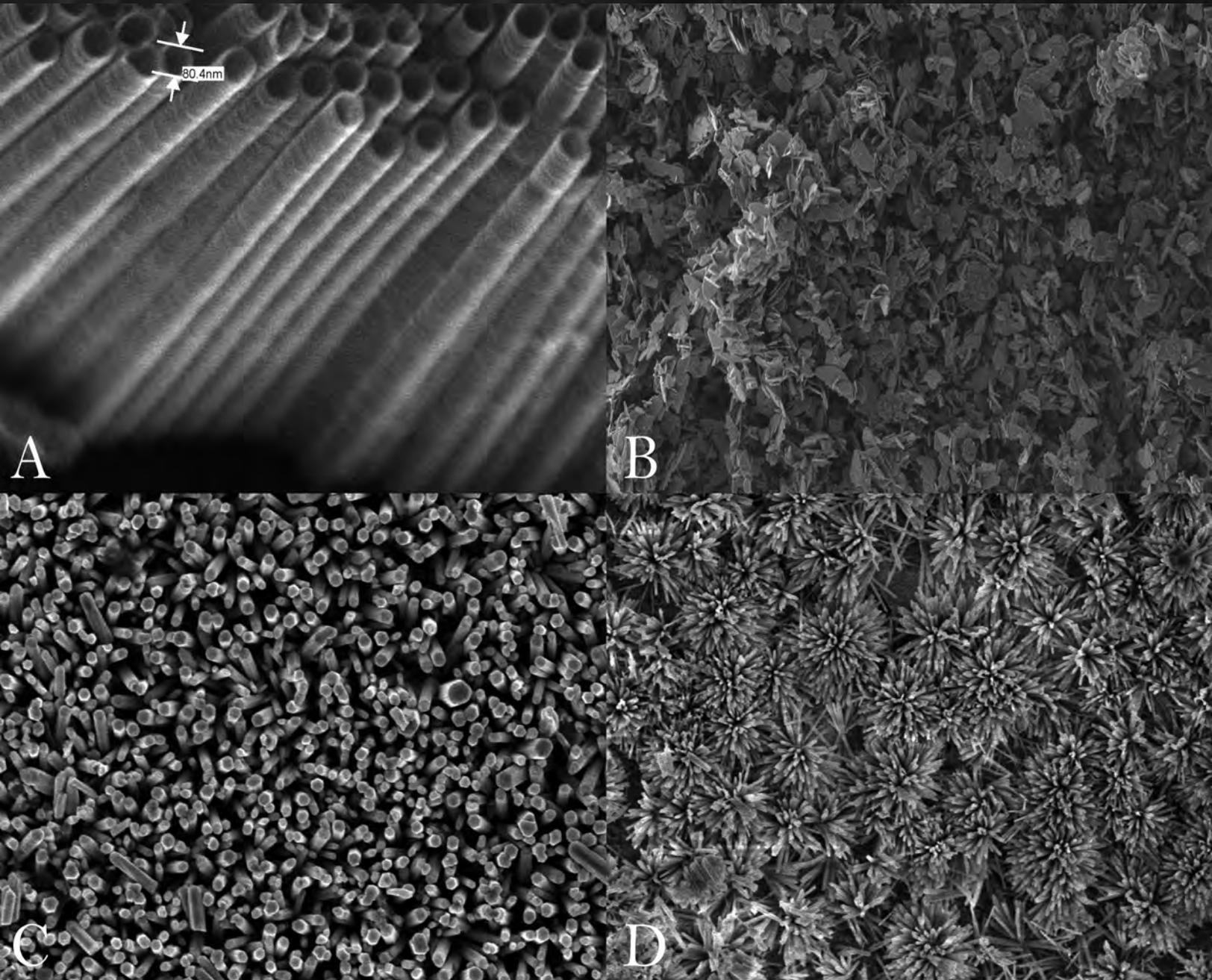
Agradecimientos

Este trabajo fue financiado por el Proyecto de Cátedras 2016-1061; el Proyecto CONACYT INFR-2015-01 No. 252705 y el Proyecto SIP 20181187. Los resultados presentados son parte de las tesis de Maestría de J.J. Reyes-Valdez y C. Estrada-Moreno a quienes se otorga el crédito correspondiente.

Referencias

- [1] Mohamed Hamid Elsheikh, Dhafer Abdulameer Shnawah, Mohd Faizul MohdSabri, Suhana Binti MohdSaid, Masjuki HajiHassan, Mohamed Bashir AliBashir, Mahazani Mohamad, A review on thermoelectric renewable energy: Principle parameters that affect their performance, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* Vol. 30, pp. 337–355, 2014
- [2] Chris Gould and Noel Shammas, *Micro Electronic and Mechanical Systems*, INTECH 2009.
- [3] Prometeon Clean Energy Technologies, “An innovative Thermo-Electric Converter (TEC) based on metal-dielectric-semiconductor-metal structures” <https://prometeon.it/advanced-clean-technologies-tech-chip>; https://www.gearbest.com/refrigerators-freezers/pp_626315.html; consultados Mayo 4, 2018.
- [4] Chhatrasal Gayner, Kamal K. Kar, Recent advances in thermoelectric materials, *Progress in Materials Science* Vol. 83, pp. 330–382, 2016.
- [5] Chao Han , Qiao Sun , Zhen Li , and Shi Xue Dou, Thermoelectric Enhancement of Different Kinds of Metal Chalcogenides, *Adv. Energy Mater.*, Vol. 6, pp. 1600498, 2016.
- [6] Xiao Zhang, Li-Dong Zhao, Thermoelectric materials: Energy conversion between heat and electricity, *Journal of Materiomics*, Vol. 1, pp. 92-105, 2015.
- [7] Cesia Guarneros Aguilar, Carolina Estrada Moreno, Mauricio Pacio Castillo, and Felipe Caballero-Briones, Effect of calcination temperature on structure and thermoelectric properties of CuAlO_2 powders, *Journal of Material Science* Vol. 53, pp. 1646–1657, 2018.

NANOESTRUCTURAS DE ÓXIDOS METÁLICOS



Micrografías SEM de óxidos metálicos nanoestructurados, es posible observar nanotubos de TiO_2 (A), nanohojas(B), nanocolumnas(C) y nanoflores(D) de ZnO, dichas morfologías pueden ser obtenidas por diferentes métodos de síntesis, tanto químicos como físicos.

Ing. Marcos Luna Cervantes, Ing. A. Carlos García Velasco,
Ing. Alan M. Ceballos Valle, Ing. M. Guadalupe Soriano Rosales
Centro de Investigación en Micro y Nanotecnología, Universidad Veracruzana.