



Departament d'Enginyeria Electrònica



UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA

**UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA  
DEPARTAMENT D'ENGINYERIA ELECTRÒNICA**

**“DESARROLLO Y CARACTERIZACIÓN DE  
ESTRUCTURAS TERMOELÉCTRICAS CON  
PELLETS CONSTITUIDOS POR NUEVOS  
MATERIALES Y GEOMETRÍAS NO ESTANDAR”**

Tesis doctoral presentada para la  
obtención del título de doctor

Francisco Javier Villasevil Marco  
Director: Rafael Pindado Rico

# ÍNDICE

## 1. INTRODUCCIÓN

1.1. MOTIVACIÓN DE LA INVESTIGACIÓN	1
1.2. EVOLUCIÓN	4
1.3. ESTADO DEL ARTE	9
1.3.1. Nuevo efecto electrotérmico: “ <i>Barrierless Electrothermal Effect</i> ”	9
1.3.2. Importancia de la figura de mérito ZT	11
1.3.3. Elementos termoeléctricos	11
1.3.4. Tendencias de investigación actuales	13
1.3.5. Modelo de un termoelemento ideal	13
1.3.6. Propiedades termoeléctricas en función de la temperatura	20
1.3.6.1. Coeficiente de Seebeck en función de la temperatura	20
1.3.6.2. Dependencia con la temperatura de la resistividad eléctrica y la conductividad térmica de los termoelementos	21
1.3.6.3. Efectos térmicos no considerados en el caso ideal	25
1.3.7. Resistencias eléctricas de contacto	27
1.3.8. Otros modelos	29
1.3.9. Resolución del comportamiento de un par termoeléctrico mediante analogía eléctrica	31
1.4. OBJETIVOS DE LA TESIS	33

## 2. MODELOS DE LA ESTRUCTURA TERMOELÉCTRICA

2.1. INTRODUCCIÓN	37
2.2. CARACTERIZACIÓN BÁSICA DE LA CÉLULA TERMOELÉCTRICA	37
2.3. BALANCE ENERGÉTICO EN EL MATERIAL TERMOELECTRICO	39
2.4. CÉLULAS TERMOELÉCTRICAS DE VARIOS NIVELES	41

2.5. HERRAMIENTAS DESARROLLADAS PARA LA MEDIDA DE PARÁMETROS	42
2.6. RENDIMIENTO ÓPTIMO EN FUNCIÓN DE LA FIGURA DE MÉRITO	43
2.7. MODELO DE LA ESTRUCTURA COMPLETA DE UN MÓDULO TERMOELÉCTRICO	45
2.7.1. El efecto Thomson en un medio isotrópico	48
2.7.2. Acción convectiva en la superficie de la estructura termoeléctrica	49
2.8. MÉTODOS NUMÉRICOS	51
2.9. MODELO EN ELEMENTOS FINITOS	54
2.10. ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO DE LOS MATERIALES TERMOELÉCTRICOS MEDIANTE EL MÉTODO DE LOS ELEMENTOS DE CONTORNO	60
2.11. MODELO ELÉCTRICO EN FRECUENCIA	62
2.11.1. Evolución de las temperaturas	66
2.12. IMPORTANCIA DE LA GEOMETRÍA DEL SEMICONDUCTOR EN LA ESTRUCTURA TERMOELÉCTRICA	70
2.12.1. La simulación en función de la geometría	73
2.13. CONCLUSIONES	76
<b>3. ESTUDIOS SOBRE DE INFLUENCIA TANTO DEL MODELO COMO DE LA GEOMETRÍA Y EL MATERIAL DE LOS <i>PELLET</i> DEL SISTEMA TERMOELÉCTRICO</b>	
3.1. GENERALIDADES	77
3.2. ANÁLISIS COMPARATIVO DE DIFERENTES MODELOS SOBRE PLACAS TERMOELÉCTRICAS COMERCIALES	77
3.2.1. Modelos computacionales	78
3.2.2. Resultados obtenidos	80
3.2.3. Precisión del modelo y medida del tiempo de computación	85
3.2.4. Conclusiones sobre la aplicación de modelos	86
3.3. REFLEXIONES SOBRE LA APLICACIÓN DE LOS	87

MODELOS EN LA CARACTERIZACIÓN DEL	
COMPORTAMIENTO DE LOS MÓDULOS COMERCIALES	
3.4. INFLUENCIA DE LA GEOMETRÍA DE LOS <i>PELLET</i> EN EL	
MÓDULO TERMOELÉCTRICO	91
3.4.1. Influencia de la geometría del <i>pellet</i> en el efecto irreversible	92
3.4.2. Influencia de la geometría del <i>pellet</i> en los efectos Peltier e	
irreversible	95
3.4.2.1. Influencia en la potencia térmica	95
3.4.2.2. Influencia en el rendimiento como refrigerador	96
3.4.3. Análisis de la geometría del <i>pellet</i>	97
3.4.3.1. Geometría con volumen mínimo	98
3.4.3.2. Temperatura máxima en el interior del <i>pellet</i>	100
3.4.4. Estudio detallado de algunas geometrías	101
3.4.4.1. Sección transversal constante	102
3.4.4.2. Variación lineal de la sección transversal	103
3.4.4.3. Variación cuadrática de la sección transversal	107
3.4.4.4. Variación exponencial de la sección transversal	108
3.4.4.5. Análisis comparativo de las diferentes geometrías	109
3.4.4.6. Conclusiones al análisis comparativo de las diferentes	
geometrías	112
3.5. INFLUENCIA DE LA DIFERENCIA DE LAS	
PROPIEDADES EN LOS <i>PELLETS</i> DE UN MÓDULO	
TERMOELÉCTRICO	113
3.5.1. Análisis del funcionamiento del módulo con diferentes <i>pellets</i>	113
3.5.1.1. Influencia de la región de dopado en los <i>pellets</i>	116
3.5.1.2. Conclusiones de la influencia de las propiedades de los	
<i>pellets</i>	118
3.6. LA CONDUCCIÓN DE CALOR	118
3.6.1. Conducción transitoria en tres dimensiones	124
3.6.2. Simulación	126
3.7. CONCLUSIONES	131

<b>4. DESARROLLO Y CARACTERIZACIÓN DE ESTRUCTURAS TERMOELÉCTRICAS EN EL RANGO DE 270 A 450 °K CON MATERIALES BASADOS EN <math>(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{1-x-y} (\text{Sb}_2\text{Te}_3)_x (\text{Sb}_2\text{Se}_3)_y</math></b>	
4.1. GENERALIDADES	133
4.2. PROPIEDADES TERMOELÉCTRICAS DE LOS MATERIALES CONSIDERADOS	133
4.2.1. Propiedades termoeléctricas del material Mp1	134
4.2.2. Propiedades termoeléctricas del material Mp2	136
4.2.3. Propiedades termoeléctricas del material Mn	138
4.3. MODELADO Y SIMULACIÓN DE UNA ESTRUCTURA TERMOELÉCTRICA UTILIZANDO LOS MATERIALES Mp1 Y Mn	141
4.3.1. Modelo	141
4.3.2. Condiciones de contorno	145
4.3.3. Estudio de la célula funcionando en modo Peltier	146
4.3.3.1. Resultados de la simulación	146
4.3.3.2. Mediciones reales funcionando en modo Pelier	149
4.3.4. Estudio de la célula como generador	151
4.4. MODELADO Y SIMULACIÓN DE UNA ESTRUCTURA TERMOELÉCTRICA UTILIZANDO LOS MATERIALES Mp2 Y Mn	158
4.4.1. Modelo	158
4.4.2. Estudio de la célula en modo Peltier	158
4.4.2.1. Resultados de la simulación	158
4.4.2.2. Mediciones reales funcionando en modo Peltier	161
4.4.3. Estudio de la célula como generador	163
4.5. IMÁGENES DE LOS DOS SISTEMAS TERMOELÉCTRICOS DESARROLLADOS	170
4.6. MEDIDAS DE LOS PARÁMETROS CARACTERÍSTICOS DE LOS DOS SISTEMAS TERMOELÉCTRICOS DESARROLLADOS	172
4.6.1. Parámetros del módulo Mp1 + Mn.	172
4.6.2. Parámetros del módulo Mp2 + Mn.	174
4.7. COMPARACIÓN ENTRE LAS DOS CÉLULAS FUNCIONANDO EN MODO SEEBECK	175
4.8. CONCLUSIONES	178

<b>5. DISEÑO DE UNA ESTRUCTURA TERMOELÉCTRICA EN FUNCIONAMIENTO COMO GENERADOR Y CON TIEMPO DE INERCIA BAJO CON MATERIALES BASADOS EN <math>(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{1-x-y}</math> <math>(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_x(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_y</math> PARA UNA APLICACIÓN INDUSTRIAL</b>	
5.1. GENERALIDADES	181
5.2. DESARROLLO DEL TEG (THERMO ELECTRIC GENERATOR)	181
5.2.1. Estructura	182
5.2.2. Modelado de la placa del nivel 2	185
5.2.3. Simulación de la estructura	185
5.2.3.1. Resultados de la simulación	186
5.2.3.2. Mediciones efectuadas sobre la célula.	187
5.2.4. Estructura completa de TEG	189
5.2.5. Simulación de la estructura completa de TEG	190
5.2.5.1. Resultados de la simulación	192
5.2.5.2. Gráfico proporcionado por el fabricante	194
5.2.5.3. Mediciones efectuadas en nuestro laboratorio	194
5.3. INERCIA EN LA RESPUESTA DEL SISTEMA TERMOELÉCTRICO	197
5.3.1. Respuesta frecuencial de la célula termoeléctrica en el control de bombeo	197
5.3.2. Rendimiento	199
5.3.3. Frecuencia límite	200
5.4. INERCIA SISTEMA TEG	204
5.4.1. Medidas de la inercia del sistema TEG	208
5.4.1.1. Medidas realizadas a diferentes diseños de TEG	208
5.5. CONCLUSIONES	211
<b>6. DISEÑO DE ESTRUCTURAS TERMOELÉCTRICAS EN EL RANGO DE 300 A 650 °K CON MATERIALES BASADOS EN <math>\text{Zn}_4\text{Sb}_3 - \text{CoSb}_3</math></b>	
6.1. GENERALIDADES	213
6.2. PROPIEDADES TERMOELÉCTRICAS DE LOS MATERIALES CONSIDERADOS	213
6.2.1. Propiedades termoeléctricas de la muestra de $\text{CoSb}_3$	214

6.2.3. Propiedades termoeléctricas de la muestra del material $ZnSb_3$	217
6.3. MODELADO Y SIMULACIÓN DE UNA ESTRUCTURA TERMOELÉCTRICA UTILIZANDO LOS MATERIALES $Zn_4Sb_3$ Y $CoSb_3$	219
6.3.1. Modelo	219
6.3.2. Condiciones de contorno	222
6.3.3. Estudio de la célula en modo Peltier	223
6.3.3.1. Resultados de la simulación	223
6.3.3.2. Mediciones reales funcionando en modo Peltier	226
6.3.4. Estudio de la célula como generador	228
6.4. CARACTERIZACIÓN Y DESARROLLO DE ESTRUCTURAS TERMOELÉCTRICAS EN EL RANGO DE 300 A 650 K CON MATERIALES BASADOS EN $Zn_4Sb_3 - CoSb_{3-x}As_x$	233
6.4.1. Modelado y simulación de una estructura termoeléctrica utilizando los materiales $Zn_4Sb_3$ y $CoSb_{3-x}As_x$	235
6.4.2. Modelo	235
6.4.3. Estudio de la célula en modo Peltier	235
6.4.3.1. Resultados de la simulación	235
6.4.3.2. Mediciones reales funcionando en modo Peltier	239
6.4.4. Estudio de la célula como generador	241
6.5. IMÁGENES DE LOS DOS MÓDULOS CONSTRUIDOS Y DE LA EVOLUCIÓN DEL CALOR EN SUS CARAS	246
6.6. MEDIDAS DE LOS PARÁMETROS CARACTERÍSTICOS DE LOS DOS SISTEMAS TERMOELÉCTRICOS DESARROLLADOS	249
6.6.1. Parámetros <i>thermo-couples</i> $Zn_4Sb_3+CoSb_3$	249
6.6.2. Parámetros módulo $Zn_4Sb_3+CoSb_3As$	251
6.7. COMPARATIVA DE LAS DOS CÉLULAS CON MATERIALES <i>SKUTTERUDITES</i> FUNCIONANDO EN MODO SEEBECK	252
6.8. COMPARATIVA DE TODOS LOS MATERIALES TERMOELÉCTRICOS UTILIZADOS	256
6.9. COMPARATIVA DE LOS PARÁMETROS TERMOELÉCTRICOS DE TODOS LOS MÓDULOS Y LAS <i>THERMO-COUPLES</i> DE LOS MISMOS	259

6.10. <i>COEFFICIENT OF PERFORMANCE (COP) DE LAS DIFERENTES PLACAS CONSTRUIDAS</i>	262
6.10.1. COP experimental de los diferentes módulos	263
6.10.1.1. COP módulo formado por materiales Mp1 y Mn	264
6.10.1.2. COP módulo formado por materiales Mp2 y Mn	265
6.10.1.3. COP módulo formado por materiales $Zn_4Sb_3+CoSb_3$	265
6.10.1.4. COP módulo formado por materiales $Zn_4Sb_3+CoSb_3As$	266
6.10.1.5. COP módulo multietapa formado por materiales Mp2 y Mn	266
6.11. CONCLUSIONES	267
<b>7. CONCLUSIONES</b>	
7.1. CONCLUSIONES GENERALES	269
7.2. CUMPLIMIENTO DE OBJETIVOS	270
7.3. FUTURAS LÍNEAS DE TRABAJO	273
7.3.1. Caracterización y realización de prototipos de estructuras termoeléctricas a altas temperaturas con materiales crecidos en nanotecnología	273
7.3.2. Caracterización y realización de prototipos de estructuras termoeléctricas con <i>pellet</i> de perfil no constante	274
7.3.3. Desarrollo y caracterización de nuevas estructuras dedicadas a aplicaciones industriales distintas a la refrigeración	275
7.3.4. Caracterización y realización de prototipos de estructuras termoeléctricas flexibles	275
7.3.5. Mejora de los sistemas de control de los sistemas termoeléctricos	275





# CAPÍTULO 1

## INTRODUCCIÓN

### 1.1. MOTIVACIÓN DE LA INVESTIGACIÓN.

Los dispositivos de enfriamiento juegan un papel muy importante en la vida cotidiana. Por citar una aplicación imaginemos un enfermo con diabetes y que debe viajar con su insulina a un nivel de temperatura determinado, o su aplicación en cirugía criogénica en oncología. Es por tanto, de interés muy relevante poder disponer de dispositivos compactos, así como de fácil transporte y flexibilidad. Además, sería muy interesante que estos dispositivos fueran de larga duración y sin mantenimiento.

La creación de estos dispositivos es posible y su funcionamiento se basa en la aplicación de fenómenos termoeléctricos; y más concretamente disponer de estos dispositivos depende de la evolución de los módulos termoeléctricos.

Los módulos termoeléctricos, se han mejorado y optimizado en determinados aspectos constructivos como son: las uniones soldadas; la utilización de buenos aislantes eléctricos con buena conductividad térmica, mejora en la composición de los termoelementos, etc. Los módulos termoeléctricos actuales no se pueden comparar con los primeros módulos prácticamente construidos como prototipos de laboratorio en los años 50 y 60 del siglo pasado [19] [20]. En un apartado de [21] se puede ver un resumen de los diferentes procesos constructivos en la fabricación de módulos termoeléctricos, y cómo han evolucionado en las últimas 4 décadas desde la fabricación prácticamente manual a la utilización de robots para mejorar la precisión y la calidad de las uniones soldadas cuando las secciones transversales de los termoelementos son muy pequeñas [22]. Todas estas modificaciones han posibilitado una mejora en la eficiencia de los módulos así como un abaratamiento de los costes de producción y ha permitido a la tecnología termoeléctrica entrar en diferentes campos industriales comenzando a ser competitiva con respecto a otras tecnologías.

Tanto es así que en los años 50 o 60 del siglo pasado, las aplicaciones termoeléctricas estaban restringidas al sector militar y aeroespacial debido al elevado coste de los materiales termoeléctricos. Sin embargo, hoy en día su uso se ha extendido a otros muchos campos, sector sanitario, industrial, automóvil, etc. De hecho hemos encontrado revisiones bastante completas de los diferentes campos de aplicación de la termoelectricidad tanto en [23] como en [24]. También se puede constatar esta extensión en la aplicación termoeléctrica en secciones de los libros [25] y [26], respectivamente, así como en [27] y [28].

El diseño de cualquier aplicación termoeléctrica conlleva, desde el punto de vista térmico, el estudio de dos grandes problemas muy relacionados entre sí. Por un lado estaría el estudio de los fenómenos termoeléctricos en los semiconductores (efecto Seebeck, efecto Thomson y efecto Peltier) que debemos tener en cuenta en el diseño del módulo termoeléctrico; y por otro lado la influencia de los efectos irreversibles (efecto

Fourier y el efecto Joule) que aparecen siempre como consecuencia de establecerse un gradiente térmico y del potencial eléctrico respectivamente en los termoelementos.

La optimización de los módulos termoelectricos ante unas determinadas condiciones de operación, conlleva un estudio detallado del salto térmico, cargas térmicas a disipar, etc. Así como el estudio de las condiciones geométricas (espacio disponible, tamaño de la aplicación), y punto de trabajo (máxima eficiencia o máxima potencia frigorífica bombeada). Bajo estas condiciones se podría determinar cual es, para dicha aplicación específica, el tamaño óptimo del termoelemento (sección transversal y altura), distancia entre pares termoelectricos, dimensiones de los puentes eléctricos, etc.

La evolución de los módulos termoelectricos, así como los desarrollos alcanzados en ellos dependen esencialmente de dos factores, por una parte las propiedades termoelectricas de los materiales que lo constituyen, principalmente los semiconductores, y por otra parte la estructura externa a dichos semiconductores y que constituyen la arquitectura del módulo. La figura de mérito  $Z$  es la mejor manera de medir el rendimiento del semiconductor; ya que relaciona parámetros intrínsecos del propio semiconductor como son el coeficiente de Seebeck, resistencia eléctrica y conductividad térmica. Cuando se trata de evaluar la estructura completa se utiliza el coeficiente de rendimiento COP (*Coefficient of Performance*) que relaciona la potencia eléctrica con la potencia calorífica del módulo.

Los módulos termoelectricos se construyen mediante el ensamblaje de pares semiconductores de diferente dopaje unidos por un conductor, que normalmente es cobre, entre dos cerámicas; éstas deben ser un buen dieléctrico y a la vez tener mucha dureza mecánica. Hoy día, en su construcción, generalmente es utilizado el Bismuto-Telurio que consigue  $Z$  elevadas hasta los 250° C. Para la cerámica se utiliza alúmina ( $Al_2O_3$ ) que tiene una buena conductividad térmica [1] [4] [15].

Muchos de los materiales que hoy se usan en la construcción de los módulos termoelectricos fueron descubiertos hace mucho tiempo. Sin embargo, en los últimos años, se han obtenido resultados interesantes en sistemas compuestos y aleaciones, las cuales incluyen las “*skutterudites*”, “*clathrates*” y las “*half-Heusler*”. También existen varios compuestos estructurados por capas basados en sistemas de telurio – bismuto. Algunos de estos materiales parecen poseer las figuras de mérito más grandes conocidas, por lo menos a temperaturas altas. También en los últimos años se han estudiado sistemas de baja dimensionalidad, y los cálculos realizados en estos sistemas muestran la figura de mérito  $Z$  puede alcanzar valores del orden de 20 unidades, aún así quedan muchos sistemas por investigar [17].

Precisamente, el mayor inconveniente que impide la generalización del uso de la termoelectricidad es la eficiencia de los materiales empleados hasta ahora. A pesar de los grandes avances realizados y de la gran cantidad de trabajos que se están realizando en la investigación de nuevos materiales (más del 75% de los artículos publicados en las conferencias están dedicados a ese tema). Se han encontrado materiales con valores de  $zT$  por encima de la unidad, pero todavía no se tienen materiales termoelectricos con figuras de mérito adimensionales que bordeen el valor 2.

En las aplicaciones en modo Peltier, el factor principal a tener en cuenta para la elección de un tipo u otro de módulo es el rango de temperatura al cual deben trabajar los semiconductores, así como el poder de enfriamiento del módulo a usar en la aplicación. Las aplicaciones más extendidas están en un rango de hasta 50W, rango en el cual los fabricantes nutren el mercado de forma muy satisfactoria. En general el rendimiento (COP) es precisamente un factor que se debe mejorar. Cuando se utiliza la célula termoeléctrica en modo Seebeck; es decir, como generador, el área de utilización es más restringida. Es muy importante maximizar la contribución de cada termoelemento, es decir, una alta densidad de generación termoeléctrica. Para conseguir un aumento en el rendimiento es importante la geometría y las propiedades del semiconductor entre otros factores [18][100].

Además, un buen análisis de una aplicación termoeléctrica conlleva un estudio detallado de la transmisión de calor del foco frío al módulo y del módulo al foco caliente. Se debe tener en cuenta tanto el tipo de disipación (convección natural o forzada, *Heat Pipes*, etc), como el tipo de refrigerante (agua, líquidos eutécticos, aire); ya que una mala transmisión del calor elevaría el salto térmico de trabajo que debe aportar el módulo termoeléctrico, penalizando así su eficiencia. Aunque el número de publicaciones dedicadas a mejorar la transmisión de calor en otros campos es muy grande, la industria termoeléctrica en general no ha sabido aprovechar muchas veces dichas innovaciones. Existen también diversos artículos [29], [30], [31], [32], [33], [34], en los que se presentan resultados sobre sistemas de disipación aplicados a módulos termoeléctricos.

Muchas veces, la mala utilización de esta tecnología hace que sus eficiencias disminuyan haciendo todavía menos viable aplicaciones potenciales que la empleen. Dentro de este conjunto de razones incluiríamos:

- las condiciones de montaje (precisión aplicada a los módulos, puentes térmicos, cualidades de las superficies de contacto, etc.).
- la falta de un estudio detallado de la transmisión de calor del foco frío al caliente.
- la utilización de módulos termoeléctricos comerciales con dimensiones estándar y que muchas veces no se ajustan de forma correcta a las necesidades de una aplicación.

A favor de los fabricantes de módulos termoeléctricos hay que decir que gracias a un gran número de trabajos de investigación propios y a otros realizados por institutos y universidades, han resuelto grandes problemas en la fabricación de los módulos termoeléctricos que disminuían su eficiencia y fiabilidad como son: la utilización de materiales de soldadura con bajo punto de fusión, problemas de difusividad entre termoelementos y puentes eléctricos, tolerancias geométricas, materiales de las placas cerámicas, aplicación de presión en los procesos de soldadura. Sin embargo, como hemos señalado, muchas veces no existe una gran conexión entre el diseño del módulo termoeléctrico y la aplicación que se quiere realizar, desaprovechando las sinergias que existen entre ellos.

Como se menciona [2], las directrices que deberían seguirse en el futuro en relación con los diseños y desarrollos de equipos y sistemas basados tecnología Peltier pasarían por; “*diseños con geometrías específicas para cada tipo de aplicación*” y “*diseños con dimensiones particulares para cada aplicación*”. Esta idea sería

igualmente aplicable a los módulos termoeléctricos diseñados específicamente para generación; es decir, Seebeck.

El análisis de las ventajas e inconvenientes de la aplicación hacen pensar que la termoelectricidad y más concretamente la Ingeniería termoeléctrica ira expandiéndose a medida que vayan surgiendo nuevos materiales, nuevos diseños y nuevas posibilidades de aplicación. Se piensa que el desarrollo de un estudio por técnicas numéricas que tenga una buena conectividad con otros métodos empleados en el estudio de sistemas de disipación permitiría analizar de forma exacta el comportamiento de un módulo termoeléctrico teniendo en cuenta la capacidad de disipación del sistema. La posibilidad de desarrollar un estudio sobre el comportamiento de los módulos termoeléctricos cuyas conclusiones pueden tener una aplicación práctica en un gran número de equipos industriales constituye el principal motivo de este trabajo de investigación.

La comunidad científica, intenta aumentar el factor de mérito por medio de la búsqueda de nuevos materiales, incluidos los sistemas de baja dimensionalidad como puntos cuánticos y superredes. Sólo unos pocos, realizan investigación de los fenómenos termoeléctricos sin utilizar nuevos materiales, buscando una mejor comprensión de los principios físicos que rigen estos fenómenos [16].

No es descabellado pensar que ambas tendencias son perfectamente compatibles; nuevos materiales nos pueden aportar mejoras, pero también un profundo conocimiento de los principios físicos que rigen el fenómeno termoeléctrico que debe llevar a la aportación de mejoras. Así pues, es absolutamente necesaria la caracterización de una célula termoeléctrica con precisión, ya funcione en modo Peltier o en modo Seebeck. En consecuencia, cuando se trata de modelar el semiconductor es necesario conocer la figura de mérito. Son variados los métodos desarrollados para realizar estas medidas, pero deben ser considerados con cierto grado de precaución [1] [2].

## 1.2. EVOLUCIÓN.

Existen en la naturaleza tres tipos de fenómenos termoeléctricos: el efecto Seebeck, el Peltier y el Thomson (Lord Kelvin), de los cuales los dos primeros son, hasta ahora, los de mayor aplicación.

En 1821, Johann Seebeck descubrió el efecto que hoy en día lleva su nombre, éste consiste en que al conectar dos alambres conductores de metales diferentes en forma de lazo y mantener las uniones a temperaturas diferentes surge una corriente eléctrica. La observación de este hecho experimental convirtió a Seebeck en el descubridor de la termoelectricidad (que no es otra cosa que la conversión directa de calor en electricidad) a la que él llamó “termomagnetismo”.

La historia cuenta que Johann Seebeck no fue el primero en observar este efecto [1]. En *Historia de la Física*, su autor Mario Glozzi relata que en 1794 el italiano A. Volta descubrió que al calentar el extremo de un conductor de acero o mantenerlo a distintas temperaturas, surge una corriente eléctrica. El trabajo original de A. Volta consta de tres cartas dirigidas a Abbot Anton Mario Vassalle, profesor de Física de la

Universidad Real de Turín. En la primera de ellas, escrita el 10 de febrero de 1794, A. Volta cuenta al profesor que las piernas de las ranas son indicadores de electricidad muy sensibles. Volta hizo un circuito compuesto por dos recipientes con agua fría, puso la pierna de una rana junto con el extremo de un alambre de acero, mientras el otro lo mantuvo en agua caliente aproximadamente medio minuto, después lo sumergió en el otro recipiente. Y para su sorpresa ¡la pierna de la rana empezó a contraerse! Repitió el experimento varias veces, hasta que el alambre de acero se enfrió.

Este experimento es una buena prueba de que Volta fue el primero en observar el fenómeno de la termoelectricidad, sin embargo pasó inadvertido, y es muy probable que J. Seebeck no tuviera conocimiento del mismo.

Una de las aplicaciones del efecto Seebeck es la creación de fuentes de corriente eléctrica en las cuales la energía térmica se convierte en energía eléctrica. También puede emplearse para la medición precisa de temperaturas mediante un termopar, en el que una de las uniones se mantiene a una temperatura de referencia conocida (por ejemplo, un baño de hielo) y la otra se coloca en el lugar cuya temperatura quiere medirse. Las aplicaciones industriales de los termopares son muy comunes en el rango de  $-220^{\circ}\text{C}$  a  $+3300^{\circ}\text{C}$ . La sensibilidad típica es del orden de  $30\ \mu\text{V}/^{\circ}\text{C}$ . Debido a su bajo costo, facilidad de instalación y resistencia mecánica, los termopares son los sensores para temperatura de mayor uso en las plantas industriales.

Sólo trece años después del descubrimiento de Seebeck, en la revista francesa *Anales de Física y Química* apareció un artículo de J. C. A. Peltier sobre las temperaturas anormales observadas en la unión de dos conductores distintos al pasar por ella una corriente eléctrica. La esencia de este efecto, que lleva el nombre de Peltier y que básicamente es el contrario del efecto Seebeck, consiste en que al pasar una corriente eléctrica por un circuito en forma de lazo, que consta de dos alambres metálicos diferentes, una unión absorbe calor y la otra lo cede.

De esta forma, la diferencia de temperaturas en las uniones de un circuito formado por dos materiales conductores distintos genera una corriente eléctrica. La corriente eléctrica que pasa por este circuito crea en la unión una diferencia de temperatura. Es interesante que Peltier no haya descubierto esta relación, a pesar de que sus experimentos los realizó con un circuito termoeléctrico. Peltier estaba interesado en la distribución de la temperatura cerca de las uniones, por lo que la termoelectricidad sólo jugaba el papel de fuente de corrientes eléctricas débiles.

Las anomalías observadas por Peltier resultaron ser más fuertes cuanto más grandes eran las fuerzas termoelectromotrices, y principalmente aparecían en la unión de bismuto con antimonio. Peltier buscaba en sus experimentos la confirmación de que la ley de Joule-Lenz (generación de calor debido al paso de corriente eléctrica por un conductor) sólo era válida para corrientes eléctricas fuertes. Peltier pensaba que debido a las corrientes eléctricas débiles generadas por el termo elemento, sólo se mostraban las propiedades particulares de los metales. Esta idea no pudo ser confirmada en la mayoría de sus experimentos, y en las anomalías observadas en los contactos se mostraba la naturaleza de los metales, principalmente sus propiedades termoeléctricas. Buscaba la explicación en la dureza o suavidad del metal, en su conductividad eléctrica, y si los hechos no coincidían con sus expectativas, entonces se negaba a creer en las mediciones.

Tuvieron que pasar varios años durante los cuales Bequerel y otros científicos intentaron explicar el sentido verdadero del efecto Peltier, hasta que en 1838 Lenz realizó un experimento sencillo que puso fin a toda duda. Lenz puso una gota de agua en la unión de dos alambres, uno de bismuto y el otro de antimonio. Esta gota de agua se congeló al pasar una corriente eléctrica en una dirección y se derritió al cambiarle el sentido (se sabe que en un gramo de agua sólo se necesita ceder o absorber 80 calorías para que éste se congele o se derrita). Quedó claro que en la unión de dos conductores distintos, se genera o se absorbe calor con sólo cambiar el sentido de la corriente eléctrica.

En aquella época los fenómenos termoeléctricos no llamaron la atención de los físicos, quienes se encontraban ocupados con el estudio del electromagnetismo, lo cual llevó a Faraday al descubrimiento de la inducción electromagnética. La Física iba por el camino de la generalización de las leyes de la teoría de Maxwell, mientras que la Ingeniería iba por el de las máquinas electromagnéticas. Pasaron 30 años desde el descubrimiento de Seebeck, y con la aparición de la termodinámica surgió el interés por todo tipo de transformación de energía, dentro de dichas transformaciones se encontraba la de energía térmica y eléctrica en los efectos Seebeck y Peltier.

Precisamente este era el camino que seguía W. Thomson (Lord Kelvin), uno de los fundadores de la termodinámica. El análisis termodinámico que hizo de la termoelectricidad y del efecto Peltier lo llevaron no sólo al establecimiento del enlace entre los dos efectos, sino al descubrimiento de un tercer efecto, que lleva su nombre y consiste en la generación o absorción extra de calor (además del calor de Joule) al pasar una corriente por un conductor homogéneo en el cual existe un gradiente de temperaturas.

En 1885 Lord Rayleigh calculó (no del todo correcto) el coeficiente de eficiencia térmica de un generador termoeléctrico. En 1909 E. Altenkirch propuso de nuevo el mismo cálculo, sólo que de forma correcta. En 1910, el mismo E. Altenkirch propuso el problema técnico del calentamiento y enfriamiento termoeléctrico. Sin embargo, en ese entonces los únicos conductores conocidos eran los metales, y resultaron económicamente ineficientes. Surgieron algunos tipos de termoelectrogeneradores, pero no fue posible su distribución debido a que su coeficiente de eficiencia térmica no pasaba del 0.6%, por lo que la termoelectricidad pasó de nuevo a ser parte de los cursos de Física, junto con la luminiscencia y la piezoelectricidad.

Por iniciativa de A. F. Ioffe [2], Yu. P. Maslovets inició el estudio de la termoelectricidad en semiconductores y en 1940 emitió un comunicado sobre un termo elemento con coeficiente de eficiencia térmica de aproximadamente el 3%, cuyas ramas estaban hechas de sulfato de plomo, en donde además, una de las ramas tenía restos de azufre y la otra de plomo. Ambos crearon la primera batería industrial cuya fuente de energía era una lámpara de petróleo.

La explicación física de los efectos Seebeck y Peltier puede presentarse de la siguiente forma: la energía cinética del gas de electrones clásico crece de forma proporcional a la temperatura. Si a lo largo del conductor existe una caída de temperatura, entonces los electrones del extremo caliente reciben mayor energía y velocidad que los que se encuentran en el extremo frío. En un semiconductor, la

concentración de electrones libres también crece con el aumento de la temperatura y consecuentemente habrá mayor cantidad de electrones en el extremo caliente que en el extremo frío y el flujo de electrones del lado caliente al lado frío será mayor que el flujo en sentido contrario. En el extremo frío se concentrará una mayor cantidad de cargas negativas, mientras que en el extremo caliente se tendrá una mayor cantidad de cargas positivas. Este proceso de acumulación de carga continúa hasta que la diferencia de potencial que surge como consecuencia de esta acumulación genera un flujo de electrones en dirección contraria e igual al primero, con lo que se establece el estado estacionario. La suma algebraica de estas diferencias de potenciales en el circuito da una componente de la fuerza termoelectromotriz.

En consecuencia, la esencia del efecto Peltier se puede explicar debido a la presencia de una barrera potencial en la unión de los conductores, por lo que la energía cinética promedio de los electrones en ambos lados de la unión es diferente. Para una configuración determinada de la barrera potencial y en dependencia de la dirección de la corriente eléctrica, los portadores de carga disminuyen la energía cinética promedio, con lo que se obtiene un enfriamiento y calentamiento debido a este fenómeno termoeléctrico.

Otra interpretación física del efecto Peltier es que la corriente eléctrica que pasa a través del material homogéneo siempre es acompañada por un flujo de calor, al cual llamaremos flujo de calor de deriva [3]. Este flujo de calor es igual a  $q_{\Pi} = \Pi j$ , en donde  $\Pi = \alpha T$  es el coeficiente Peltier,  $\alpha$  es el coeficiente Seebeck,  $T$  es la temperatura y  $j$  es el vector de la densidad de corriente eléctrica. Cuando los coeficientes Peltier de ambos medios son diferentes, el flujo de calor de deriva que entra es diferente del flujo de calor de deriva que sale. Precisamente la diferencia entre estos flujos ( $\Pi_1 - \Pi_2$ ) da el calentamiento o el enfriamiento en la unión dependiendo de la relación que existe entre los coeficientes y la dirección de la corriente eléctrica. Para los semiconductores tipo  $n$  se tiene que  $\Pi_n < 0$ , y para los semiconductores de tipo  $p$  se tiene que  $\Pi_p > 0$ . Por lo que en el contacto entre dos semiconductores tipo  $n$  ( $\Pi_{1,2} < 0$ ) se obtiene una distribución de temperatura como se muestra en la fig. 1.1.

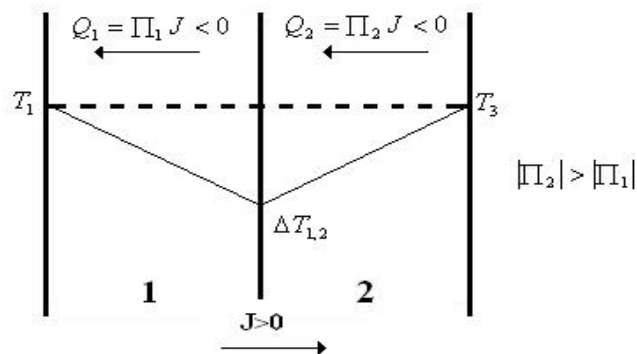


Figura 1.1. Distribución de temperatura en el contacto entre dos semiconductores tipo  $n$ .



Si ahora se tiene un contacto tipo  $n-p$  entonces el efecto de enfriamiento será mucho más fuerte, como se observa en la figura 2.

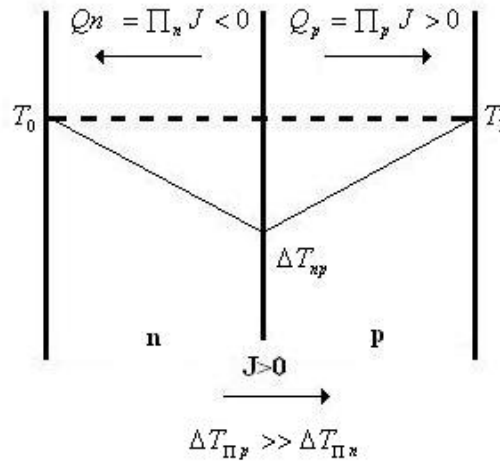


Figura 1.2. Efecto de enfriamiento en un contacto tipo  $n-p$  .

Si bien el efecto Peltier, como ya se ha comentado, es conocido desde 1834, su aplicación práctica necesitó del desarrollo de los semiconductores, pues éstos resultan ser buenos conductores de la electricidad pero pobres conductores del calor. La circulación de una corriente eléctrica a través de dos materiales semiconductores con diferente densidad de electrones libres, produce que se libere o se absorba energía. La transferencia de energía tiene lugar en forma de flujo calorífico entre las dos caras de los semiconductores [16].

El enfriamiento termoeléctrico empezó a ser factible a partir de los estudios de Telkes en los años 30 y de Lofee en 1956. Los nuevos materiales semiconductores irrumpían en la escena produciendo rendimientos mucho más altos. Telkes utilizó pares o soldaduras de  $PbS$  y  $ZnSb$  y Loffee descubrió el uso de  $PbTe$  y  $PbSe$  [15]. Actualmente, se emplea fundamentalmente el bismuto-telurio como material semiconductor, fuertemente dopado para crear un exceso (tipo- $n$ ) o una deficiencia (tipo- $p$ ) de electrones.

En adelante, todos los efectos relacionados con la aparición de distribuciones de temperatura debida a un flujo de corriente los llamaremos efectos electro-térmicos. Por esta razón, consideramos que el efecto Peltier y el efecto que se presenta en el siguiente párrafo son fenómenos electro-térmicos en lugar de fenómenos termoeléctricos [4]. Bajo esta definición el efecto Seebeck es un efecto termoeléctrico ya que el gradiente de temperatura conlleva a la aparición de una corriente eléctrica, mientras que el efecto Peltier es un efecto electro-térmico debido a que la corriente eléctrica conlleva a la aparición de un gradiente de temperatura.

### 1.3. ESTADO DEL ARTE.

#### 1.3.1. NUEVO EFECTO ELECTROTÉRMICO: “Barrierless Electrothermal Effect”.

Un análisis cuidadoso del modelo que explica los efectos electro térmicos y sus interpretaciones físicas nos indica la existencia de un efecto “Barrierless Electrothermal Effect” [5]. Éste aparece cuando la conductividad térmica superficial  $\eta$  es finita. La estructura que se presenta en la fig. 1.3, está formada por dos semiconductores tipo- $n$  distintos ( $\Pi_{1,2} < 0$ ).

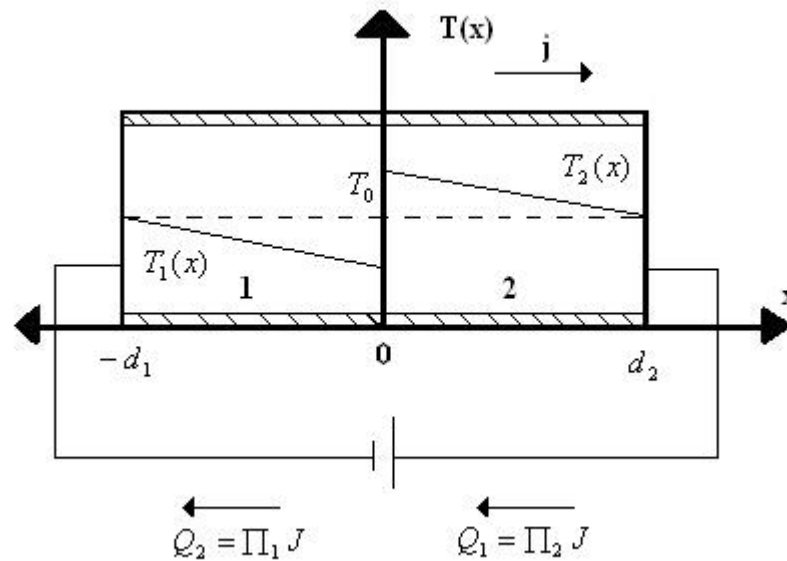


Figura 1.3. Efecto termoeléctrico en la barrera de potencial.

El flujo de calor de deriva  $Q_1$  que entra por la superficie  $x=0$ , no puede pasar en su totalidad debido a que la conductividad térmica superficial es finita, por lo que el área a la derecha del contacto se calienta. Al otro lado del contacto, el flujo de calor de deriva  $Q_2$  sale de la interfase llevándose energía, la cual no puede ser compensada por el flujo de calor de deriva que pasa por la superficie de contacto  $x=0$ . En consecuencia, el lado derecho del contacto se calienta y el lado izquierdo se enfría.

La existencia de este efecto se puede analizar desde el punto de vista del principio de Chatelier-Brown [6]. De acuerdo a este principio, los flujos de calor de deriva generados por el paso de corriente eléctrica deben ser compensados por flujos de calor en dirección contraria.

Debido a su naturaleza, los flujos de compensación sólo pueden ser flujos de difusión térmica  $Q = -\lambda \Delta T$ , en donde  $\lambda$  es la conductividad térmica. La distribución espacial de la temperatura debida a la aparición de los flujos de difusión térmica se muestra en la fig. 6, para una aproximación lineal de la corriente eléctrica y para valores

finitos de la conductividad térmica superficial. Si además se tiene un contacto tipo  $n-p$ , el efecto es aún mucho mayor, como se observa en la figura 1.4.

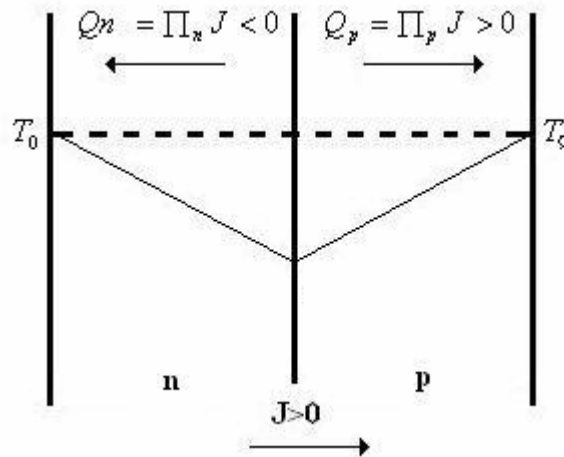


Figura 1.4. Efecto en unión  $n-p$ .

Pero cuando se estudia el paso de calor y corriente por un contacto tipo  $n-p$  es necesario tomar en cuenta la transformación de electrones en huecos y de huecos a electrones en el contacto, es decir, se debe tomar en cuenta el fenómeno de la recombinación [7]. La descripción de los flujos de difusión-deriva se fundamenta en el trabajo de Einstein de 1905 sobre el movimiento browniano.

La predicción del nuevo efecto electrotérmico se hizo en el Departamento de Física del CINVESTAV como resultado del estudio de la termoelectricidad. Durante los últimos doce años se han obtenido resultados interesantes en esta línea de investigación. Se obtuvo un método nuevo para calcular la fuerza termoelectromotriz en semiconductores bipolares dentro de la aproximación lineal, que toma en cuenta los portadores de carga fuera de equilibrio generados en la muestra después de aplicar un campo de temperatura. Por primera vez se definió con precisión cuáles son los portadores de carga fuera de equilibrio y cómo debe escribirse la ecuación de Poisson para tomarlos en cuenta. También por vez primera se tomó en cuenta el término proporcional al cambio de temperatura local producido por el gradiente de temperatura aplicado en la expresión para la recombinación volumétrica para calcular la fuerza termoelectromotriz, dando por resultado que ésta y la resistencia del semiconductor dependen no sólo de los parámetros tradicionales como las conductividades eléctricas de electrones y huecos, sino también de las tasas de recombinación volumétrica y superficial [8-10]. Otro resultado importante y de incidencia directa es el papel que juega la recombinación en el efecto de enfriamiento en el contacto [3].

### 1.3.2. IMPORTANCIA DE LA FIGURA DE MÉRITO $Z$ .

La figura de mérito  $Z$  o su equivalente adimensional  $ZT$  no es el único factor que determina la elección del material pero sí es el más importante [11]. Precisamente la figura de mérito determina la eficiencia de los dispositivos termoeléctricos.

Se define como la relación  $Z=\alpha^2 \sigma / \lambda$ , en donde  $\sigma$  es la conductividad eléctrica. Es común usar el término “factor de potencia” para designar  $\alpha^2 \sigma$  o  $\alpha^2 \sigma T$ , ya que este término sólo contiene las propiedades electrónicas, mientras que  $\lambda$  siempre contiene una contribución grande de la red.

La refrigeración a temperatura ambiente es una de las aplicaciones termoeléctricas más comunes. Los materiales que se utilizan principalmente son las aleaciones de  $Bi_2Te_3$  con  $Sb_2Te_3$  y  $Bi_2Se_3$ . Éstas tienen un valor de  $zT$  alrededor de la unidad. Se han encontrado materiales con valores de  $zT$  por encima de la unidad, pero todavía no se tienen materiales con valores de  $zT$  mucho mayores.

Uno de los principales problemas en la conversión de energía térmica o solar en energía eléctrica es la baja eficiencia de los convertidores existentes basados en semiconductores. Principalmente porque una parte considerable del flujo de energía se lleva a cabo a través del subsistema de fonones (oscilaciones térmicas de la red cristalina) los cuales no toman parte en la generación de la fuerza electromotriz.

Concretamente en un trabajo [12] se propuso usar la diferencia de temperaturas entre los portadores de carga y los fonones con el fin de aumentar la eficiencia de los convertidores fotoeléctricos. En este caso se observa que se reduce la parte del flujo de calor que llevan los fonones.

En los convertidores termoeléctricos se puede reducir el flujo de energía hacia el subsistema de fonones incrementando la concentración de portadores, sólo que en este caso el aumento de la eficiencia está limitado por la disminución de la potencia termoeléctrica [11]. Una forma más de disminuir el flujo de calor por medio del subsistema de fonones es con la aparición del arrastre electrón-phonon<sup>13</sup>. En este caso la caída de temperatura en el sistema de electrones puede ser 1000 veces mayor a la caída de temperatura entre la fuente de calentamiento y la de enfriamiento [13].

Muchos de los materiales que hoy se usan para la refrigeración y generación termoeléctrica fueron descubiertos hace mucho tiempo. Sin embargo, en los últimos años se han reportado resultados interesantes en sistemas compuestos y aleaciones, las cuales incluyen a las *skutterudites*, *clathrates* y aleaciones *half-Heusler*.

### 1.3.3. ELEMENTOS TERMOELÉCTRICOS.

Existen en el mercado dos tipos de placas: las llamadas placas de efecto Peltier o termoeléctricas que se utilizan para enfriar y las placas de efecto Seebeck para generar corriente eléctrica. Las placas de efecto Peltier son las más empleadas debido a que su costo es cada vez menor y sus aplicaciones para el mercado del consumo se incrementan día a día. Las placas de efecto Seebeck son las de mayor costo. Prometen ser

importantes en un futuro no muy lejano y permiten recuperar energía de focos calientes, como por ejemplo, muros y techos en edificios o el de los tubos de escape en los automóviles.

Una placa termoeléctrica está constituida por una serie de elementos semiconductores de tipo N y P que están dispuestos sobre una superficie cerámica, eléctricamente en serie y térmicamente en paralelo.

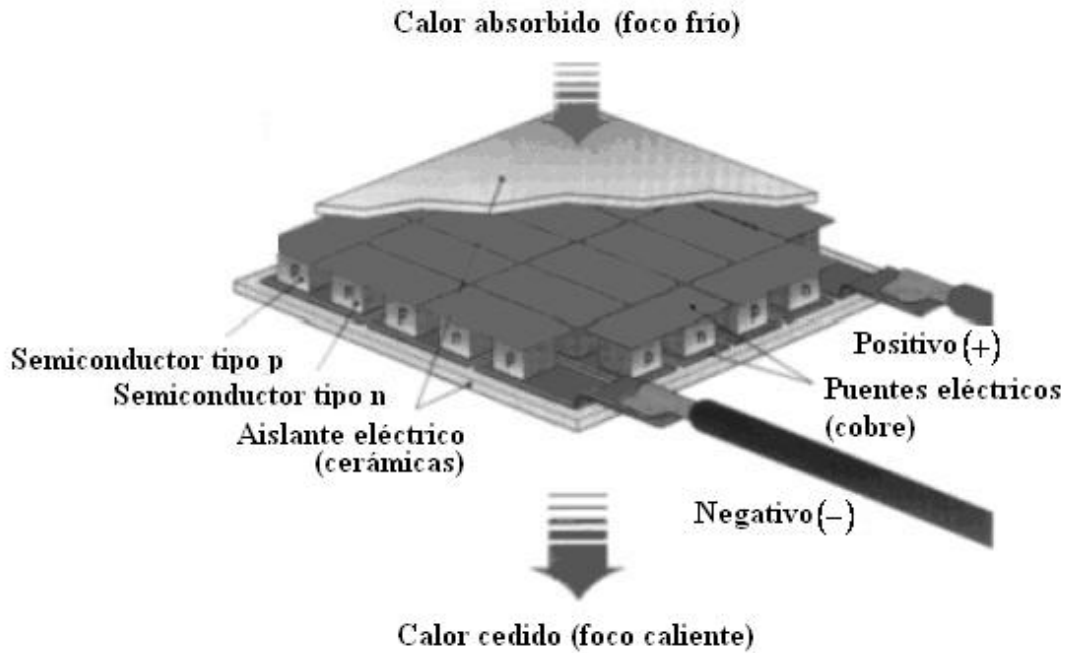


Figura 1.5. Placa termoeléctrica.

Existen también las placas multinivel con una estructura que se puede observar en la figura 1.6. Estas placas multinivel, permiten conseguir saltos térmicos importantes, pudiendo llegar incluso a diferencias de 130 °C. Las potencias a disipar, a medida que se aumentan los gradientes de temperatura son cada vez menores, pero las ventajas de poder refrigerar puntualmente son muy importantes.

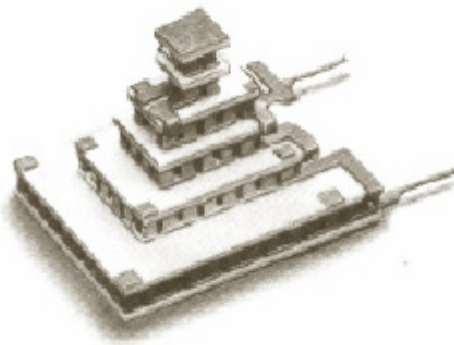


Figura 1.6. Placa termoeléctrica multinivel.

La refrigeración por métodos termoeléctricos podría sustituir a los sistemas de refrigeración actuales, eliminando el uso de clorofluorocarbonos, gases contaminantes que destruyen la capa de ozono. Además del alto beneficio que lo anterior representa en términos ecológicos, la refrigeración termoeléctrica posee diversas ventajas:

- Producción de frío y calor indistintamente invirtiendo la polaridad de la tensión aplicada.
- Ser totalmente silenciosa y no producir vibraciones.
- Fácil variación de la potencia refrigerante, actuando sobre la tensión de alimentación.
- No necesita mantenimiento.
- No posee elementos móviles.
- Puede funcionar en cualquier posición.

#### **1.3.4. TENDENCIAS DE INVESTIGACIÓN ACTUALES.**

La comunidad científica intenta aumentar el factor de mérito por medio de la búsqueda de nuevos materiales, incluidos los sistemas de baja dimensionalidad como puntos cuánticos y *super-lattice*. Sólo unos pocos, realizan investigación de los fenómenos termoeléctricos sin utilizar nuevos materiales, buscando una mejor comprensión de los principios físicos relacionados con estos fenómenos y como ya se ha comentado en el apartado anterior no es descabellado pensar que ambas tendencias son perfectamente compatibles; nuevos materiales nos pueden aportar mejoras, pero también un profundo conocimiento de los principios físicos que rigen el fenómeno termoeléctrico debe llevar a la aportación de mejoras. Así pues, es absolutamente necesaria la caracterización de una célula termoeléctrica con precisión, ya funcione en modo Peltier o en modo Seebeck.

El estudio de los fenómenos termoeléctricos normalmente se ha llevado a cabo usando modelos analíticos resultado de aplicar una serie de simplificaciones sobre las ecuaciones constitutivas de los materiales termoeléctricos. Dichas simplificaciones hacen que determinados efectos no sean tenidos en cuenta pudiendo conducir a resultados no muy precisos.

En los últimos años se han comenzado a realizar modelos utilizando métodos numéricos como los elementos finitos y condiciones de contorno que permiten tener en cuenta la mayor parte de las simplificaciones realizadas en los modelos analíticos.

En este estado del arte se hace referencia a diferentes modelos que permitirían contrastar los resultados con el que desarrolla esta investigación..

#### **1.3.5. MODELO DE UN TERMOELEMENTO IDEAL.**

Como ya se ha comentado, la técnica de cálculo más empleada en la industria termoeléctrica es el uso de fórmulas analíticas que resultan de la resolución de las ecuaciones que definen los fenómenos termoeléctricos bajo una serie de hipótesis

simplificadoras. Así, podemos obtener las ecuaciones que definen la transmisión de calor de un termoelemento a partir de las ecuaciones constitutivas de los materiales termoeléctricos:

$$j = -\frac{1}{\rho} * \Delta V - \frac{\sigma}{\rho} * \Delta T \quad (1.1)$$

$$q = \sigma * T * j - \lambda * \Delta T \quad (1.2)$$

y asumiendo la condición de estado estacionario tenemos las ecuaciones de equilibrio:

$$\Delta j = 0 \quad (1.3)$$

$$\Delta q + j \cdot \Delta V = 0 \quad (1.4)$$

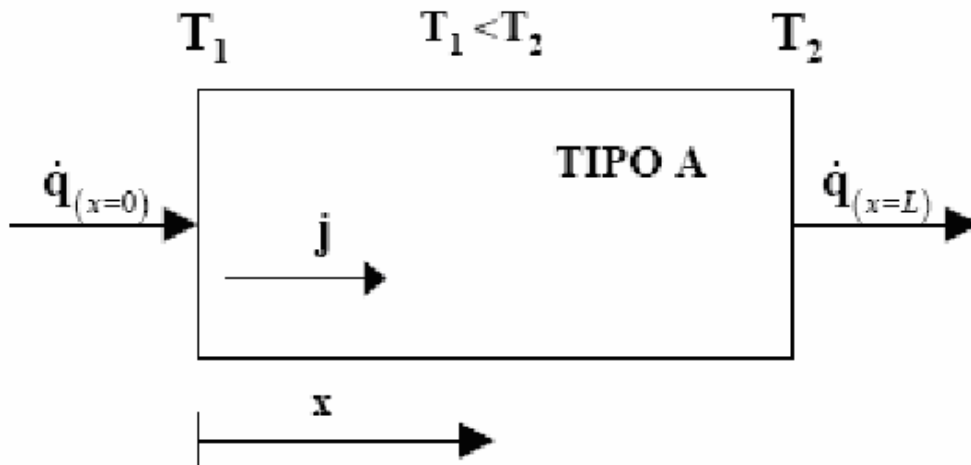


Figura 1.7. Modelo unidimensional de un termoelemento.

La primera consideración que se va a realizar para resolver las dos ecuaciones de equilibrio es despreciar cualquier intercambio de calor en dirección perpendicular a la dirección del flujo de corriente, debido a que en las células termoeléctricas los *pellet* tienen propiedades isotrópicas de conducción de calor en la dirección de la corriente. Se trabaja por tanto con un **modelo unidimensional**. Las ecuaciones constitutivas de los materiales termoeléctricos así como las ecuaciones de equilibrio vendrían dadas por las siguientes expresiones:

$$j = -\frac{1}{\rho} * \frac{\delta V}{\delta x} - \frac{\sigma}{\rho} * \frac{\delta T}{\delta x} \quad (1.5)$$

$$q = \sigma * T * j - \lambda * \frac{\delta T}{\delta x} \quad (1.6)$$

$$\delta j / \delta x = 0 \quad (1.7)$$

$$\delta q / \delta x = -j \cdot \delta V / \delta x \quad (1.8)$$

De la primera ecuación de equilibrio (1.7), se deduce que la densidad de corriente eléctrica tiene que ser constante en todo el dominio. Por conservación de la carga y al considerar estado estacionario, el flujo de corriente eléctrica es constante y por tanto podemos decir que:

$$j = j_0 * e_x \quad (1.9)$$

donde  $e_x$  representa un vector unitario de la dirección del eje x.

Teniendo en cuenta las ecuaciones (1.6) y (1.9) y sustituyendo en la ecuación (1.5), se obtiene la siguiente expresión:

$$\frac{\delta}{\delta x} (\sigma * T * j_0 - \lambda * \frac{\delta T}{\delta x}) = \rho * j_0^2 + \sigma * j_0 * \frac{\delta T}{\delta x} \quad (1.10)$$

La ecuación anterior se puede reescribir tomando como variable la distribución espacial de temperatura T(x) y por tanto:

$$\lambda * \frac{\delta^2 T}{\delta x^2} - j_0 * \frac{\delta}{\delta x} (\sigma * T) + \sigma * j_0 * \frac{\delta T}{\delta x} = -\rho * j_0^2 \quad (1.11)$$

Bajo la consideración de propiedades constantes del material, la ecuación (1.11) se reduce a:

$$\delta^2 T / \delta x^2 = -(\rho / \lambda) j_0^2$$

$$\delta^2 T / \delta x^2 = -C_0 \quad (1.12)$$

Donde:

$$C_0 = \frac{\rho}{\lambda} * j_0^2$$

La ecuación (1.12) tiene una solución del tipo:

$$T_A(x) = -C_0 * \frac{x^2}{2} + C_1 * x + C_2 \quad (1.13)$$

El cálculo de las constantes C1 y C2 viene determinado por las condiciones de contorno del problema. Si la temperatura de ambos extremos es conocida:

$$T_A(x = 0) = T_1$$

$$T_A(x = L) = T_2$$



El valor de las constantes viene dado por las siguientes expresiones:

$$C_1 = \frac{1}{L_A} * (T_2 - T_1 + C_0 * \frac{L_A^2}{2})$$

$$C_2 = T_1$$

Y la distribución de temperaturas a lo largo del termoelemento quedaría expresada de la siguiente forma:

$$T_A(x) = T_1 + \frac{x}{L_A} * (T_2 - T_1) + \frac{1}{2} * \frac{\rho_A}{\lambda_A} * j_0 * x * (L_A - x) \quad (1.14)$$

Nótese que la distribución de las temperaturas en el interior del termoelemento se compone de un término lineal, que sería el que existiría si no hubiese circulación de corriente y un término cuadrático debido al efecto Joule.

Aplicando la ecuación (1.5) se puede calcular la distribución del flujo de calor en el interior del termoelemento.

$$q_A(x) = \sigma_A * j_0 * \left[ T_1 + \frac{x}{L_A} * (T_2 - T_1) + \frac{1}{2} * \frac{\rho_A}{\lambda_A} * j_0^2 * x * (L_A - x) \right] - \lambda_A * \left[ \frac{T_2 - T_1}{L_A} + \frac{1}{2} * \frac{\rho_A}{\lambda_A} * j_0^2 * (L_A - 2x) \right] \quad (1.15)$$

Y por tanto el flujo de calor tanto en la sección inicial del termoelemento como en la final se obtendría simplemente por sustitución del valor de la coordenada x.

$$q_a(x=0) = \sigma_a \cdot j_0 \cdot T_1 - \frac{1}{2} \cdot \rho_a \cdot L_A \cdot j_0^2 - \lambda_a \cdot \frac{T_2 - T_1}{L_A} \quad (1.16)$$

$$q_a(x=L_A) = \sigma_a \cdot j_0 \cdot T_2 - \frac{1}{2} \cdot \rho_a \cdot L_A \cdot j_0^2 - \lambda_a \cdot \frac{T_2 - T_1}{L_A} \quad (1.17)$$

Considerando que el termoelemento tiene una sección transversal de valor constante y de valor  $A_A$  y que la corriente eléctrica que circularía por el termoelemento fuese  $I = j_0 * A_A$ , la potencia calorífica absorbida en el extremo izquierdo del termoelemento y cedida en el extremo derecho serían:

$$Q_{AC} = \sigma_A \cdot I \cdot T_1 - \frac{1}{2} \cdot \rho_A \cdot \frac{L}{A} \cdot I^2 - \lambda_A \cdot \frac{A_A}{L_A} \cdot (T_2 - T_1) \quad (1.18)$$

$$Q_{AH} = \sigma_A \cdot I \cdot T_2 - \frac{1}{2} \cdot \rho_A \cdot \frac{L}{A} \cdot I^2 - \lambda_A \cdot \frac{A_A}{L_A} \cdot (T_2 - T_1) \quad (1.19)$$

Los signos de las ecuaciones anteriores se corresponden a la figura (Fig. 1.7), correspondiente al modelo unidimensional de un termoelemento considerando la dirección de corriente en el mismo sentido del gradiente de temperaturas, considerando:

- Positivos (+), sentido positivo del eje x, en  $x = 0$ , cuando el flujo de calor entra en el termoelemento, y en  $x = L$  cuando el flujo sale del mismo.
- Negativos (-), sentido negativo en el eje x, en  $x = 0$  cuando el flujo sale del termoelemento, y en  $x = L$  cuando el flujo entra en el mismo.

Si consideramos ahora (Fig. 1.8), un par termoeléctrico constituido por dos termoelementos, uno dopado tipo n y otro tipo p, unidos entre sí por puentes eléctricos ideales; es decir, considerando las resistencias térmica y eléctrica nulas. Esta suposición implica que la temperatura de los extremos de cada termoelemento va a coincidir con las temperaturas en las superficies exteriores de los puentes eléctricos.

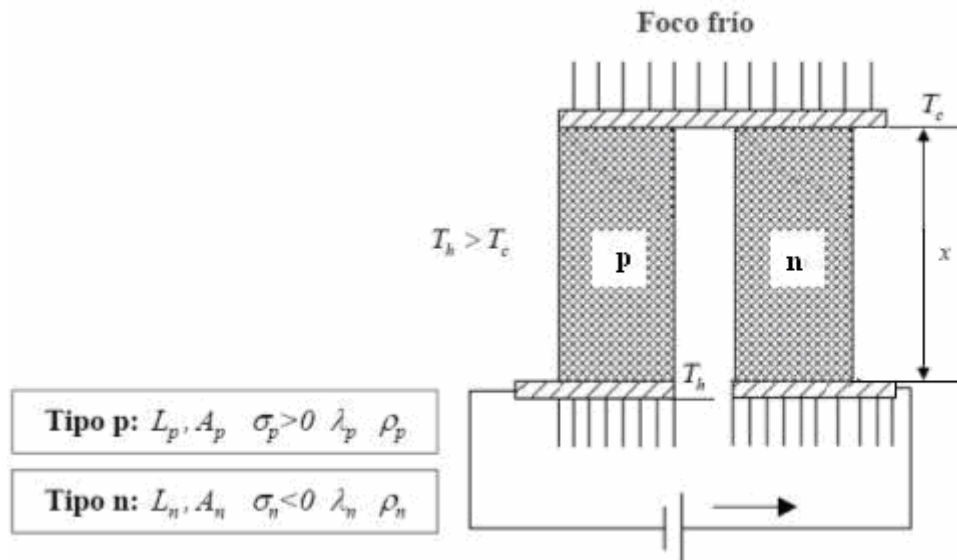


Figura 1.8. Par termoeléctrico p-n.

Denominando foco frío donde el efecto Peltier produce flujo de calor desde el medio hacia el sistema (par termoeléctrico) y para las variables asociadas a él, utilizaremos el subíndice "c". De igual forma se denomina foco caliente, a aquel en el que el efecto Peltier produce flujo de calor desde el sistema (par termoeléctrico) hacia el medio y para las variables asociadas a él utilizaremos el subíndice "h".

De acuerdo con la ecuación (1.18), el calor total absorbido del foco frío será:

$$Q_c = Q_{pc} + Q_{nc} = (\sigma_p - \sigma_n) * I * T_c - \frac{1}{2} * I^2 * (\rho_n * \frac{L_n}{A_n} + \rho_p * \frac{L_p}{A_p}) - (\lambda_n * \frac{L_n}{A_n} + \lambda_p * \frac{L_p}{A_p}) * \Delta T \quad (1.20)$$

Expresión que se puede reescribir como:

$$Q_c = (\sigma_p - \sigma_n) * I * T_c - \frac{1}{2} * I^2 * R - K * \Delta T \quad (1.21)$$

Donde R representa la resistencia eléctrica y K la conductancia térmica total del par termoeléctrico, siendo  $\Delta T$  la diferencia de temperaturas entre la cara fría y la cara caliente.

$$R = \rho_n \cdot \frac{L_n}{A_n} + \rho_p \cdot \frac{L_p}{A_p} \quad (1.22)$$

$$K = \lambda_n \cdot \frac{L_n}{A_n} + \lambda_p \cdot \frac{L_p}{A_p} \quad (1.23)$$

$$\Delta T = T_h - T_c \quad (1.24)$$

En la ecuación (1.21) quedan perfectamente diferenciados los efectos de las dos irreversibilidades que tienen lugar en los termoelementos. Por un lado el efecto joule, que cuando se consideran propiedades constantes del material se reparte por igual entre el foco frío y caliente, y por otro el efecto Fourier que se pone de manifiesto al existir un gradiente térmico entre el foco caliente y frío.

El efecto Peltier es controlado por el coeficiente Peltier, definido como el producto del coeficiente de Seebeck del semiconductor y la temperatura absoluta de la unión.

El efecto Peltier está relacionado con un efecto refrigerador cuando la corriente pasa de un semiconductor tipo n a un semiconductor de tipo p, y con efecto calefactor cuando la corriente pasa de un semiconductor tipo p a un tipo n.

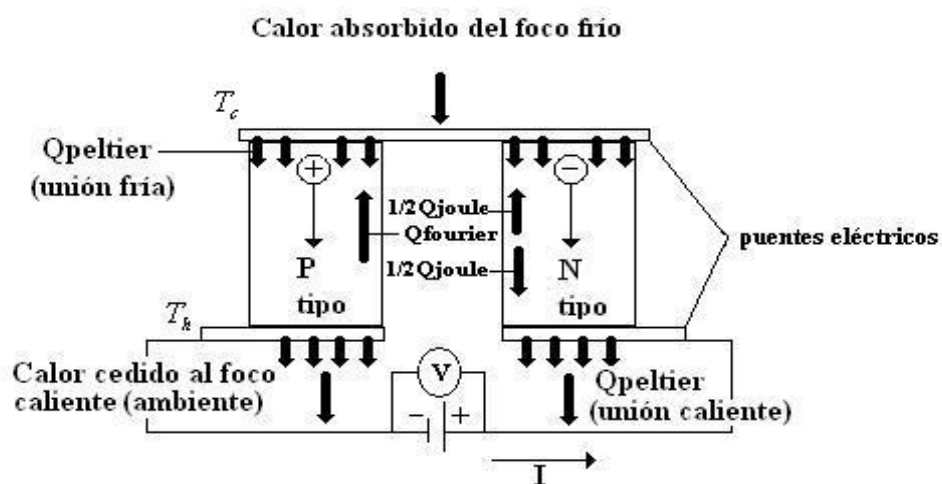


Figura 1.9. Par termoeléctrico funcionando como refrigerador.

Invirtiéndolo la polaridad de la corriente se invierte el sentido de la transferencia de calor.

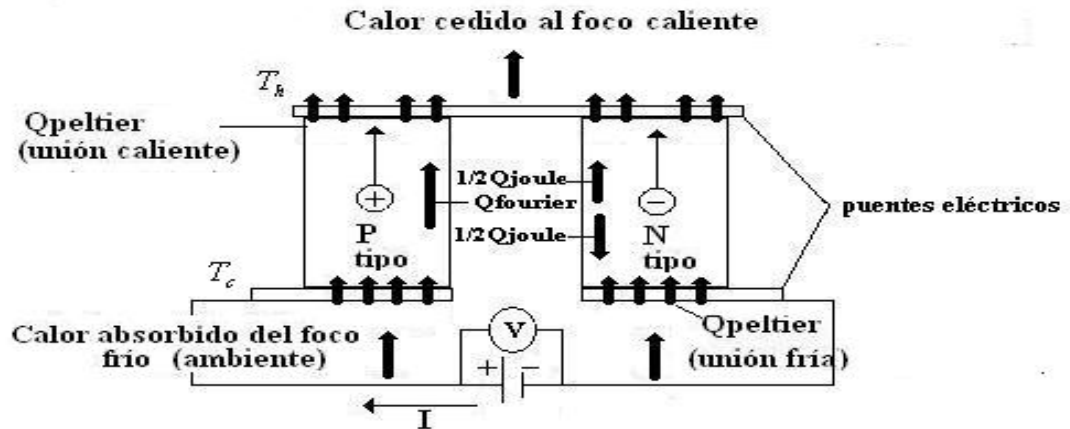


Figura 1.10. Par termoeléctrico funcionando como bomba de calor.

Las ecuaciones descritas anteriormente representan expresiones tradicionales que se utilizan en el mundo de la Ingeniería termoeléctrica para realizar cálculos analíticos.

La ecuación (1.21) obtenida ya por Ioffe, [19], representa la ecuación básica de cualquier cálculo del comportamiento de un par termoeléctrico, y también es referencia más recientemente en [35], y [36].

Ahora bien, en su obtención se han supuesto una serie de condiciones y también simplificaciones que son fuente de errores que en algunos casos pueden llegar a ser importantes:

- **Flujo eléctrico unidimensional.** Esta suposición se puede considerar cierta en termoelementos de sección constante y de propiedades isotrópicas.
- **Flujo de calor unidimensional.** Suposición válida en termoelementos de sección constante cuando se desprecian las pérdidas de calor a través de las superficies laterales, es decir, cuando se consideran adiabáticas. Hoy en día comienzan a aparecer en el mercado gamas de módulos termoeléctricos en los que los huecos entre termoelementos del par se rellenan con siliconas no conductoras que implican que esta suposición sea cierta. La misión de estas siliconas conductoras a parte de servir como aislante térmico, es evitar fenómenos de condensaciones en el lado frío así como evitar que polvo u otras impurezas se acumulen con el tiempo.

- **Propiedades termoeléctricas constantes de los materiales.** Realizar esta suposición implica despreciar el efecto Thomson. Esta suposición puede ser fuente de error porque las propiedades termoeléctricas de los materiales semiconductores son función de la temperatura. Suponer propiedades constantes de los materiales semiconductores solamente es admisible cuando el salto térmico entre caras del par termoeléctrico sea bastante pequeño.
- **Modelo que únicamente tiene en cuenta los dos termoelementos.** Esta suposición implica:
  - Puentes eléctricos ideales sin considerar su resistencia eléctrica y su resistencia térmica, ni las resistencias de contacto en las uniones entre termoelementos y puentes eléctricos.
  - Placas cerámicas y materiales de unión a los pares termoeléctricos ideales. Las cerámicas introducen una resistencia térmica no despreciable que aumenta salto térmico entre las caras de cada termoelemento.
  - El flujo de calor de estas superficies cerámicas y materiales de unión no se puede considerar unidimensional.

Diferentes investigadores, muchos de nuestro grupo europeo, han realizado una serie de trabajos en los que se han incluido modificaciones más o menos complejas sobre las ecuaciones que rigen los fenómenos termoeléctricos. Estos trabajos solucionan algunos de los problemas que plantean las simplificaciones aplicadas a la obtención de las ecuaciones básicas.

### 1.3.6. PROPIEDADES TERMOELÉCTRICAS EN FUNCIÓN DE LA TEMPERATURA.

#### 1.3.6.1. Coeficiente de Seebeck en función de la temperatura.

Aunque las fórmulas anteriores representan una buena aproximación a la hora de realizar diseños de aplicaciones termoeléctricas, no es realista asumir que el coeficiente de Seebeck, la resistividad eléctrica y la conductividad térmica de los termoelementos que constituyen el par termoeléctrico sean independientes de la temperatura. Los errores que se comenten al asumir esta simplificación pueden ser importantes sobre todo cuando los pares termoeléctricos trabajan bajo saltos térmicos grandes.

En este caso, y volviendo a trabajar con el modelo unidimensional, en el que las paredes laterales son adiabáticas, la ecuación a resolver para obtener la distribución de las temperaturas a lo largo del termoelemento vendría dada por la siguiente expresión:

$$\frac{\delta}{\delta x} \left[ \lambda_{p,n}(T) * A_{p,n} * \frac{\delta T}{\delta x} \right] + I * T * \frac{\delta \sigma_{p,n}(T)}{\delta T} * \frac{\delta T}{\delta x} + \frac{I^2 * \rho_{p,n}(T)}{A_{p,n}} = 0 \quad (1.25)$$

Ecuación diferencial de segundo orden con coeficientes no constantes, que no tiene solución analítica. Una simplificación que hizo Ioeffe en [19] y también empleada por Yu en [37] y Arenas en [2] es considerar los valores promedios tanto de conductividad térmica como de resistividad eléctrica en el rango de temperaturas de trabajo. Esta aproximación es aceptable si se tiene en cuenta que los efectos irreversibles que caracterizan estas propiedades son fenómenos volumétricos que tienen lugar a lo largo del termoelemento. De hecho Ioeffe en [19] propone el uso de valor promedio de producto  $\rho\lambda$  en vez del producto del valor medio de las dos propiedades por separado.

Ioeffe, Yu y Arenas referenciados en el párrafo anterior, muestran una forma de considerar de alguna manera la dependencia de coeficiente de Seebeck con la temperatura en los materiales termoelectricos. Realizar los cálculos con el valor medio de coeficiente de Seebeck en el rango de temperaturas de trabajo de los termoelementos representa con mayor exactitud la influencia del efecto Thomson que la consideración del valor del coeficiente de Seebeck a la temperatura que se encuentra la unión fría. Sin embargo, sigue siendo necesario considerar un valor constante para la conductividad térmica y resistividad eléctrica.

### 1.3.6.2. Dependencia con la temperatura de la resistividad eléctrica y la conductividad térmica de los termoelementos.

Buist, R.J. en [38] propone trabajar con las ecuaciones que definen el comportamiento de un termoelemento en las que se consideran constantes las propiedades termoelectricas por su sencillez. Así para termoelemento genérico con coeficiente de Seebeck  $\sigma$ , resistividad eléctrica  $\rho$  y conductividad térmica  $\lambda$  de sección transversal A y longitud L, la potencia frigorífica absorbida por el termoelemento en el foco frío vendría dada por la siguiente expresión:

$$Q_c = \sigma * I * T_c - \frac{1}{2} * I^2 * \rho * \frac{L}{A} - \lambda * \frac{A}{L} * (T_h - T_c) \quad (1.26)$$

La potencia calorífica cedida en el foco caliente seria:

$$Q_h = \sigma * I * T_h - \frac{1}{2} * I^2 * \rho * \frac{L}{A} - \lambda * \frac{A}{L} * (T_h - T_c) \quad (1.27)$$

De estas ecuaciones se puede despejar el valor de la temperatura en el foco frío en función de la potencia calorífica cedida al foco caliente.

$$T_c = T_h - \frac{L}{\lambda * A} * (\sigma * I * T_h + \frac{1}{2} * I^2 * \rho * \frac{L}{A} - Q_h) \quad (1.28)$$

Así, la potencia eléctrica consumida por el termoelemento sería:

$$P_e = \sigma * I * (T_h - T_c) + I^2 * \rho * \frac{L}{A} \quad (1.29)$$

Con las ecuaciones anteriores, y al considerar propiedades constantes de los materiales solamente se obtienen resultados próximos a los reales cuando se trabaja con saltos térmicos muy pequeños. La gran ventaja de las mismas es su sencillez.

El método que plantea Buist, es subdividir el termoelemento en pequeños segmentos y aplicar a cada uno de ellos las ecuaciones anteriores.

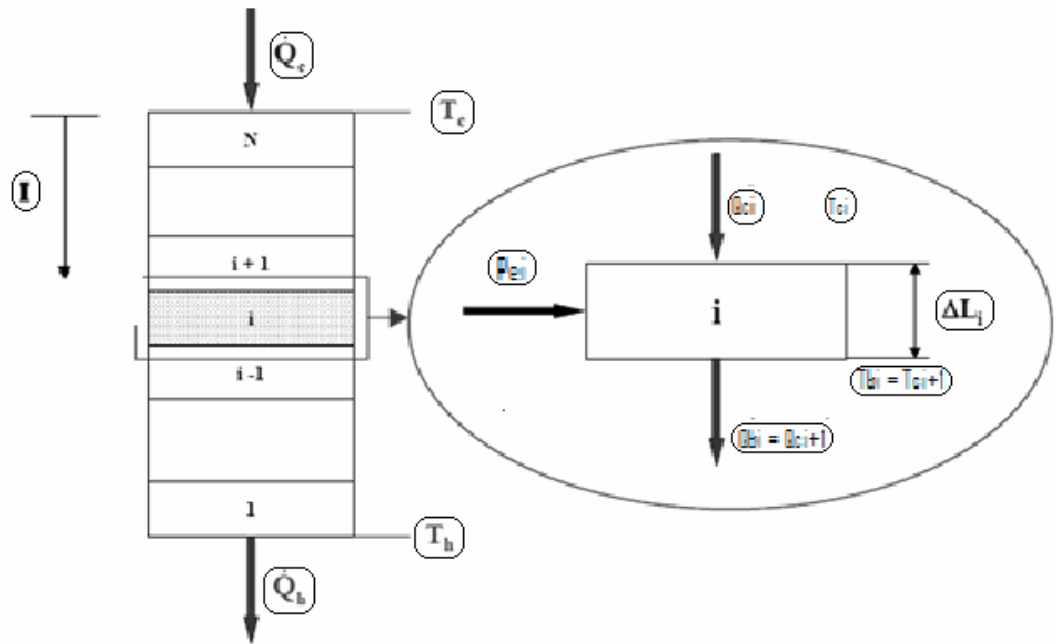


Figura 1.11. Subdivisión del iésimo-elemento.

El Dr. Buist, director del grupo de investigación en el cual participamos, propone usar como datos la temperatura del termoelemento en el foco caliente,  $T_h$ , y la potencia calorífica cedida al foco caliente  $Q_h$ . Tomando como datos estas variables, el cálculo de la distribución de la temperatura a lo largo del termoelemento se puede hacer desde la base, sin mayor dificultad, evaluando las propiedades termoelectricas del material en cada uno de los segmentos a la temperatura del lado caliente.

En [38] se muestran los resultados sobre un termoelemento, que se dividió en 20 segmentos. Se fijó la temperatura en el foco caliente en 27 °C. Para una intensidad dada, se calculó la potencia que se absorbería en el foco frío  $Q_{c_n}$ , correspondiente al segmento **n**. Como se supone que el mayor error entre considerar propiedades constantes y en función de la temperatura se produce cuando el salto térmico en el interior del termoelemento es máximo, el proceso de cálculo se repite restando a la potencia calorífica inicial el valor  $Q_{c_n}$ . En dos o tres iteraciones el valor  $Q_{c_n}$  se aproxima lo suficiente a cero. Además se varió el valor de la corriente eléctrica de forma paramétrica

hasta obtener la corriente que hace que la temperatura en el lado frío del termoelemento sea mínima.

El autor supone que la carga térmica en el foco frío es nula, pero se podría añadir dicha carga térmica, o considerar el calor absorbido por radiación o convección en las caras laterales de cada segmento, introduciendo así un nuevo término en el balance térmico y, en consecuencia, mejorar el modelo. Además el autor del trabajo compara los resultados obtenidos con los resultados de tres modelos analíticos clásicos en la literatura termoeléctrica.

El primero de ellos tiene la ventaja de que no necesita ninguna iteración. En él se considera  $P(T_{hot})$  y consiste en utilizar las fórmulas con propiedades constantes, evaluadas a la temperatura del foco caliente ( $T_h$ ). En teoría este método debería sobrestimar los resultados porque la figura de mérito de los materiales termoeléctricos suele aumentar con la temperatura.

El segundo trabajo, considera  $P(T_{avg})$  y es muy similar al primero pero evalúa las propiedades a la temperatura media entre los extremos del termoelemento. Aunque parecido a la simplificación propuesta por Ioffe, no son soluciones iguales; ya que Ioffe evaluaba el coeficiente de Seebeck a la temperatura media geométrica. Este método necesariamente es iterativo porque no se conoce la temperatura media de  $T_{avg}$ .

El tercer método es una forma un poco más compleja de determinar las propiedades termoeléctricas efectivas cada termoelemento. Se considera que  $P_{avg}$ , utiliza valores medios de las propiedades termoeléctricas. Como la variación del coeficiente de Seebeck depende del gradiente de temperaturas, el valor medio se calcula integrando el coeficiente de Seebeck entre las temperaturas del foco frío y foco caliente. El valor medio de la conductividad térmica y la resistividad eléctrica, al ser funciones que dependen de la coordenada espacial se calcularon mediante la integral con respecto a la posición a lo largo del termoelemento

El primero de los métodos analíticos sobrestima el salto térmico máximo para intensidades bajas, pero subestimando el valor de salto térmico máximo comparando los resultados con el método numérico propuesto. Esto se debe a que el método numérico planteado incluye de forma intrínseca el efecto del coeficiente Thomson y comparando resultados con los obtenidos por el tercer método analítico, se puede encontrar un aumento en el salto térmico máximo de hasta 4°C y en consecuencia aumentando la intensidad máxima de trabajo del módulo. Ninguno de los tres métodos analíticos se ajusta bien al método numérico, cuando la corriente eléctrica es elevada.

El tercer método analítico planteado ( $P_{avg}$ ), ajusta de forma casi perfecta la distribución de la potencia eléctrica consumida a lo largo del termoelemento comparando con los resultados del método numérico, lo que demuestra la viabilidad de utilizar los valores medios de la resistividad eléctrica y la conductividad térmica integrando a lo largo de la posición del termoelemento.



La ventaja de este método es su sencillez al utilizar las fórmulas analíticas tradicionales, y permite, si se desea, considerar tanto el coeficiente de Seebeck, como la conductividad térmica y la resistividad eléctrica como dependientes de la temperatura, y también considerar que los laterales de los termoelementos no sean adiabáticos lateralmente, con lo cual ajustamos más el cálculo al fenómeno físico real. Estas consideraciones se hacen en el presente trabajo de investigación, con el fin de ajustar mejor el modelo.

Lau, P.G. y Buist, R.J. han empleado esta misma técnica para realizar el estudio de un par termoeléctrico completo, incluyendo los puentes eléctricos y las placas cerámicas analizando también el transitorio térmico en [39]. También ha sido estudiado por ellos el comportamiento del termoelemento trabajando como generador termoeléctrico en [40].

Drabkin, I. y Dashevsky, Z. en [17] han estudiado el comportamiento de un termoelemento considerando propiedades en función de la temperatura. Estos autores señalan que, en la optimización del comportamiento de un termoelemento, no es tan importante la distribución de las temperaturas en el interior del mismo como lo son las condiciones de contorno de los extremos. En el artículo proponen un modelo que utiliza una solución aproximada de la distribución de temperaturas en el interior del termoelemento y expresiones exactas para el cálculo de la potencia absorbida y cedida en los extremos del mismo. Estos autores han utilizado esta técnica para establecer criterios a la hora de seleccionar materiales termoeléctricos en [16] y en el estudio de termoelementos segmentados en [15]; es decir, termoelementos cuya longitud esta optimizada de acuerdo al salto térmico en el que se va a trabajar.

Un método muy similar ha sido empleado por Whitlow, L.W. en [41] donde se analiza un termoelemento segmentado para mejora la eficiencia como generador termoeléctrico cuando el par esta sometido a un gradiente de temperaturas muy grande.

En los últimos trabajos que hemos encontrado hasta la fecha, se analiza la distribución de temperaturas en el interior de un termoelemento [42] y [43]. En estos dos artículos se plantea la resolución de la ecuación 1.10 considerando los coeficientes no constantes con la temperatura. Müller, E. y Seifert, W. utilizan el programa comercial Matemática que permite la resolución de la ecuación diferencial con coeficientes no constantes pero solamente cuando las condiciones de contorno aplicadas al problema son de tipo mixto. En este caso, la dependencia con la temperatura de dichos coeficientes se introduce a través expresiones polinómicas que se ajustan a datos experimentales de las mismas. Para muchos materiales termoeléctricos polinomios de segundo o tercer orden reflejan bastante bien su comportamiento.

Retomando la ecuación (1.10):

$$\frac{\delta}{\delta x}(\sigma * T * j_0 - \lambda * \frac{\delta T}{\delta x}) = \rho * j_0^2 - \sigma * j_0 * \frac{\delta T}{\delta x}$$

Y teniendo en cuenta las siguientes relaciones:

$$\delta\lambda / \delta x = \delta\lambda / \delta T \cdot \delta T / \delta x \quad (1.30)$$

$$\delta\sigma / \delta x = \delta\sigma / \delta T \cdot \delta T / \delta x \quad (1.31)$$

Podemos obtener la siguiente ecuación:

$$\lambda(T) * \frac{\delta^2 \lambda}{\delta x^2} + \frac{\delta\lambda(T)}{\delta T} * \frac{\delta T^2}{\delta x} - j_0 * T * \frac{\delta\sigma(T)}{\delta T} * \frac{\delta T}{\delta x} = -\rho(T) * j_0^2 \quad (1.32)$$

Para la resolución matemática de la ecuación anterior, era necesario fijar el flujo de calor y la temperatura en uno de los extremos pudiéndose aplicar un método iterativo para llegar a la solución.

La diferencia entre trabajar con valores promedios o simular las propiedades en función de la temperatura fue que la temperatura en la cara fría era 3°C inferior en el segundo caso debido a la absorción de calor que se produce en el interior del termoelemento por efecto Thomson. La solución de la ecuación diferencial se comportaba de manera estable, probablemente porque el cambio en las propiedades en el rango de temperaturas de trabajo de cada termoelemento no es muy grande.

### 1.3.6.3. Efectos térmicos no considerados en el caso ideal.

Todos los trabajos que se han referenciado en este estado del arte hasta este punto están centrados en modelos unidimensionales que caracterizan el comportamiento de un termoelemento resaltando la importancia de considerar propiedades no constantes de los termoelementos. Sin embargo, un módulo termoelectrico tiene otros componentes que no suelen ser tenidos en cuenta pero que pueden llevar a cometer errores no despreciables.

Existen dos problemas de carácter térmico:

1. Transmisión de calor en las interfases entre el par termoelectrico y los focos frío y caliente.
2. Transmisión de calor por efecto Peltier a través de la silicona en el hueco que queda entre los termoelementos del par termoelectrico.

Estos dos problemas están íntimamente relacionados. Reducir la distancia entre los termoelementos, para disminuir el puente térmico a través del aislamiento, lleva como consecuencia reducir el área total del material que une el par termoelectrico con los focos frío y caliente y por tanto aumentar su resistencia térmica. En [26] se trata este problema de forma unidimensional bajo las siguientes condiciones:

- Par termoeléctrico con propiedades constantes, termoelementos tipo p y n idénticos en dimensiones y con las mismas propiedades termoeléctricas.
- El espacio entre los termoelementos tiene una sección transversal que es una fracción ( $g$ ), de la sección transversal de los termoelementos y esta relleno con un material aislante de conductividad térmica  $\lambda_l$ .

La segunda condición se impone debido a la necesidad de aislar eléctricamente el par termoeléctrico tanto del foco frío como del caliente para evitar posibles cortocircuitos con los mismos. Este aislante eléctrico, que suele ser bien una silicona no conductora o placas cerámicas de  $AlN$  o  $Al_2O_3$ , tiene una conductancia térmica por unidad de área del valor  $K_c$ . Si el par termoeléctrico tiene una sección transversal de valor  $A=A_n+A_p$ , la sección transversal de las placas cerámicas será  $A*(1+g)$  y la conductancia térmica en cada una de esas interfases será  $K_c*A(1+g)$ .

El salto térmico  $\Delta T$  en las caras del par termoeléctrico se puede expresar como la suma del salto térmico entre el foco frío y el caliente  $\Delta T^*$  más la suma del incremento de temperatura que se produciría debido a las placas cerámicas:

$$\Delta T = \Delta T^* + \frac{Q_c * (2 + \frac{1}{\epsilon_f})}{k_c * A * (1 + g)} \quad (1.33)$$

Donde  $\epsilon_f$  es la eficiencia frigorífica del par termoeléctrico definida como el cociente entre la potencia frigorífica absorbida del foco frío y la potencia eléctrica consumida.

Si los termoelementos pudiesen tener una longitud muy grande, el valor de  $g$  sería nulo, y al mismo tiempo, la diferencia de temperaturas entre los focos frío y caliente sería prácticamente igual al salto térmico entre los extremos del termoelemento, ya que al aumentar  $L$ , también se debe aumentar la sección transversal de los termoelementos para mantener la esbeltez.

La optimización del valor de  $g$  para una longitud de los termoelementos viene condicionada según el punto de trabajo del par termoeléctrico, según se pretenda:

- Máximo salto térmico con carga térmica nula en el lado frío.
- Máxima potencia frigorífica. Se considera normalmente cuando se trabaja con saltos térmicos bajos.
- Máxima eficiencia frigorífica. Se considera normalmente cuando se trabaja con saltos térmicos elevados

El primer caso es el planteado en [26]. Bajo las condiciones de salto térmico máximo en un par termoeléctrico ideal, la potencia calorífica cedida al foco caliente simplemente es la potencia consumida por dicho par.

Los resultados que se muestran en [26], trabajando con valores comunes en las propiedades de los materiales termoeléctricos, así como en la conductividad térmica del aislante entre termoelementos y placas cerámicas, confirman que para longitudes de termoelemento entre 2 y 3mm, el salto térmico real sería como mucho un 85% y un 90% del valor que alcanzaría en un par termoeléctrico ideal.

*Esto demuestra la necesidad de incluir dentro del modelo tanto el material aislante entre termoelementos; así como las placas cerámicas. No consideramos real, ni correcta la aplicación de un modelo unidimensional; ya que la transmisión de calor se produce en tres dimensiones.*

### 1.3.7. RESISTENCIAS ELÉCTRICAS DE CONTACTO.

La resistencia eléctrica en la unión de los termoelementos con los puentes eléctricos puede llegar a ser significativamente mayor que la resistencia eléctrica volumétrica del termoelemento. Estas resistencias lo que hacen es aumentar la generación de calor irreversible por efecto Joule tanto en la cara fría como en la caliente del termoelemento. En la cara fría se opone directamente al calor absorbido en la unión fría por efecto Peltier, y en la cara caliente, aumenta la cantidad de calor cedida a este foco caliente. Además, ambos efectos producen un aumento en el consumo eléctrico del par termoeléctrico.

La resistencia eléctrica de contacto es normalmente inversamente proporcional a la sección transversal del termoelemento, y por tanto su efecto se puede minimizar aumentando su sección transversal. Ahora bien, como el valor que optimiza la eficiencia de un par termoeléctrico es la esbeltez  $L/A$ , un aumento de sección transversal implicaría también un aumento en la longitud de los termoelementos para mantener dicha esbeltez óptima. Además, uno de los parámetros a minimizar en los termoelementos es su volumen, ya que esto reduciría el material utilizado en la fabricación de los módulos y por tanto su coste.

Cuando existe una resistencia de contacto elevada, la reducción de la longitud  $L$  de los termoelementos por debajo de un cierto valor puede perjudicar al funcionamiento de los termoelementos, necesitando un gran número de pares termoeléctricos para obtener la misma potencia frigorífica.

Parrot y Penn han estudiado la optimización de la potencia frigorífica para un volumen determinado de material termoeléctrico de un termoelemento. Estos autores suponen que la resistencia eléctrica de contacto del par termoeléctrico es  $r_c$  y que se reparte por igual entre el foco frío y el caliente.

De esta forma por ejemplo, la potencia frigorífica absorbida en el foco frío del termoelemento vendría dada por la ecuación (1.21) añadiendo la resistencia de contacto al término del efecto Joule.

$$Q_c = (\sigma_p - \sigma_n) * I * T_c - \frac{1}{2} * I^2 * (R + \frac{r_c}{A}) - K * \Delta T \quad (1.34)$$

Con lo cual, la potencia eléctrica consumida por dicho par termoeléctrico, queda descrita como:

$$P_e = (\sigma_p - \sigma_n) * I * (T_h - T_c) + I^2 * (R + \frac{r_c}{A}) \quad (1.35)$$

El efecto es el mismo que añadir un sumando a la resistencia volumétrica de los termoelementos:

$$R^* = (R + \frac{r_c}{A})$$

Es decir, la resistividad efectiva del par termoeléctrico sería:

$$\left( \rho + \frac{r_c}{L} \right)$$

La optimización de la longitud de los termoelementos considerando la resistencia contacto se puede plantear para los puntos característicos de un par termoeléctrico, potencia frigorífica máxima, o máxima eficiencia.

En [21] se representa un resumen de los resultados obtenidos por Parrot y Penn. Estos autores definen una ratio como:

$$\frac{r_c}{\rho * L}$$

Ellos, consideran que para trabajar con eficiencia máxima, el ratio definido debe tener un valor de 2,5, produciéndose entonces una optimización de la cantidad de material.

Sin embargo para este valor de longitud del termoelemento, la eficiencia del par termoeléctrico es aproximadamente un séptimo más pequeña que la que tendría un par termoeléctrico de la misma longitud sin la resistencia de contacto.

De hecho para un termoelemento con una longitud del orden de 2mm, el factor  $\frac{r_c}{\rho * L}$  no debe de superar el valor 0.1, que supondría una reducción con respecto a la eficiencia del par termoeléctrico aproximada de un 5%.

Actualmente, las resistencias de contacto de los puentes eléctricos unidos a termoelementos de aleaciones de bismuto y telurio tienen valores del orden de  $10^{-9} \Omega m^{-2}$ .

Las resistencias de contacto de las uniones de los diferentes componentes del par termoeléctrico no deben confundirse con la propia resistencia eléctrica que introducen los puentes eléctricos. En general, dicha resistencia se considera despreciable porque la conductividad eléctrica del cobre es elevada. Ahora bien, se debe actuar con mucha cautela; ya que cuando la sección transversal de los puentes eléctricos no es muy grande podría no ser despreciable.

### 1.3.8. OTROS MODELOS.

Uno de los modelos más sencillos es el propuesto por Stockholm, J.G. en [44] en el que se resuelve un par termoeléctrico considerando un intercambiador de calor en cada uno de los lados del módulo termoeléctrico.

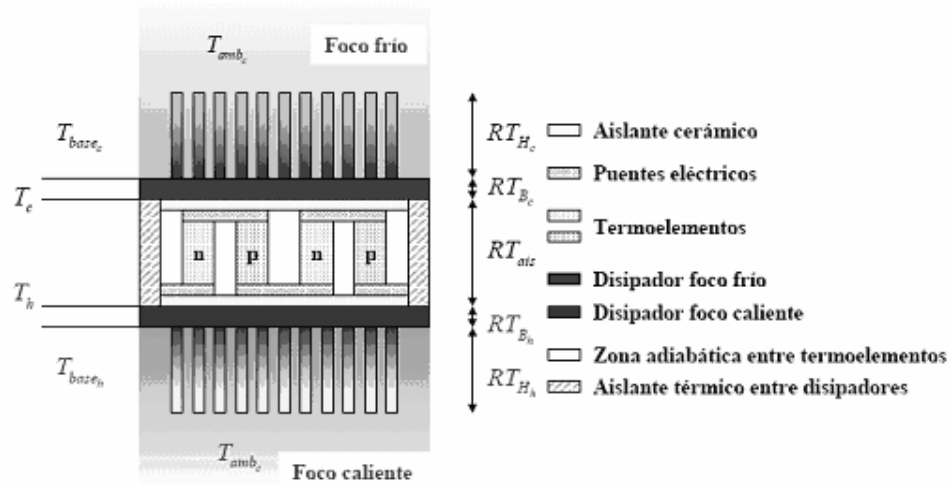


Figura 1.12. Modelo propuesto por Stockholm, J.G.

La salida del modelo son la potencia frigorífica, potencia calorífica, eléctrica y la temperatura en ambos lados del módulo termoeléctrico.

El modelo matemático consta de 6 ecuaciones con seis incógnitas obtenidas a través del balance térmico. La base del modelo son las ecuaciones que definen el comportamiento de un par termoeléctrico ideal y para simplificarlo se han impuesto las siguientes condiciones:

El calor por efecto Joule que se produce en el interior de los termoelementos se reparte por igual entre el lado frío y el lado caliente. Este autor afirma que esta suposición es correcta cuando las propiedades del material termoeléctricos son funciones lineales de la temperatura. Los materiales termoeléctricos tienen un pequeño término de segundo orden que por lo general es despreciable considerando el salto térmico bajo el que trabajan los termoelementos.

Todos los termoelementos están conectados eléctricamente en serie y térmicamente en paralelo. Tienen la misma geometría, y propiedades diferenciándose en el signo del coeficiente Seebeck.

Las paredes laterales de los termoelementos son adiabáticas.

No se considera la resistencia térmica de las placas cerámicas ni de los puentes eléctricos. Dicho de otra manera, las temperaturas en los extremos de los termoelementos son iguales a la de las superficies de unión del módulo termoeléctrico a los disipadores respectivos.

El puente térmico entre las caras de los disipadores del foco frío y del foco caliente se expresa a través de una conductividad térmica. Según Stockholm, J.G., la experiencia práctica demuestra que estas pérdidas se pueden aproximar utilizando las temperaturas medias de las bases de los disipadores. La temperatura de la base de un intercambiador de agua es la temperatura de la pared en contacto con el módulo termoelectrico. En el caso de un disipador de aletas, la temperatura media de la base del disipador, que por lo general no es uniforme.

El autor para modelar las propiedades termoelectricas de los pares termoelectricos utiliza unas expresiones polinómicas dadas por el fabricante de módulos termoelectricos Melchor, obtenidas al ensayar módulos termoelectricos completos, y que por tanto de alguna forma incluyen el efecto de las placas ceramicas y puentes electricos. Estas expresiones están dadas en función de la temperatura media entre la cara fría y caliente del módulo,  $T_m$ .

$$p(T_m) = (10,8497 + 0.0535 \cdot (T_m - 296,15) + 62.8 \cdot 10^{-6} \cdot (T_m - 296,15)^2) \cdot 10^{-6} \quad (1.36)$$

$$\sigma(T_m) = (210,9019 + 0,34426 \cdot (T_m - 296,15) - 0,9904 \cdot 10^{-3} \cdot (T_m - 296,15)^2) \cdot 10^{-6} \quad (1.37)$$

$$\lambda(T_m) = 1,65901 - 3,32 \cdot 10^{-3} \cdot (T_m - 296,15) + 41,3 \cdot 10^{-6} \cdot (T_m - 296,15)^2 \quad (1.38)$$

En el modelo se establecen dos tipos de resistencia térmica entre los elementos disipadores y el módulo termoelectrico:

1. Una resistencia térmica (designada con el nombre de  $RT_B$ ), asociada a los fenómenos de conducción térmica en la base de esos sistemas de disipación.
2. Otra resistencia térmica (designada con el nombre  $RT_h$ ) de tipo hidráulico entre el fluido refrigerado o calentado y el sistema de disipación del foco frío o del foco caliente. Esta resistencia está asociada a los fenómenos de convección en la transmisión de calor.
3. También se considera la resistencia térmica del aislante térmico que se sitúa entre los dos disipadores.

Si se plantean los balances térmicos en cada una de las interfases del modelo se llega a un sistema lineal de ecuaciones que tiene como incógnitas las temperaturas en la cara caliente y fría del módulo termoelectrico, las potencias frigorífica y calorífica, y las temperaturas en las bases de los disipadores. La resolución del sistema se debe realizar de forma iterativa, evaluando en la primera iteración las propiedades termoelectricas a la temperatura media entre el foco frío y el foco caliente, hasta ajustar la temperatura en las caras fría y caliente del módulo termoelectrico.

Con ello se pueden obtener de manera rápida resultados sobre las posibilidades de una determinada aplicación termoelectrica. Ahora bien, puede que simplifique en demasía el modelo del módulo termoelectrico, y en consecuencia provocar que sea imposible poder optimizar el tamaño del módulo y analizar la influencia de los fenómenos irreversibles en el mismo.

Modelos similares a éste pero más completos han sido planteados por Kondratiev, D. en [45] y por Arenas, A. en [46]. Los dos trabajos están centrados en analizar con más detalle los diferentes componentes del par termoeléctrico, considerando la influencia de los puentes eléctricos y placas cerámicas y en el caso de Arenas,A. el material de unión entre los diferentes elementos.

### 1.3.9. RESOLUCIÓN DEL COMPORTAMIENTO DE UN PAR TERMOELÉCTRICO MEDIANTE ANALOGÍA ELÉCTRICA.

Varios grupos de investigación han estudiado el comportamiento de un par termoeléctrico aprovechando la analogía existente entre los problemas eléctrico y térmico. Ello ha permitido analizar dicho comportamiento resolviendo la malla eléctrica equivalente.

A partir de las ecuaciones que rigen el comportamiento de un módulo termoeléctrico se puede plantear un circuito eléctrico en el que los nodos del mismo representan las temperaturas en las diferentes interfases del módulo termoeléctrico y en el que las fuentes de intensidad representan la potencia consumida por el par, la potencia calorífica extraída del foco frío, y cedida al foco caliente. Las resistencias eléctricas representan las resistencias térmicas al paso del flujo de calor de cada uno de los elementos que componen el módulo termoeléctrico. Todo ello, da como resultado el esquema eléctrico de la Figura 1.13.

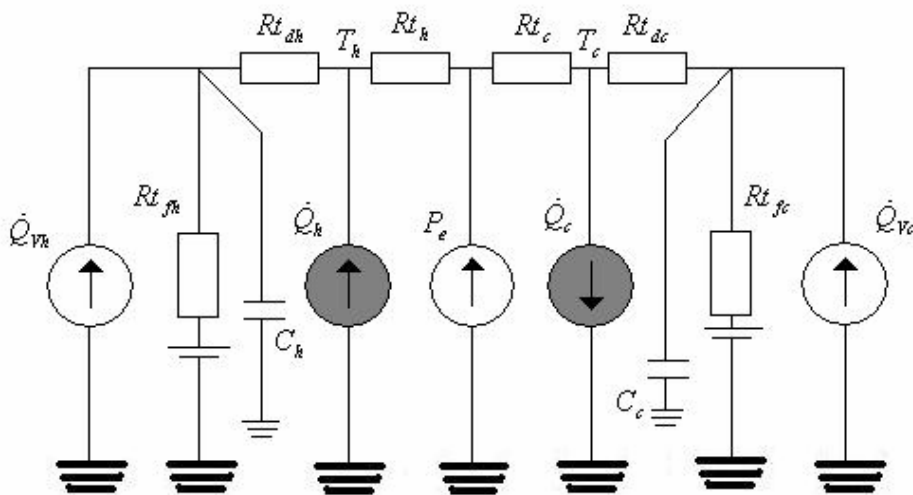


Figura 1.13. Esquema eléctrico equivalente de un módulo termoeléctrico.

En el esquema, la fuente de intensidad  $Q_c$ , simboliza el calor absorbido del foco frío por efecto Peltier:

$$Q_c = -\sigma T_c$$



La fuente de intensidad  $Q_h$ , representa el calor cedido en la cara caliente del módulo termoeléctrico por efecto Peltier:

$$Q_h = \sigma \cdot T_h$$

Las fuentes de intensidad  $Q_{vh}$  y  $Q_{vc}$  simbolizan el aporte de calor que supone la fricción de los ventiladores instalados en el sistema de disipación. Hay autores que estiman su valor en un 9% del calor absorbido en el foco frío.

La fuente de intensidad  $P_e$  representa la potencia eléctrica consumida por el módulo termoeléctrico:

$$P_e = V \cdot I$$

Las resistencias  $Rt_{jh}$ ,  $Rt_{jc}$  y los condensadores  $C_h$ ,  $C_c$  son función de los flujos de aire de los sistemas de disipación en los focos caliente y frío; así como del calor específico de los refrigerantes. Modelan la resistencia térmica que introducen dichos flujos de aire en estado estacionario y en el transitorio térmico del módulo termoeléctrico.

Las resistencias eléctricas  $Rt_h$  y  $Rt_c$  son función de la conductividad térmica de los termoelementos, la geometría de los termoelementos. Estas resistencias equivalentes, también deben incluir el efecto del aislamiento térmico entre termoelementos así como el efecto que introducen las placas cerámicas del módulo termoeléctrico.

Las resistencias eléctricas  $Rt_{dh}$ , y  $Rt_{dc}$  modelan las resistencias térmicas que introducen los sistemas de disipación, son función del área que tienen para la transmisión de calor y del coeficiente de convección medio.

El método es aplicable aún en el caso real en que las propiedades de los componentes no son constantes pero en las que la variación con la temperatura es conocida o en problemas en que las condiciones de contorno son parte de la solución; ahora bien, en estos casos el problema no tiene solución analítica pero puede ser resuelto numéricamente de esta forma. De hecho, la resolución de mallas puede y debe ser realizada utilizando programas comerciales.

Este sistema ha sido evaluado en diferentes pruebas y la desviación de los resultados con respecto a soluciones analíticas es despreciable y el método converge de manera más rápida que otros modelos analíticos. El problema planteado en cada iteración es un sistema lineal de ecuaciones. Las desviaciones respecto a la realidad se reducen tanto más cuanto más se disminuye el incremento temporal entre iteraciones sucesivas. Las bases de modelos de este tipo se muestran en [10].

Este método ha sido estudiado en detalle por González Vián J. G. y otros en [47], y se ha empleado en el estudio de diferentes aplicaciones prácticas como un

deshumidificador [48], un expositor de vinos [49], y un secadero de quesos [50]. Otros investigadores también han realizado trabajos similares en este campo, un modelo simplificado del explicado en esta propuesta, sin tener en cuenta el efecto de los disipadores lo encontramos en [11].

#### 1.4. OBJETIVOS DE LA TESIS.

Con los materiales utilizados actualmente en la fabricación de las células termoeléctricas y con las geometrías utilizadas, no es posible mejorar, en un rango determinado de temperaturas, características como la figura de mérito y el COP de estructuras. La comunidad científica intenta aumentar el factor de mérito por medio de la búsqueda de nuevos materiales, incluidos los sistemas de baja dimensionalidad como puntos cuánticos y superredes. Sólo unos pocos, realizan investigación de los fenómenos termoeléctricos sin utilizar nuevos materiales, buscando una mejor comprensión de los principios físicos que rigen estos fenómenos [16].

Es posible contemplar, en la búsqueda de la mejora de los módulos termoeléctricos, las dos tendencias a la vez; es decir, buscar una mejor comprensión de los principios físicos y a la vez ensayar nuevos materiales. Por esta razón este trabajo de investigación propone tanto el estudio de la caracterización, ensayo y medidas tanto de módulos con células de Te-Bi como de módulos con nuevas células termoeléctricas con *pellets* con diferente geometría y basados en nuevas tecnologías de materiales como son las *Skutterudites* basadas en el CoSb con tratamiento a base de nanotecnología; y en ambos ensayar tanto nuevas estructuras como geometrías. Con ello **este trabajo de investigación pretende aportar un estudio de la posible mejora de características físicas y eléctricas a nivel de módulo termoeléctrico; con el uso de *pellets* y estructuras con nueva geometría y construidos con nuevo materiales caracterizados en el seno del grupo de investigación, así como dictaminar su propiedades en un rango de temperaturas.**

Por ello, **el principal objetivo de la tesis es la caracterización de módulos termoeléctricos construidos con nuevos materiales caracterizados en el grupo de investigación y con nuevas geometrías**, realizando un estudio tanto de sus características intrínsecas relacionadas con las propiedades termoeléctricas de los materiales constituyentes de las *thermo-couples* y su geometría; como del comportamiento del módulo funcionando tanto en modo Seebeck como en modo Peltier dentro de un rango de temperaturas.

**Ya se ha destacado la importancia de disponer de unas medidas lo más precisas posibles y es por esta razón que se han construido herramientas diseñadas para ese propósito**, y se describen en anexos a esta memoria. Además se ha dispuesto de las del grupo europeo en el cual colaboramos, especialmente las del DLR (*German Aerospace Centre*) y la empresa PANCO (Mülheim-Kärlicher – Germany).

En el camino de la consecución de estos objetivos, en el capítulo 2 se estudian diferentes modelos, haciendo hincapié al modelado en frecuencia, muy poco tratado por los investigadores en el modelado de células termoeléctricas; así como en la influencia de la geometría de los *pellet* constituyentes de las *thermo-couples* de las células termoeléctricas.

Notando que los aspectos relacionados con la geometría del semiconductor y su interacción en un modelo inicialmente unidimensional es tratado en la literatura mediante formas básicas, y es necesario profundizar la influencia de la geometría tanto a nivel de *thermo-couple* como de la placa termoeléctrica, en el capítulo 3 se aporta un estudio de influencia de la geometría del *pellet* en los efectos Peltier e irreversibles; así como de la influencia de la diferencia de las propiedades en los *pellets* en el comportamiento y rendimiento del módulo termoeléctrico.

También en el camino de la caracterización de nuevos módulos termoeléctricos, y en el inicio del capítulo 3 se hace un análisis comparativo de diferentes modelos sobre placas termoeléctricas comerciales, con el fin de determinar su bondad en la respuesta y poderlos aplicar con fiabilidad a las caracterizaciones que más adelante se realizarán en el trabajo de investigación.

Los capítulos 4, 5 y 6 constituyen el núcleo de la tesis, en cuanto al objetivo de caracterizar nuevas células o módulos termoeléctricos basadas en nuevos materiales caracterizados en el seno del grupo de investigación y con *thermo-couples* con nuevas geometrías. Así en el capítulo 4 se desarrollan y caracterizan dos estructuras termoeléctricas en el rango de 270 a 450 °K con materiales basados en  $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{1-x-y}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_x(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_y$ , mostrando , tal como se desprende del estudio realizado en el capítulo 3 la influencia de las propiedades de los *pellet* en el comportamiento del módulo termoeléctrico.

El capítulo 5, continúa la tarea de caracterización, en este caso desarrollando el diseño de una estructura termoeléctrica en funcionamiento como generador y con tiempo de inercia bajo con materiales basados en  $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{1-x-y}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_x(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_y$  para una aplicación industrial real. Mostrando la influencia de la geometría y tamaño de los *pellet* en el comportamiento del módulo.

Ya se ha comentado que el comportamiento en frecuencia es muy poco tratado en el modelado de las estructuras termoeléctricas, sin embargo hay aplicaciones que requieren un tratamiento en frecuencia y que están relacionadas con la miniaturización de la célula y en su inercia en la respuesta. Este trabajo de investigación, en su capítulo 5 insiste en este estudio tanto por el motivo indicado anteriormente como porque dicho estudio contribuye a una mejor caracterización de las placas termoeléctricas y porque el dispositivo termoeléctrico diseñado en este capítulo tiene unas exigencias a nivel de inercia en la respuesta que no cumple ninguna placa comercial hasta el momento.

Continúa el capítulo 6 con la caracterización y diseño de estructuras termoeléctricas en el rango de 300 a 650 °K con materiales basados en  $\text{Zn}_4\text{Sb}_3 - \text{CoSb}_3$ , mostrando en su parte final un análisis comparativo de la influencia tanto del tamaño y geometría como de las propiedades termoeléctricas de los materiales constituyentes de las *thermo-couples*.

Concluyendo la memoria, mostrando en el capítulo7 las conclusiones de este trabajo, así como algunas perspectivas futuras sobre la caracterización de nuevas estructuras a altas temperaturas y exigencias específicas.



## **CAPÍTULO 2**

### **MODELOS DE LA ESTRUCTURA TERMOELÉCTRICA**

#### **2.1. INTRODUCCIÓN.**

En este capítulo se muestran diferentes modelos de la estructura termoeléctrica.

El estudio unidireccional del flujo de calor permite establecer analogías eléctricas que definen el comportamiento de la estructura como termo célula para así poder encontrar los parámetros tanto de la célula básica como de una estructura termoeléctrica. La adición en el modelado de diferentes coeficientes que definen una serie de fenómenos físicos que se dan en el comportamiento de la célula real da lugar a un modelo más fidedigno; pero a su vez, conlleva un mayor grado de dificultad a la hora de su simulación.

Los aspectos relacionados con la geometría del semiconductor y su interacción en un modelo inicialmente unidimensional es tratado en la literatura mediante formas básicas.

Los modelos continuos requieren en general la utilización de valores funcionales promediados de las características intrínsecas del material analizado, ya sea semiconductor, metal o cerámica. El coeficiente de Seebeck, la conductividad eléctrica y térmica requieren un estudio en función básicamente de la temperatura; y encontrar un promediado válido de estos valores es muy difícil y generalmente llevan a una desviación en el comportamiento real.

Los métodos basados en elementos finitos necesitan que las condiciones de contorno de cada elemento con sus nodos sean encontradas con la mayor precisión. En este caso el número de elementos en que se divide el estudio suele marcar el grado de error del método.

El comportamiento en frecuencia es muy poco tratado en el modelado de las estructuras termoeléctricas, sin embargo hay aplicaciones que requieren un tratamiento en frecuencia y que están relacionadas con la miniaturización de la célula.

#### **2.2. CARACTERIZACIÓN BÁSICA DE LA CÉLULA TERMOELÉCTRICA.**

Considerada la gran importancia de buscar una mejor comprensión de los principios físicos que rigen el funcionamiento, tanto a nivel de célula como a nivel de módulo termoeléctrico, es necesario obtener un modelo lo más real posible del funcionamiento de la célula termoeléctrica.

El problema del modelado ha sido tratado desde diferentes puntos de vista por muchos autores, y des de dos puntos de vista: uno en el cual se considera un valor medio de los valores de los parámetros de los materiales utilizados en la estructura de la célula, en función de las condiciones de trabajo (normalmente la diferencia de temperatura entre caras); y otro es el modelo de elementos finitos que conlleva la división de la estructura analizada en un número de partes finitas y considerando por separado cada parte enlazándolas con las condiciones de contorno. Los resultados obtenidos son similares y no garantizan una exactitud extrema en los resultados [51] [52].

Un modelo básico utilizado, considerando los valores medios, en la descripción de la célula termoeléctrica es:

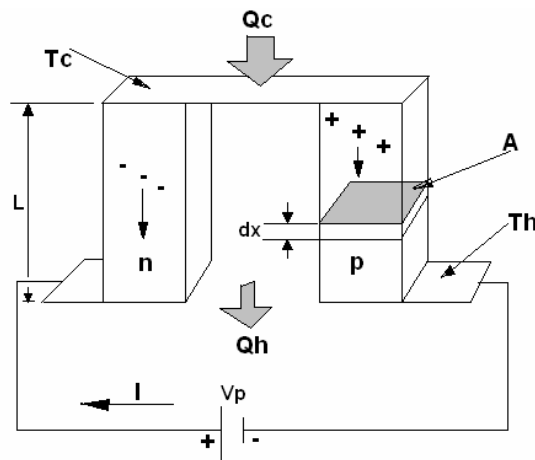


Figura 2.1.

El flujo de calor en un semiconductor se puede expresar según la ley general de calor para las tres dimensiones como:

$$\nabla(k\nabla T) - T(I\nabla\alpha) + I^2\rho = 0 \quad (2.1)$$

Donde:

- k es la conductividad térmica
- $\alpha$  es el coeficiente de Peltier
- $\rho$  es la resistividad eléctrica
- $\nabla T$  es el Laplaciano de la temperatura

que considerando una sola dimensión queda de la forma:

$$\frac{\partial}{\partial x} \left( kA \frac{\partial T}{\partial x} \right) - IT \frac{\partial \alpha}{\partial x} + I^2\rho = 0 \quad (2.2)$$

Cuando se considera el sistema estacionario de forma que la energía interna del sistema vale cero, la solución de la expresión anterior se puede determinar en función del calor absorbido o cedido en las caras extremas del semiconductor, es decir,

$$\begin{bmatrix} (\alpha \cdot I - k) & k \\ -k & (\alpha \cdot I + k) \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} T_h \\ T_c \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} Q_h - \frac{1}{2} \cdot I^2 \cdot R \\ Q_c + \frac{1}{2} \cdot I^2 \cdot R \end{bmatrix} \quad (2.3)$$

Donde:

- $Q_h$  es el flujo de calor cedido
- $Q_c$  es el flujo de calor absorbido
- $R$  es la resistencia eléctrica
- $T_h$  es la temperatura en el lado caliente
- $T_c$  es la temperatura en el lado frío

Este modelo, aunque no define otros fenómenos que se dan en la estructura termoeléctrica como son el efecto Nernst dentro de un campo magnético, o el efecto Thomson, etc., ni tampoco contempla los diferentes fenómenos debido a la estructura que acoge y sirve como soporte a los semiconductores, sí deja entrever la importancia de la geometría en valor de los diferentes parámetros.

Podemos afirmar que en el desarrollo de un módulo termoeléctrico para obtener un mayor rendimiento debemos tener en cuenta: la geometría del termo - elemento, las propiedades del contacto con la estructura soporte y con la carga; así como el régimen de temperatura o punto de trabajo. En consecuencia, podemos afirmar otra vez que es importante determinar un modelo lo más real posible y con mayor motivo en el desarrollo y experimentación con nuevos materiales y estructuras nuevas [53] [54] [55].

### 2.3. BALANCE ENERGÉTICO EN EL MATERIAL TERMOELÉCTRICO.

La relación entre los flujos térmicos y eléctricos, así como los gradientes de temperatura y tensión que describen el fenómeno termoeléctrico, pueden escribirse del siguiente modo:

$$\vec{j} = -\gamma \nabla V - \alpha \gamma \nabla T \quad (2.4)$$

$$\vec{q} = -\alpha \gamma T \nabla V - (\kappa + \alpha^2 \gamma T) \nabla T \quad (2.5)$$

Expresiones que pueden ser escritas como:

$$\vec{q} = -\kappa \nabla T + \alpha T \vec{j} \quad (2.6)$$

donde el flujo de calor que queda definido como la suma de dos efectos: una conducción de calor, descrita por la ecuación de Fourier, y un flujo de corriente eléctrica  $\vec{j}$  que hace aumentar el calor.



El equilibrio en las ecuaciones anteriores se encuentra descrito por las siguientes leyes:

a)  $\nabla j = I$ , donde  $I$  es el volumen de carga eléctrica, y que en el material termoeléctrico debe ser cero.

b) La ley de conservación de la energía. Si consideramos un volumen arbitrario  $\Omega$  de material termoeléctrico rodeado de una superficie cerrada  $\Gamma$ , entonces la energía entrante por  $\Omega$  debe ser igual que la energía saliente. La entrada y salida de energía es debida básicamente a los siguientes factores:

1) Cuando se absorbe energía  $\int_{\Omega} Q d\Omega$ , por unidad de tiempo, donde  $Q$  es el flujo de calor.

2) Pérdidas térmicas  $\oint_{\Gamma} q n d\Gamma$  debidas al flujo de calor por unidad de superficie saliente del volumen  $\Omega$  a través de  $\Gamma$ .

3) Pérdidas eléctricas  $\oint_{\Gamma} V j n d\Gamma$  debidas al incremento del potencial de las cargas que pasan a través del volumen. En realidad es como una energía eléctrica producida por el volumen  $\Omega$ , trabajando como un termogenerador.

Considerando el teorema de la divergencia, el balance de energía es:

$$\int_{\Omega} \nabla q d\Omega + \int_{\Omega} j \nabla V d\Omega = \int_{\Omega} Q d\Omega \quad (2.7)$$

Y dado que  $\Omega$  es un volumen arbitrario, la expresión anterior puede ser descrita como:

$$\nabla q + j \nabla V = Q \quad (2.8)$$

Al ser en los efectos de Joule y de Seebeck transformaciones internas de energía esta expresión.

A nivel esquemático, el balance energético en un material termoeléctrico, puede describirse como:

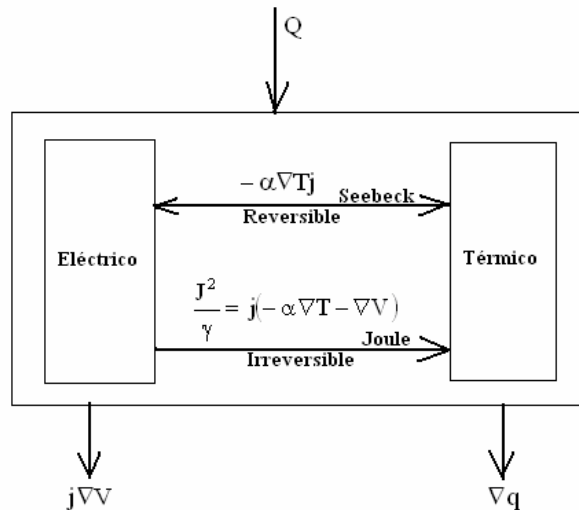


Figura 2.2.

Este trabajo de investigación propone tanto el estudio de la caracterización de nuevas células termoeléctricas con *pellets* con diferente geometría y basados en nuevas tecnologías de materiales como son las *Skutterudites*, así como el estudio de nuevas estructuras de los módulos termoeléctricos. Con este objetivo la tesis doctoral pretende aportar un estudio de la posible mejora de características físicas y eléctricas a nivel de estructura de módulo termoeléctrico; y también con el uso de *pellets* con nueva geometría y contruidos con nuevo material *Skutterudites*. Con los materiales utilizados actualmente en la fabricación de pellets (Te - Bi, etc) y con las geometrías utilizadas, no es posible mejorar características como la figura de mérito y/o el COP de estructuras de módulos termoeléctricos.

## 2.4. CÉLULAS TERMOELÉCTRICAS DE VARIOS NIVELES.

Para obtener la máxima capacidad de bombeo térmico; es decir, para conseguir una gran diferencia de temperaturas se ha recurrido a menudo a la conexión de varias etapas de células termoeléctricas en cascada. En la literatura concerniente a varios niveles de célula como la que se observa en la siguiente estructura,

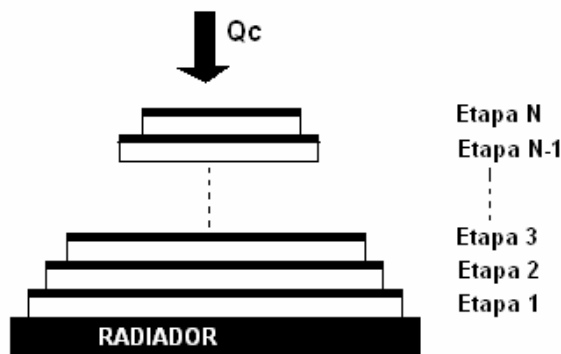


Figura 2.3.

Los diferentes autores desarrollan expresiones que consideran el valor de los diferentes parámetros que caracterizan el semiconductor e incluso la superficie cerámica entre etapas [56] [57], pero no incluyen un estudio de la forma del semiconductor a nivel geométrico que en esta tesis se plantea como una mejora en el comportamiento térmico a nivel de semiconductor como consecuencia de una menor conductividad térmica y una disminución de la resistencia eléctrica.

Tradicionalmente la resistencia eléctrica entre contactos y las condiciones térmicas del entorno han sido considerados como los problemas más importantes en el diseño para la consecución de un alto rendimiento de las estructuras térmicas en cascada.

El punto más débil en cuanto al rendimiento son las pérdidas entre elementos de la conexión en cascada. Además, cuando se utilizan semiconductores extremadamente cortos para compactar dicha estructura se corre el riesgo de tener una alta conductividad térmica entre caras de cada etapa. En el desarrollo de la tesis se propone la aplicación de nuevos materiales para los *pellets* basados en nuevas aleaciones de que mejoran el comportamiento termoeléctrico.

## 2.5. HERRAMIENTAS DESARROLLADAS PARA LA MEDIDA DE PARÁMETROS.

En la literatura sobre el tema se encuentran diferentes métodos que permiten la obtención directa o indirecta de los diferentes parámetros que se necesitan para caracterizar tanto los *pellets* como la estructura termoeléctrica. Como ya se ha destacado, la medición física lo más fidedigna posible de los parámetros que constituyen la caracterización de los *pellets* y de la estructura termoeléctrica son fundamentales en esta tesis y, en consecuencia, la instrumentación usada es también fundamental en esta tesis. Por este motivo y en base a los conocimientos aportados por dichos autores y para una correcta interpretación de los resultados teóricos en esta tesis se han desarrollado métodos para testear los diferentes módulos termoeléctricos.

Para trazar las diferentes curvas de funcionamiento de la célula se ha construido un sistema de sensado formado por un bloque de hardware utilizando un microcontrolador como elemento de *interface* con un ordenador y un *software* propio de interpretación de datos para las diferentes gráficas. Además se ha construido un medidor portátil del coeficiente de Seebeck basado también en microcontrolador [58] [59].

La medición del coeficiente *Seebeck* se puede realizar de forma promediada mediante el estudio de la respuesta transitoria del sistema. El sistema de medición debe ser capaz de generar una serie de pulsos de tensión que puedan excitar adecuadamente el módulo termoeléctrico. Una vez creada la diferencia de temperatura adecuada entre caras en dicho módulo, la estructura debe conmutar para extraer la tensión de *Seebeck* que nos servirá como base en la medición del coeficiente de *Seebeck*. El diagrama funcional en bloques es el que se muestra seguidamente [60]:

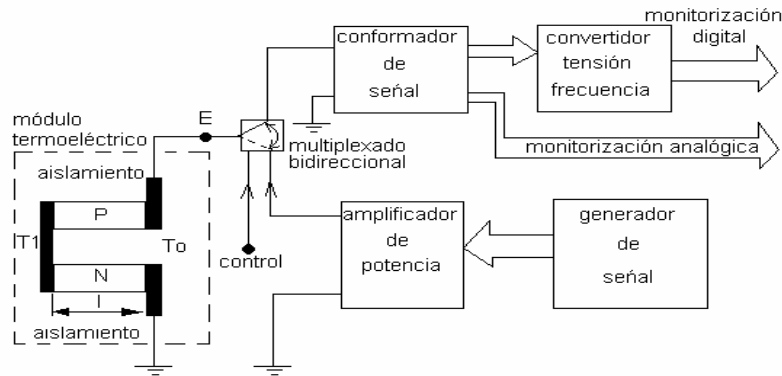


Figura 2.4.

En cuanto a la conductividad térmica, tenemos dos opciones: una es aprovechar las expresiones del régimen transitorio y otra medirla de forma indirecta aplicando un flujo de calor adecuadamente en el material a medir en régimen estacionario.

En la tesis se desea obtener una caracterización de nuevos módulos termoeléctricos construidos con *pellets* basados en nuevos materiales y con nuevas geometrías. Para ello se ha diseñado y construido instrumental adecuado para la obtención de parámetros de manera precisa; en concreto se ha desarrollado un “scanning Seebeck microprobe” que es una herramienta para la determinación de valores locales tanto de un punto de la estructura como a nivel de un *pellet* semiconductor en alguna posición sobre la superficie de muestra con resoluciones de  $\mu\text{m}$ .

## 2.6. RENDIMIENTO ÓPTIMO EN FUNCIÓN DE LA FIGURA DE MÉRITO.

Considerar el flujo total de calor en una estructura básica termoeléctrica en una dimensión no supone una simplificación notable, ni un alejamiento de la realidad debido al carácter anisotrópico del fenómeno en los semiconductores que definen la estructura termoeléctrica. Así pues, podemos describir el flujo de calor de forma simple por las expresiones siguientes:

$$Q_H = \kappa \cdot \Delta T - \frac{I^2 \cdot R}{2} + \alpha IT_H \quad (2.9)$$

$$Q_C = \kappa \cdot \Delta T + \frac{I^2 \cdot R}{2} + \alpha IT_C \quad (2.10)$$

donde  $\alpha IT_H$  y  $\alpha IT_C$  es el flujo de calor en el lado caliente y frío respectivamente.

La siguiente figura representa un método sencillo para la obtención del rendimiento en función de la figura de mérito  $Z$  de la estructura unitaria de la termo célula.

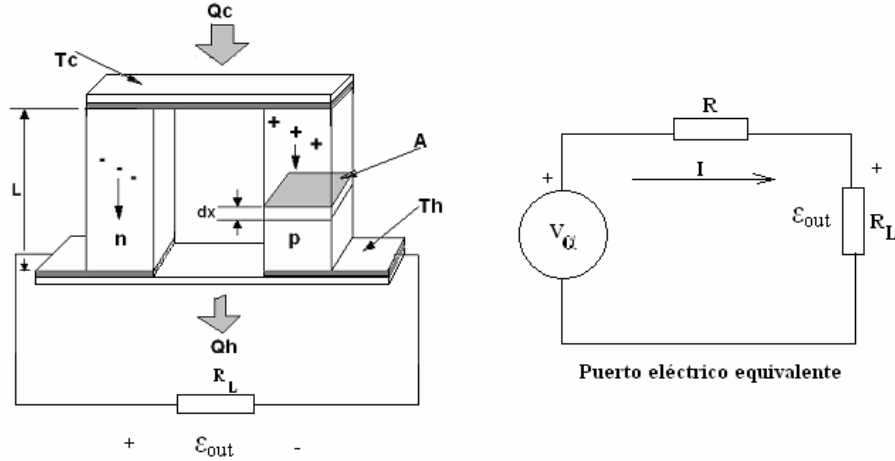


Figura 2.5.

La fuerza electromotriz es la tensión de Seebeck menos las pérdidas debido a la resistencia interna del convertidor.

$$\varepsilon_{out} = \alpha \cdot \Delta T - I \cdot R \quad (2.11)$$

Así, el rendimiento será el cociente entre la potencia eléctrica de salida y el flujo térmico de entrada que es  $Q_H$ ; es decir:

$$\eta = \frac{P_e}{Q_H} = \frac{\alpha \cdot \Delta T - I \cdot R}{\frac{\kappa \cdot \Delta T}{I} - \frac{I \cdot R}{2} + \alpha T_H} = \frac{\Delta T}{T_H} \cdot \frac{m}{1 + m - \frac{\Delta T}{2 \cdot T_H} + (1 + m)^2 \cdot \frac{1}{Z \cdot T_H}} \quad (2.12)$$

donde:  $m = \frac{R_L}{R}$  y el rendimiento se hace óptimo en función de  $m$  cuando se cumple la relación:

$$m_{opt} = \frac{R_L}{R} = \sqrt{1 + Z \cdot \frac{T_H + T_C}{2}} \quad , \text{ teniendo en cuenta que } Z \text{ es la figura de mérito y es}$$

función únicamente de parámetros intrínsecos del material semiconductor:  $Z = \frac{\alpha^2}{R \cdot \kappa}$ .

Cuanto mayor sea la figura de mérito el rendimiento es mayor y entre otros factores se consigue disminuyendo la resistencia interna debida principalmente al semiconductor empleado.

## 2.7. MODELO DE LA ESTRUCTURA COMPLETA DE UN MÓDULO TERMOELÉCTRICO.

Si en lugar de considerar la unidad básica, consideramos la estructura completa de una célula termoeléctrica, atendiendo a su constitución y a su filosofía de funcionamiento y atendiendo únicamente al fenómeno de conducción térmica podemos considerar también el fenómeno unidimensional

Así pues, el modelo es tratado atendiendo a este carácter unidimensional que ya da la información esencial de la estructura térmica. El modelo está basado en los incrementos de temperatura entre interfaces de los diferentes materiales que constituyen la estructura térmica. En una primera aproximación, se considera que los parámetros térmicos son constantes; aunque en la realidad dependen de la temperatura, de la geometría, etc. Además se atiende únicamente al fenómeno de conducción térmica y se considera que la estructura está inmersa en un medio isotrópico.

En la estructura simple se considera que existen  $n$  semiconductores y en consecuencia otros tantos contactos metálicos entre semiconductores. Las dos cerámicas acogen toda la estructura como se observa en la figura siguiente.

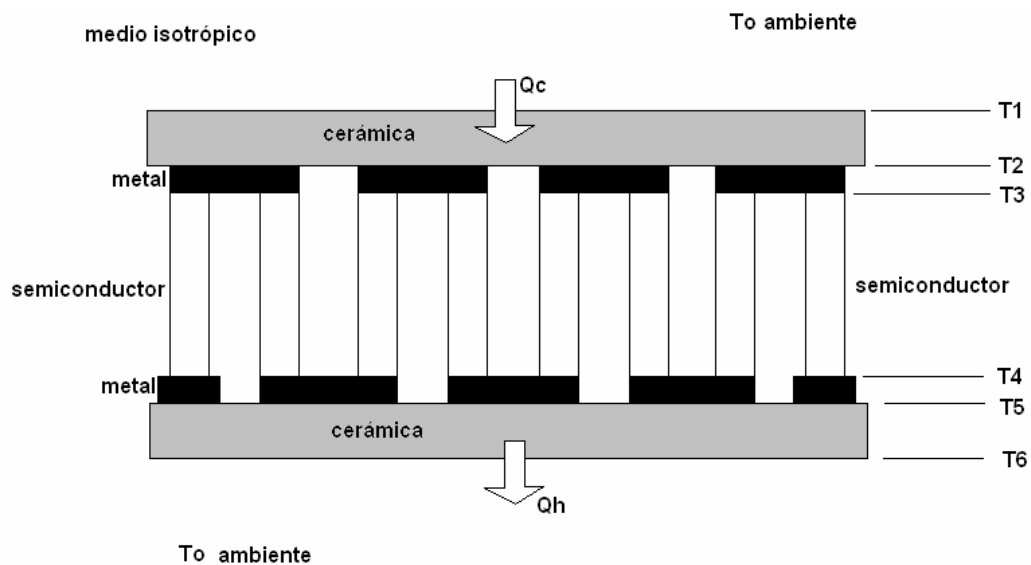


Figura 2.6.

Las ecuaciones lineales que definen la estructura térmica son:

$$k_0 \cdot (T_0 - T_1) - k_{cc} \cdot (T_1 - T_2) + Q_c = 0 \quad (2.13)$$

$$k_{cc} \cdot (T_1 - T_2) - \frac{n}{2} \cdot k_m \cdot (T_2 - T_3) = 0 \quad (2.14)$$

$$n \cdot \left( -\alpha \cdot I \cdot T_3 - \frac{1}{2} \cdot I^2 \cdot \left( R_s + \frac{R_m}{2} \right) + k_s \cdot (T_4 - T_3) + \frac{1}{2} \cdot k_m \cdot (T_2 - T_3) \right) = 0 \quad (2.15)$$

$$n \cdot \left( \alpha \cdot I \cdot T_4 + \frac{1}{2} \cdot I^2 \cdot \left( R_s + \frac{R_m}{2} \right) - k_s \cdot (T_4 - T_3) - \frac{1}{2} \cdot k_m \cdot (T_5 - T_4) \right) = 0 \quad (2.16)$$

$$\frac{n}{2} \cdot k_m \cdot (T_4 - T_5) - k_{CH} \cdot (T_5 - T_6) = 0 \quad (2.17)$$

$$k_{CH} \cdot (T_5 - T_6) - k_0 \cdot (T_6 - T_0) - Q_H = 0 \quad (2.18)$$

Donde:

$k_0$  es la conductancia térmica en la superficie de la cerámica en contacto con el medio exterior (aire).

$k_{CC}$  es la conductancia térmica de la cerámica en la cara fría.

$k_m$  es la conductancia térmica del metal que une los semiconductores.

$k_S$  es la conductancia térmica del semiconductor utilizado.

$k_{CH}$  es la conductancia térmica de la cerámica en la cara caliente.

$\alpha$  es el coeficiente de Seebeck del semiconductor.

$T_0$  temperatura ambiente que rodea la estructura térmica.

$T_{1,2,3,4,5,6}$  temperaturas en las diferentes interfaces de la estructura.

$R_S$  es la resistencia eléctrica del semiconductor.

$R_m$  es la resistencia eléctrica del metal utilizado para unir los semiconductores.

La analogía entre sistemas térmicos y eléctricos permite desarrollar el modelo como un circuito eléctrico de tal forma que el flujo de calor es análogo a una corriente eléctrica y la diferencia de temperatura a una diferencia de tensión. Teniendo en cuenta esta analogía térmico-eléctrica las ecuaciones lineales desarrolladas dan lugar al siguiente circuito:

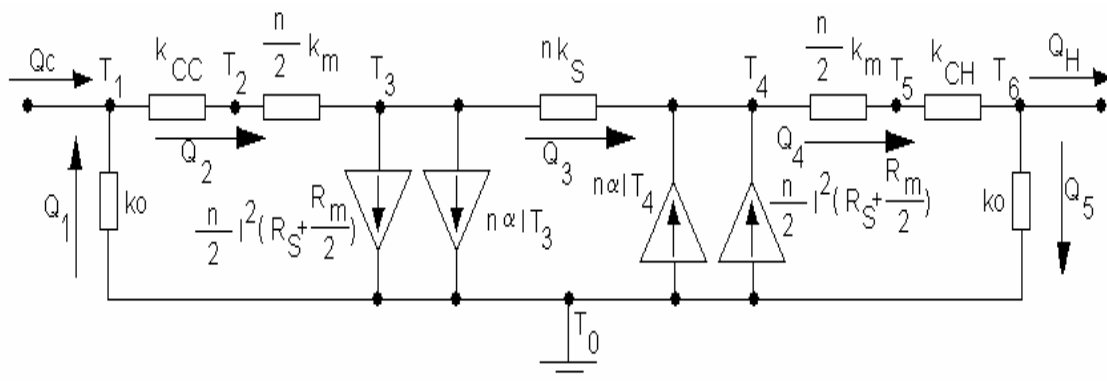


Figura 2.7.

El diagrama de bloques del sistema se puede desarrollar a partir de las relaciones anteriores,

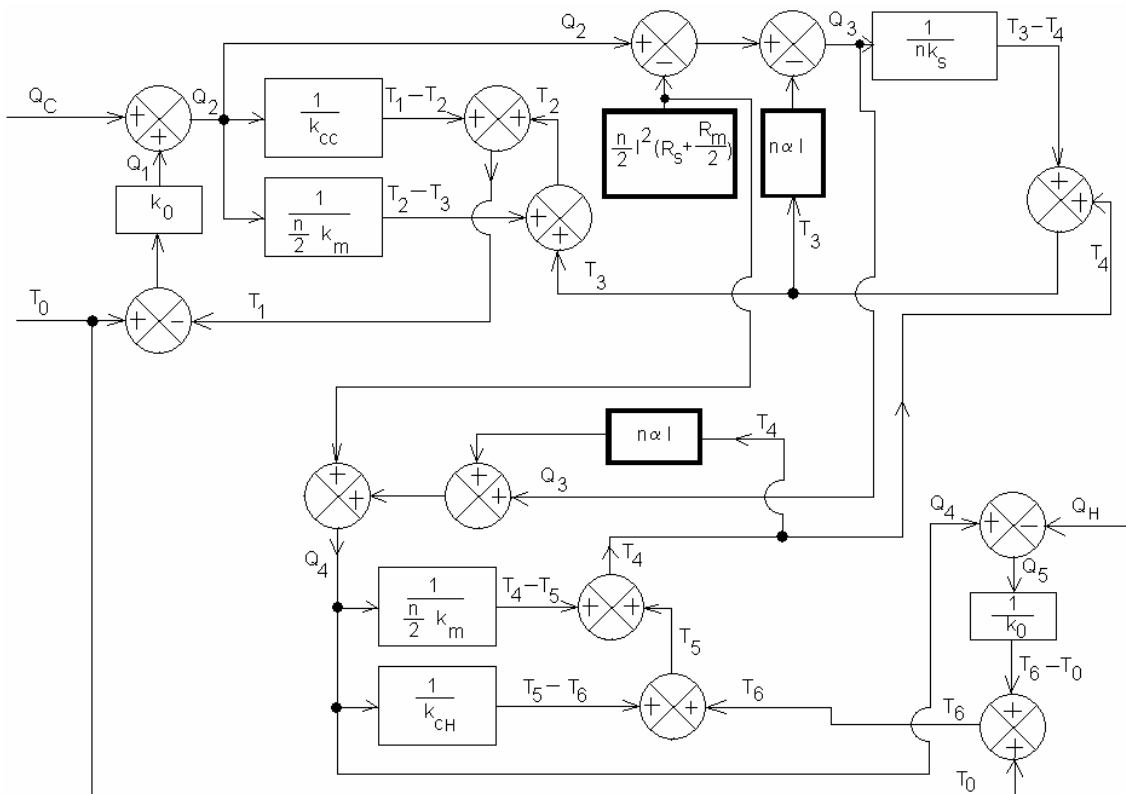


Figura 2.8.

Trabajando a nivel de matrices el análisis se obtiene:

$$\begin{bmatrix}
 -(k_0+k_{CC}) & k_{CC} & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 k_{CC} & -(k_{CC}+\frac{n}{2}\cdot k_m) & \frac{n}{2}\cdot k_m & 0 & 0 & 0 \\
 0 & \frac{n}{2}\cdot k_m & -n\cdot(\alpha\cdot I+k_s+\frac{1}{2}\cdot k_m) & n\cdot k_s & 0 & 0 \\
 0 & 0 & n\cdot k_s & n\cdot(\alpha\cdot I+k_s+\frac{1}{2}\cdot k_m) & \frac{n}{2}\cdot k_m & 0 \\
 0 & 0 & 0 & \frac{n}{2}\cdot k_m & -(k_{CH}+\frac{n}{2}\cdot k_m) & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & k_{CH} & -(k_0+k_{CH})
 \end{bmatrix}
 \begin{bmatrix}
 T_1 \\
 T_2 \\
 T_3 \\
 T_4 \\
 T_5 \\
 T_6
 \end{bmatrix}
 =
 \begin{bmatrix}
 -(Q_C+k_0\cdot T_0) \\
 0 \\
 \frac{n}{2}\cdot I^2\cdot(R_s+\frac{R_m}{2}) \\
 -\frac{n}{2}\cdot I^2\cdot(R_s+\frac{R_m}{2}) \\
 0 \\
 Q_H-k_0\cdot T_0
 \end{bmatrix}$$

Como se observa en el modelo existen fuentes de corriente dependientes de una temperatura y fuentes de corrientes independientes que conectan con el sistema eléctrico



mediante la corriente  $I$  que en principio es considerada constante; la relación con la tensión de alimentación es según el siguiente esquema,

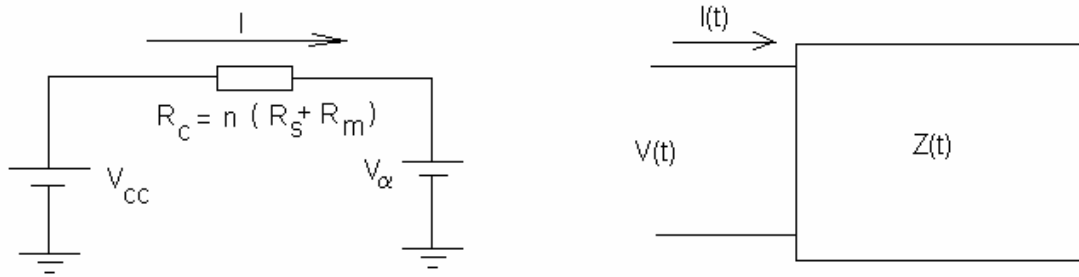


Figura 2.9.

La figura (Nº), representa la forma más sencilla de relacionar  $V_{cc}$  con  $I$  mediante la existencia de una resistencia equivalente de la célula y una fuerza electromotriz generada por el propio efecto Seebeck, de tal forma que  $I = \frac{V_{CC} - V_{\alpha}}{R_C}$ , con la tensión de Seebeck  $V_{\alpha} = \alpha \cdot \Delta T = \alpha \cdot (T_4 - T_3)$ .

Si la tensión de alimentación  $V_{cc}$  no es una constante, o bien se tienen en cuenta fenómenos no lineales en el comportamiento de la termo estructura; entonces se debe utilizar un modelo más complejo que caracterice realmente todos los fenómenos que intervienen en el proceso. Este modelo más complejo se desarrollará posteriormente.

### 2.7.1. EL EFECTO THOMSON EN UN MEDIO ISOTRÓPICO.

El efecto Thomson aparece cuando incide a la vez un gradiente de temperatura y una corriente eléctrica en el mismo medio. Realmente representa una absorción o aumento de calor adicional a Joule y Peltier, y es proporcional al producto escalar entre la corriente eléctrica y el gradiente de temperatura.

La cantidad de calor de Thomson que se obtiene por unidad de volumen y tiempo es:  $q_T = \tau_T \cdot (\nabla T \cdot I)$  que en una dimensión y a corriente constante se expresa como:  $q_T = \tau_T \cdot I \cdot \Delta T$  y en el caso de la estructura desarrollada queda:  $q_T = \tau_T \cdot I \cdot (T_4 - T_3)$ .

Se puede insertar dentro de la matriz de nudos de temperatura y queda de la siguiente forma:

$$\begin{bmatrix} -(k_0+k_{CC}) & k_{CC} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ k_{CC} & -\left(k_{CC}+\frac{n}{2}\cdot k_m\right) & \frac{n}{2}\cdot k_m & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{n}{2}\cdot k_m & -n\cdot\left(\alpha\cdot I+k_S+\frac{1}{2}\cdot\tau_T\cdot I+\frac{1}{2}\cdot k_m\right) & n\cdot\left(k_S+\frac{1}{2}\cdot\tau_T\cdot I\right) & 0 & 0 \\ 0 & 0 & n\cdot k_S & n\cdot\left(\alpha\cdot I+k_S+\frac{1}{2}\cdot\tau_T\cdot I+\frac{1}{2}\cdot k_m\right) & \frac{n}{2}\cdot\left(k_m+\frac{1}{2}\cdot\tau_T\cdot I\right) & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{n}{2}\cdot k_m & -\left(k_{CH}+\frac{n}{2}\cdot k_m\right) & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & k_{CH} & -(k_0+k_{CH}) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} T_1 \\ T_2 \\ T_3 \\ T_4 \\ T_5 \\ T_6 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -(Q_C+k_0\cdot T_0) \\ 0 \\ \frac{n}{2}\cdot I^2\cdot\left(R_S+\frac{R_m}{2}\right) \\ -\frac{n}{2}\cdot I^2\cdot\left(R_S+\frac{R_m}{2}\right) \\ 0 \\ Q_H-k_0\cdot T_0 \end{bmatrix}$$

Existe una dependencia del coeficiente de Thomson con el coeficiente de Seebeck, es decir, la segunda relación de Thomson [61]:

$$\tau_T = T \cdot \frac{\partial \alpha}{\partial T} \quad (2.19)$$

que llevada a la ecuación de nudos donde aparece el efecto de Thomson, con lo cual queda:

$$n \cdot \left( -\alpha \cdot I \cdot T_3 + \frac{1}{2} \cdot T_3 \cdot \frac{\partial \alpha}{\partial T} \cdot I \cdot (T_4 - T_3) - \frac{1}{2} \cdot I^2 \cdot \left( R_S + \frac{R_m}{2} \right) + k_S \cdot (T_4 - T_3) + \frac{1}{2} \cdot k_m \cdot (T_2 - T_3) \right) = 0 \quad (2.20)$$

$$n \cdot \left( \alpha \cdot I \cdot T_4 - \frac{1}{2} \cdot T_4 \cdot \frac{\partial \alpha}{\partial T} \cdot I \cdot (T_4 - T_3) + \frac{1}{2} \cdot I^2 \cdot \left( R_S + \frac{R_m}{2} \right) - k_S \cdot (T_4 - T_3) - \frac{1}{2} \cdot k_m \cdot (T_4 - T_5) \right) = 0 \quad (2.21)$$

## 2.7.2. ACCIÓN CONVECTIVA EN LA SUPERFICIE DE LA ESTRUCTURA TERMOELÉCTRICA.

Las condiciones de frontera sobre la estructura termoeléctrica son principalmente de tres tipos: de temperatura específica, de flujo de calor especificado (o aislamiento) y de convección.

Analizamos la estructura considerando una de las caras; por ejemplo la cara caliente sometida a una corriente de aire a una temperatura  $T_\infty$  circulando en el exterior para ayudar a mantener esta cara considerada a una temperatura  $T_6$  tal como se indica en la siguiente figura.

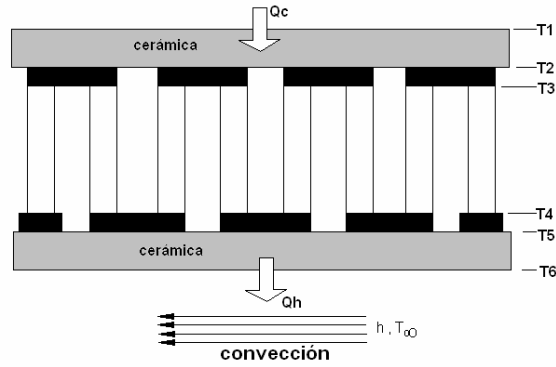


Figura 2.10.

Considerando un enfoque funcional para la conducción del calor  $Q$  con condiciones de frontera de convección dadas por:

$$\frac{\partial}{\partial x} \left( k \frac{\partial T}{\partial x} \right) + Q_h = 0 \quad (2.22)$$

$$T|_{x_1} = T_5 \quad Q|_{x_2} = Q_h = h \cdot (T_6 - T_\infty) \quad (2.23)$$

Igual a la energía potencial en el análisis de esfuerzos, la solución de este problema es equivalente a minimizar la forma de energía  $E$ ,

$$E = \int_{x_1}^{x_2} \frac{1}{2} \cdot k \cdot \left( \frac{\partial T}{\partial x} \right)^2 dx - \int_{x_1}^{x_2} Q_h \cdot T dx + \frac{1}{2} \cdot h \cdot (T_6 - T_\infty)^2 \quad (2.24)$$

El último término en  $E$  puede escribirse como:

$$\frac{1}{2} \cdot T_6 \cdot h \cdot T_6 - (h \cdot T_\infty) \cdot T_6 + \frac{1}{2} \cdot h \cdot T_\infty^2 \quad (2.25)$$

y el término  $\frac{1}{2} \cdot h \cdot T_\infty^2$  es una constante que desaparece al minimizar la función  $E$ .

Si se considera que  $T_\infty = T_0$  es posible expresar la última ecuación de la estructura termoeléctrica como:

$$k_{CH} \cdot (T_5 - T_6) - (k_0 + h) \cdot (T_6 - T_0) - Q_H = 0 \quad (2.26)$$

Entonces la ecuación de nudos de temperatura es posible expresarla en función del coeficiente de convección  $h$ , variando el último elemento de la matriz de tal forma que queda:

$$\begin{bmatrix}
 -(k_0+k_{CC}) & k_{CC} & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 k_{CC} & -\left(k_{CC}+\frac{n}{2}\cdot k_m\right) & \frac{n}{2}\cdot k_m & 0 & 0 & 0 \\
 0 & \frac{n}{2}\cdot k_m & -n\cdot\left(\alpha\cdot I+k_S+\frac{1}{2}\cdot\tau_T\cdot I+\frac{1}{2}\cdot k_m\right) & n\cdot\left(k_S+\frac{1}{2}\cdot\tau_T\cdot I\right) & 0 & 0 \\
 0 & 0 & n\cdot k_S & n\cdot\left(\alpha\cdot I+k_S+\frac{1}{2}\cdot\tau_T\cdot I+\frac{1}{2}\cdot k_m\right) & \frac{n}{2}\cdot\left(k_m+\frac{1}{2}\cdot\tau_T\cdot I\right) & 0 \\
 0 & 0 & 0 & \frac{n}{2}\cdot k_m & -\left(k_{CH}+\frac{n}{2}\cdot k_m\right) & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & k_{CH} & -(k_0+k_{CH}+h)
 \end{bmatrix}
 \begin{bmatrix}
 T_1 \\
 T_2 \\
 T_3 \\
 T_4 \\
 T_5 \\
 T_6
 \end{bmatrix}
 =
 \begin{bmatrix}
 -(Q_c+k_0\cdot T_0) \\
 0 \\
 \frac{n}{2}\cdot I^2\cdot\left(R_S+\frac{R_m}{2}\right) \\
 -\frac{n}{2}\cdot I^2\cdot\left(R_S+\frac{R_m}{2}\right) \\
 0 \\
 Q_H-(k_0+h)\cdot T_0
 \end{bmatrix}$$

Ciertamente no se considera una convección forzada sino natural en donde no se añade ningún elemento de intercambio de calor como es un radiador térmico.

## 2.8. MÉTODOS NUMÉRICOS.

Las técnicas numéricas no están muy extendidas, por ahora, en el estudio de los fenómenos termoeléctricos aunque sí se utilizan para analizar otros aspectos de los módulos termoeléctricos. Así por ejemplo, el método numérico de los elementos finitos se utiliza para simular los sistemas de disipación, como en [62] donde se ha modelado un sistema de aletas funcionando bajo condiciones de convección natural.

También se han desarrollado modelos numéricos para el análisis de tensiones térmicas que pueden aparecer en la unión de los diferentes materiales que componen el módulo termoeléctrico cuando este está sometido a un gradiente de temperaturas elevado. En [63] se ha utilizado el programa Nastran con este fin. En [64], donde se describe el proceso de fabricación de un módulo termoeléctrico para generación, también se menciona que se ha realizado un estudio por elementos finitos de las uniones entre los diferentes materiales que componen el módulo termoeléctrico.

Aunque en [42] se menciona que hasta la fecha todavía no se han llevado a cabo análisis por métodos numéricos que estudien de forma completa el comportamiento de los módulos termoeléctricos, esto no es cierto, ya que Anatychuck, L. I en [65] calcula numéricamente la distribución de corriente eléctrica en los diferentes componentes de un par termoeléctrico bidimensional y Okumura, H. en [66] ha estudiado en dos dimensiones los efectos termogalvanomagnéticos.; aunque en el artículo no se detalla el método numérico empleado.

Además, Arenas, A. en el capítulo 6 de [45] desarrolla un modelo en dos dimensiones por elementos finitos de un par termoeléctrico incluyendo soldaduras, puentes eléctricos y placas cerámicas, que permite considerar las propiedades de cualquier material en función de la temperatura. En dicha tesis se ha utilizado el programa comercial ANSYS, que cuenta con las suficientes validaciones como para ofrecer garantías de su aplicabilidad al problema en estudio. Aunque este programa permite el estudio en dos o en tres dimensiones, en la tesis se han utilizado modelos en dos dimensiones, que, si bien no representan con total fidelidad los fenómenos reales, sí suponen una buena aproximación, ya que, fundamentalmente, es en dos dimensiones

como se desarrollan los flujos eléctricos en las cadenas que conforman la célula y, también, en dos dimensiones se establecen los flujos térmicos en los termoelementos, elementos de soldadura y elementos puente; únicamente en las placas disipadoras se producirán flujos térmicos en tres dimensiones.

ANSYS es el nombre comercial de un programa de cálculo por elementos finitos para la resolución de problemas lineales y no lineales mediante el algoritmo de **Newton-Rapson**. Sus aplicaciones más inmediatas y conocidas son las del análisis estructural, térmico, eléctrico y sus combinaciones, contando en estas aplicaciones con las suficientes validaciones como para considerarlo de suficiente fiabilidad en sus cálculos.. Los estudios realizados en dicha tesis se han llevado a cabo con subrutinas escritas en el lenguaje citado, lo que ha permitido parametrizar los modelos geométricos y realizar el estudio de numerosos casos de cargas y condiciones de contorno. Parte de estos resultados han sido publicados en [67]. La estructura del programa implementado para el estudio consta de una subrutina principal que controla la subrutina para la introducción de datos así como la subrutina Peltier.

Estos trabajos muestran las ventajas atribuibles a los métodos numéricos, ventajas que ya hemos mencionado; per es de resaltar otra buena característica de estos modelos como es la posibilidad de resolución cuando no es posible a nivel matemático y también su utilidad para la creación de modelos, fases de mallado, y obtención de resultados. Su mayor inconveniente posiblemente sea el tiempo de computación en la resolución del modelo al ser un proceso iterativo teniendo en cada iteración además dos etapas, al introducirse el calor por efecto Peltier como una carga térmica más.

Otro trabajo que resuelve este inconveniente está descrito en [68], y sus resultados se han mostrado en [69]. En este caso utilizando la técnica de los elementos finitos se ha desarrollado el “elemento termoeléctrico”, utilizando el programa **FEAP**. Dicho programa está preparado para resolver cualquier tipo de problemas no lineales por elementos finitos. Está escrito en lenguaje Fortran 90 y se dispone del código fuente, lo que permite que tenga una gran versatilidad y que pueda ser adaptado a las necesidades del usuario. Tiene prevista la inclusión de nuevos elementos para modelar problemas distintos a aquellos para los que originariamente estaba diseñado. Este programa fue desarrollado por los profesores SIMO, J.C. y Taylor, L. del Departamento de Ingeniería Civil de la Universidad de California Berkeley.

En cuanto a otro método numérico como es el de los elementos de contorno, solo se ha encontrado una referencia en la que se haya analizado el problema termoeléctrico utilizando el método de los elementos de contorno. Kondo, S. en [70] estudió el comportamiento de un termoelemento de  $\text{Cu}_4\text{SnS}_4$  en dos dimensiones utilizando el método de los elementos de contorno considerando propiedades constantes del material. Una de las conclusiones del artículo es la efectividad de este método a la hora de analizar la distribución de temperaturas del termoelemento, lo que demuestra la viabilidad de este método para la resolución del problema termoeléctrico, aunque sin introducir una de las dos no linealidades del problema, la dependencia con la temperatura de las propiedades termoeléctricas.

El método de los elementos de contorno (MEC) plantea una serie de ventajas con respecto al método de los elementos finitos (MEF) que se enumeran a continuación:

- Sólo requiere discretizar superficies lo que representa dos grandes ventajas:
  - Buena conectividad con programas de CAD.
  - Facilidad de construcción de modelos y su modificación.
- El método de los elementos de contorno conduce a ecuaciones integrales de superficie, no de volumen, lo que facilita los cálculos.
- Es posible la representación de dominios abiertos de manera exacta y con gran facilidad.
- Permite utilizar elementos discontinuos que simplifican la adaptación de tamaños de mallado.
- No es necesario mallar los planos de simetría.
- Permite la distinción de zonas según materiales y aspecto, imponiendo condiciones de compatibilidad en las interfases lo que permite reducir el tamaño de las matrices así como su densidad, por lo general son matrices llenas de ceros, lo que permite un mejor tratamiento computacional de las mismas.
- La precisión en los puntos internos depende del mallado del contorno. A diferencia del método de los elementos finitos, no se calcula interpolando entre los nodos interiores.
- En principio, la precisión es mayor en el método de los elementos de contorno que en el de los elementos finitos. Esta afirmación se puede hacer con reservas, ya está un poco en función del tipo de problema que se analice. La justificación cualitativa es que MEC sólo introduce restricciones sobre el contorno, mientras que MEF condiciona también el volumen interior.

Ahora bien, el método de los elementos de contorno también tiene algunos inconvenientes:

- Pocos códigos comerciales disponibles aunque hay algunos códigos de nivel académico y uso público, cuya validez ha sido ampliamente demostrada.
- Tratamiento de las no linealidades: que implica la resolución de integrales de volumen.
- Hoy en día se propone el método de la reciprocidad dual que evita integrales, así como el de Galerkin, si bien éste sólo sirve en algunos casos. Este es uno de los inconvenientes que habría que solventar en la resolución de los fenómenos termoeléctricos ya que se presentan dos no linealidades:

- Por un lado, las propiedades que definen el comportamiento de estos materiales son función no lineal de la temperatura.
- Por otro, uno de los términos de la segunda ecuación de equilibrio es no lineal.

Se piensa que todos los artículos mencionados representan una buena base para poder contrastar resultados con el método de elementos de contorno. Como vemos, esta técnica numérica de los elementos no ha sido utilizada en demasía en el campo de la termoelectricidad y creemos podría tener sus ventajas como ya se ha mencionado frente a otros métodos numéricos.

## 2.9. MODELO EN ELEMENTOS FINITOS.

El modelo en elementos finitos consiste en encontrar una distribución espacial del potencial eléctrico y de la temperatura en un volumen  $\Omega$  contenido en una superficie cerrada  $\Gamma$  y con unas condiciones de contorno eléctricas y térmicas.

Las condiciones de contorno eléctrico son:

$$V = V_c \quad \text{en } \Gamma_v \quad (2.27)$$

$$j \cdot n = j_c \quad \text{en } \Gamma_j \quad (2.28)$$

donde  $\Gamma_v$  es la parte de  $\Gamma$  en cuyo interior se ha impuesto el potencial eléctrico, mientras que  $\Gamma_j$  es el resto del contorno en donde se impone el flujo de corriente eléctrica.

Las condiciones de contorno térmico son:

$$T = T_c \quad \text{en } \Gamma_T \quad (2.29)$$

$$q \cdot n = q_c \quad \text{en } \Gamma_q \quad (2.30)$$

donde  $\Gamma_T$  es la parte de  $\Gamma$  donde se ha impuesto la temperatura, mientras que  $\Gamma_q$  es el resto del contorno en donde se impone el flujo térmico.

Aprovechando las ecuaciones de equilibrio descritas en el apartado 1.3 del capítulo 1 es posible definir las funciones  $w_v$  y  $w_T$  que deben satisfacer las relaciones:

$$w_v = 0 \quad \text{en } \Gamma_v \quad (2.31)$$

$$w_T = 0 \quad \text{en } \Gamma_T \quad (2.32)$$

multiplicando por las ecuaciones de equilibrio (2,27) y (2,28) queda:

$$\int_{\Omega} w_V \nabla \cdot j d\Omega - \int_{\Omega} w_V Id\Omega = 0 \quad (2.33)$$

$$\int_{\Omega} w_T \nabla \cdot q d\Omega + \int_{\Omega} w_T j \cdot \nabla V d\Omega - \int_{\Omega} w_T Q d\Omega = 0 \quad (2.34)$$

e integrando por partes se obtiene:

$$-\int_{\Omega} \nabla w_V \cdot j d\Omega - \int_{\Omega} w_V Id\Omega + \int_{\Gamma} w_V j \cdot nd\Gamma = 0 \quad (2.35)$$

$$-\int_{\Omega} \nabla w_T \cdot q d\Omega + \int_{\Omega} w_T j \cdot \nabla V d\Omega - \int_{\Omega} w_T Q d\Omega + \int_{\Gamma} w_T q \cdot nd\Gamma = 0 \quad (2.36)$$

ahora solo hay que aplicar las condiciones de contorno (2.29)(2.30),

$$-\int_{\Omega} \nabla w_V \cdot j d\Omega - \int_{\Omega} w_V Id\Omega + \int_{\Gamma_1} w_V j_c d\Gamma = 0 \quad (2.37)$$

$$-\int_{\Omega} \nabla w_T \cdot q d\Omega + \int_{\Omega} w_T j \cdot \nabla V d\Omega - \int_{\Omega} w_T Q d\Omega + \int_{\Gamma_1} w_T q_c d\Gamma = 0 \quad (2.38)$$

en esta forma de expresar las condiciones de contorno quedaría encontrar funciones espaciales de V y de T que satisfagan (1.3) para arbitrarias funciones de  $w_V$  y  $w_T$  restringidas a (2.38) y que tomen los siguientes valores de contorno:

$$V = V_c \quad \text{en } \Gamma_V \quad (2.39)$$

$$T = T_c \quad \text{en } \Gamma_T \quad (2.40)$$

Hasta el momento se está trabajando en el plano continuo, pero para aplicar elementos finitos es necesario discretizar el dominio de trabajo. En este caso se trata de dividir  $\Omega$  en elementos y nodos. Por cada nodo A se define una función espacial  $N_A$  llamada función de forma que satisface la siguiente relación:

$$N_A(x_B) = \delta_{AB} \quad (2.41)$$

donde  $x_B$  es la posición del vector del nodo B.



Una función espacial  $f$  puede ser discretizada como una función lineal de funciones de forma.

$$f \approx f^h = \sum_{A \in \eta} f_A \cdot N_A \quad (2.42)$$

donde  $f^h$  es la aproximación discreta de  $f$ ,  $\eta$  es el conjunto de elementos que se unen a  $A$  y  $f_A$  son coeficientes de discretización. En función de (2.42) es posible expresar:

$$f^h(x_A) = f_A \quad (2.43)$$

siendo los coeficientes  $f_A$  los valores que la función discreta toma en los nodos.

Aprovechando la formulación anterior las funciones arbitrarias  $w_V$  y  $w_T$  se pueden aproximar como:

$$w_V \approx w_V^h = \sum_{A \in \eta_V} c_{V_A} N_A \quad (2.44)$$

$$w_T \approx w_T^h = \sum_{A \in \eta_T} c_{T_A} N_A \quad (2.45)$$

donde  $\eta_V$  y  $\eta_T$  son un conjunto de nodos correspondientes a  $\Gamma_V$  y  $\Gamma_T$  respectivamente.  $w_V$  y  $w_T$  son cero en  $\Gamma_V$  y  $\Gamma_T$  respectivamente y los coeficientes de discretización pueden ser escogidos de tal manera que cumplan:

$$c_{V_A} = 0 \quad A \in \eta_V \quad (2.46)$$

$$c_{T_A} = 0 \quad A \in \eta_T \quad (2.47)$$

Las funciones  $V$  y  $T$  se discretizan como:

$$V \approx V^h = v_V^h + g_V^h \quad (2.48)$$

$$T \approx T^h = v_T^h + g_T^h \quad (2.49)$$

con

$$v_V^h = \sum_{A \in \eta_V} d_{V_A} N_A \quad (2.50)$$

$$g_V^h = \sum_{A \in \eta_V} g_{V_A} N_A \quad (2.51)$$

y

$$v_T^h = \sum_{A \in \eta_T} d_{T_A} N_A \quad (2.52)$$

$$g_T^h = \sum_{A \in \eta_T} g_{T_A} N_A \quad (2.53)$$

Los coeficientes  $g_V$  y  $g_T$  son conocidos dentro de las condiciones de contorno, mientras que  $d_V$  y  $d_T$  son coeficientes desconocidos.

Se pueden obtener las funciones espaciales  $\alpha^h$ ,  $\gamma^h$  y  $\kappa^h$  desarrollando la temperatura discreta  $T^h$ : A partir de la expresión (2.42) se puede encontrar las funciones discretas del flujo de corriente y calor como:

$$j^h = -\gamma^h \nabla V^h - \alpha^h \gamma^h \nabla T^h \quad (2.54)$$

$$q^h = \alpha^h T^h j^h - \kappa^h \nabla T^h \quad (2.55)$$

Mediante el enfoque de Galerkin se obtiene las funciones espaciales en su forma discreta y se consigue sustituyendo las expresiones (2.54),(2.55) en (2.37) quedando:

$$-\int_{\Omega} \nabla w_V^h \cdot j^h d\Omega - \int_{\Omega} w_V^h I d\Omega + \int_{\Gamma_i} w_V^h j_c d\Gamma = 0 \quad (2.56)$$

$$-\int_{\Omega} \nabla w_T^h \cdot q^h d\Omega + \int_{\Omega} w_T^h j^h \cdot \nabla V^h d\Omega - \int_{\Omega} w_T^h Q d\Omega + \int_{\Gamma_e} w_T^h q_c d\Gamma = 0 \quad (2.57)$$

Esta expresión es una aproximación y su resultado depende del número de elementos y nodos que se tomen. Una transformación de la expresión (2.42) se consigue sustituyendo en (2.44),(2.45) las expresiones de (2.46),(2.47), es decir,

$$\sum_{A \in \eta_V} C_{V_A} \left( -\int_{\Omega} \nabla N_A \cdot j^h d\Omega - \int_{\Omega} N_A I d\Omega + \int_{\Gamma_i} N_A j_c d\Gamma \right) = 0 \quad (2.58)$$

$$\sum_{A \in \eta_T} C_{T_A} \left( -\int_{\Omega} \nabla N_A \cdot q^h d\Omega + \int_{\Omega} N_A j^h \cdot \nabla V^h d\Omega - \int_{\Omega} N_A Q d\Omega + \int_{\Gamma_e} N_A q_c d\Gamma \right) = 0 \quad (2.59)$$

Ahora bien las ecuaciones (2.56) y (2.57) serán satisfechas por alguna función de  $w_V$  y  $w_T$  bajo las condiciones de (2.44) o su forma discreta (2.48) o lo que es lo mismo la ecuación (2.58) debe ser satisfecha por algún valor de los coeficientes  $C_{VA}$  y  $C_{TA}$ . Por otra parte los paréntesis de las expresiones (2.58),(2.59) pueden ser cero para un nodo A y en consecuencia se puede simplificar las expresiones (2.58),(2.59) en las siguientes:

$$-\int_{\Omega} \nabla N_A \cdot j^h d\Omega - \int_{\Omega} N_A Id\Omega + \int_{\Gamma_i} N_A j_c d\Gamma = 0 \quad \forall A \in \eta - \eta_V \quad (2.60)$$

$$-\int_{\Omega} \nabla N_A \cdot q^h d\Omega + \int_{\Omega} N_A j^h \cdot \nabla V^h d\Omega - \int_{\Omega} N_A Q d\Omega + \int_{\Gamma_q} N_A q_c d\Gamma = 0 \quad \forall A \in \eta - \eta_T \quad (2.61)$$

Y como se observa la ecuación (2.61) es un sistema algebraico no lineal con el mismo número de ecuaciones que incógnitas.

La resolución de las expresiones (2.60),(2.61) se puede desarrollar mediante el método de Newton-Raphson. Para cada incógnita  $d_{VA}$  y  $d_{TA}$  se obtiene un residuo eléctrico  $R_V$  y un residuo térmico  $R_T$  que se puede llevar a la expresión (2.61)

$$R_{V_A} = -\int_{\Omega} \nabla N_A \cdot j^h d\Omega - \int_{\Omega} N_A Id\Omega + \int_{\Gamma_j} N_A j_c d\Gamma = 0 \quad \forall A \in \eta - \eta_V$$

$$R_{T_A} = -\int_{\Omega} \nabla N_A \cdot q^h d\Omega + \int_{\Omega} N_A j^h \cdot \nabla V^h d\Omega - \int_{\Omega} N_A Q d\Omega + \int_{\Gamma_q} N_A q_c d\Gamma = 0 \quad \forall A \in \eta - \eta_T \quad (2.62-2.63)$$

Cuando las componentes residuales sean cero entonces obtendremos las soluciones de  $d_{VA}$  y  $d_{TA}$ . El objetivo es encontrar los coeficientes que hagan cero los residuos. Para ello se necesita encontrar las derivadas de los residuos con respecto a las incógnitas y el vector de derivadas obtenidas la reordenaremos en forma de matriz que se llamará matriz tangente.

$$K_{VV_{AB}} = -\frac{\partial R_{V_A}}{\partial d_{V_B}} = \int_{\Omega} \nabla N_A \cdot \frac{\partial j^h}{\partial d_{V_B}} d\Omega \quad A, B \in \eta - \eta_V \quad (2.64)$$

$$K_{VT_{AB}} = -\frac{\partial R_{V_A}}{\partial d_{T_B}} = \int_{\Omega} \nabla N_A \cdot \frac{\partial j^h}{\partial d_{T_B}} d\Omega \quad A \in \eta - \eta_V, B \in \eta - \eta_T \quad (2.65)$$

$$K_{TV_{AB}} = -\frac{\partial R_{T_A}}{\partial d_{V_B}} = \int_{\Omega} \nabla N_A \cdot \frac{\partial q^h}{\partial d_{V_B}} d\Omega - \int_{\Omega} N_A \frac{\partial j^h}{\partial d_{V_B}} \cdot \nabla V^h d\Omega - \int_{\Omega} N_A j^h \cdot \nabla N_B d\Omega \quad (2.66)$$

$$A \in \eta - \eta_T, B \in \eta - \eta_V$$

$$K_{TV_{AB}} = -\frac{\partial R_{T_A}}{\partial d_{T_{ii}}} = \int_{\Omega} \nabla N_A \cdot \frac{\partial q^h}{\partial d_{T_{ii}}} d\Omega - \int_{\Omega} N_A \frac{\partial j^h}{\partial d_{T_{ii}}} \cdot \nabla V^h d\Omega \quad A, B \in \eta - \eta_V \quad (2.67)$$

y a partir de la expresión (2.67) se puede obtener el valor de las derivadas en función de las características intrínsecas del semiconductor,

$$\frac{\partial j^h}{\partial d_{V_{ii}}} = -\gamma^h \nabla N_B \quad (2.68)$$

$$\frac{\partial j^h}{\partial d_{T_{ii}}} = -\alpha^h \gamma^h \nabla N_B - \frac{\partial \alpha^h}{\partial T} \gamma^h \nabla T^h N_B - \frac{\partial \gamma^h}{\partial T} (\nabla V^h + \alpha^h \nabla T^h) N_B \quad (2.69)$$

$$\frac{\partial q^h}{\partial d_{V_{ii}}} = \alpha^h T^h \frac{\partial j^h}{\partial d_{V_{ii}}} \quad (2.70)$$

$$\frac{\partial q^h}{\partial d_{T_{ii}}} = \alpha^h T^h \frac{\partial j^h}{\partial d_{T_{ii}}} + \alpha^h j^h N_B - \kappa^h \nabla N_B + \frac{\partial \alpha^h}{\partial T} T^h j^h N_B - \frac{\partial \kappa^h}{\partial T} \nabla T^h N_B \quad (2.71)$$

Si  $d_V$  y  $d_T$  son vectores que contienen las incógnitas,

$$d_V = \{d_{V_{ii}}\} \quad B \in \eta - \eta_V \quad (2.72)$$

$$d_T = \{d_{T_{ii}}\} \quad B \in \eta - \eta_T \quad (2.73)$$

entonces es posible aplicar Newton-Raphson en un proceso iterativo para encontrar los valores de  $d_V$  y  $d_T$ .

El proceso se puede describir de forma matricial del siguiente modo:

$$\begin{Bmatrix} d_{V_{i+1}} \\ d_{T_{i+1}} \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} d_{V_i} \\ d_{T_i} \end{Bmatrix} + \begin{Bmatrix} K_{VV} & K_{VT} \\ K_{VT} & K_{TT} \end{Bmatrix}_i^{-1} \begin{Bmatrix} R_V \\ R_T \end{Bmatrix}_i \quad (2.74)$$

siendo  $i$  la iteración correspondiente.

## 2.10. ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO DE LOS MATERIALES TERMOELÉCTRICOS MEDIANTE EL MÉTODO DE LOS ELEMENTOS DE CONTORNO.

Definidas las ecuaciones constitutivas de los materiales termoeléctricos y las ecuaciones de equilibrio quedan establecido el problema de contorno a resolver.

Dado un dominio tridimensional  $\Omega$  rodeado por un contorno  $\Gamma$ , el problema consiste en hallar los campos de potencial eléctricos (V) y temperaturas (T) cumpliéndose las siguientes ecuaciones de equilibrio:

$$\nabla \mathbf{j} = \mathbf{0} \quad (2.75)$$

$$\nabla \mathbf{q} + \mathbf{j} \cdot \nabla V = 0 \text{ en } \Omega \quad (2.76)$$

Donde  $\mathbf{j}$  y  $\mathbf{q}$  vienen definidos por las ecuaciones constitutivas de los materiales termoeléctricos:

$$\mathbf{j} = -\frac{1}{p} \nabla V - \sigma \cdot \frac{1}{p} \cdot \nabla T \quad (2.77)$$

$$\mathbf{q} = -\sigma \cdot \frac{1}{p} \cdot T \cdot \nabla V - (\lambda + \sigma^2 \cdot \frac{1}{p} \cdot T) \cdot \nabla T \quad (2.78)$$

Operando en (3.3):

$$\mathbf{j} \cdot \mathbf{j} = -\frac{1}{p} \cdot \mathbf{j} \cdot \nabla V - \sigma/p \cdot \mathbf{j} \cdot \nabla T \longleftrightarrow \mathbf{j} \cdot \nabla V = -p \cdot \mathbf{j} \cdot \mathbf{j} + \sigma \cdot \mathbf{j} \cdot \nabla T \quad (2.79)$$

y sustituyendo (3.5) y (3.4) en (3.2) se llega a:

$$\nabla [\lambda \cdot \nabla T + \sigma \cdot T \cdot \mathbf{j}] = p \cdot \mathbf{j} \cdot \mathbf{j} + \sigma \cdot \mathbf{j} \cdot \nabla T \quad (2.80)$$

Tras algunas operaciones, y considerando que:

$$\nabla \lambda = (d\lambda/dT) \cdot \nabla T \quad (2.81)$$

$$\nabla \sigma = (d\sigma/dT) \cdot \nabla T = (\tau/T) \cdot \nabla T \quad (2.82)$$

donde  $\tau$  es el coeficiente Thompson, se llega a:

$$\nabla^2 T = -(p/\lambda) \cdot \mathbf{j} \cdot \mathbf{j} + (\tau/\lambda) \cdot \mathbf{j} \cdot \nabla T - (1/\lambda) \cdot (d\lambda/dT) \cdot \nabla T \cdot \nabla T \quad (2.83)$$

$$b_1 = -(p/\lambda) \cdot \mathbf{j} \cdot \mathbf{j}$$

$$b_2 = (\tau/\lambda) \cdot \mathbf{j} \cdot \nabla T - (1/\lambda) \cdot (d\lambda/dT) \cdot \nabla T \cdot \nabla T$$

La ecuación (3.7) constituye la ecuación a resolver por el MEC, e incluye el caso más general de termoelectricidad. Como se ve, el término  $b_2$  aparece vinculado al efecto Thompson y a la variación de la conductividad térmica con la temperatura, mientras que el término  $b_1$  sólo depende de la corriente.

En el caso de que no se considerase el efecto Thompson y que las propiedades térmicas y eléctricas del termoelemento se considerasen constantes, la ecuación (3.7) se reduciría a una ecuación lineal:

$$\nabla^2 T = -(p/\lambda) \cdot \mathbf{j} \cdot \mathbf{j} \quad (2.84)$$

Así se pueden considerar dos tipos de condiciones de contorno:

**- Condiciones de contorno de tipo eléctrico:**

El contorno se divide en dos partes disjuntas ( $\Gamma_v$  y  $\Gamma_j$ ) tales que:

$$\Gamma_v \cup \Gamma_j = \Gamma \quad (2.85)$$

$$\Gamma_v \cap \Gamma_j = 0 \quad (2.86)$$

\*Condición de contorno de tipo esencial:  $V = V_c$  en  $\Gamma_v$

\*Condición de contorno de tipo natural:  $\mathbf{j} \cdot \mathbf{n} = j_c$  en  $\Gamma_j$

siendo  $\mathbf{n}$  el vector normal a  $\Gamma_j$  y de sentido saliente al dominio  $\Omega$ .

**- Condiciones de contorno de tipo térmico:**

El contorno se divide, de nuevo, en dos partes disjuntas ( $\Gamma_T$  y  $\Gamma_q$ ) tales que:

$$\Gamma_T \cup \Gamma_q = \Gamma \quad (2.87)$$

$$\Gamma_T \cap \Gamma_q = 0 \quad (2.88)$$

y donde se deben de cumplir las siguientes condiciones:

\*Condición de contorno de tipo esencial:  $T = T_c$  en  $\Gamma_T$

\*Condición de contorno de tipo natural:  $\mathbf{q} \cdot \mathbf{n} = q_c$  en  $\Gamma_q$

siendo  $\mathbf{n}$  el vector normal a  $\Gamma_j$  y de sentido saliente al dominio  $\Omega$ .

Las condiciones de contorno más habituales en el estudio de pares termoeléctricos son las siguientes:

• **Bases de los termoelementos:**

$$T = T_b \tag{2.89}$$

$$j_n = -(1/p) \cdot (\delta V/\delta n) - (\sigma/p) \cdot (\delta T/\delta n) \tag{2.90}$$

• **Contorno lateral de los termoelementos:**

$$j_n = 0 = -(1/p) \cdot (\delta V/\delta n) - (\sigma/p) \cdot (\delta T/\delta n) \tag{2.91}$$

$$q_n = 0 = -\lambda \cdot (\delta T/\delta n) + \sigma \cdot T \cdot j_n \tag{2.92}$$

Como ya se ha mencionado, este problema ya ha sido resuelto utilizando técnicas de elementos finitos. En la primera parte de la tesis se pretende solucionarlo mediante el empleo del método de los elementos de contorno comparando los resultados con el método de los elementos finitos y otras técnicas analíticas.

## 2.11. MODELO ELÉCTRICO EN FRECUENCIA.

Es importante conocer el funcionamiento de la estructura termoeléctrica ante entradas de parámetros eléctricos variables. El modelo eléctrico del fenómeno térmico es interesante para el conocimiento de la evolución de las variables de flujo de calor y temperatura a través del sistema térmico.

Para la evaluación del tiempo de calentamiento o enfriamiento en cada punto es necesario conocer la inercia térmica o capacidad calorífica de un material. El calor  $Q$  recibido por un material es  $Q = C_p \cdot m \cdot \Delta T$  donde  $C_p$  es la capacidad calorífica específica y  $m$  es la masa.

Si por simplificación se supone que la temperatura varía poco entorno a una temperatura de trabajo se puede trabajar con una capacidad calorífica media. El flujo de calor  $\frac{\partial Q}{\partial t}$  es entonces,

$$\frac{\partial Q}{\partial t} = C_p \cdot m \cdot \frac{\partial \Delta T}{\partial t} \tag{2.93}$$

De la expresión anterior podemos extraer que la capacidad eléctrica equivalente tiene un valor de  $C_p \cdot m = C_{eq}$  tal como indica la siguiente figura,

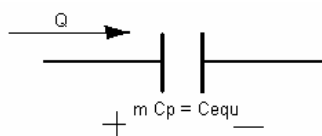


Figura 2.11.

Las capacidades insertadas en la estructura de la célula permiten simular la evolución de las temperaturas con respecto a un medio exterior, en este caso el medio ambiente; el cual se considera idealmente como isotrópico y sirve como referencia en la trayectoria de las variables estudiadas. En la figura siguiente se muestra las diferentes capacidades que se añaden para simular la evolución de las temperaturas.

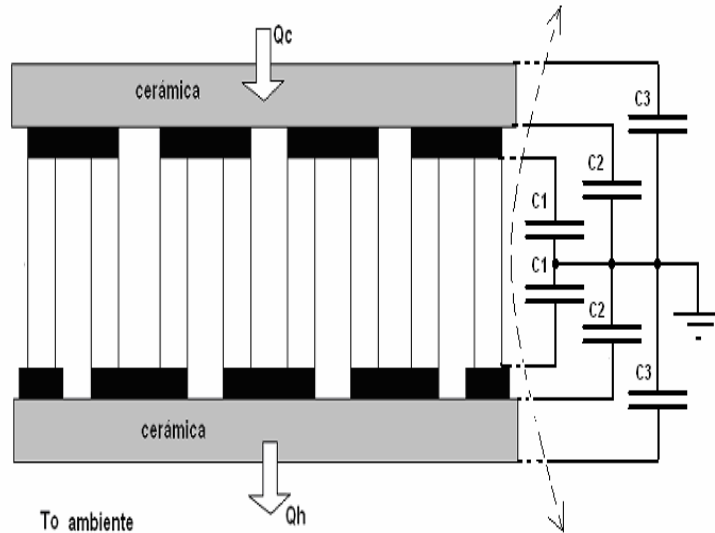


Figura 2.12.

El circuito eléctrico equivalente a toda la estructura termoeléctrica incluyendo el fenómeno de la variación de las temperaturas internas se observa en el siguiente esquema ,

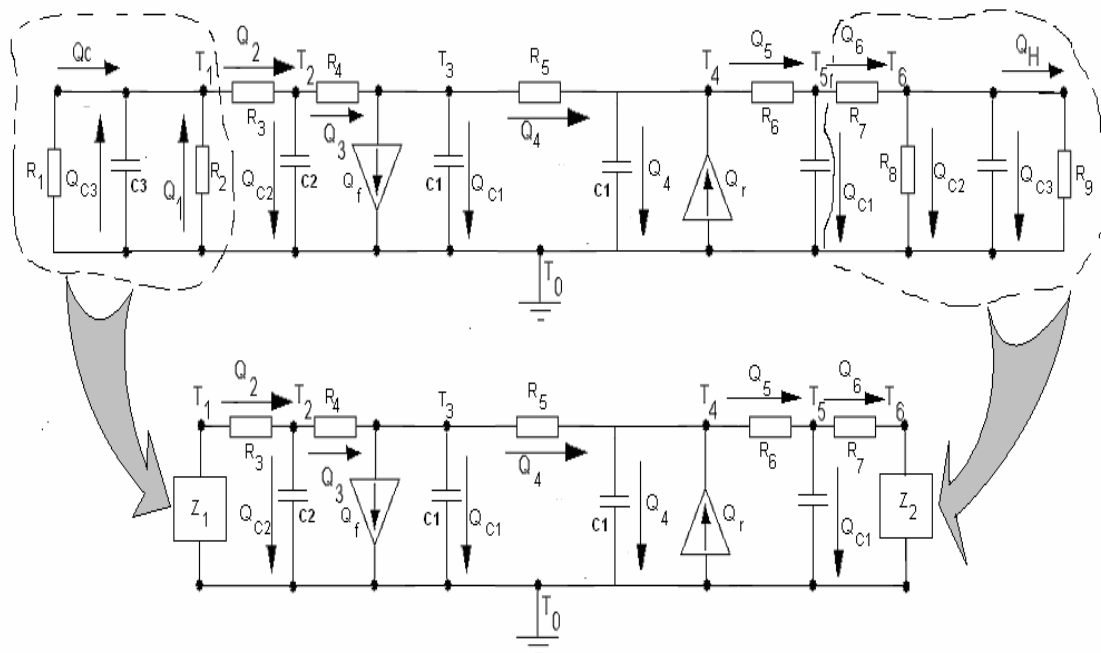


Figura 2.13.



Para estudiar el comportamiento en frecuencia de la impedancia equivalente del circuito, se transforma el circuito anterior de tal forma que se aíslas las fuentes de corriente como entradas del sistema del resto de elementos resistivos y capacitivos,

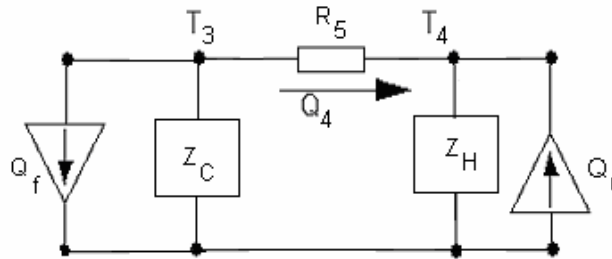


Figura 2.14.

Aplicando el teorema de Thévenin a ambas fuentes de corriente se puede determinar la expresión de la impedancia compleja equivalente,

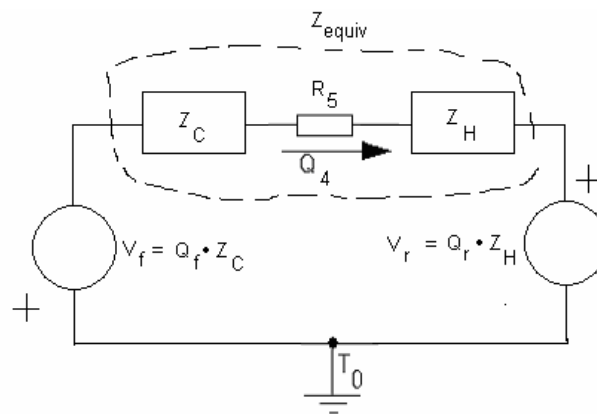


Figura 2.15.

Las impedancias  $Z_C$  y  $Z_H$  tienen las siguientes expresiones desarrolladas a partir de los esquemas equivalentes con la transformada de Laplace,

$$Z_C = \frac{a \cdot s^2 + b \cdot s + 1}{c \cdot s^3 + d \cdot s^2 + e \cdot s + 1} \quad (2.94)$$

$$Z_H = \frac{f \cdot s^2 + g \cdot s + 1}{h \cdot s^3 + i \cdot s^2 + j \cdot s + 1} \quad (2.95)$$

Aunque realmente dependen de la temperatura, por simplicidad se considera que ambas impedancias son iguales y también los parámetros que los caracterizan, tanto las capacidades como las resistencias térmicas, son iguales en la sección fría y la caliente.

$$Z_C = Z_H = Z_{\text{equiv1}} \quad (2.96)$$

y los coeficientes toman las siguientes expresiones,

$$a = f = C_1 \cdot C_2 \cdot R_4 \cdot \frac{R_1 \cdot R_2}{R_1 + R_2} \quad (2.97)$$

$$b = g = C_2 \cdot R_4 \cdot C_1 \cdot R_3 \cdot \frac{R_1 \cdot R_2}{R_1 + R_2} \quad (2.98)$$

$$c = h = C_1 \cdot C_2 \cdot C_3 \cdot \frac{R_1 \cdot R_2}{R_1 + R_2} \quad (2.99)$$

$$d = i = C_2 \cdot C_3 \quad (2.100)$$

$$e = j = C_3 \quad (2.101)$$

entonces la impedancia equivalente total  $Z_{\text{equiv}}$  es,

$$Z_{\text{equiv}} = R_5 + 2 \cdot Z_{\text{equiv1}} \quad (2.102)$$

Los diagramas de Bode de amplitud y fase que se muestran en las siguientes figuras corresponden a la función de transferencia de la impedancia equivalente ( $Z_{\text{equiv}}$ ) y los valores utilizados para los parámetros están relacionados con una célula estándar de 127 elementos.

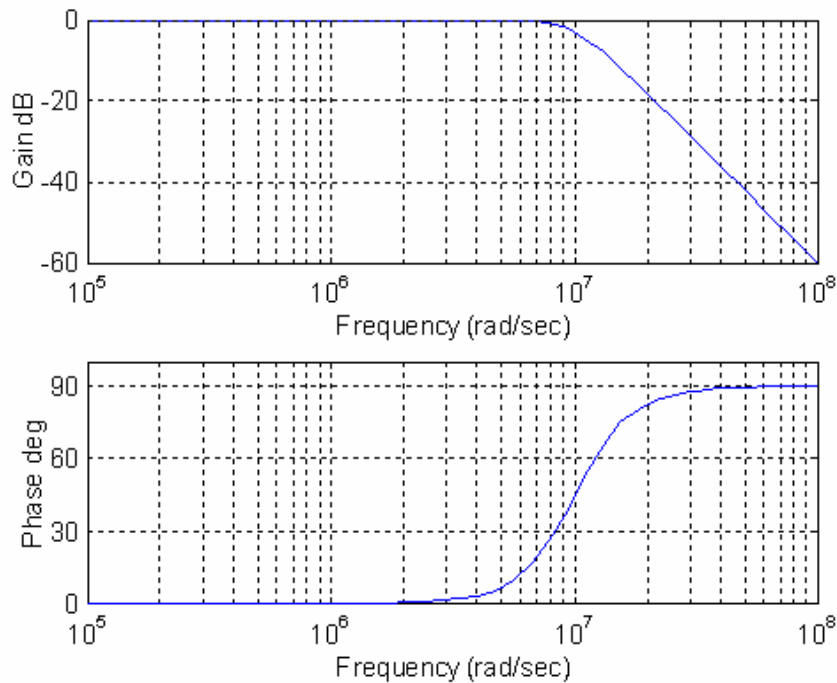


Figura 2.16.

En los diagramas se observa un punto interesante: -el polo dominante se encuentra en las frecuencias altas con un valor de  $8 \cdot 10^6$  rad/sec, es decir, una frecuencia de 1,2MHz, y a partir de ese punto la impedancia baja con el aumento de frecuencia.

Tal como indica la siguiente gráfica de Nyquist, el sistema en lazo cerrado es completamente estable,

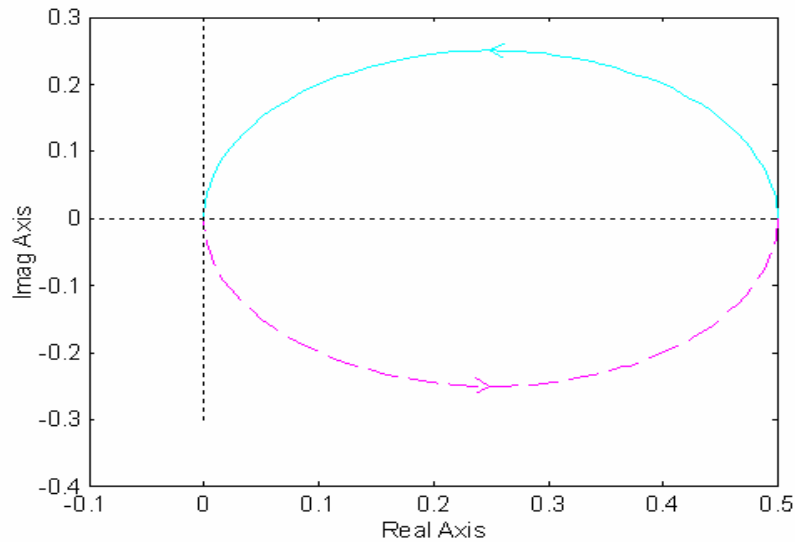


Figura 2.17.

### 2.11.1. EVOLUCIÓN DE LAS TEMPERATURAS.

La dinámica de la evolución en el dominio de la frecuencia de las temperaturas  $T_3$  y  $T_4$  vendrá dada por la expresión siguiente,

$$T_3(s) = \frac{(Q_f(s) - Q_r(s)) \cdot Z_{equiv1}(s)}{R_5 + 2 \cdot Z_{equiv1}(s)} \cdot (R_5 + Z_{equiv1}(s)) + Q_r(s) \cdot Z_{equiv1}(s) \quad (2.103)$$

siendo la respuesta en el tiempo,

$$y = 9.7e3 \cdot \exp(-5 \cdot t) - 4.8e3 \cdot \exp((2-5 \cdot i) \cdot t) + 8.4e3 \cdot i \cdot \exp((2-5 \cdot i) \cdot t) - 4.8e3 \cdot \exp((2+5 \cdot i) \cdot t) - 8.4e3 \cdot i \cdot \exp((2+5 \cdot i) \cdot t) \quad (2.104)$$

o lo que es lo mismo,

$$y = 1.27e3 \cdot \exp(-5 \cdot t) + 2.25e3 \cdot \exp(3 \cdot t) \cdot \sin(5 \cdot t) - 1.27e3 \cdot \exp(3 \cdot t) \cdot \cos(5 \cdot t) \quad (2.105)$$

y gráficamente se observa en la siguiente figura el decremento de la amplitud relativa de la temperatura ( $T_3(t)$ ) hasta alcanzar su evolución final,

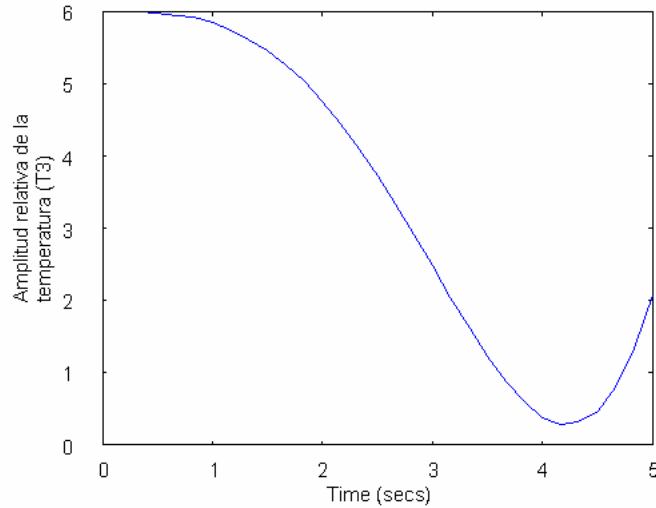


Figura 2.18.

De igual manera se puede evaluar la evolución de la temperatura ( $T_4(t)$ ) correspondiente a la parte caliente de la termo célula y en concreto en el *interface* entre metal (cobre) y semiconductor, obteniéndose la siguiente gráfica que por haberse considerado de características completamente simétricas sin que afectasen a los parámetros internos de los materiales utilizados la temperatura tiene características así mismo simétricas,

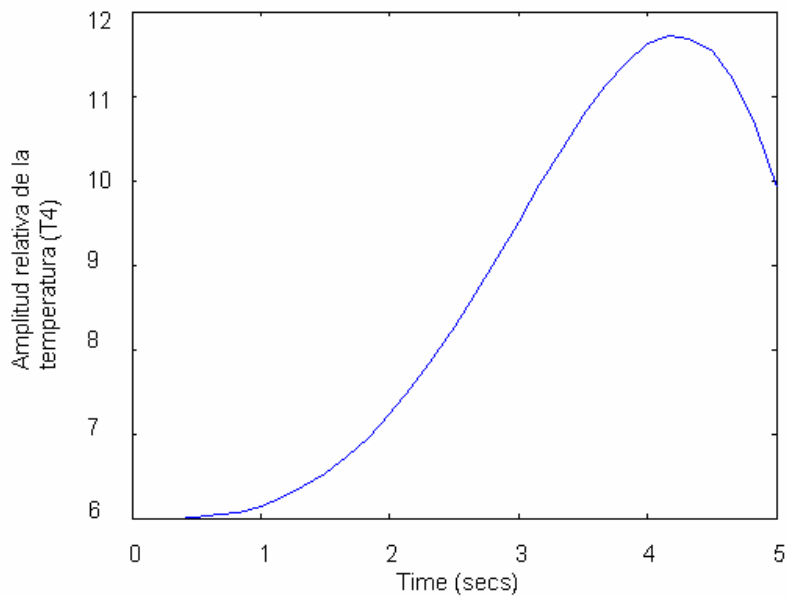


Figura 2.19.

El conocimiento de todas las temperaturas y flujos del sistema conlleva la extensión del análisis realizado para encontrar  $T_3$  y  $T_4$ , sin embargo este trabajo puede ser más compacto si se emplea el espacio de estado para su estudio. El sistema termoeléctrico que constituye la célula tal y como se ha descrito en este análisis tiene múltiples salidas y puede ser variable en el tiempo, en consecuencia, es útil trabajar con el concepto de estado encontrando el conjunto más pequeño que determinen el sistema termoeléctrico. Aunque en este trabajo no se desarrolla en este apartado, si que parece oportuno implementar una introducción mostrando el aspecto a nivel matricial del sistema a partir de la función de transferencia encontrada para evaluar la impedancia compleja y la temperatura de tal manera que  $Z_C$  la podemos poner como,

$$Z_C = \frac{T_3(s)}{Q_f(s)} = \frac{a \cdot s^2 + b \cdot s + 1}{c \cdot s^3 + d \cdot s^2 + e \cdot s + 1} = \frac{\frac{a}{c} \cdot s^2 + \frac{b}{c} \cdot s + \frac{1}{c}}{s^3 + \frac{d}{c} \cdot s^2 + \frac{e}{c} \cdot s + \frac{1}{c}} \quad (2.106)$$

Para obtener una representación de este sistema en espacio de estado en primer lugar se definen un conjunto de variables de estado,

$$x_1 = T - \beta_0 \cdot Q \quad (2.107)$$

$$x_2 = \dot{T} - \beta_0 \cdot \dot{Q} - \beta_1 \cdot Q = \dot{x}_1 - \beta_1 \cdot Q \quad (2.108)$$

$$x_3 = \ddot{T} - \beta_0 \cdot \ddot{Q} - \beta_1 \cdot \dot{Q} - \beta_2 \cdot Q = \ddot{x}_2 - \beta_3 \cdot Q \quad (2.109)$$

donde  $\beta_0$ ,  $\beta_1$ ,  $\beta_2$  y  $\beta_3$  se determinan mediante las siguientes expresiones,

$$\beta_0 = \frac{a}{c} \quad (2.110)$$

$$\beta_1 = \frac{b}{c} - \frac{d}{c} \cdot \beta_0 \quad (2.111)$$

$$\beta_2 = \frac{1}{c} - \frac{d}{c} \cdot \beta_1 - \frac{e}{c} \cdot \beta_0 \quad (2.112)$$

$$\beta_3 = -\frac{d}{c} \cdot \beta_2 - \frac{e}{c} \cdot \beta_1 - \frac{1}{c} \cdot \beta_0 \quad (2.113)$$

que garantizan la unicidad de la solución de la ecuación de estado.

Entonces, la ecuación de estado del sistema planteado pasa a ser,

$$\begin{bmatrix} \dot{x}_1 \\ \dot{x}_2 \\ \dot{x}_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ -\frac{1}{c} & -\frac{e}{c} & -\frac{d}{c} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \beta_1 \\ \beta_2 \\ \beta_3 \end{bmatrix} \cdot [Q] \quad (2.115)$$

y la ecuación de salida es,

$$T = [1 \quad 0 \quad 0] \cdot \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \end{bmatrix} + \frac{a}{c} \cdot Q \quad (2.116)$$

En todo caso el flujo de calor  $a$  a través de un elemento semiconductor está dado por el "laplaciano" de la variación de temperatura, es decir:

$$\Delta T = \delta^2 T / \delta x^2 + \delta^2 T / \delta y^2 + \delta^2 T / \delta z^2 \quad (2.117)$$

que si se expresa en una dimensión para simplificar, queda la expresión:

$$\frac{\partial^2 T(x, t)}{\partial x^2} = \frac{1}{\beta} \cdot \frac{\partial T(x, t)}{\partial t} \quad (2.118)$$

donde:

$\beta = \frac{k}{\rho \cdot c}$  es la difusividad térmica .

$k$  es la conductividad térmica.

$\rho$  es la densidad.

$c$  es la capacidad específica de calor.

A partir de de la expresión anterior y considerando un flujo de calor constante en la célula termoeléctrica es posible hacer una analogía entre la constante de tiempo de la estructura térmica con la constante de tiempo de un circuito eléctrico.

La constante eléctrica equivalente del comportamiento visto anteriormente es :

$$R \cdot C = \frac{4 \cdot l^2}{\pi^2 \cdot \beta} = \frac{4 \cdot l^2 \cdot \rho \cdot c}{\pi^2 \cdot k} \quad (2.119)$$

donde:

$l$  es la longitud del semiconductor

$R$  es la resistencia eléctrica equivalente

$C$  es la capacidad eléctrica equivalente

si se multiplica y divide por el área transversal del mono-módulo, quedaría la siguiente expresión:

$$R \cdot C = \frac{4 \cdot l^2 \cdot \rho \cdot c}{\pi^2 \cdot k} = \frac{4 \cdot l \cdot l \cdot A \cdot \rho \cdot c}{\pi^2 \cdot k \cdot A} = \frac{4 \cdot l \cdot m \cdot c}{\pi^2 \cdot k \cdot A} \quad (2.120)$$

pudiéndose identificar los términos como:

$$C = m \cdot c$$

y

$$R = \frac{l}{k \cdot A}$$

## 2.12. IMPORTANCIA DE LA GEOMETRÍA DEL SEMICONDUCTOR EN LA ESTRUCTURA TERMOELÉCTRICA.

La geometría, el volumen, la superficie, la longitud de la mono-estructura (*pellet*) intervienen en la obtención de un mayor rendimiento y potencia útil.

Las ecuaciones que rigen el flujo de calor en un semiconductor integrado en una célula termoeléctrica son:

$$Q_h = \alpha \cdot T_h \cdot I - \frac{1}{2} \cdot \tau \cdot I \cdot \Delta T + \frac{1}{2} \cdot I^2 \cdot R - \kappa \cdot \Delta T \quad (2.121)$$

$$Q_c = \alpha \cdot T_c \cdot I + \frac{1}{2} \cdot \tau \cdot I \cdot \Delta T - \frac{1}{2} \cdot I^2 \cdot R - \kappa \cdot \Delta T \quad (2.122)$$

y despreciando el efecto Thomson queda:

$$Q_h = \alpha \cdot T_h \cdot I + \frac{1}{2} \cdot I^2 \cdot R - \kappa \cdot \Delta T \quad (2.123)$$

$$Q_c = \alpha \cdot T_c \cdot I - \frac{1}{2} \cdot I^2 \cdot R - \kappa \cdot \Delta T \quad (2.124)$$

La potencia eléctrica total que absorbe el semiconductor es igual a la diferencia de flujo de calor en ambas caras. Así, despreciando el efecto de la cerámica y del conductor tendremos la siguiente relación:

$$P = Q_h - Q_c = \alpha \cdot (\Delta T) \cdot I + R \cdot I^2 \quad (2.125)$$

Así pues, la potencia máxima se obtendrá para una corriente concreta; ésta se puede hallar del siguiente modo:

$$P_{\max}(I) \Rightarrow \frac{\partial P(I)}{\partial I} = 0 \Rightarrow \alpha \cdot (\Delta T) + 2 \cdot I \cdot R = 0 \Rightarrow I = \frac{\alpha \cdot (\Delta T)}{2 \cdot R}$$

y la potencia máxima es

$$P_{\max} \Big|_{I = \frac{\alpha(\Delta T)}{2R}} = \frac{3}{4} \cdot \frac{\alpha^2 \cdot (\Delta T)^2}{R} \quad (2.126)$$

Luego se pone de manifiesto que la potencia obtenida depende de la resistencia equivalente ( $R$ ) de la forma geométrica que tome el semiconductor en la estructura termoeléctrica.

En general para cualquier geometría se puede poner que la  $R$  media ( $\bar{R}$ ) tome el siguiente valor:  $\bar{R} = \rho \cdot \frac{l}{S}$ , siendo  $\bar{S}$  la superficie media, es decir:  $\bar{S} = \frac{V}{l}$ , con  $V$  el volumen y  $l$  la longitud del semiconductor.

El volumen de una curva que gira alrededor del eje  $x$  es:  $\text{Volumen}_x = \pi \cdot \int_a^b [f(x)]^2 \partial x$  y sobre el eje  $y$  sería  $\text{Volumen}_y = \pi \cdot \int_a^b [f(y)]^2 \partial y$ ; además si se quiere expresar en función del plano  $Z=0$  se tiene:  $\text{Volumen} = \int_{z_1}^{z_2} S(z) \partial z$  lo que llevaría a expresar la resistencia media del semiconductor como:



$$\bar{R} = \rho \cdot \frac{l^2}{\pi \cdot \int_a^b [f(x)]^2 \partial x} \quad \text{o bien} \quad \bar{R} = \rho \cdot \frac{l^2}{\pi \cdot \int_a^b [f(y)]^2 \partial y} \quad \text{o bien}$$

$$\bar{R} = \rho \cdot \frac{l^2}{\int_{z_1}^{z_2} S(z) \partial z} \quad (2.127)$$

dependiendo del eje de coordenadas que se elija.

Las expresiones anteriores posibilitan el poder expresar la potencia máxima desarrollada por la célula termoeléctrica en función de un volumen de revolución que generaría geometrías sin aristas,

$$P_{\text{máx}} = \frac{3}{4} \cdot \frac{\alpha^2 \cdot (\Delta T)^2 \cdot \pi}{\rho \cdot l^2} \cdot \int_a^b [f(x)]^2 \partial x \quad (2.128)$$

Por otra parte, la figura de mérito  $Z = \frac{\alpha^2}{\rho \cdot \sigma}$  es posible expresarla en función de la geometría según el desarrollo anterior, es decir,

$$Z = \frac{\alpha^2 \cdot l^2}{\bar{R} \cdot \sigma \cdot \pi \cdot \int_a^b [f(x)]^2 \partial x} \quad (2.129)$$

aunque hay que recordar que tanto  $\alpha$ ,  $\sigma$  como  $\rho$  dependen intrínsecamente del semiconductor que se utilice.

La distribución de las cargas eléctricas en la superficie exterior de los conductores y semiconductores no es homogénea. En general, hay una mayor concentración en las esquinas y en las puntas. Parece lógico evitar las formas esquinadas e intentar desarrollar formas generadas a partir de curvas de revolución como por ejemplo elipsoides, hiperboloides y paraboloides entre otras. Es por ello que en esta misma tesis se profundiza en el estudio de este aspecto de la geometría.

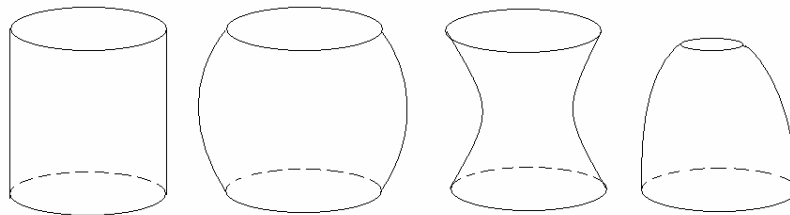


Figura 2.20.

### 2.12.1. LA SIMULACIÓN EN FUNCIÓN DE LA GEOMETRÍA.

Para la optimización del *pellet* a partir de su geometría, es necesario estudiar las expresiones que permiten expresar la potencia máxima desarrollada por la célula termoeléctrica en función de un volumen de revolución.

$$P_{\text{máx}} = \frac{3}{4} \cdot \frac{\alpha^2 \cdot (\Delta T)^2 \cdot \pi}{\rho \cdot l^2} \cdot \int_a^b [f(x)]^2 \partial x \quad (2.130)$$

En un medio isotrópico la expresión para el flujo de calor a nivel volumétrico tiene la siguiente expresión para valorar el efecto Peltier:

$$q_P = T \cdot j_i \cdot \left( \frac{\partial \alpha_{ik}}{\partial x_k} \right)_{T=\text{constante}} \quad (2.131)$$

donde  $\alpha_{ik}$  son componentes del vector de Seebeck,  $j_i$  es la densidad de corriente y  $x_k$  son las coordenadas.

Si vemos este efecto volumétrico desde el punto de vista de un cristal anisotrópico se observa el siguiente esquema:

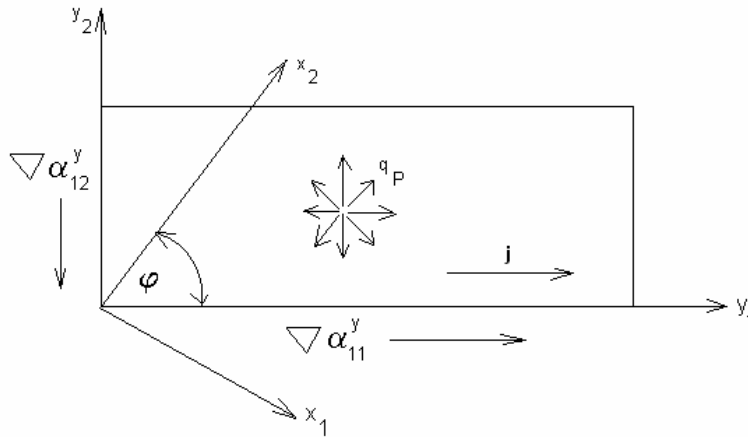


Figura 2.21. Orientación eje principal cristal.

En la figura la corriente  $j$  atraviesa el eje  $y_1$  con un ángulo con respecto al eje principal del cristal. El flujo de calor absorbido en el cristal por unidad de volumen se puede expresar como:

$$q_P = q_{P1} + q_{P2} \quad (2.132)$$

donde,

$$q_{P1} = T \frac{\partial}{\partial y_1} (\alpha_{11} \sin^2 \varphi + \alpha_{22} \cos^2 \varphi) j_i \quad (2.133)$$

$$q_{p2} = T \frac{\partial}{\partial y_2} \left( \frac{\alpha_{11} - \alpha_{22}}{2} \right) \sin 2\phi_j \quad (2.134)$$

$q_{p1}$  describe el efecto longitudinal de Peltier debido a la variación en las componentes de Seebeck a través de la dirección de la corriente. El efecto es anisotrópico; ya que depende de la orientación cristalográfica del cristal.

$q_{p2}$  describe el efecto transversal de Peltier que existe cuando hay una variación de la componente perpendicular del vector de Seebeck. Cuando el ángulo es cero, o 180° el efecto es nulo.

Un parámetro que es posible utilizar para determinar el vector Seebeck en un plano transversal de la figura que forma el semiconductor es precisamente su módulo, es decir:

$$|\alpha| = \sqrt{\alpha_{11}^2 + \alpha_{22}^2} = \alpha_m \quad (2.135)$$

Si contemplamos el volumen completo quedaría:

$\alpha_{mt} = \alpha_m \cdot V_{ol}$ , entonces la potencia máxima desarrollada por la célula sería:

$$P_{\max} = \frac{3}{4} \cdot \frac{\alpha_m^2 \cdot (\Delta T)^2 \cdot \pi}{\rho \cdot l^2} \cdot \left[ \int_a^b [f(x)]^2 \partial x \right]^2 \quad (2.136)$$

$P_{\max}$  sería constante en una figura como el cilindro, pero en general habrá que considerar un parámetro medio.

Incluyendo parámetros correctores referentes a la geometría en las ecuaciones de flujo de calor, tendremos:

$$Q_h = \alpha_{mt} \cdot T_h \cdot I + \frac{1}{2} \cdot I^2 \cdot \rho \cdot g(x) - \kappa \cdot \Delta T / g(x) \quad (2.137)$$

$$Q_c = \alpha_{mt} \cdot T_c \cdot I - \frac{1}{2} \cdot I^2 \cdot \rho \cdot g(x) - \kappa \cdot \Delta T / g(x) \quad (2.138)$$

donde  $g(x)$  es  $\frac{l^2}{\pi \cdot \int_a^b [f(x)]^2 \partial x}$  como se vio en el anteriormente.

Vemos pues que la geometría de los *pellets* interviene de manera determinante. Normalmente la figura geométrica utilizada es el prisma cuadrangular o rectangular con diferentes relaciones de longitud y área por su facilidad de fabricación. Esta forma no es la más idónea ya que presenta desventajas tales como:

- Mayor concentración de dopante en las aristas lo que representará una mayor vibración térmica y en consecuencia un mayor flujo de calor. Justamente interesa lo contrario, es decir, que en los espacios perimetrales del *pellet* exista la menor pérdida de flujo de calor posible para que no haya influencia entre *pellets*.
- Menor área perimetral que está relacionado con el flujo total superficial. Interesa menor flujo por las caras perimetrales de la figura que forma el *pellet*.

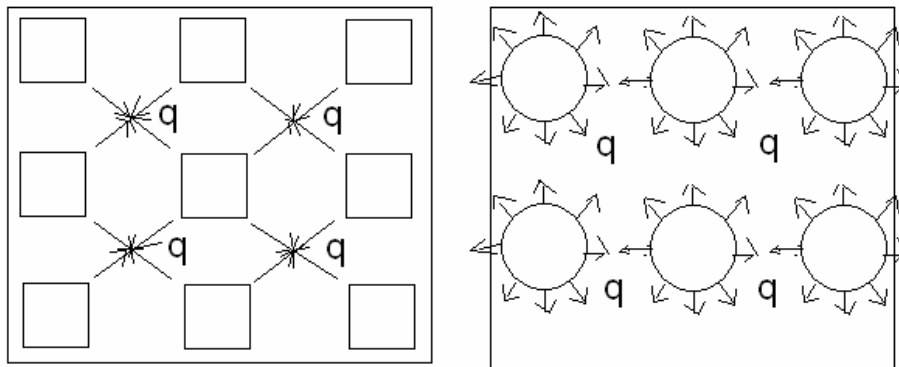


Figura 2.22.

En este trabajo de investigación, interesa conocer y dictaminar el comportamiento de los *pellets* de forma cilíndrica; ya que en varias investigaciones de nuestro grupo europeo se usa este tipo de *pellets* cilíndricos y el objetivo principal del presente trabajo de investigación es caracterizar placas termoeléctricas en alguna de las cuales se usan este tipo de *pellets*.

Teniendo en cuenta el efecto Peltier viene dado por la ecuación,

$$q_{p2} = T \frac{\partial}{\partial y_2} \left( \frac{\alpha_{11} - \alpha_{22}}{2} \right) \sin 2\varphi_j \quad (2.139)$$

Realmente lo que interesa es que el flujo transversal de calor sea el mínimo posible. Para que éste sea el mínimo posible se debe conseguir que sea 0 el ángulo formado con el eje cristalográfico principal. Es decir, que el flujo transversal se anula cuando el material usado como semiconductor presenta propiedades isotrópicas.

Es mucho más sencillo conseguir propiedades isotrópicas en *pellets* que presenten configuraciones geométricas simétricas de revolución (ausencia de aristas), y el de más sencilla fabricación es el cilíndrico. Además se deben fabricar con materiales que consigan coeficiente de Seebeck máximo y una resistencia eléctrica mínima; es decir una mínima resistividad.

### 2.13. CONCLUSIONES.

El estudio unidireccional del flujo de calor permite establecer analogías eléctricas que definen el comportamiento de la estructura como termo célula para así poder encontrar los parámetros tanto de la célula básica como de una estructura termoeléctrica. La adición en el modelado de diferentes parámetros que definen una serie de fenómenos físicos que se dan en el comportamiento de la célula real da lugar a un modelo más fidedigno; pero a su vez, conlleva un mayor grado de dificultad a la hora de su simulación.

Los aspectos relacionados con la geometría del semiconductor y su interacción en un modelo inicialmente unidimensional es tratado en la literatura mediante formas básicas, y es necesario profundizar la influencia de la geometría tanto a nivel de *thermo-couple* como de la placa termoeléctrica.

Los modelos continuos requieren en general la utilización de valores funcionales promediados de las características intrínsecas del material analizado, ya sea semiconductor, metal o cerámica. El coeficiente de Seebeck, la conductividad eléctrica y térmica requieren un estudio en función básicamente de la temperatura; y encontrar un promediado válido de estos valores es muy difícil y generalmente llevan a una desviación en el comportamiento real.

Los métodos basados en elementos finitos necesitan que las condiciones de contorno de cada elemento con sus nodos sean encontradas con la mayor precisión. En este caso el número de elementos en que se divide el estudio suele marcar el grado de error del método.

El comportamiento en frecuencia es muy poco tratado en el modelado de las estructuras termoeléctricas, sin embargo hay aplicaciones que requieren un tratamiento en frecuencia y que están relacionadas con la miniaturización de la célula. Este trabajo de investigación insistirá en este estudio tanto por el motivo indicado anteriormente como porque dicho estudio contribuye a una mejor caracterización de las placas termoeléctricas.

## CAPÍTULO 3

# ESTUDIOS SOBRE DE INFLUENCIA TANTO DEL MODELO COMO DE LA GEOMETRÍA Y EL MATERIAL DE LOS *PELLET* DEL SISTEMA TERMOELÉCTRICO

### 3.1. GENERALIDADES.

Una vez vistos en los capítulos C1 y C2 diferentes modelos; es interés de este trabajo de investigación avanzar en la caracterización de la célula termoeléctrica, no sin antes analizar cual o cuales de los modelos son los mas idóneos, ponderando entre esfuerzo y resultados. Los costes de prototipo y experimentación serán seguramente reducidos cuando el modelo se corresponda de forma lo más precisa posible con el experimento real, de ahí nuestro interés por analizar los modelos.

Así pues, en este capítulo, se estudia dicho comportamiento y se dan algunas relaciones que pueden definir un buen diseño y contribuir, como ya se ha puesto de manifiesto, en su caracterización y modelado, así como su posterior diseño, fabricación y testado.

También, en este capítulo, se profundiza en la influencia de la geometría, tanto a nivel de *pellet* como de toda la placa termoeléctrica, con el fin de avanzar hacia diseños óptimos en diferentes campos de aplicación y rangos de temperatura.

### 3.2. ANÁLISIS COMPARATIVO DE DIFERENTES MODELOS SOBRE PLACAS TERMOELÉCTRICAS COMERCIALES.

Documentos tales como [71] y [72] han usado el modelado en elementos finitos en el cálculo de las características de máquinas termoeléctricas en régimen estacionario. De la misma manera, los documentos [73] y [74] han hecho uso de este método para modelar las condiciones del transitorio del enfriamiento.

Ya hemos visto que hay varios caminos para calcular las características de la generación de energía utilizando uniones termoeléctricas, tanto sea por esquemas promediados o usando elementos finitos. La ventaja de los esquemas promediados es que se obtiene una solución inmediata de las ecuaciones analíticas simplificadas. El método de los elementos finitos requiere muchas iteraciones y, por tanto, más tiempo para conseguir resultados. Sin embargo, cualquier ordenador de alta velocidad hace que esta diferencia de tiempo no sea importante; ahora bien, es muy complejo definir las condiciones de contorno ajustadas a la realidad.

Para efectuar dicha evaluación, se ha experimentado tanto con técnicas de promediado, como de elementos finitos; y comparar este modelo con otras técnicas de modelado. Además es necesario resaltar que sólo se investigó el análisis unidimensional

y excluyendo efectos como las resistencias de contacto, así como los efectos de las pérdidas pasivas de calor de la radiación y la conducción del aire y la convección. Se ha actuado de esta manera debido a que, sólo se buscaba una comparación básica de los métodos de cálculo y demás tales efectos pueden ser fácilmente incorporados en el momento de ser escogido un método de los estudiados para dar un modelo que sea más cercano a la realidad.

### 3.2.1. MODELOS COMPUTACIONALES.

Los tres modelos computacionales que se han tenido en cuenta en la experimentación están basados en las siguientes ecuaciones [75]:

$$Q_H = \alpha I T_H - \frac{1}{2} I^2 R + K \Delta T \quad (3.1)$$

$$P = I^2 R_L \quad (3.2)$$

$$I = V_{oc} / (R + R_L) \quad (3.3)$$

$$\Delta T = T_H - T_C \quad (3.4)$$

$$V_{oc} = \alpha \Delta T \quad (3.5)$$

$$R = \rho L / A \quad (3.6)$$

$$K = k A / L \quad (3.7)$$

$$Q_H = P + Q_C \quad (3.8)$$

$$Z = \alpha^2 k / \rho \quad (3.9)$$

En las cuales:

$Q_H$ : entrada de calor al generador termoeléctrico

$\alpha$ : coeficiente de Seebeck

$k$ : conductividad térmica

$T_H$ : temperatura de la cara caliente

$P$ : potencia de salida

$V_{oc}$ : tensión de circuito abierto

$L$ : largo del pellet

$Q_C$ : calor residual

$Z$ : figura de mérito

$\rho$ : resistividad eléctrica

$I$ : corriente

$T_C$ : temperatura de la cara fría

$R_L$ : resistencia de carga

$A$ : área del corte de sección del pellet

La figura 3.1 muestra una representación típica y esquemática del generador termoeléctrico considerado.

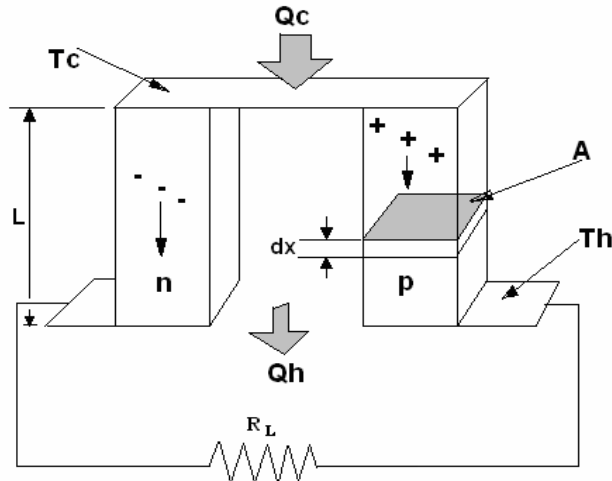


Figura 3.1. Generador termoeléctrico.

Los valores de los diferentes parámetros de la célula termoeléctrica han sido medidos en un módulo termoeléctrico comercial de 127 uniones con pellets de dimensiones 1,4 x 1,4 x 1,15 mm.; extrapolando los valores intermedios en aquellos puntos donde no es posible acceder.

Los modelos considerados son los siguientes:

- Modelo 1: En este modelo se ha considerado el pellet dividido en muchas subsecciones o elementos. La ecuación (3.1) se aplica de manera reiterativa a cada elemento, considerando el calor liberado por un elemento como el calor entrante al elemento siguiente. La potencia total de salida se considera como la suma de la potencia de salida de cada elemento, calculando dicha potencia como en la ecuación (3.8). Los valores de los parámetros que definen las propiedades del material vienen implícitamente determinadas, como consecuencia de la distribución de temperatura calculada para un flujo de calor dado. El flujo de calor  $Q_H$  en el *pellet* viene paramétricamente determinado por numerosas iteraciones hasta obtener la temperatura de la cara caliente deseada, asumiendo una temperatura de cara caliente dada. La figura 3.2, muestra un esquema de este modelo.

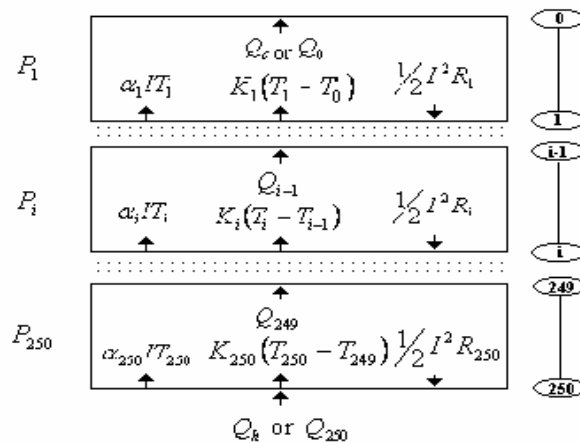


Figura 3.2. Esquema del modelo 1.



- Modelo 2: Este modelo utiliza un promedio integral de las diferentes propiedades del material. Por ejemplo, el promedio del coeficiente Seebeck se obtiene por:

$$\alpha_{\text{med}} = \frac{1}{T_H - T_C} \int_{T_C}^{T_H} \alpha(T) dT$$

- Modelo 3: Este modelo usa propiedades de material basadas en el promedio de  $T_H$  y  $T_C$  del pellet.

### 3.2.2. RESULTADOS OBTENIDOS.

En los modelos 2 y 3, la determinación de la máxima eficiencia fue calculada para una  $R_L$  óptima; calculada según  $R_L = \sqrt{(1 + Z T_{HC})} R$  [5]. Sin embargo la  $Z$  se calcula de diferente manera: En el M2,  $Z$  se calcula a partir de las propiedades de la integral promedio, y en el M3 a partir de  $T_{HC}$ , obteniendo  $T_{HC} = (T_H + T_C) / 2$ .

En el modelo 1 se utiliza una aproximación ligeramente diferente; así, la  $R_L$  considerada como óptima no lo es realmente si se determina del mismo modo que para los Modelos 2 y 3. En este caso, el óptimo se ha de determinar según  $(R_{L1} + R_{L2}) / 2$ .

$R_{L1}$  y considerando  $\sqrt{(1 + Z T_{\text{med}})} R$ , donde  $T_{\text{med}} = \left( \sum_{i=1}^n T_i \right) / n$ .

La  $Z$  se calcula con la temperatura  $T_{\text{med}}$ .

$R_{L2}$  viene determinada por  $\left[ \sum_{i=1}^n \sqrt{(1 + Z_i (T_i + T_{i+1})/2)} \right] \frac{R}{n}$ .

De hecho, no se deben deducir grandes diferencias; ya que se han detectado sólo pequeñas diferencias en la determinación de  $R_L$ . La siguiente tabla muestra la eficiencia resultante según los diferentes métodos empleados en el cálculo de  $R_L$  óptima.

Los métodos están identificados en la tabla como:

1.  $R_{L2} = \left[ \sum_{i=1}^n \sqrt{(1 + Z_i (T_i + T_{i+1})/2)} \right] \frac{R}{n}$

2.  $R_{L1} = \sqrt{(1 + Z T_{\text{med}})} R$

3.  $R_L = \sqrt{(1 + Z T_{HC})} R$

4.  $(R_{L1} + R_{L2}) / 2$

Método	eficiencia, %	eficiencia, %
	$T_H = 470 \text{ K}$ $T_C = 300 \text{ K}$	$T_H = 600 \text{ K}$ $T_C = 300 \text{ K}$
1	5.608910	5.727270
2	5.608913	5.727227
3	5.608734	5.724789
4	5.608904	5.727281

Tabla 3.1. Eficiencia basada en el cálculo de  $R_L$ .

Con un  $\Delta T = 170 \text{ K}$ , el tanto por ciento de diferencia entre el método 3 y el 4 es de sólo el 0.003 %. No obstante a un  $\Delta T = 300 \text{ K}$ , esta diferencia es del 4.35 %. El esquema de promediado representado por el método 3 es inadecuado, especialmente para  $\Delta T$  altos.

La figura 3.3, muestra la máxima eficiencia determinada para cada modelo a diferentes  $T_H$  y a una  $T_C$  constante de 300 K. Para diferencias de temperatura altas, los 3 modelos dieron resultados idénticos. Sin embargo, el M3 dio una eficiencia significativamente baja a diferencias de temperaturas ( $\Delta T$ ) altas.

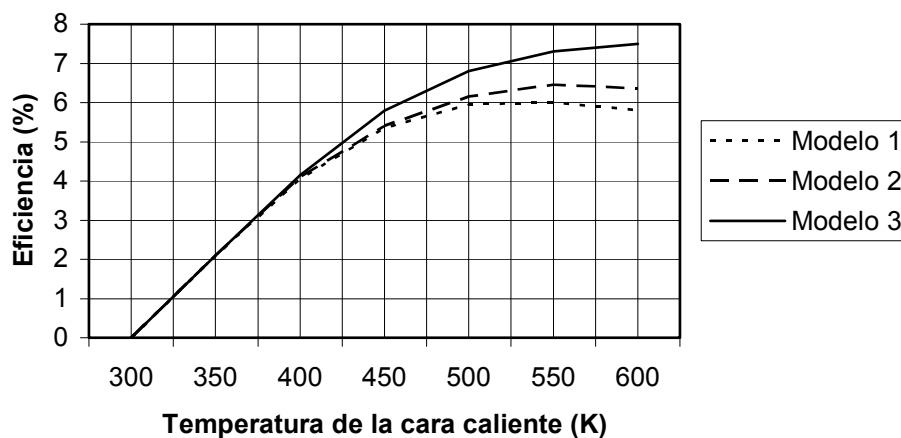


Figura 3.3. Máxima eficiencia ( $T_C = 300 \text{ K}$ ).

La figura 3.4 muestra la máxima potencia obtenida para cada modelo para diferentes  $T_H$  y con una  $T_C$  constante fijada a 300 K. La máxima potencia se calculó haciendo  $R_L = R$ . Los modelos estaban basados en 127 uniones con *pellets* de dimensiones 1.4 x 1.4 x 1.15 mm.

Para pequeñas diferencias de temperatura, los modelos 2 y 3 dieron resultados precisos en comparación con el M1. A grandes diferencias de temperatura, la variación no fue tan grande como para el caso de la máxima eficiencia. No obstante, el modelo M1 dio una potencia de salida más baja que la encontrada con los modelos de M2 y M3.

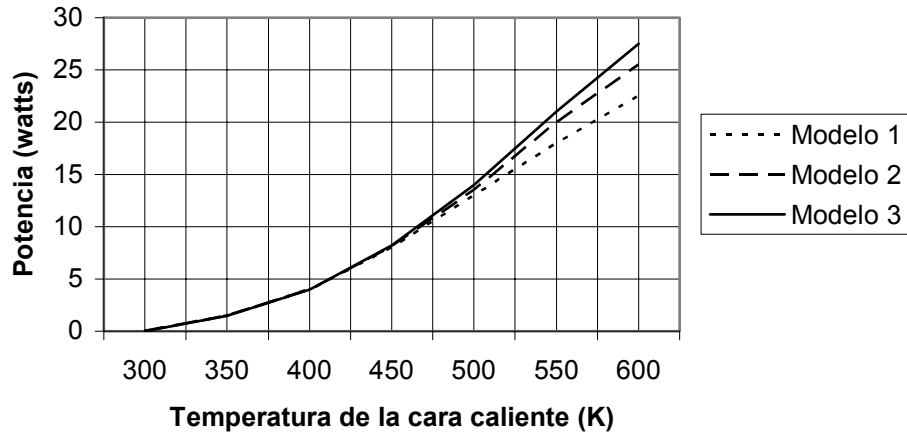


Figura 3.4. Máxima potencia ( $T_c = 300 K$ ).

Las siguientes figuras muestran una comparativa de los valores intensidad, voltaje de carga, calor de entrada, eficiencia y potencia de salida; valores obtenidos por los tres modelos como funciones de la resistencia de carga, cogiendo  $\Delta T$  constantes.

En la figura 3.5, se puede observar que con los métodos 2 y 3 se calculó esencialmente la misma intensidad, mientras que con el M1 se obtiene un menor valor; en las ratios menores a 1,5.

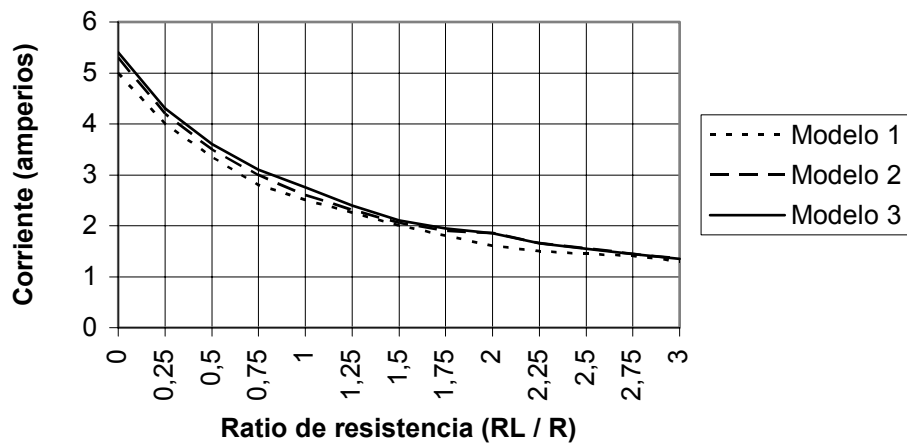


Figura 3.5. Efecto de la resistencia de carga en la intensidad.  
( $T_H = 500 K$ ,  $T_C = 300 K$ )

Por lo que se refiere a la tensión, como se muestra en la figura 3.6, los tres modelos se comportan de manera parecida en todo el ratio  $R_L / R$ .

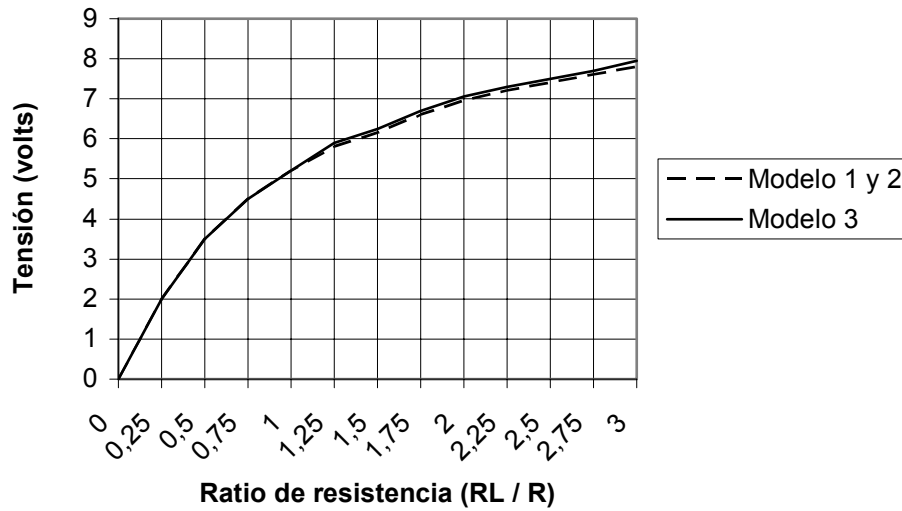


Figura 3.6. Efecto de la resistencia de carga en la tensión de carga.  
( $T_H = 500\text{ K}$ ,  $T_C = 300\text{ K}$ )

Por lo que se refiere al efecto de la resistencia de carga respecto a la entrada de calor, la figura 3.7 muestra claramente que el modelo M3 no da una exactitud suficiente, frente a los modelos M1 y M2.

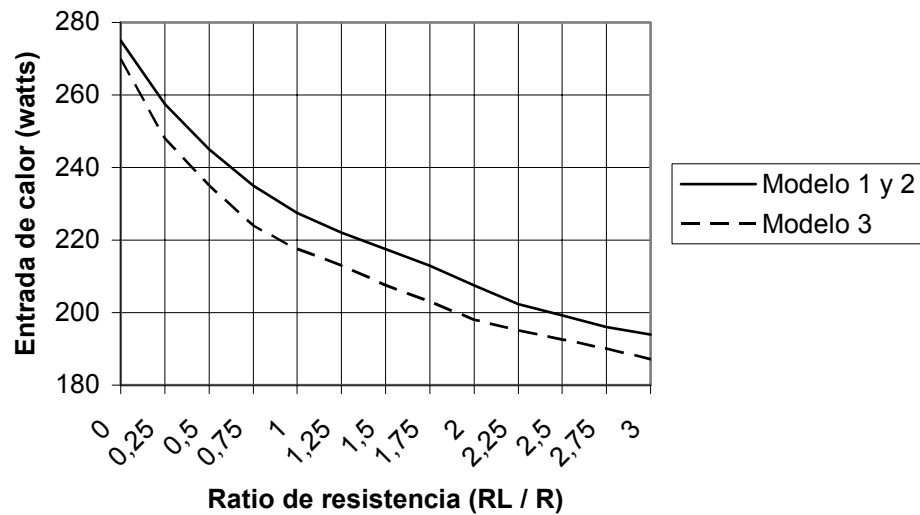


Figura 3.7. Efecto de la resistencia de carga en la entrada de calor.  
( $T_H = 500\text{ K}$ ,  $T_C = 300\text{ K}$ )

La figura 3.8, muestra que la ratio de resistencia óptima para la máxima eficiencia era la misma que en el modelo empleado para determinarla. No obstante, hay que tener en cuenta que los ratios de resistencia no eran exactamente los mismos.

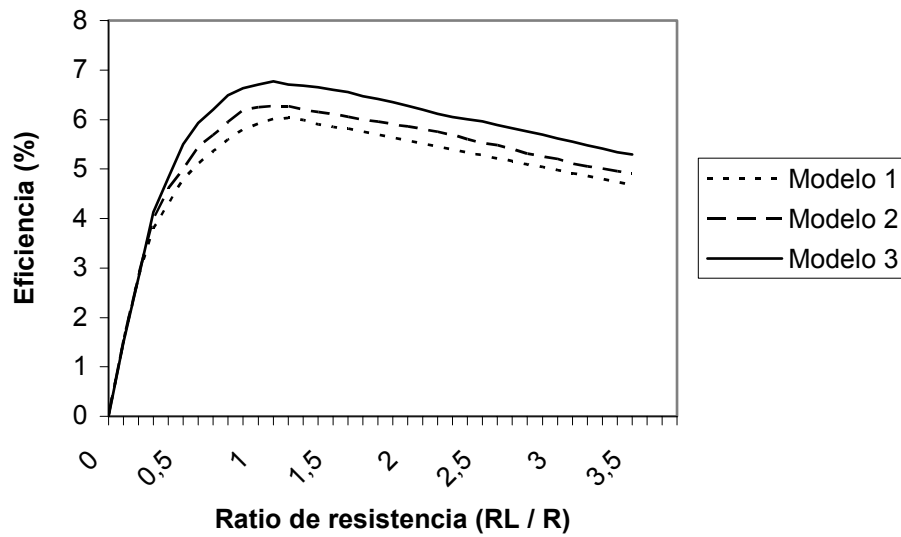


Figura 3.8. Efecto de la resistencia de carga en la eficiencia.  
( $T_H = 500\text{ K}$ ,  $T_C = 300\text{ K}$ )

En la tabla 3.2 se muestra el valor de los ratios de cada uno de los tres modelos comparados. Mientras que los ratios óptimos de resistencia eran esencialmente los mismos, con el modelo M1 se calcularon eficiencias significativamente bajas respecto a los otros dos modelos.

Model	RL / R
M1	1.302465
M2	1.291544
M3	1.323389

Taula 3.2. Ratio de resistencia para una eficiencia óptima.

La figura 3.9 muestra que sea cual sea el modelo, el ratio de resistencia para la máxima potencia es aproximadamente la unidad, según la forma cerrada que ya predice la ecuación analítica. No obstante, esto no puede ser del todo cierto para todos los materiales y en todas las situaciones. Como se evidencia en la tabla 3.2, las ecuaciones de la forma cerrada, no definen exactamente el óptimo real. Sin embargo, el modelo M1, calculó un nivel de potencia inferior que los otros dos modelos.

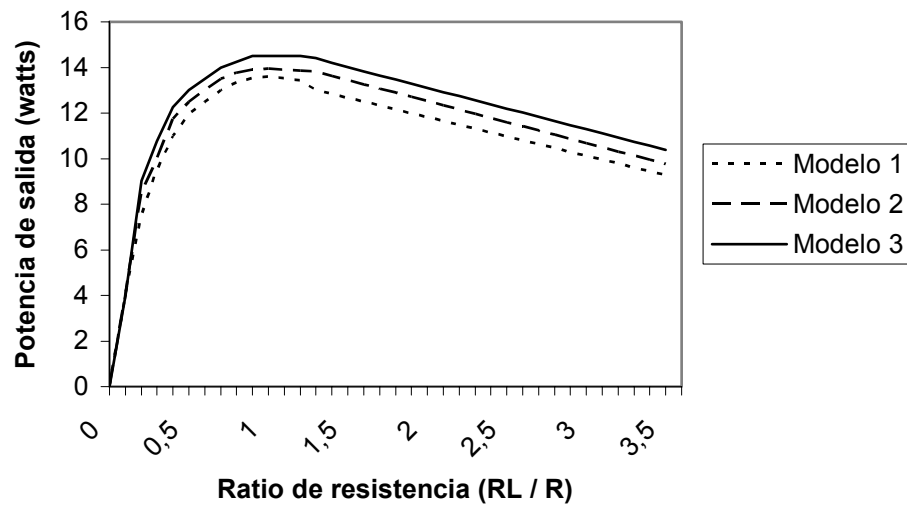


Figura 3.9. Efecto de la resistencia de carga en la potencia de salida.  
( $T_H = 500\text{ K}$ ,  $T_C = 300\text{ K}$ )

### 3.2.3. PRECISIÓN DEL MODELO Y MEDIDA DEL TIEMPO DE COMPUTACIÓN.

El modelo M1, utilizando 250 elementos, requería alrededor de 25 segundos en llegar a una solución mientras que los otros dos modelos daban resultados prácticamente instantáneos. Cuando las diferencias de temperatura son grandes parece justificado usar M1 aún a costa de esta diferencia de tiempo; ya que este modelo M1, es por si mismo preciso según el número de elementos usados en el modelo.

Teniendo en cuenta esta relación (Tiempo de cálculo respecto a precisión), se han realizado experiencias que se reflejan en la tabla 3.3. En dicha tabla, se muestra las comparaciones usando 250 elementos y 251 para el cálculo de la máxima eficiencia teniendo un salto térmico  $T_H = 600\text{ K}$  y  $T_C = 300\text{ K}$ , con 127 uniones y unas dimensiones de *pellet* de  $1.4 \times 1.4 \times 1.5\text{ mm}$ .

Nº de elementos	Tensión de carga V	Corriente A	Entrada de Calor W	RL / R
250	8.626976	2.651985	399.648	1.22129
251	8.626148	2.652296	399.654	1.22108
% de cambio	0.0095	0,012	0.0015	0.017

Taula 3.3. Comparativa de precisión interna del modelo M1.

El uso de 250 elementos parece ser suficiente para disponer de un cálculo suficientemente ajustado a la realidad.

### **3.2.4. CONCLUSIONES SOBRE LA APLICACIÓN DE LOS MODELOS.**

- El modelo M1 muestra marcadas diferencias en los resultados obtenidos en comparación con los otros dos tipos de modelos. Las diferencias llegan a ser muy significativas cuando  $\Delta T$  aumenta. Hay también diferencias entre modelos para determinados ratios de resistencia óptimos para máxima eficiencia.
- Con los tres modelos se puede obtener una precisión razonable para determinar el ratio óptimo de resistencia.
- Las variaciones pueden ser mucho más exageradas si las propiedades del material termoeléctrico dependiente de la temperatura son altamente no lineales. En este caso, sólo M1 es suficientemente completo como para dar una solución realmente óptima.
- El modelo M1, permite introducir aspectos como: la radiación, la convección y las pérdidas de calor por conducción pasiva. Estos cálculos de las pérdidas serían fácilmente incluidos en una base elemento a elemento, cosa que no sería tan fácil con los otros dos modelos.
- M1 da la máxima precisión; puede hacer que el modelado complejo sea fácil, y puede calcular situaciones reales con un valor óptimo real.
- El análisis de elementos finitos debe ser usado cuando se requiera la optimización crítica para determinar con precisión la naturaleza de los efectos termoeléctricos en materiales, las propiedades de los cuales son altamente dependientes de la temperatura. Los esquemas promediados, por su verdadera naturaleza, pierden información de modelado, siendo entonces poco precisos.

Así pues, vemos que la bondad de los modelos depende en cada caso y podríamos decir que en el campo de la aplicación industrial, se debería haber uso de un modelo determinado en función de las exigencias y/o necesidades de esta aplicación.

De hecho, en este trabajo de investigación se utilizan distintos modelos de manera coherente y a partir de una ponderación entre dificultad y resultados de aproximación a la realidad.

Para ello aplicaremos dichos modelos a nuestros diseños y compararemos su bondad de aplicación en los mismos, tal como se ha hecho con módulos comerciales.

### 3.3. REFLEXIONES SOBRE LA APLICACIÓN DE LOS MODELOS EN LA CARACTERIZACIÓN DEL COMPORTAMIENTO DE LOS MÓDULOS COMERCIALES.

Un módulo termoelectrico comercial consiste en la unión de varios pares de semiconductores tipo p y tipo n conectados térmicamente en paralelo y eléctricamente en serie para aumentar la tensión eléctrica de operación del mismo. Los semiconductores se conectan entre sí a través de buenos conductores eléctricos como el cobre utilizando uniones soldadas con materiales con bajo punto de fusión para no dañar los termoelementos durante el proceso de soldadura. Estos puentes eléctricos tienen que estar aislados eléctricamente del objeto a refrigerar para evitar cortocircuitos. Sin embargo, este material aislante eléctrico debe de ser un buen conductor térmico para minimizar el salto térmico entre el par termoelectrico y el objeto.

Un módulo termoelectrico comercial consta de tres elementos principales:

- Termoelementos.
- Puentes eléctricos.
- Placas cerámicas, u otros materiales que sean a la vez buenos aislantes eléctricos y buenos conductores térmicos.

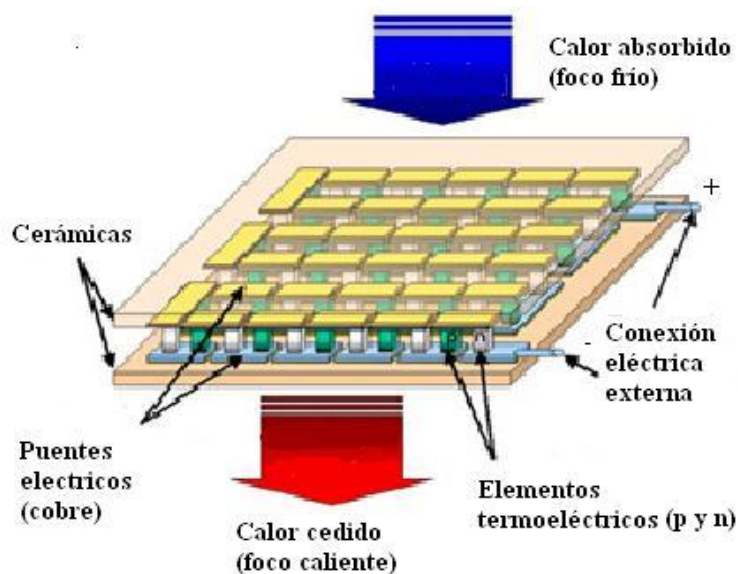


Figura 3.10. Módulo termoelectrico.

Para modelar correctamente hay que tener en cuenta un aspecto fundamental de los módulos termoelectricos, y que muchas veces no se considera en los modelos de cálculo, son las uniones soldadas entre los diferentes componentes. Como ya se ha comentado, los termoelementos se sueldan a los puentes eléctricos mediante aleaciones con un punto de fusión relativamente bajo. Uno de los compuestos eutécticos más utilizados es una aleación de bismuto y estaño (58% Bi y 42% Sn con punto de fusión



en 138°C). En el caso de que el módulo termoeléctrico vaya a trabajar en un rango de temperaturas superior a 80°C, se suelen emplear aleaciones con un punto de fusión más elevado, como son las aleaciones de estaño y plomo (63% Sn y 37% Pb, con punto de fusión en 183°C).

Es por ello importante tener en cuenta en el modelo el rango de temperaturas a las que trabaje el módulo, y reafirma una vez más el hecho de considerar que debería haber un diseño y modelo para cada aplicación para sacar el máximo rendimiento de los módulos.

En consecuencia, el estudio de un par termoeléctrico de manera precisa requiere tener en cuenta todos los componentes que lo constituyen así como las diferentes capas de unión entre los diferentes elementos, es decir, el material que se utiliza en la unión de los termoelementos con los puentes eléctricos, y el material de unión entre los pares termoeléctricos con las placas cerámicas. La unión de los termoelementos a los puentes eléctricos introduce una resistencia eléctrica de contacto que aumenta las pérdidas por efecto Joule y por tanto disminuye su eficacia. La influencia de esta resistencia eléctrica de contacto se hace más patente a medida que disminuye la longitud de los termoelementos al disminuir la resistencia volumétrica de los mismos.

La unión de los puentes eléctricos a las placas cerámicas introduce una resistencia térmica de contacto, por lo tanto una unión deficiente (cosa bastante normal en muchos de los módulos comerciales testeados) aumentará el salto térmico entre las caras de los termoelementos, originando también una disminución en la eficacia del módulo.

De cara a definir la geometría de un módulo termoeléctrico hay que distinguir entre dos tipos de datos: generales y específicos. Dentro del primer grupo podrían considerarse el número de pares termoeléctricos, las dimensiones principales de los termoelementos (sección transversal y altura), dimensiones del módulo (longitud, altura y anchura). Datos que, cara a una simulación del modelo, se encuentran accesibles en cualquier catálogo suministrado por los fabricantes.

Dentro del grupo de datos más específicos se encontrarían por ejemplo el espesor de las placas cerámicas, el espesor de los puentes eléctricos, el espesor medio de las uniones soldadas la distancia de separación entre los termoelementos de un mismo par termoeléctrico, o la distancia de separación entre cadenas termoeléctricas. Este tipo de datos, con los que quedaría perfectamente definida la geometría de los módulos termoeléctricos, se han obtenido en diversos trabajos y publicaciones, utilizando técnicas visuales y de ingeniería inversa [76], el capítulo cuatro de [45], y [77]. Con los datos suministrados en estas referencias y los apartados en catálogos, se podría definir perfectamente la geometría del modelo que se pretende analizar utilizando el método de los elementos de contorno.

En la Figura 3.11 se muestra un esquema de todos los elementos que constituyen un termoelemento constituyente del par termoeléctrico.

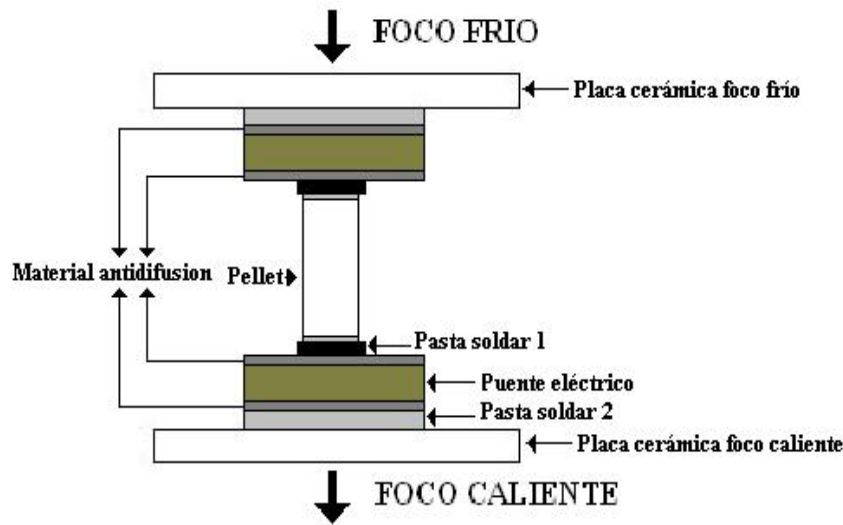


Figura 3.11. Vista de los elementos constituyentes en un termoelemento.

Una herramienta de cálculo de este tipo permite el estudio detallado de módulos termoelectricos. Como se ha visto en el estado del arte, los modelos analíticos utilizan una serie de simplificaciones que pueden conducir a resultados pocos precisos.

Otra de las ventajas de un modelo de este tipo es su utilización conjunta con otro tipo de programas o ampliación de éste que permitan simular los sistemas de disipación. Esto permite optimizar el equipo completo y analizar otras variables del problema como son por ejemplo: dimensiones y materiales utilizados en el sistema de disipación, caudales de aire, tipo de ventiladores utilizados, puentes térmicos, aislantes térmicos.

Se ha demostrado que en la generación de potencia térmica por efecto Peltier, tanto la potencia absorbida como la cedida sólo dependen de las propiedades termoelectricas de los dos materiales que forman el par termoelectrico, de la corriente eléctrica que circula y de sus temperaturas absolutas en los extremos, generándose esta potencia térmica en la superficie de unión de los dos materiales.

Los efectos irreversibles producidos por los fenómenos Joule y Fourier son de carácter volumétrico, es decir, se producen en el seno del material, por lo que pueden resultar afectados por la geometría de los elementos termoelectricos, influyendo también a la distribución de temperaturas en las superficies en que se produce el efecto Peltier y por tanto al valor de la propia potencia térmica debida a este efecto y, en definitiva, a la potencia térmica neta que es absorbida o cedida en los extremos de los materiales termoelectricos.

Consecuentemente es interés de este trabajo de investigación demostrar la posible influencia que la forma de la sección transversal de los termoelementos puede tener en las potencias absorbidas y cedidas por efecto Peltier. Los estudios que se han hecho hasta la fecha en este sentido, han usado modelos unidimensionales, y existen algunos tipos de geometría donde puede conducir a resultados erróneos. En algunos de estos estudios se han considerado además fenómenos de convección en las caras

laterales de los termoelementos, aunque por lo general los modelos analíticos desprecian este calor considerando los laterales de los termoelementos adiabáticos.

Hoy en día, existen gamas de módulos termoeléctricos comerciales aislados en los huecos entre termoelementos mediante siliconas especiales que no dañan los termoelementos y que tienen tres objetivos: reducir las pérdidas térmicas en las paredes laterales de los termoelementos, proteger los pares termoeléctricos de agentes nocivos, y evitar posibles fenómenos de condensación del aire en la zona fría que incluso podría derivar en la formación de escarcha en la misma, provocando una disminución de su eficacia, y una reducción en los tiempos medios de vida por problemas de oxidación.

Thacher, E. F. en [78], mediante el empleo del cálculo variacional, demostró que bajo las hipótesis de volumen constante del termoelemento y de superficies laterales adiabáticas, la eficacia máxima de un termoelemento trabajando en el modo de generación eléctrica se consigue para secciones transversales constantes del termoelemento. Maday, C. J., y Huang, C. en [79], han estudiado la influencia de una geometría de sección variable trapezoidal en un modelo con las siguientes simplificaciones: corriente eléctrica constante, consideración de un modelo unidimensional en temperaturas, régimen estacionario, y que la sección transversal de los termoelementos es una función conocida dependiente de la posición. Además consideran la conductividad térmica de los materiales constante con la temperatura, así como el coeficiente de transmisión de calor de las superficies laterales de los termoelementos, y que la resistividad eléctrica de los termoelementos es una función lineal de la temperatura.

Como conclusiones más relevantes de este trabajo, en el mismo se cita que se aprecia un mejor comportamiento de los termoelementos cuando la sección transversal mínima está en contacto con el lado caliente. No se muestra ninguna conclusión sobre el modelo con contracción de sección en la parte central. También se indica en el artículo “el posible beneficio” que podría tener la refrigeración por convección de las caras laterales de los termoelementos, que disiparía el calor generado por efecto Joule en el interior de los termoelementos, cantidad de calor considerable cuando se trabaja con intensidades elevadas.

En el capítulo 8 de la tesis doctoral [45], se realiza un estudio minucioso de diferentes geometrías de termoelementos considerando propiedades constantes de los materiales, utilizando un modelo unidimensional, y suponiendo que las superficies laterales de los termoelementos son adiabáticas.

Utilizando un método diferente llega a la misma conclusión que Thacher, E.F.: “*El valor de la eficacia máxima es independiente de la forma de la sección transversal y su variación depende única y exclusivamente de la esbeltez total del termoelemento, de las temperaturas y de las propiedades de los materiales, supuesto estas constantes*”, dicho de otra forma “*La eficacia máxima puede ser conseguida con cualquier sección transversal con tal que la esbeltez del termoelemento sea igual a la que optimiza la eficacia*”. Como es evidente, el volumen de cada una de las geometrías no tiene que ser el mismo, en un apartado posterior se demuestra que el volumen mínimo se obtiene con termoelementos de sección transversal constante.

En esta misma tesis que estamos comentando, se introducen otra serie de factores de la geometría de los termoelementos denominados terciarios, que tienen que ver con los demás elementos que componen la célula termoeléctrica. Estos factores pueden llegar a tener influencia directa o indirecta sobre la eficiencia frigorífica y las potencias térmicas intercambiadas entre el foco frío y el foco caliente. Al final del capítulo 9 se citan las restricciones que plantea la utilización de un modelo unidimensional tanto térmico como eléctrico, y que hacen que las conclusiones del mismo deban de ser consideradas con cautela. Salvo en el caso de sección prismática constante, donde el comportamiento del termoelemento sí es unidimensional, en el resto de geometrías la distribución de potencias térmicas y corriente eléctrica es tridimensional, y por tanto el modelo planteado no da una solución exacta.

Además, en la zona de los termoelementos próxima a los puentes eléctricos, se producirá una modificación de la distribución de temperaturas y de la distribución de corrientes, que contradicen otra suposición del modelo, en la que se considera que los cambios en la geometría no afectarán a los valores de las potencias térmicas intercambiadas y de las eficiencias asociadas, si se mantenía el valor de la esbeltez total.

Por todo lo expuesto en los párrafos anteriores, se considera útil y necesario, en nuestro trabajo, analizar la influencia de la geometría de los *pellet* en el funcionamiento de los módulos termoeléctricos.

### **3.4. INFLUENCIA DE LA GEOMETRÍA DE LOS *PELLET* EN EL MÓDULO TERMOELÉCTRICO.**

El interés primordial de nuestro grupo de investigación es el de mejorar el rendimiento de las células termoeléctricas y ello comporta, entre otras cosas, el ensayo de nuevos materiales y consecuentemente la fabricación de *pellet* de estos materiales; así como su ensayo y deducción de conclusiones. Ello ha comportado la necesidad de fabricación autónoma y rápida para no retardar innecesariamente las conclusiones. Estos *pellet* son fabricados a alta presión y la forma necesaria, por razones técnicas de fabricación, es la forma cilíndrica.

Así pues; ya que se dispone de *pellet* de forma no estándar hasta el momento, es de interés el estudio de la posible influencia de esta geometría; para ello se define  $a(x)$  como la función que define la variación de la sección transversal del *pellet* respecto al eje donde se produce el gradiente de temperatura, y es de interés observar y cuantificar como esta  $a(x)$  óptima minimiza el efecto irreversible bajo unas mismas condiciones de funcionamiento; es decir, diferencia de temperatura ( $\Delta T$ ), corriente eléctrica ( $I$ ) y propiedades y volumen del *pellet*.

Además, se ha considerado que:

- La corriente eléctrica circula a lo largo de  $x$ .

- Existe un gradiente de temperaturas en los extremos del *pellet* ( $T_h=T_{x=L}$  y  $T_c=T_{x=0}$ ).
- Las superficies laterales son consideradas adiabáticas.
- El problema se considera en una única dimensión ( $T(x)=T$ ).
- El material es isotrópico con las propiedades termoeléctricas constantes:  $\rho$ ,  $\lambda$  y  $\sigma$ .

Así pues, se puede considerar un *pellet*, con geometría no estándar como el de la figura.

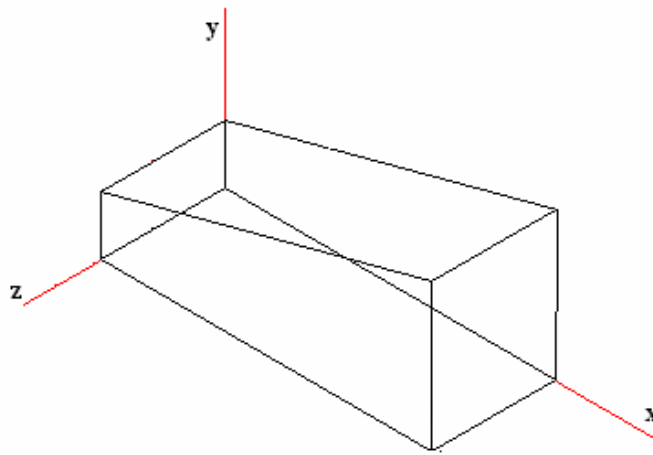


Figura 3.12. Esquema del pellet analizado

### 3.4.1. INFLUENCIA DE LA GEOMETRÍA DEL *PELLET* EN EL EFECTO IRREVERSIBLE.

La distribución de temperaturas a lo largo del eje x, teniendo en cuenta los efectos Joule y Fourier, viene dada por la siguiente ecuación diferencial:

$$\frac{d^2T}{dx^2} + \frac{1}{a} \cdot \frac{da}{dx} \cdot \frac{dT}{dx} + \frac{\rho}{\lambda} \cdot \frac{I^2}{a^2} = 0 \quad (3.10)$$

La ecuación (1) puede ser expresada utilizando el cambio de variable  $\mu=dT/dx$ :

$$(\mu \cdot a)_x - (\mu \cdot a)_0 = -\frac{\rho \cdot I^2}{\lambda} \cdot \int_0^x \frac{dx}{a} \quad (3.11)$$

El parámetro geométrico más importante de un *pellet* es la relación entre su longitud y su sección,  $E=L/A$ , llamado a partir de ahora “esbeltez”. Este concepto se puede extender para el caso de un termoelemento con sección transversal constante de la siguiente manera:

$$e = e(x) = \int_0^x \frac{dx}{a(x)} \quad (3.12)$$

y entonces:

$$de = \frac{dx}{a(x)} \quad E = \int_0^L de \quad (3.13)$$

Utilizando (3.12), la ecuación (3.11) puede ser rescrita como:

$$(\mu \cdot a)_x - (\mu \cdot a)_0 = -\frac{\rho \cdot I^2}{\lambda} \cdot e \quad (3.14)$$

La potencia térmica entre dos secciones  $a(x)$  y  $a(x+dx)$  a temperaturas  $T$  y  $T+dT$  respectivamente es:

$$\dot{Q} = -\lambda \cdot a \cdot \frac{dT}{dx} = -\lambda \cdot a \cdot \mu \quad (3.15)$$

donde el producto  $\mu a$  puede ser expresado como una función de la potencia térmica:

$$\mu \cdot a = -\frac{\dot{Q}}{\lambda} \quad (3.16)$$

siendo

$$(\mu \cdot a)_0 = -\frac{\dot{Q}}{\lambda} \Big|_0 = -\frac{\dot{Q}_0}{\lambda} \text{ i } (\mu \cdot a)_x = -\frac{\dot{Q}(x)}{\lambda} \quad (3.17)$$

y sustituyendo (3.17) en (3.11)

$$dT = -\frac{\rho \cdot I^2}{\lambda} \cdot \frac{e}{a} \cdot dx + \frac{\dot{Q}_0}{a \cdot \lambda} de \quad (3.18)$$

Así, integrando la ecuación (3.18) se obtiene la distribución de temperaturas a lo largo del *pellet*, y como  $a=a(x)$  es conocida, la ecuación (3.12) puede ser sustituida en (3.18), obteniendo:

$$dT = -\frac{\rho \cdot I^2}{\lambda} \cdot e \cdot de + \frac{\dot{Q}_0}{\lambda} \cdot de \quad (3.19)$$

La ecuación (3.19) se puede integrar entre  $e=0$  (correspondiente a  $x=0$ ,  $T=T_c$ ) y  $e=E$  (correspondiente a  $x=L$ ,  $T=T_h$ ) obteniendo:

$$T_h = T_c - \frac{1}{2} \cdot E^2 \cdot I^2 \cdot \frac{\rho}{\lambda} + \frac{\dot{Q}_0}{\lambda} \quad (3.20)$$

y reordenando la ecuación (3.20), se tiene

$$\frac{\dot{Q}_0}{\lambda} = \frac{\Delta T}{E} + \frac{1}{2} \cdot \frac{\rho}{\lambda} \cdot E \cdot I^2 \quad (3.21)$$

y sustituyendo (3.21) en (3.18) se obtiene:

$$dT = -\frac{\rho \cdot I^2}{2 \cdot \lambda} \cdot \frac{2 \cdot e - E}{a} \cdot dx + \frac{\Delta T}{a \cdot E} \cdot dx \quad (3.22)$$

La distribución de temperaturas como una función de  $e(x)$  se obtiene integrando la ecuación (3.22) entre  $x=0$  y  $x$  (distancia genérica):

$$T = -\frac{\rho \cdot I^2}{2} \cdot \frac{e^2 - e \cdot E}{\lambda} + \frac{\Delta T \cdot e}{E} + T_c \quad (3.23)$$

Utilizando (3.15), la potencia térmica que atraviesa una sección cualquiera sería:

$$\dot{Q} = \frac{\rho \cdot I^2}{2} \cdot (2 \cdot e - E) - \Delta T \cdot \frac{\lambda}{E} \quad (3.24)$$

En (3.24), el primer término representa la potencia térmica disipada por el efecto Joule ( $\dot{Q}_J$ ), mientras que el segundo término se debe al efecto Fourier ( $\dot{Q}_F$ ). Desde ahora, a la potencia expresada en (3.24) se le denominará  $\dot{Q}_{JF}$ ; ya que contiene los dos efectos.

Cabe resaltar que tanto la distribución de temperaturas como la potencia térmica, no dependen directamente de  $a(x)$ , aunque esté incluida en  $e(x)$ . La potencia térmica intercambiada con el ambiente en  $x=0$ , donde  $e=0$  es:

$$\dot{Q}_{JF} \Big|_{x=0} = -\frac{\rho \cdot I^2}{2} \cdot E - \Delta T \cdot \frac{\lambda}{E} \quad (3.25)$$

Esta potencia térmica se minimiza cuando la geometría del *pellet* es:

$$E_{opt} = \frac{1}{I} \cdot \sqrt{\frac{2 \cdot \lambda \cdot \Delta T}{\rho}} \quad (3.26)$$

y la potencia térmica mínima, con esta geometría, en  $x=0$  es:

$$\dot{Q}_{JF} \Big|_{x=0} = -I \cdot \sqrt{2 \cdot \rho \cdot \lambda \cdot \Delta T} \quad (3.27)$$

La potencia térmica en  $x=L$ , donde  $e=E$  es:

$$\dot{Q}_{JF} \Big|_{x=L} = \frac{\rho \cdot I^2}{2} \cdot E - \Delta T \cdot \frac{\lambda}{E} \quad (3.28)$$

Esta función es creciente respecto a  $E$ . La potencia térmica en  $x=L$  incrementa con  $E$  debido al aumento en la generación de potencia térmica debida al efecto Joule.

Comparando las ecuaciones (3.25) y (3.28) se obtienen las siguientes conclusiones:

- La esbeltez total  $E$  es la única variable geométrica que influye en el valor de la potencia térmica en los extremos del *pellet*.
- La potencia térmica debida al efecto Fourier tiene el mismo valor y signo ( $-\Delta T \cdot \lambda/E$ ) en ambos extremos (fluye al interior en  $x=L$  y al exterior en  $x=0$ ).
- La potencia térmica por efecto Joule tiene el mismo valor ( $\rho \cdot I^2/2 \cdot E$ ) en ambos extremos, siendo la mitad del total de la potencia térmica generada por efecto Joule en el interior del *pellet*, independientemente de la geometría, haya o no una simetría respecto a los extremos del termoelemento. Cabe destacar que las propiedades termoeléctricas de los *pellets* se consideran constantes con la temperatura, y el modelo considerado es unidimensional.
- Utilizando el valor  $E$  que optimiza la potencia térmica en  $x=0$ , se tiene que la potencia térmica en  $x=L$  es nula. En este caso la potencia térmica debida a los efectos Joule y Fourier alcanza el mismo valor absoluto pero con signos diferentes en  $x=L$ .

### 3.4.2. INFLUENCIA DE LA GEOMETRÍA DEL *PELLET* EN LOS EFECTOS Peltier E IRREVERSIBLE.

En el par termoeléctrico, el efecto Peltier siempre va unido al fenómeno irreversible; ello implica la necesidad de analizar la influencia de la geometría del *pellet* en el valor neto de la potencia térmica y en el rendimiento a la hora de enfriar.

#### 3.4.2.1. Influencia en la potencia térmica.

La potencia térmica en los extremos del *pellet*, considerando el efecto Peltier, viene dada por las siguientes expresiones:

$$\dot{Q}_{x=0} = \dot{Q}_P \Big|_{x=0} + \dot{Q}_{JF} \Big|_{x=0} = \sigma_0 \cdot I \cdot T_0 - \frac{\rho \cdot I^2}{2} \cdot E - \frac{\lambda}{E} \cdot \Delta T \quad (3.29)$$



$$\dot{Q}_{x=L} = \dot{Q}_P \Big|_{x=L} + \dot{Q}_{JF} \Big|_{x=L} = \sigma_L \cdot I \cdot T_L + \frac{\rho \cdot I^2}{2} \cdot E - \frac{\lambda}{E} \cdot \Delta T \quad (3.30)$$

Teniendo en cuenta que  $\dot{Q}_P$  depende de E,  $E_{opt}$  optimiza además  $\dot{Q}_{x=0}$  siendo el máximo:

$$\dot{Q}_{max} \Big|_{x=0} = \sigma \cdot I \cdot T_0 - I \cdot \sqrt{2} \cdot \sqrt{\rho \cdot \lambda \cdot \Delta T} \quad (3.31)$$

Por la misma razón,  $\dot{Q}_{x=L}$  no tiene ningún máximo ni mínimo respecto a E, como ya se ha comentado anteriormente.

### 3.4.2.2. Influencia en el rendimiento como refrigerador.

El rendimiento a la hora de enfriar en un *pellet* viene dado por:

$$\frac{\dot{Q}_{x=0}}{\dot{W}} = \frac{\dot{Q}_{x=0}}{\dot{Q}_{x=L} - \dot{Q}_{x=0}} = \frac{\sigma_0 \cdot I \cdot T_0 - \rho \cdot E \cdot \frac{I^2}{2} - \lambda \cdot \frac{\Delta T}{E}}{I \cdot (\sigma_L \cdot T_L - \sigma_0 \cdot T_0) + \rho \cdot I^2 \cdot E} \quad (3.32)$$

Analizando la ecuación (23) respecto a E, el valor que optimiza el rendimiento viene dado por:

$$E_{\Phi_{max}} = \frac{\lambda}{\sigma} \cdot \frac{\Delta T}{T_m} \cdot \frac{1}{I} \cdot \left(1 + \sqrt{1 + z \cdot T_m}\right) \quad (3.33)$$

Obteniéndose el máximo rendimiento:

$$\Phi_{max} = \frac{T_0}{\Delta T} \cdot \frac{\left(1 + \sqrt{1 + z \cdot T_m}\right) \cdot \left(1 - \frac{\Delta T}{T_0 \cdot z \cdot T_m}\right) - \left(1 + \frac{\Delta T}{T_0}\right)}{\left(1 + \sqrt{1 + z \cdot T_m}\right) \cdot \left(1 + \frac{2}{T_m}\right)} \quad (3.34)$$

Considerando las superficies laterales adiabáticas, el máximo rendimiento es independiente de las funciones e(x) y a(x), siendo una función del total E.

La conclusión principal obtenida en esta sección es que el rendimiento máximo puede ser obtenido con cualquier geometría, la esbeltez de la cual se obtiene según (3.33). Está claro que cada geometría tendrá un volumen diferente. En la siguiente sección se demostrará que el volumen mínimo correspondiente a  $\mathbf{a}(\mathbf{x})$  es constante.

La relación entre el valor E que optimiza la potencia de refrigeración y su correspondiente rendimiento es independiente de la corriente eléctrica, sólo es función de las propiedades termoeléctricas y de la temperatura en los extremos del *pellet*.

$$\frac{E_{opt}}{E_{\phi}} = \frac{\sqrt{2 \cdot z}}{\sqrt{\Delta T} \cdot \left( 1 + \sqrt{1 + z \cdot \left( T_0 + \frac{\Delta T}{2} \right)} \right)} \quad (3.35)$$

### 3.4.3. ANÁLISIS DE LA GEOMETRÍA DEL PELLET.

Como lo que interesa es toda la placa termoeléctrica, es necesario trabajar con la idea de optimizar la geometría del *pellet* teniendo en cuenta la interacción entre los *pellets* y el resto de elementos que componen el módulo termoeléctrico. Por esta razón, es necesario considerar otros elementos referentes a la geometría del *pellet* que pueden influenciar, ya sea de manera directa o indirecta, en los valores de rendimiento y en la potencia térmica intercambiada entre las caras del módulo. En consecuencia los factores a considerar, son:

- **Volumen** del *pellet*. Su valor debe ser reducido, teniendo en cuenta la singularidad de los materiales utilizados, y lo complejo que resulta obtenerlos.
- **Superficies de contacto** entre los puentes eléctricos. El efecto Peltier se produce en la superficie. El valor del área influye en la temperatura y como consecuencia en la potencia térmica generada o absorbida por el efecto Peltier. Por lo tanto se generará una potencia térmica adicional generada en los puentes eléctricos debido al efecto Joule, y que puede variar según el diseño del *pellet*.
- La **resistencia mecánica** de la estructura del *pellet*. No todas las configuraciones ni formas de los *pellets* son válidas desde el punto de vista de obtener un módulo termoeléctrico robusto que soporte grandes esfuerzos mecánicos.
- **Coste y facilidad de fabricación**. Este coste puede verse afectado por la geometría, aunque dependerá del tamaño de las series fabricadas.
- **La distancia entre la fuente de calor y el disipador de calor**. Esta distancia influye en el intercambio térmico a través del material que aísla el espacio libre entre los *pellets*.
- **Temperatura máxima en el interior del *pellet***. Esta temperatura puede ser superior a la temperatura en sus extremos, pudiendo ser positiva o negativa, dependiendo del comportamiento de las propiedades del material (conductividad térmica  $\lambda$  y resistividad eléctrica  $\rho$ ) con la temperatura. Si  $d\lambda/dT < 0$  o  $d\rho/dT < 0$ ,

un incremento en la temperatura mejorará las características termoeléctricas del *pellet*, y como consecuencia, para una E fija, tendremos una corriente eléctrica superior a:

$$I_{opt} = \frac{1}{E} \cdot \sqrt{\frac{2 \cdot \lambda \cdot \Delta T}{\rho}}$$

que puede mantener e incluso mejorar el valor de  $\dot{Q}_{c_{max}}$ . El efecto contrario puede producirse si  $d\lambda/dT < 0$  o  $d\rho/dT < 0$ .

### 3.4.3.1. Geometría con volumen mínimo.

Como el volumen infinitesimal viene definido por  $dv = a(x)dx$ , el volumen total del *pellet* sería:

$$V = \int_0^L a(x) \cdot dx$$

Utilizando el criterio establecido en la sección anterior, la esbeltez total E y la longitud del *pellet* L son fijadas para reducir en lo posible la potencia térmica transferida desde la cara caliente a la fría a través del material que rodea a los *pellets*. No obstante, las dos condiciones mencionadas pueden ser satisfechas por cualquier función a(x), obteniendo volúmenes infinitos para un *pellet*.

Es por tanto de interés deducir la función **a(x)** que minimiza el volumen total, y es la función que define el área genérica de un *pellet* (continua, derivable y existente en  $0 < a(x) < \infty$  en el intervalo  $0 \leq x \leq L$ ), ver figura 3.13.

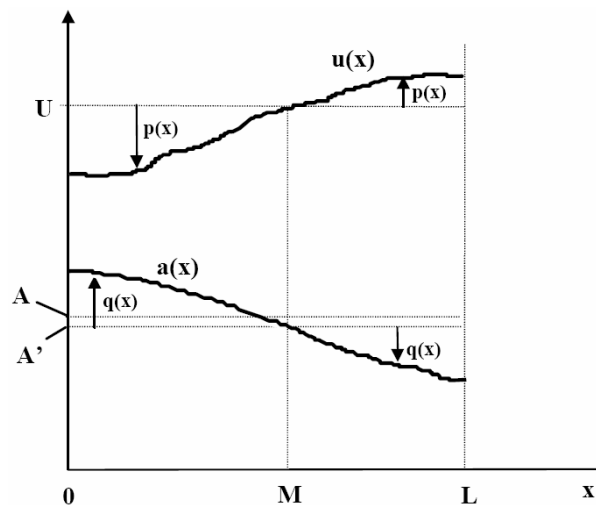


Figura 3.13. Funciones genéricas a(x) y u(x).

La longitud  $L$  del *pellet*,  $E$  y el volumen total pueden ser expresados como:

$$E = \int_0^L u(x) \cdot dx \quad (3.36)$$

$$V = \int_0^L a(x) \cdot dx \quad (3.37)$$

donde  $u(x)=1/a(x)$

Si  $U$  es la media de los valores de  $u(x)$  en el intervalo  $0 \leq x \leq L$ ,

$$U = \frac{1}{L} \cdot \int_0^L u(x) \cdot dx = \frac{E}{L}$$

y  $x_0=M$  es el valor de la abscisa donde  $u(M)=U$ , la línea recta  $x=M$  se cruza con la función  $a(x)$  en el punto  $(M, A')$  de tal manera que  $A'=a(M)=1/u(M)=1/U$ . Entonces, es posible definir las ecuaciones:

$$q(x) = a(x) - A' \quad p(x) = u(x) - U$$

y el volumen total del *pellet* es:

$$V = \int_0^L [A' + q(x)] \cdot dx = A' \cdot L + \int_0^L q(x) \cdot dx \quad (3.38)$$

y

$$\int_0^L q(x) \cdot dx = \int_0^L [a(x) - A'] \cdot dx = \int_0^L \left[ \frac{1}{u(x)} - \frac{1}{U} \right] \cdot dx = -\frac{1}{U} \cdot \int_0^L \frac{p(x)}{u(x)} \cdot dx \quad (3.39)$$

Sustituyendo ahora la ecuación (30) en (29)

$$V = \int_0^L a(x) \cdot dx = A' \cdot L - \frac{1}{U} \cdot \int_0^L \frac{p(x)}{u(x)} \cdot dx \quad (3.40)$$

La integral del término de la derecha de (3.40) puede ser expresada como:

$$\int_0^L \frac{p(x)}{u(x)} \cdot dx = \int_0^L \left( 1 - \frac{U}{u(x)} \right) \cdot dx = L - \int_0^L \frac{U}{u(x)} \cdot dx \quad (3.41)$$

y utilizando la desigualdad de Cauchy-Schwartz tenemos:

$$\int_0^L \frac{U}{u(x)} \cdot dx \geq L \text{ i llavors } \int_0^L \frac{p(x)}{u(x)} \cdot dx \leq 0 \quad (3.42)$$

y sustituyendo (3.42) en (3.40), se obtiene la expresión para el volumen del *pellet*:

$$V = \int_0^L a(x) \cdot dx \geq A' \cdot L \quad (3.43)$$

De lo que se deduce que  $V=A'L$  es el valor mínimo de volumen de cualquier *pellet* de longitud  $L$  y esbeltez  $E$ . El volumen mínimo corresponde a  $p(x)=0$ . En este caso,  $a(x)=A'$ , que es un *pellet* con sección transversal constante. La condición para el volumen mínimo viene dada por los valores de  $L$  y  $E$ , que es un *pellet* prismático con sección transversal constante ( $a(x)=L/E=A'$ ).

Esta suposición permite demostrar que  $A' \leq A$ , observar figura 2, siendo  $A$

$$A = \frac{1}{L} \int_0^L a(x) \cdot dx$$

y el valor de  $A$  es igual a  $A'$  cuando  $a(x)=A$ .

### 3.4.3.2. Temperatura máxima en el interior del *pellet*.

La distribución de la temperatura a lo largo del *pellet* viene dada por la ecuación diferencial (3.22). Igualando a cero  $dT/dx$ , el valor de la función  $e(x)$  que maximiza la temperatura en el interior del *pellet* sería:

$$e_{T_{max}} = \frac{E}{2} + \frac{\Delta T}{E} \cdot \frac{\lambda}{\rho \cdot I^2} \quad (3.44)$$

y la máxima temperatura:

$$T_{max} = T_c + \left( \frac{E}{2} + \frac{\Delta T}{E} \cdot \frac{\lambda}{\rho \cdot I^2} \right) \cdot \left( \frac{\Delta T}{2 \cdot E} + \frac{\rho \cdot I^2}{2 \cdot \lambda} \cdot E \right) \quad (3.45)$$

Analizando la ecuación (3.45), la temperatura máxima del *pellet* depende de:

- La temperatura en los extremos del *pellet*,  $T_c$  y  $T_h$ ; es decir  $\Delta T$ .
- La corriente eléctrica,  $I$ .
- El valor de la esbeltez,  $E$ .
- Las propiedades termoeléctricas del material,  $\rho$  y  $\lambda$ .

Entonces, los *pellets* geoméricamente diferentes tendrán la misma temperatura máxima si el resto de características ( $T_c$ ,  $T_h$ ,  $I$ ,  $E$ ,  $\rho$  y  $\lambda$ ) tienen el mismo valor, aunque la función  $e=e(x)$  sea diferente. Recordemos que  $L$  y  $E$  son fijos. El punto del interior del

pellet dónde la temperatura es máxima tendrá el mismo valor que  $e_{T_{max}}$  para cualquier geometría, aunque la coordenada  $x$  sea diferente.

Aunque, esto no es del todo cierto; ya que la geometría  $a=a(x)$  afecta a la distribución de temperaturas a través del termoelemento, y como consecuencia a su funcionamiento, teniendo en cuenta que las propiedades termoeléctricas varían con la temperatura.

### 3.4.4. ESTUDIO DETALLADO DE ALGUNAS GEOMETRÍAS.

Aunque algunas de las características de funcionamiento del pellet son independientes con la geometría  $a(x)$ , dependen totalmente del valor de  $E$ . Es provechoso, y además en nuestro caso necesario, analizar el comportamiento de algunas geometrías específicas, que pueden mejorar los resultados obtenidos con los pellets de secciones transversales constantes, teniendo en cuenta otros factores. Vamos a estudiar geometrías que mantienen el volumen cercano al valor mínimo pero incrementando las áreas en los extremos con el mismo valor de sección  $L$  y  $E$ .

Vamos a considerar las cuatro geometrías siguientes:

- Sección transversal constante:

$$a(x) = A$$

- Variación lineal de la sección transversal:

$$a(x) = \left| A + H \cdot (M - x) \right|_{0 \leq x \leq M} + \left| A + G \cdot (x - M) \right|_{M \leq x \leq L}$$

- Variación cuadrática de la sección transversal:

$$a(x) = \left| A + H \cdot (M - x)^2 \right|_{0 \leq x \leq M} + \left| A + G \cdot (x - M)^2 \right|_{M \leq x \leq L}$$

- Variación exponencial de la sección transversal:

$$a(x) = \left| A + H^{C \cdot (M-x)} \right|_{0 \leq x \leq M} + \left| A + G^{B \cdot (x-M)} \right|_{M \leq x \leq L}$$

Los parámetros  $A$ ,  $G$  y  $H$  deben ser positivos,  $0 \leq M \leq L$ , y con valores tales como  $E$  y  $L$ , teniendo el mismo valor en todos los casos.

En todas las geometrías estudiadas se considera una contracción localizada a una cierta distancia ( $M$ ) desde el origen, tal y como muestra la figura 3.14.

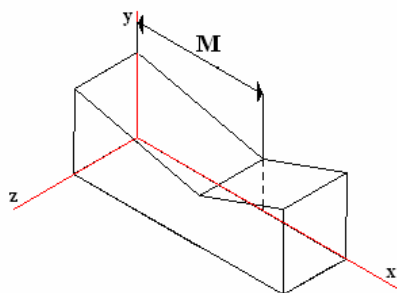


Figura 1.14. Esquema del pellet con sección transversal no constante.

Es necesario reseñar que:

- La temperatura en la cara fría  $T_c=273$  K
- y la temperatura en la cara caliente  $T_h=293$  K, con  $\Delta T=20$  K.
- La longitud del *pellet* es de  $L=1.5$  mm y  $E=0.765$  mm<sup>-1</sup>.
- La media de las propiedades termoeléctricas utilizadas es  $\sigma = 182$   $\mu\text{V/K}$ ,  $\lambda=1.52$  W/mK, y  $\rho=0.0198$   $\Omega\text{mm}$ .

Los *pellets* analizados trabajaban con tres valores de corriente eléctrica:

- la corriente que optimiza la potencia de refrigeración, viene dada por  $I_1 = I_{Q_c \max} = 3.176$  A.
- la corriente que optimiza el rendimiento de refrigeración, ser  $I_2 = I_{\Phi \max} = 1.597$  A.
- $I_3 = 2 I_{Q_c \max} = 6.352$  A.

Debido a todas estas suposiciones, las potencias térmicas y el rendimiento de refrigeración tomarán los mismos valores, tal como se observa en la tabla 3.4.

	$I_1 = 3.176$ A	$I_2 = 1.597$ A	$I_3 = 6.352$ A
$Q_{P_x=0}$ [W]	0.1683	0.0763	0.3465
$Q_{F_x=0}$ [W]	-0.0287	-0.0345	-0.0344
$Q_{J_x=0}$ [W]	-0.0337	-0.0072	-0.1372
$Q_{x=0}$ [W]	0.0986	0.0299	0.1451
$Q_{P_x=L}$ [W]	0.1726	0.0875	0.3764
$Q_{F_x=L}$ [W]	-0.0345	-0.0345	-0.0345
$Q_{J_x=L}$ [W]	0.0344	0.0074	0.1328
$Q_{x=L}$ [W]	0.1863	0.0517	0.4976
$Q_F$ [W]	-0.0294	-0.0340	-0.0340
$Q_J$ [W]	0.0683	0.0172	0.2941
$\Phi$	1.0987	1.4593	0.4571

Tabla 3.4. Potencias térmicas en los extremos del pellet.

#### 3.4.4.1. Sección transversal constante.

En este caso, tenemos que  $a(x)=a_{x=0}=a_{x=L}=A=\text{cte}$ , la función  $e$  viene dada por  $e=x/A$ , y el volumen  $V=Ax$ . Considerando el *pellet* completo ( $x=L$ ),  $e=L/A=E$  y  $V=AL$ , y teniendo en cuenta los valores fijados, tendremos  $A=1.96\text{mm}^2$  y  $V=3.136\text{mm}^3$ .

Aplicando la ecuación (14), la distribución de temperaturas a lo largo del *pellet* viene dada por:

$$T(x) = T_c + \frac{\rho \cdot I^2}{2 \cdot \lambda} \cdot E^2 \cdot \left( \frac{x}{L} - \frac{x^2}{L^2} \right) + \frac{x}{L} \cdot \Delta T \quad (3.46)$$

La diferencia de temperatura a lo largo del *pellet*, considerando las tres corrientes mencionadas, evoluciona tal y como se muestra en la figura 3.15. Observar que para  $I^*$ , la máxima temperatura en el interior del *pellet* ( $T_{\max} = T_c + 31.6$  K) es más grande que la temperatura en la cara caliente ( $T_h = T_c + 20$  K).

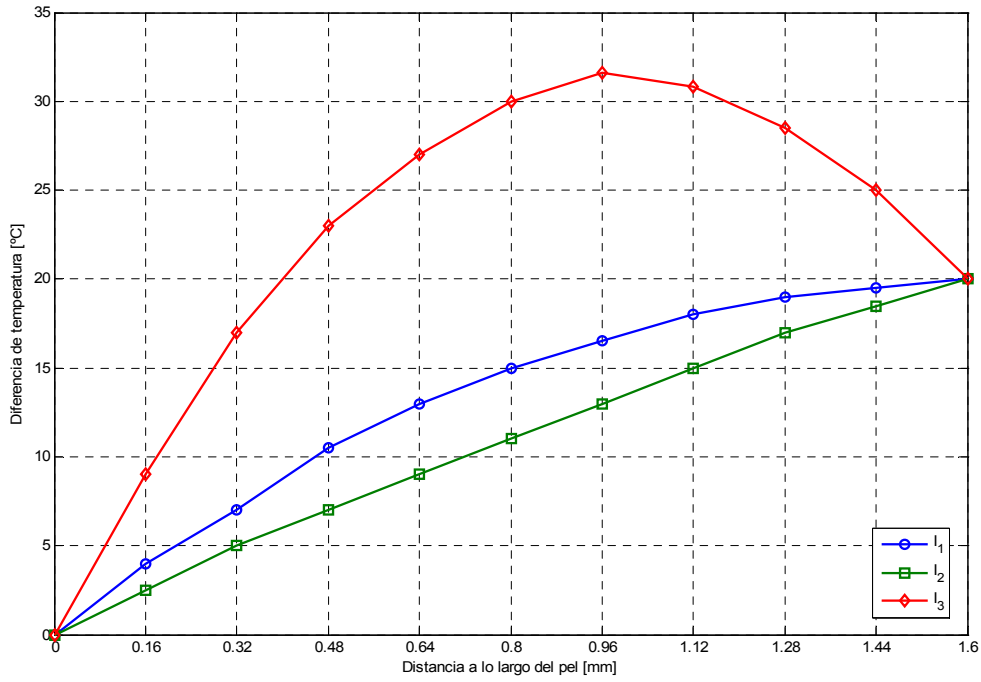


Figura 3.15. Diferencia de temperaturas a lo largo del pellet ( $T_h - T_c$ ) para diferentes valores de corriente ( $T_c = 273$  K, sección transversal constante).

### 3.4.4.2. Variación lineal de la sección transversal.

Esta geometría se modela según.

$$a(x) = \left| A + H \cdot (M - x) \right|_{0 \leq x \leq M} + \left| A + G \cdot (x - M) \right|_{M \leq x \leq L} \quad (3.47)$$

El inverso del factor geométrico es:

$$E = \frac{1}{H} \cdot [\ln(H \cdot M + A) - \ln A] + \frac{1}{G} \cdot [\ln(G \cdot (L - M) + A) - \ln A] \quad (3.48)$$



Las secciones en los extremos de los *pellets*:

$$A_0 = H \cdot M + A \quad A_L = A + G \cdot (L - M) \quad (3.49)$$

con los siguientes valores límite:

$$\begin{aligned} A_0|_{min} &= A \text{ para } M = 0; & A_0|_{max} &= A + H \cdot L \text{ para } M = L; \\ A_L|_{min} &= A \text{ para } M = L; & A_L|_{max} &= A + G \cdot L \text{ para } M = 0; \end{aligned}$$

El volumen del *pellet* viene dado por:

$$V = \frac{1}{2} \cdot H \cdot M^2 + A \cdot L + \frac{G}{2} \cdot (L - M)^2 \quad (3.50)$$

con los límites siguientes:

$$\begin{aligned} V_{min} &= A \cdot L + L^2 \cdot \frac{H \cdot G^2 + G \cdot H^2}{2 \cdot (H + G)^2} \text{ para } M = L \cdot \frac{G}{G + H} \\ V_{max} &= A \cdot L + \frac{H \cdot L^2}{2} \text{ ó } V_{max} = A \cdot L + \frac{G \cdot L^2}{2} \text{ para } M = L \text{ ó } M = 0, \end{aligned}$$

si H o G es mayor, respectivamente.

Si H=G:

$$\begin{aligned} V_{min} &= A \cdot L + \frac{G \cdot L^2}{4} \text{ para } M = \frac{L}{2} \text{ y} \\ V_{max} &= A \cdot L + \frac{G \cdot L^2}{2} \text{ en los dos extremos para } M = 0 \text{ y } M = L \end{aligned}$$

Con estas relaciones geométricas, la variación de la sección transversal del *pellet* para diferentes posiciones de contracción ( $0 < M < 1.6 \text{ mm}$ ) cogiendo  $H=G=1$  se muestra en la figura 3.16.

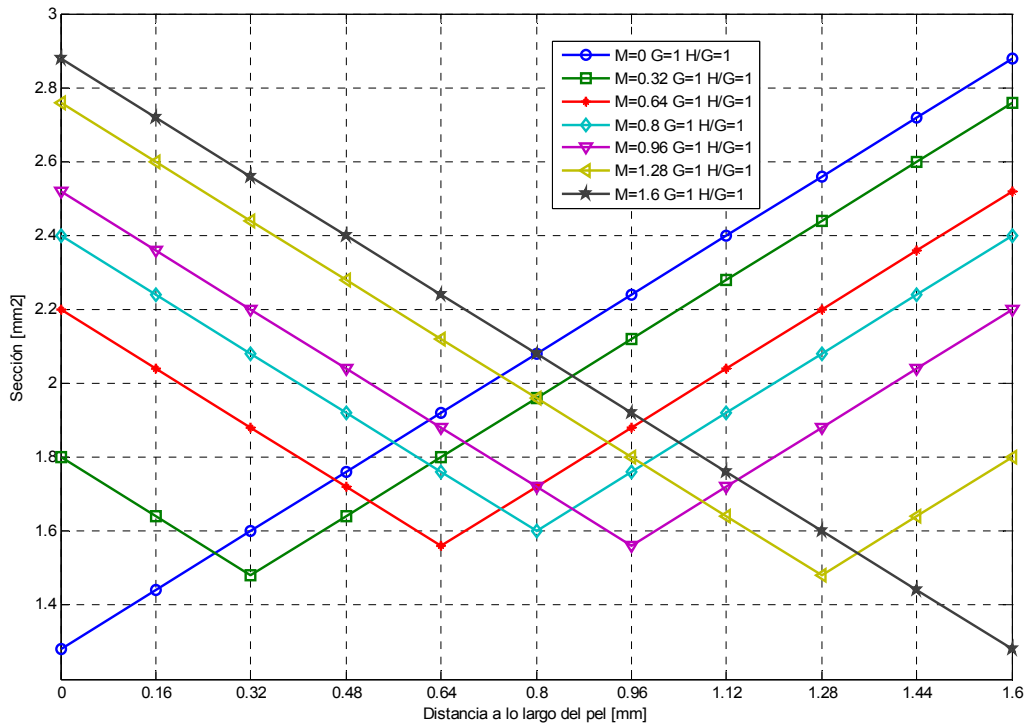


Figura 3.16. Sección transversal del pellet cuando  $G=H=1$  para diferentes posiciones de contracción (variación lineal).

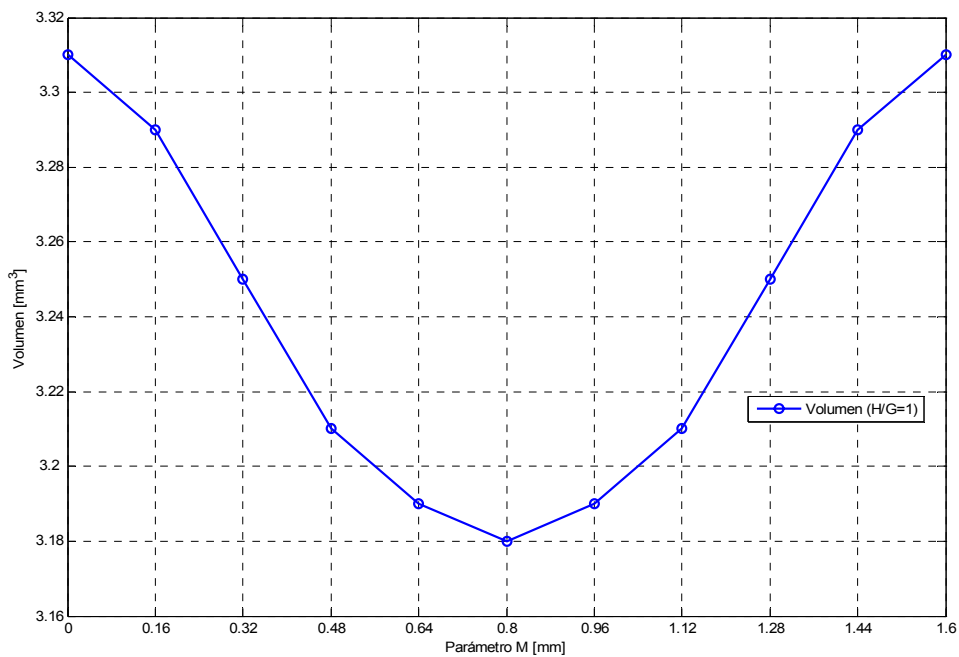


Figura 3.17. Volumen del pellet (variación lineal).

En las siguientes figuras (de fig.7 a fig.9) se muestran las distribuciones de temperatura para las diferentes corrientes eléctricas.

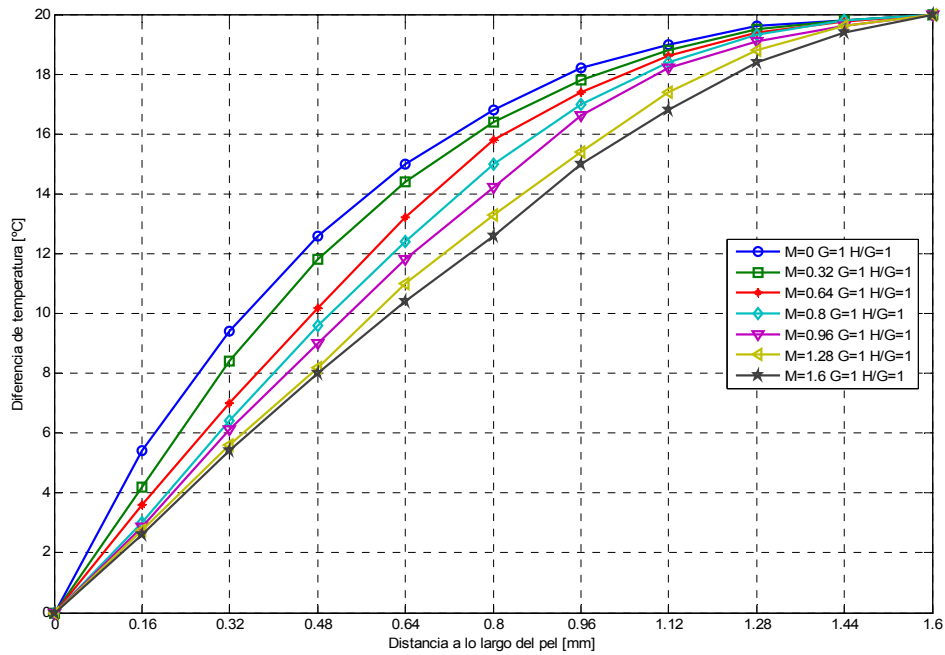


Figura 3.18. Diferencia de temperatura ( $T_h - T_c$ ).  
(Variación lineal,  $T_c = 273 \text{ K}$ ,  $G=H=1$ ,  $I_{\dot{Q}_c} \Big|_{max}$ )

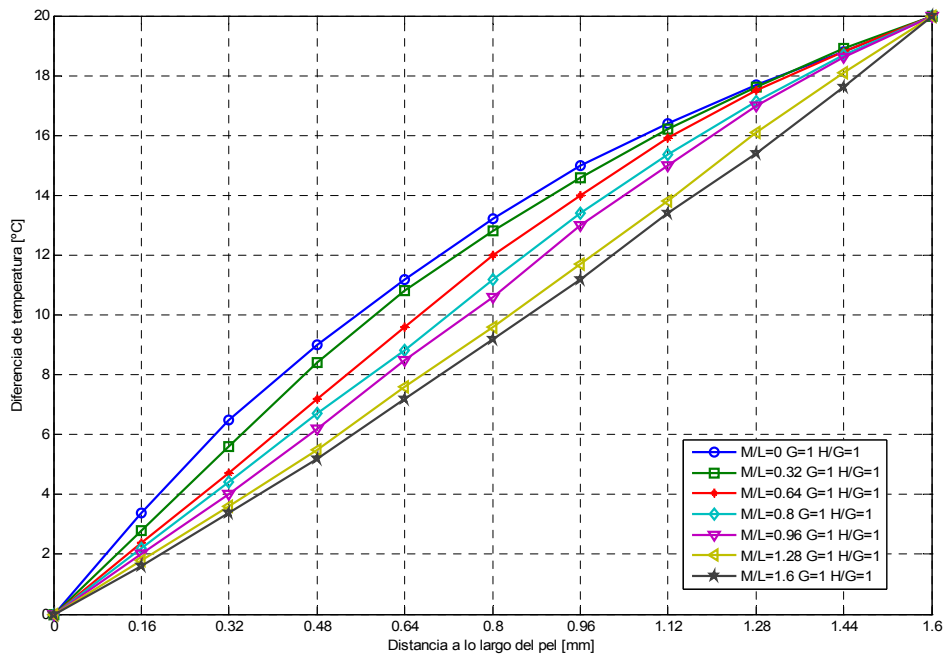


Figura 3.19. Diferencia de temperatura ( $T_h - T_c$ ).  
(Variación lineal,  $T_c = 273 \text{ K}$ ,  $G=H=1$ ,  $I_{\phi} \Big|_{max}$ )

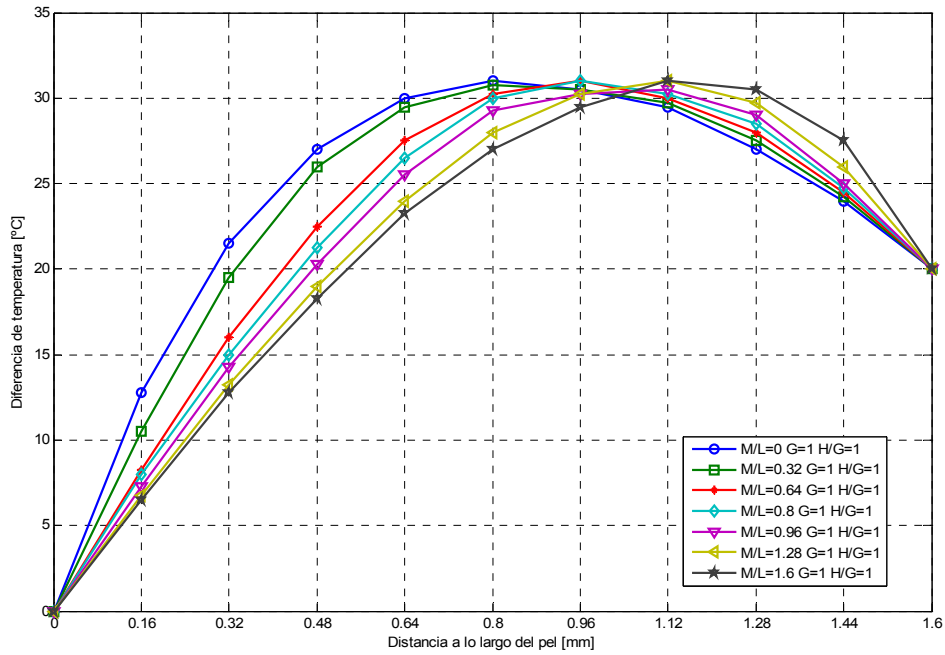


Figura 3.20. Diferencia de temperatura ( $T_h - T_c$ ).  
(Variación lineal,  $T_c = 273 \text{ K}$ ,  $G=H=1$ ,  $I^*$ )

### 3.4.4.3. Variación cuadrática de la sección transversal.

Considerando la variación cuadrática de la sección transversal, la geometría se puede modelar mediante la siguiente ecuación:

$$a(x) = \left| A + H \cdot (M - x)^2 \right|_{0 \leq x \leq M} + \left| A + G \cdot (x - M)^2 \right|_{M \leq x \leq L} \quad (3.51)$$

Utilizando el mismo procedimiento que en la sección anterior se obtienen los siguientes valores:

$$E = \frac{\arctan\left(\frac{H^{\frac{1}{2}} \cdot M}{A^{\frac{1}{2}}}\right)}{H^{\frac{1}{2}} \cdot A^{\frac{1}{2}}} + \frac{\arctan\left(\frac{G^{\frac{1}{2}} \cdot (L - M)}{A^{\frac{1}{2}}}\right)}{H^{\frac{1}{2}} \cdot A^{\frac{1}{2}}} \quad (3.52)$$

$$A_0 = H \cdot M^2 + A \quad A_L = A + G \cdot (L - M)^2 \quad (3.53)$$

con los siguientes valores límite:

$$A_0|_{min} = A \text{ para } M = 0; \quad A_0|_{max} = A + H \cdot L^2 \text{ para } M = L$$

$$A_L|_{min} = A \text{ para } M = L; \quad A_L|_{max} = A + G \cdot L^2 \text{ para } M = 0$$

Tendremos una expresión del volumen:

$$V = \frac{1}{3} \cdot H \cdot M^3 + A \cdot L + \frac{G}{3} \cdot (L - M)^3 \quad (3.54)$$

con,

$$V_{min} = A \cdot L + L^3 \cdot \frac{H \cdot (G - \sqrt{G \cdot H})^3 - G \cdot (H - \sqrt{G \cdot H})^3}{3 \cdot (G - H)^3}, \text{ para } M = L \cdot \frac{G - \sqrt{G \cdot H}}{G - H}$$

$$V_{max} = A \cdot L + \frac{H \cdot L^3}{3} \text{ ó } V_{max} = A \cdot L + \frac{G \cdot L^3}{3}, \text{ para } M = L \text{ y } M = 0$$

si H ó G es más grande, respectivamente.

Si H=G:

$$V_{min} = A \cdot L + \frac{G \cdot L^3}{12}, \text{ para } M = \frac{L}{2}$$

$$V_{max} = A \cdot L + \frac{G \cdot L^3}{3} \text{ en ambos extremos para } M = 0 \text{ y } M = L$$

#### 3.4.4.4. Variación exponencial de la sección transversal.

En este caso, la geometría estudiada se modela mediante la siguiente ecuación:

$$a(x) = \left| A + H^{C \cdot (M-x)} \right|_{0 \leq x \leq M} + \left| A + G^{B \cdot (x-M)} \right|_{M \leq x \leq L} \quad (3.55)$$

$$E = \frac{1}{A \cdot C \cdot \ln H} \cdot (1 - H^{-CM}) + \frac{1}{A \cdot B \cdot \ln G} \cdot (1 - G^{-B(L-M)}) \quad (3.56)$$

$$A_0 = A \cdot H^{C \cdot M} \quad A_L = A \cdot G^{B \cdot (L-M)}$$

con los siguientes valores límite:

$$A_0|_{min} = A \text{ para } M = 0; \quad A_0|_{max} = A \cdot H^{CL} \text{ para } M = L$$

$$A_L|_{min} = A \text{ para } M = L; \quad A_L|_{max} = A \cdot G^{BL} \text{ para } M = 0$$

$$V = \frac{1}{C \cdot \ln H} \cdot (H^{CM} - 1) + \frac{A}{B \cdot \ln G} \cdot (G^{B(L-M)} - 1)$$

$$V_{min} = \frac{1}{C \cdot \ln H} \cdot \left( H^{\frac{B \cdot C \cdot L \ln G}{C \ln H + B \ln G}} - 1 \right) + \frac{A}{B \cdot \ln G} \cdot \left( G^{\frac{B \cdot C \cdot L \ln H}{C \ln H + B \ln G}} - 1 \right) \text{ para } M = L \cdot \frac{B \cdot \ln G}{C \cdot \ln H + B \cdot \ln G}$$

$$V_{max} = \frac{A}{C \cdot \ln H} \cdot (H^{CL} - 1) \text{ ó } V_{max} = \frac{A}{B \cdot \ln G} \cdot (G^{BL} - 1) \text{ para } M = L \text{ ó } M = 0$$

si H o G es más grande, respectivamente.

Si H=G:

$$V_{min} = \frac{2 \cdot A}{B \cdot \ln G} \cdot \left( G^{\frac{BL}{2}} - 1 \right) \text{ para } M = \frac{L}{2}$$

$$V_{max} = \frac{A}{B \cdot \ln G} \cdot (G^{BL} - 1) \text{ en ambos extremos } M = 0 \text{ y } M = L$$

En este caso B=C=1, y G y H tienen el valor del número  $e = 2.718\dots$

Representando la variación de la sección de forma exponencial y cuadrática se obtienen gráficos similares a los de las figuras 5-9.

#### 3.4.4.5. Análisis comparativo de las diferentes geometrías.

Los resultados de comparar las características más importantes de las diferentes geometrías se muestran en la figura 3.21, donde con

$$L = 1.5\text{mm}$$

$$E = 0.765\text{mm}^{-1}$$

Se contemplan las geometrías:

- Constante
- Lineal (H = G = 1, M/L = 0.5)
- Cuadrática (H = G = 1, M/L = 0.5)
- Exponencial (B = C = 1, G = H = 2.718)

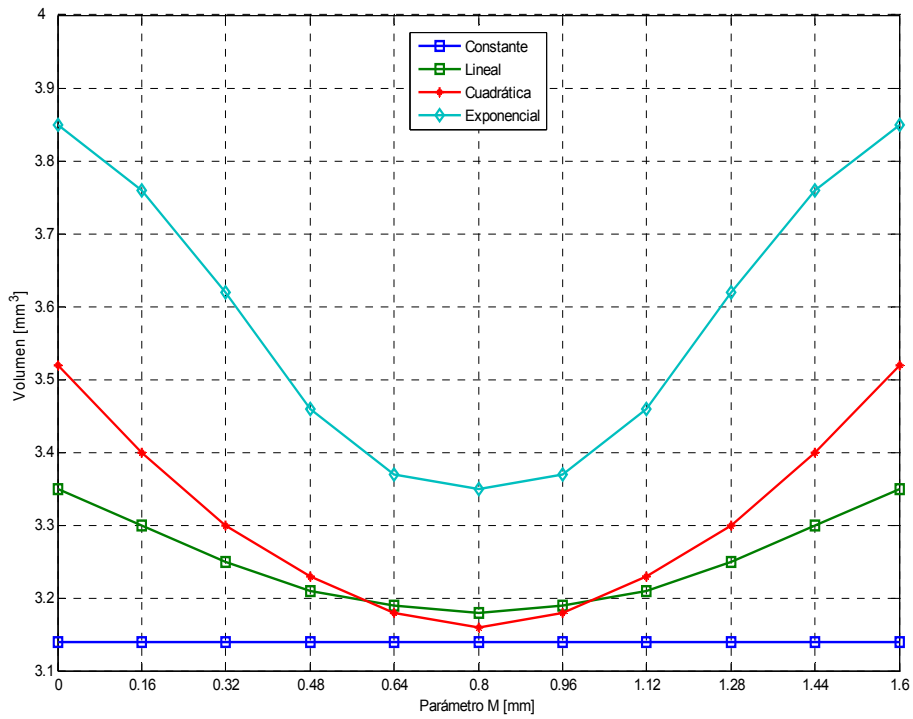


Figura 3.21. Variación del volumen del pellet respecto a M para diferentes geometrías.

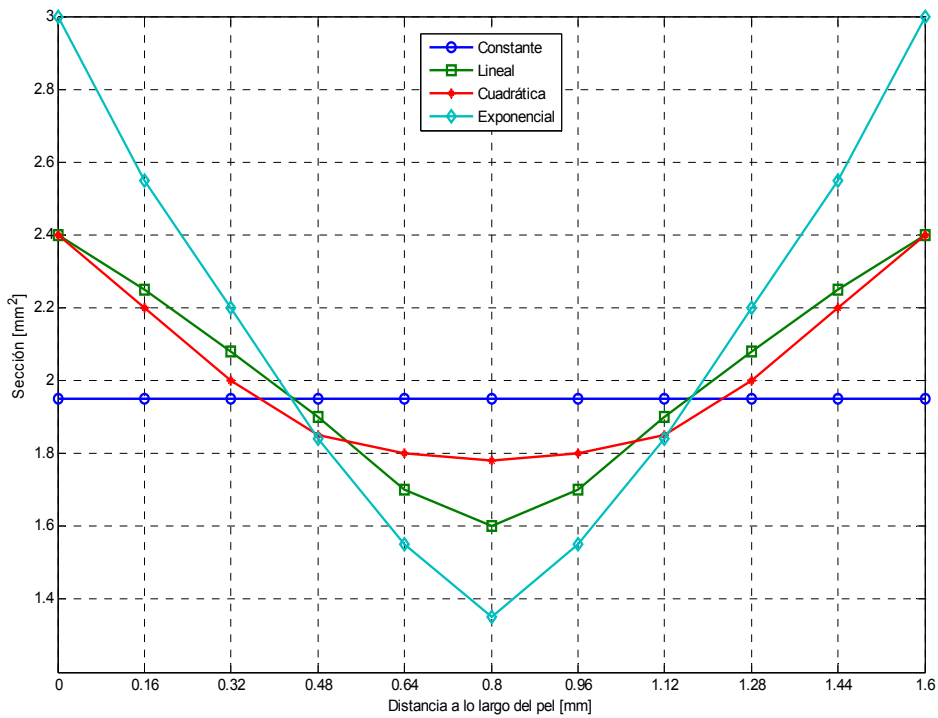


Figura 3.22 Variación de la sección del pellet para diferentes geometrías.

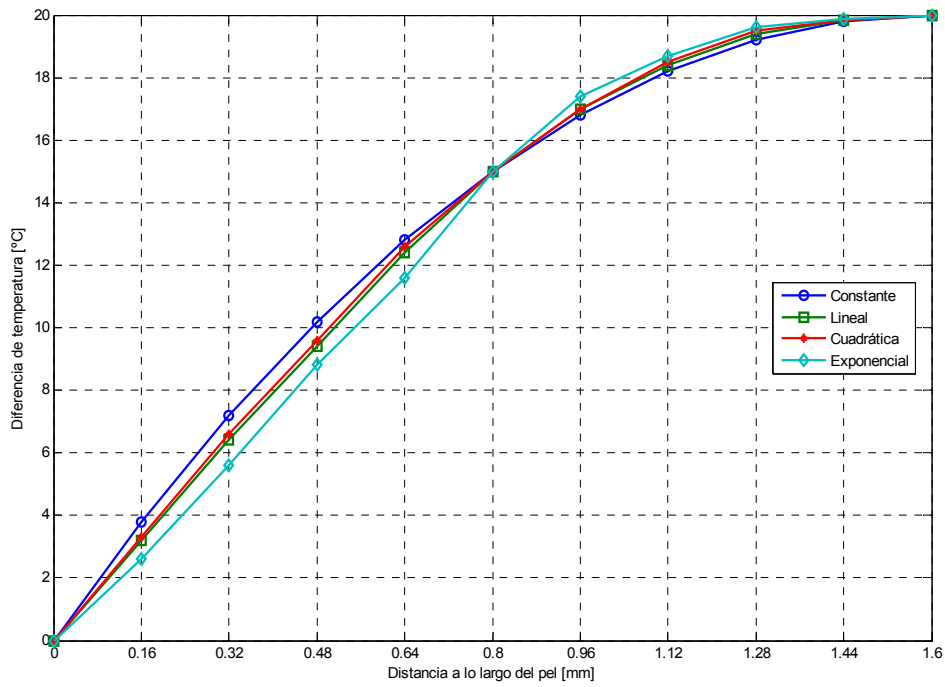


Figura 3.23. Diferencia de temperatura  $(T_h - T_c)$ .  
(Variación lineal,  $T_c = 273 K$ ,  $I_{Q_c}|_{max}$ )

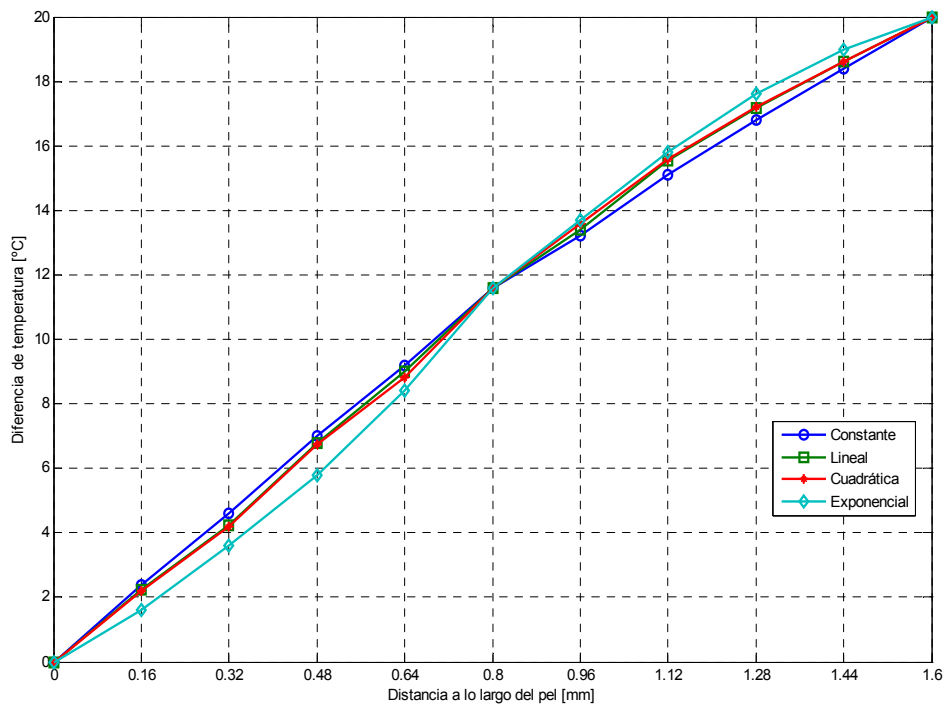


Figura 3.24. Diferencia de temperatura  $(T_h - T_c)$ .  
(Variación lineal,  $T_c = 273 K$ ,  $I_{\phi}|_{max}$ )



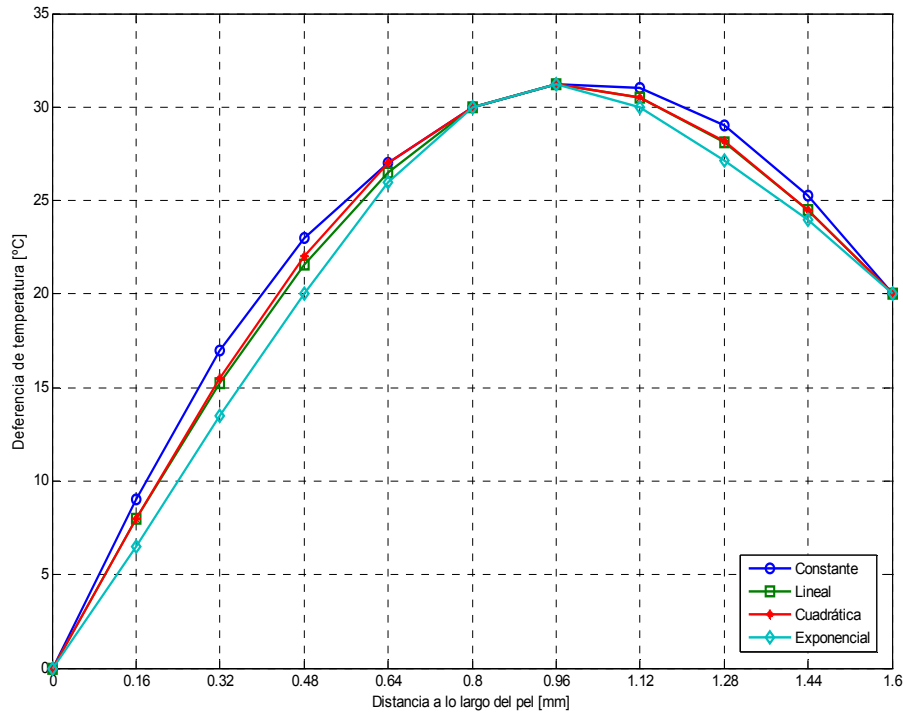


Figura 3.25. Diferencia de temperatura ( $T_h - T_c$ ).  
(Variación lineal,  $T_c = 273\text{ K}$ ,  $I^*$ )

### 3.4.4.6. Conclusiones del análisis comparativo de las diferentes geometrías.

De todos estos resultados, se puede concluir que:

- El volumen total del *pellet* se incrementa en un 1.26 %, 0.80 % y 5.37 %, respecto a la sección transversal constante
- Las secciones en los extremos de los *pellets* incrementan su valor en un 21.63 %, 22.43 % y 53.12 % respecto a la sección transversal constante.
- La diferencia de temperaturas llega al máximo incremento del 1.53 %, 1.04 % y 3.02 % cuando se aplica  $I_{\dot{Q}_c}|_{max}$  y del 2.87 %, 2.02 % y 5.69 % para  $I_{\phi}|_{max}$ .
- En todos los casos, la potencia térmica intercambiada y el rendimiento a la hora de refrigerar tienen el mismo valor.

- Del estudio se deducen las enormes posibilidades que tiene utilizar geometrías diferentes a la sección transversal constante. Por ejemplo, el uso de la sección exponencial permite tener un 52. % más de área en los extremos del *pellet* usando nada más un 5.12 % más de material termoeléctrico que con una sección transversal constante. Este incremento de área en los extremos del *pellet* puede favorecer la transmisión de calor en las láminas cerámicas.

Tanto la corriente eléctrica como la térmica han sido consideradas unidimensionales, con sólo la componente x en el interior del termoelemento. Esto sólo es exacto cuando la sección es constante. En el resto de geometrías, donde  $da(x)/dx \neq 0$ , existen las componentes y y z de la densidad eléctrica, y la corriente térmica puede variar con los resultados obtenidos.

Al mismo tiempo, la existencia de puentes eléctricos en los extremos del *pellet* producirá en algunas secciones, y en particular en las más cercanas a los extremos, modificaciones en la distribución de la corriente eléctrica y de la temperatura. Estas variaciones modificarán el factor E en la geometría del *pellet*, influenciando, en consecuencia, los valores de intercambio de potencia térmica y los rendimientos asociados.

Para solucionar las restricciones mencionadas más arriba, sería necesario utilizar modelos tridimensionales, aunque de hecho, se considera suficiente considerar dos dimensiones dadas las propiedades de los *pellet* de los módulos termoeléctricos.

### **3.5. INFLUENCIA DE LA DIFERENCIA DE LAS PROPIEDADES EN LOS *PELLETS* DE UN MÓDULO TERMOELÉCTRICO.**

Considerada la importancia de la geometría de los *pellet*, también es necesario considerar la influencia de las propiedades de los materiales constituyentes de los diferentes *pellet* que constituyen la estructura del módulo termoeléctrico.

#### **3.5.1. ANÁLISIS DEL FUNCIONAMIENTO DEL MÓDULO CON DIFERENTES *PELLETS*.**

Es posible representar el balance de temperaturas para cada *pellet* como:

$$\alpha_i T_{0i} I - \frac{1}{2} I^2 R_i - k_i \Delta T_i = Q_i \quad (3.57)$$

Donde:

- $i$ , es el número de *pellet*
- $N$ , es el número total de *pellet* considerados
- $\alpha_i$ , el coeficiente de Seebeck
- $R_i$ , la resistencia eléctrica
- $k_i$ , la conductancia térmica
- $Q_i$ , la potencia calorífica absorbida
- $I$ , la corriente eléctrica
- $\Delta T_i$ , la diferencia de temperaturas.

$Q_i$  puede tener signo positivo o negativo, según si genera o absorbe calor,  $Q_i$  tiene dos partes:  $Q_i = Q_{exi} + Q_{ini}$ , donde a su vez,  $Q_{exi}$  es el calor que proviene de fuentes externas y  $Q_{ini}$  la carga calorífica de todos los *pellets*.

Si se suman todas las ecuaciones generadas por (3.57) se obtiene:

$$\sum_{i=1}^N \alpha_i T_{0i} I - \frac{1}{2} I^2 \sum_{i=1}^N R_i - \sum_{i=1}^N k_i \Delta T_i = \sum_{i=1}^N Q_{ini} \quad (3.58)$$

Todas las fuentes de calor internas se tienen en cuenta en la parte izquierda de (3.58), por lo tanto  $\sum_{i=1}^N Q_{ini} = 0$ . Si suponemos los *pellets* iguales podemos decir:

$$\bar{\alpha} T_0 I - \frac{1}{2} I^2 \bar{R} - \bar{k} \Delta T = 0 \quad (3.59)$$

donde  $\bar{\alpha} = \frac{\sum_{i=1}^N \alpha_i}{N}$ ,  $\bar{R} = \frac{\sum_{i=1}^N R_i}{N}$  y  $\bar{k} = \frac{\sum_{i=1}^N k_i}{N}$  son la media de los tres parámetros. De esta manera, la ecuación que describe el funcionamiento del módulo termoeléctrico es la misma que para un solo *pellet*, pero cambiando los valores correspondientes al *pellet*  $i$  por su valor medio. Es necesario prestar atención al valor de la conductancia  $\bar{\sigma} \neq \frac{1}{\bar{R}}$ .

Se tiene que  $\sigma_i = \bar{\sigma} + \Delta_i$ , por lo tanto:

$$\bar{R} = \frac{1}{\bar{\sigma}} \left( 1 + \frac{\sum_{i=1}^N \frac{\Delta_i^2}{\bar{\sigma}^{-2}}}{N} \right) \quad (3.60)$$

siempre que  $\bar{R} \geq \frac{1}{\bar{\sigma}}$ . Por tanto hay dos figuras de mérito:  $Z_{\bar{R}} = \frac{\bar{\alpha}^2}{\bar{R}\bar{k}}$  y  $Z_{\bar{\sigma}} = \frac{\bar{\alpha}^2 \bar{\sigma}}{\bar{k}}$ , y siempre  $Z_{\bar{R}} \geq Z_{\bar{\sigma}}$ .

Si consideramos que la diferencia entre las propiedades de los *pellets* influencia el funcionamiento del módulo termoeléctrico.

Primero estudiaremos el caso en que los parámetros geométricos son iguales pero los termoeléctricos son diferentes.

Tendremos los siguientes parámetros:  $\alpha_1, \sigma_1, k_1$  y  $\alpha_2, \sigma_2, k_2$ .

Además en este caso:  $\bar{\alpha} = \frac{\alpha_1 + \alpha_2}{2}$ ,  $\bar{\sigma}_0 = \frac{\sigma_{01} + \sigma_{02}}{2}$ ,  $\bar{k}_0 = \frac{k_{01} + k_{02}}{2}$  y la resistividad  $\bar{\rho}_0 = \frac{1}{\frac{\sigma_{01}}{2} + \frac{\sigma_{02}}{2}}$ . Entonces  $\bar{k} = \bar{k}_0 \frac{s}{l}$ ,  $\bar{R} = \bar{\rho}_0 \frac{l}{s}$  y  $\bar{\sigma} = \bar{\sigma}_0 \frac{s}{l}$ , donde  $l$  es la longitud del *pellet* y  $s$  su sección

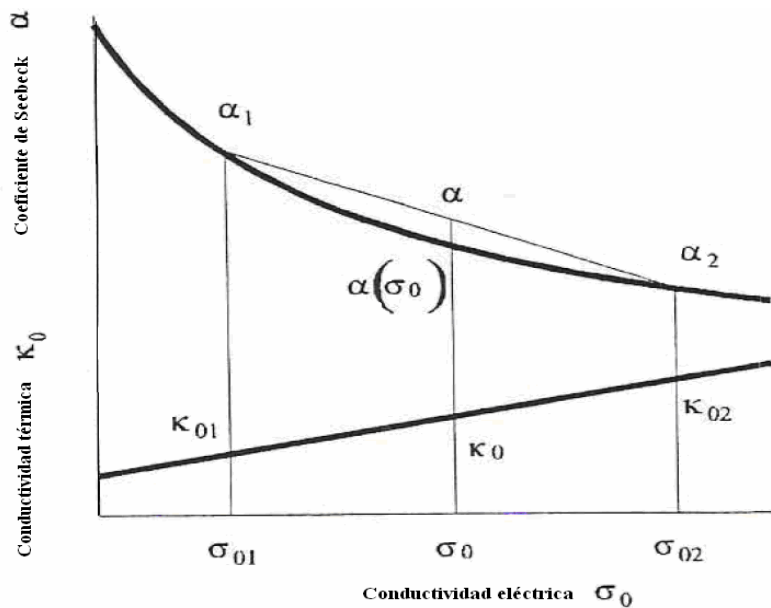


Figura 3.26 Dependencia del coeficiente de Seebeck y la conductividad térmica con la conductividad eléctrica.

En la figura se muestra la dependencia de  $k_0(\sigma_0)$  y  $\alpha(\sigma_0)$ . Como  $k_0$  tiene dependencia lineal respecto a  $\sigma_0$ , tenemos que  $\bar{k}_0 = k_0(\bar{\sigma}_0)$ . La dependencia de  $\alpha(\sigma_0)$

hace que  $\bar{\alpha} > \alpha(\bar{\sigma}_0)$  y que  $Z_{\bar{\alpha}} = \frac{\bar{\alpha}^2 \bar{\sigma}_0}{\bar{k}_0} > Z_{\bar{\sigma}_0} = \frac{\alpha^2(\bar{\sigma}_0) \bar{\sigma}_0}{k_0(\bar{\sigma}_0)}$ . De ahí se llega a la conclusión de que la figura de mérito  $Z_{\bar{\alpha}}$ , para el caso de *pellets* con propiedades diferentes, es más grande que la figura de mérito de material termoeléctrico con  $\bar{\sigma}_0$ . No obstante el rendimiento estará definido por  $Z_{\bar{R}}$ .

### 3.5.1.1. Influencia de la región de dopado en los *pellets*.

Es sabido que la resistencia de contacto disminuye la figura de mérito de un refrigerador termoeléctrico. Esto es cierto si la resistencia de contacto está entre un semiconductor y un metal. Pero probablemente la resistencia de contacto aparece como resultado de dopar un semiconductor cerca de un contacto. En la figura 3.27 se representa un modelo de resistencia de contacto más real, donde existe una variación de los parámetros termoeléctricos si nos encontramos en la zona central del *pellet* o en sus extremos.

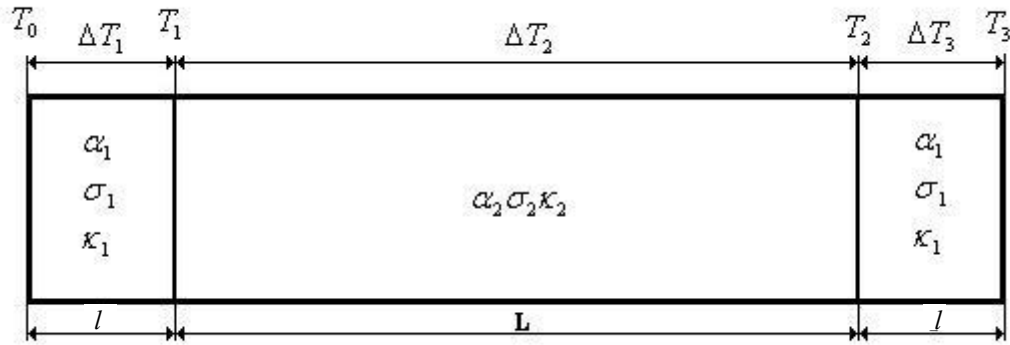


Figura 3.27 Distinta concentración de dopado en las diferentes zonas en un pellet.

El sistema de ecuaciones es el siguiente:

$$\alpha_1 IT_0 - \frac{1}{2} I^2 R_1 - k_1 \Delta T_1 = 0 \quad (3.61)$$

$$\alpha_1 IT_1 + \frac{1}{2} I^2 R_1 - k_1 \Delta T_1 = \alpha_2 IT_1 - \frac{1}{2} I^2 R_2 - k_2 \Delta T_2 \quad (3.62)$$

$$\alpha_2 IT_2 + \frac{1}{2} I^2 R_2 - k_2 \Delta T_2 = \alpha_1 IT_2 - \frac{1}{2} I^2 R_1 - k_1 \Delta T_3 \quad (3.63)$$

$$R_1 = \frac{l}{\sigma_1 s}, R_2 = \frac{l}{\sigma_2 s}, k_1 = \kappa_1 \frac{s}{l}, k_2 = \kappa_2 \frac{s}{l} \quad (3.64)$$

donde  $s$  es la sección del *pellet*.  $\Delta T_1$ ,  $\Delta T_2$  y  $\Delta T_3$  se pueden calcular del sistema de ecuaciones anterior.

El incremento total de temperatura en un *pellet* será  $\Delta T = \Delta T_1 + \Delta T_2 + \Delta T_3$ . También obtendremos la siguiente figura de mérito:

$$Z_{eff} = Z_2 \frac{1 + 2 \frac{\alpha_1 \kappa_2 l}{\alpha_2 \kappa_1 L}}{\left(1 + 2 \frac{\sigma_2 l}{\sigma_1 L}\right) \left(1 + 2 \frac{\kappa_2 l}{\kappa_1 L}\right) + Z_1 T_0 \frac{2 \left(1 - \frac{\alpha_2}{\alpha_1}\right)^2 \sigma_2 l}{\sigma_1 L}} \quad (3.65)$$

Donde tendremos  $Z_{eff} < Z_2$  si  $1/L \ll 1$  y usamos los parámetros termoeléctricos mencionados en la figura 3.29.

Para disminuir la resistencia de contacto se puede introducir una capa antidifusión, tal como muestra la figura 3.28

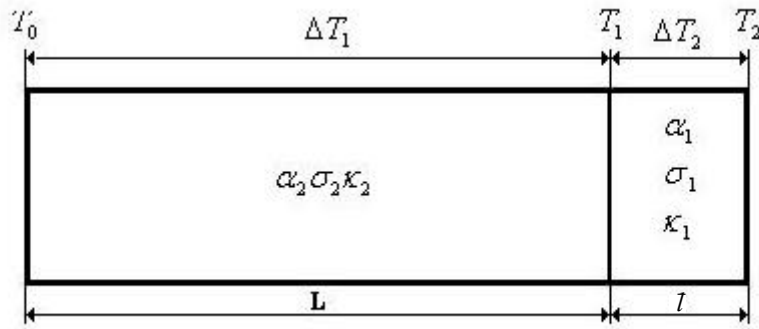


Figura 3.28. Distribución de las zonas de dopado en el pellet con capa antidifusión en un extremo.

En este caso tendremos:

$$Z_{eff} = Z_2 \frac{\left(1 + \frac{\alpha_1 \kappa_2 l}{\alpha_2 \kappa_1 L}\right)^2}{1 + 2 \frac{\sigma_2 l}{\sigma_1 L} + \frac{\sigma_2 \kappa_2 l^2}{\sigma_1 \kappa_1 L^2} - Z_1 T_0 \frac{2 \sigma_2 \left(\frac{\alpha_2}{\alpha_1} - 1\right)}{\sigma_1 L}} \quad (3.66)$$

De la ecuación (3.66) podemos deducir que si  $\alpha_1 > \alpha_2$  y la capa dopada esta cerca de la cara caliente tendremos  $Z_{\text{eff}} > Z_2$ .

### 3.5.1.2. Conclusiones de la influencia de las propiedades de los *pellets*.

Los resultados anteriores son válidos para un *pellet* infinitamente grande, no para uno real. Si la conductancia térmica de las uniones es finita entonces tendremos que  $\Delta T_i$  y  $T_{0i}$  son diferentes y no se cumple la ecuación (3.59). Los diferentes puntos de las uniones tendrán temperaturas diferentes. El análisis matemático de cada caso es muy complejo y los resultados no justifican el esfuerzo realizado. Pero existe un método que minimiza los efectos no deseados. Para ello es necesario disminuir el flujo térmico que va de un *pellet* a otro. En este caso, la distribución estadística dentro del *pellet* no sería correcta. La mejor opción sería distribuir los *pellets* de tal manera que uno de un tipo tuviera el mayor número de “vecinos” del otro tipo (tipos n y p). En este caso disminuirían las pérdidas por calor a lo largo de la unión.

Además hay que tener en cuenta que disponer de este tipo de *pellet* no es fácil debido a la dificultad de dopar contactos muy cercanos entre sí.

## 3.6. LA CONDUCCIÓN DE CALOR.

Los problemas de conducción transitoria que se estudian en este apartado se limitan a configuraciones especiales como son la placa, el paralelepípedo y el cilindro, con diversas situaciones de contorno. Estas formas se han escogido por ser las utilizadas en los *pellet* especiales usados en el presente trabajo de investigación y para asegurarnos de que la temperatura del sólido depende sólo de una coordenada espacial y del tiempo. En ciertas aplicaciones el hecho de despreciar el efecto de borde (que es a lo que equivalen las simplificaciones anteriores de conducción unidimensional), puede afectar a los resultados, por lo que en muchos casos prácticos no puede hacerse una simplificación de este tipo y habrá que considerar la conducción transitoria en función de más de una dimensión espacial.

Bajo ciertas condiciones, la solución de los problemas de conducción transitoria en dos o tres dimensiones puede obtenerse por superposición de las soluciones de problemas unidimensionales; aplicando este método de superposición al problema de conducción transitoria en una barra larga rectangular, cuya sección transversal tiene por dimensiones, A en la dirección del eje X, B en la del eje Y, y ser indefinida en la dirección de las Z, la conducción tendrá sólo lugar en las direcciones de los ejes X e Y y, por lo que se ha reducido el problema a un caso bidimensional y transitorio por ser las temperaturas variables con el tiempo.

Si se calienta la barra de forma que inicialmente la distribución de temperaturas es,  $T = f(x,y)$ , y en el instante,  $t = 0$ , la barra entra en contacto con un fluido convectivo, o con un foco térmico, a una temperatura,  $T_F = 0$ , (o a cualquier otra, constante), con un

coeficiente de convección  $h_c$  constante en todas las superficies, la ecuación diferencial a resolver es:

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} = \frac{1}{\alpha} \frac{\partial T}{\partial t} \quad (3.67)$$

con las condiciones de contorno:

Para  $t = 0$ ;  $T = f(x,y)$

$$\text{Para } t > 0; \begin{cases} \text{en } x = 0 \text{ y en } x = A; \frac{\partial T}{\partial x} = \pm \frac{h_c T}{k} \\ \text{en } y = 0 \text{ y en } y = B; \frac{\partial T}{\partial y} = \pm \frac{h_c T}{k} \end{cases} \quad (3.68)$$

$$(3.69)$$

se toma signo positivo en  $x = 0$  e  $y = 0$  y signo negativo en  $x = A$  e  $y = B$

Si la función de distribución de temperatura inicial,  $T = f(x,y)$ , es tal que se puede descomponer en forma de producto de otras dos funciones, cada una de las cuales sólo depende de una de las variables espaciales independientes, la condición inicial puede sustituirse por:

Para  $t = 0$ ;  $T = f(x,y) = f_1(x) * f_2(y)$

y si esto es posible, la solución de la ecuación:

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} = \frac{1}{\alpha} \frac{\partial T}{\partial t}$$

con las condiciones indicadas, se puede expresar como el producto de dos soluciones transitorias unidimensionales. Si representamos la solución que se busca,  $T(x,y,t)$ , por el producto:

$$T = T_x(x,t) * T_y(y,t)$$

siendo  $T_x(x,t)$  función de  $x$  y del tiempo  $t$ , y  $T_y(y,t)$  función de  $y$  y de  $t$ .

Al sustituir la ecuación,  $T = T_x(x,t) * T_y(y,t)$ , en la ecuación diferencial de partida se obtiene:

$$\frac{1}{\alpha} \left( T_y \frac{\partial T_x}{\partial t} + T_x \frac{\partial T_y}{\partial t} \right) = \left( T_y \frac{\partial^2 T_x}{\partial x^2} + T_x \frac{\partial^2 T_y}{\partial y^2} \right) \quad (3.70)$$



$$T_y \left( \frac{1}{\alpha} \frac{\partial T_x}{\partial t} - \frac{\partial^2 T_x}{\partial x^2} \right) + T_x \left( \frac{1}{\alpha} \frac{\partial T_y}{\partial t} - \frac{\partial^2 T_y}{\partial y^2} \right) = 0$$

y las condiciones de contorno e inicial, se transforman en:

$$\text{Para, } t = 0 ; T = T_x * T_y = f_1 (x) * f_2 (y)$$

$$\text{Para } t > 0 \left\{ \begin{array}{l} \text{en } x = 0 \text{ y en } x = A ; T_y \frac{\partial T_x}{\partial x} = \pm \frac{h_c T_x T_y}{k} \end{array} \right. \quad (3.71)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{en } y = 0 \text{ y en } y = B ; T_x \frac{\partial T_y}{\partial y} = \pm \frac{h_c T_x T_y}{k} \end{array} \right. \quad (3.72)$$

El examen de las ecuaciones anteriores pone de manifiesto que se satisfacen, si  $T_x (x,t)$  y  $T_y (y,t)$ , son las soluciones de los dos problemas unidimensionales siguientes:

$$\frac{\partial^2 T_x}{\partial x^2} = \frac{1}{\alpha} \frac{\partial T_x}{\partial t} \quad (3.73)$$

$$\text{Para } t = 0 ; T_x = f_1 (x)$$

$$\text{Para } t > 0 \left\{ \begin{array}{l} \text{en } x = 0 ; \frac{\partial T_x}{\partial x} = \frac{h_c T_x}{k} \end{array} \right. \quad (3.74)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{en } x = A ; \frac{\partial T_x}{\partial x} = -\frac{h_c T_x}{k} \end{array} \right. \quad (3.75)$$

$$\frac{\partial^2 T_y}{\partial y^2} = \frac{1}{\alpha} \frac{\partial T_y}{\partial t} \quad (3.76)$$

$$\text{Para, } t = 0 ; T_y = f_2 (y)$$

$$\text{Para } t > 0 \left\{ \begin{array}{l} \text{en } y = 0 ; \frac{\partial T_y}{\partial y} = \frac{h_c T_y}{k} \end{array} \right. \quad (3.77)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{en } y = B ; \frac{\partial T_y}{\partial y} = -\frac{h_c T_y}{k} \end{array} \right. \quad (3.78)$$

Se observa que la solución del problema de conducción transitoria bidimensional se puede obtener como el producto de las soluciones de dos problemas unidimensionales, más sencillos, de las ecuaciones anteriores, siempre que la distribución inicial de la temperatura sea susceptible de expresarse en forma del producto:

Para  $t = 0$ ;

$$T = f(x,y) = f_1(x) * f_2(y)$$

Estas ecuaciones para placa plana finita son idénticas a las que regulan la conducción transitoria de calor en la placa plana infinita. Por tanto, la solución al problema de conducción transitoria del calor en la barra rectangular se obtiene como el producto de las soluciones para dos placas infinitas cuya intersección forma la barra en cuestión.

En el caso de la barra rectangular calentada inicialmente a una temperatura uniforme, se pueden utilizar directamente tanto las soluciones analíticas, como los resultados gráficos de Heysler para placa plana, que se encuentre inicialmente a una temperatura uniforme. Los números de Biot y de Fourier para cada una de las dos placas que forman la barra serán distintos, a menos que dicha barra sea de sección transversal cuadrada.

El principio de superposición por producto que se acaba de exponer en la conducción transitoria bidimensional en una barra rectangular se puede hacer extensivo a otros tipos de configuraciones. Así, para un paralelepípedo de dimensiones finitas la solución se puede obtener como el producto de las soluciones de tres placas infinitas, y para el cilindro circular como el producto de las soluciones para una placa infinita y para un cilindro circular de longitud infinita. Este principio de superposición es sólo aplicable a aquellos casos en los que la distribución de temperatura inicial se pueda descomponer en producto de varias funciones, cada una de las cuales sólo depende de una de las variables espaciales independientes.

Los ejemplos que hemos abordado pueden aplicarse tanto a procesos con condición de contorno isotérmica, como de convección. El empleo de gráficos para determinar las soluciones de problemas en régimen transitorio monodimensional, se puede ampliar a casos bidimensionales y tridimensionales; el método consiste en la utilización de datos obtenidos para casos monodimensionales y combinarlos adecuadamente en forma de productos.

Si, por ejemplo, se desea determinar la temperatura en el punto P del cilindro de longitud finita que se muestra en la Figura 3.29, dicho punto vendrá localizado por dos coordenadas  $(x,r)$ , siendo  $x$  una coordenada axial medida desde el centro del cilindro y  $r$  su posición radial. La condición inicial y las condiciones de contorno son las mismas que se aplican en el caso de gráficos monodimensionales correspondientes a procesos transitorios.

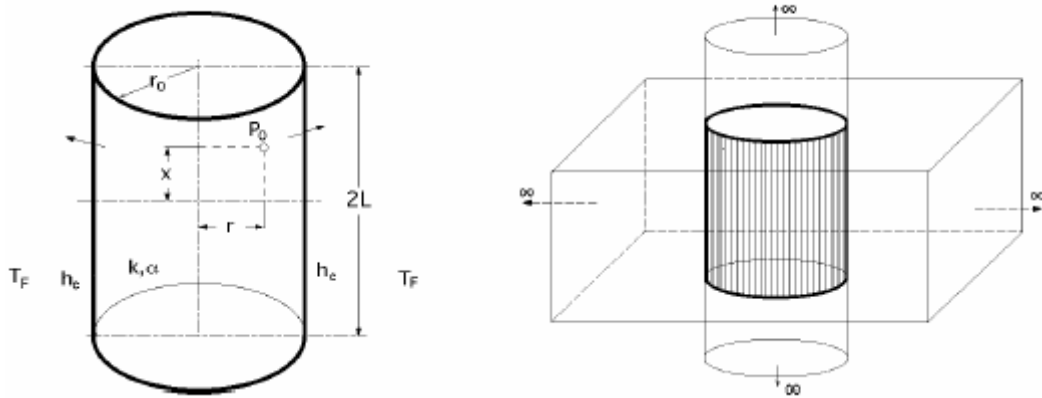


Figura 3.29. Cilindro de longitud finita.

El cilindro se puede suponer se encuentra inicialmente,  $t = 0$ , a una temperatura uniforme  $T_0$ ; en ese instante, toda la superficie se pone en contacto con un fluido, que es el medio exterior, el cual se encuentra a una temperatura ambiental constante  $T_F$ .

El coeficiente de transferencia de calor por convección entre la superficie del cilindro y el fluido  $h_c$ , se puede suponer de valor constante.

Por tratarse de un cilindro de longitud finita, la distribución de temperaturas en régimen bidimensional se puede considerar como el producto de las soluciones unidimensionales correspondientes a un cilindro infinito y a una placa infinita, siempre que la distribución inicial de temperaturas se pueda descomponer en dos factores, cada uno de los cuales depende de una sola coordenada espacial, es decir:

$$\frac{\Phi}{\Phi_0} = \frac{\Phi_p(r, x, t)}{\Phi_0} = C(r)P(x) = \frac{T(r, x, t) - T_F}{T_0 - T_F} \quad (3.78)$$

en la que los símbolos  $C(r)$  y  $P(x)$  son las temperaturas adimensionales que corresponden, respectivamente, al cilindro infinito y a la placa infinita:

$$C(r) = \frac{\Phi(r, t)}{\Phi_0} \quad ; \quad P(x) = \frac{\Phi(x, t)}{\Phi_0} \quad (3.79)$$

La solución para  $C(r)$  se obtiene de los gráficos de temperaturas correspondientes al cilindro, mientras que la solución de  $P(x)$  se obtiene de los gráficos de temperaturas correspondientes a la placa plana infinita. Mediante un procedimiento análogo al citado para el cilindro finito, se pueden obtener soluciones para otras geometrías bidimensionales o tridimensionales, como el paralelepípedo representado en la Figura 3.30, intersección de tres placas infinitas.

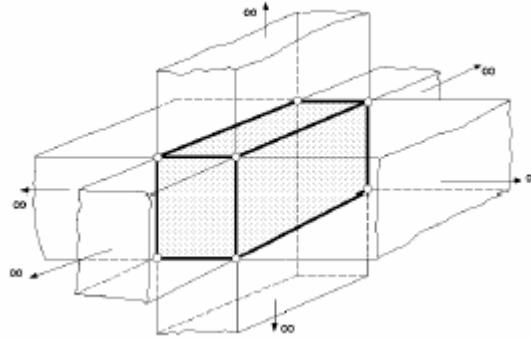


Figura 3.30. Paralelepípedo finito

La transferencia de calor, entonces, se puede definir como el movimiento de energía debido a una diferencia de temperaturas. Se pueden deducir, para ir profundizando, tres tipos de conducción de calor:

- *Conducción*: es la transferencia de calor por difusión en un medio estacionario debido a un gradiente de temperatura. El medio puede ser sólido o líquido.
- *Convección*: es la transferencia de calor entre una superficie caliente cualquiera y un fluido frío en movimiento o entre una superficie fría y un fluido caliente en movimiento. La convección sucede en los fluidos (líquidos y gases).
- *Radiación*: es la transferencia de calor a través de las ondas electromagnéticas entre dos superficies (A y B) con diferentes temperaturas  $T_A$  y  $T_B$ , siempre que la superficie A sea visible para un infinitamente pequeño observador desde la superficie B.

El modelo matemático para la transferencia de calor por conducción es la ecuación del calor, [52]:

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} - \nabla(k \nabla T) = Q \quad (3.80)$$

donde T es la temperatura,  $\rho$  es la densidad,  $C_p$  es el calor específico, k es la conductividad térmica y Q es la fuente de calor.

Si la conductividad térmica es anisotrópica, la k pasa a ser:

$$k = \begin{bmatrix} k_{xx} & k_{xy} & k_{xz} \\ k_{yx} & k_{yy} & k_{yz} \\ k_{zx} & k_{zy} & k_{zz} \end{bmatrix} \quad (3.81)$$

Para el modelo de conducción y convección a través de un fluido, la ecuación del calor también incluye un término convectivo:

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} + \nabla(-k \nabla T + \rho C_p T u) = Q \quad (3.82)$$

donde  $u$  es el campo velocidad. Este campo puede estar formado por una expresión matemática de variables independientes.

El vector flujo de calor está definido por la expresión entre paréntesis de la ecuación anterior. Para la transferencia de calor por conducción y convección la expresión está definida como:

$$q = -k\nabla T + \rho C_p Tu \quad (3.83)$$

donde  $q$  es el vector flujo de calor. Si la transferencia de calor se hace sólo por convección la expresión del flujo de calor queda de la siguiente manera:

$$q = -k\nabla T \quad (3.84)$$

### 3.6.1. CONDUCCIÓN TRANSITORIA EN TRES DIMENSIONES.

Las siguientes expresiones son las propuestas en [87]:

- a) Paralelepípedo de costados  $a$ ,  $b$  y  $c$  con temperatura inicial uniforme  $T_0$  y condición de contorno de convección.

$$t = 0$$

$$\left. \begin{array}{l} 0 \leq x \leq a \\ 0 \leq y \leq b \\ 0 \leq z \leq c \end{array} \right\} \Phi = \Phi_0 = T_0 - T_f$$

$$t > 0$$

$$x = y = z = 0 \rightarrow \frac{\partial \Phi}{\partial x} = \frac{\partial \Phi}{\partial y} = \frac{\partial \Phi}{\partial z} = 0$$

$$t > 0$$

$$x = a \rightarrow \frac{\partial \Phi}{\partial x} = -A \Phi$$

$$y = b \rightarrow \frac{\partial \Phi}{\partial y} = -B \Phi$$

$$z = c \rightarrow \frac{\partial \Phi}{\partial z} = -C \Phi$$

$$\frac{\Phi(x, y, z, t)}{\Phi_0} = 8ABC \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} \sum_{p=1}^{\infty} \frac{\cos(\lambda_n x) \cos(\eta_m y) \cos(\gamma_p z) e^{-\sigma^2 \alpha t}}{\left[ a(\lambda_n^2 + A^2) + A \right] \left[ b(\eta_m^2 + B^2) + B \right] \dots} \dots \dots \left[ c(\gamma_p^2 + C^2) + C \right] \cos(\lambda_n x) \cos(\eta_m y) \cos(\gamma_p z) \quad (3.85)$$

con  $\lambda_n$ ,  $\eta_m$  y  $\gamma_p$  raíces de  $\left\{ \begin{array}{l} \lambda_n \tan(\lambda_n a) = \frac{h_{Cx}}{k} = A \\ \eta_m \tan(\eta_m b) = \frac{h_{Cy}}{k} = B \\ \gamma_p \tan(\gamma_p c) = \frac{h_{Cz}}{k} = C \end{array} \right\}$  y  $\sigma^2 = \lambda_n^2 + \eta_m^2 + \gamma_p^2$

b) Cilindro de radio R y altura h con temperatura inicial uniforme  $T_0$  y condición de contorno de convección

$$t = 0$$

$$\left. \begin{array}{l} 0 \leq r \leq R \\ 0 \leq z \leq h \end{array} \right\} \Phi = \Phi_0 = T_0 - T_f$$

$$t > 0$$

$$r = R \rightarrow \frac{\partial \Phi}{\partial r} = -A \Phi$$

$$z = 0 \rightarrow \frac{\partial \Phi}{\partial r} = 0$$

$$z = h \rightarrow \frac{\partial \Phi}{\partial r} = -B \Phi$$

$$\frac{\Phi(r, z, t)}{\Phi_0} = \frac{4AB}{R} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{J_0(\lambda_n r) \cos(\eta_m z) e^{-\sigma^2 \alpha t}}{(\lambda_n^2 + A^2) J_0(\lambda_n R) \left[ H(\eta_m^2 + B^2) + B \right] \cos(\eta_m h)} \quad (3.87)$$

con  $\lambda_n$  y  $\eta_m$  raíces de  $\left\{ \begin{array}{l} AJ_0(\lambda_n R) = \lambda_n J_1(\lambda_n R) \\ \eta_m \tan(\eta_m h) = B \end{array} \right\}$  y  $\sigma^2 = \lambda_n^2 + \eta_m^2$

### 3.6.2. SIMULACIÓN.

A continuación se muestran los resultados de la simulación hecha mediante el método de elementos finitos y de contorno de manera computacional. Se ha creado un sistema formado por un cilindro y un paralelepípedo con superficies de contacto y alturas iguales y por tanto de volumen idéntico, y se ha fijado la temperatura en la cara superior de ambos a 20 °C.

El ambiente en el que están sumergidos los dos cuerpos es aire a 40 °C. A partir de la simulación se determinará la evolución de la temperatura en los dos cuerpos en función del tiempo.

- Temperatura inicial del sistema: 20 °C.
- Temperatura de la cara superior del cilindro y del paralelepípedo:  $T_0 = 20$  °C.
- Ambiente: aire a 40 °C.
- Tiempo total de simulación: 10 segundos.

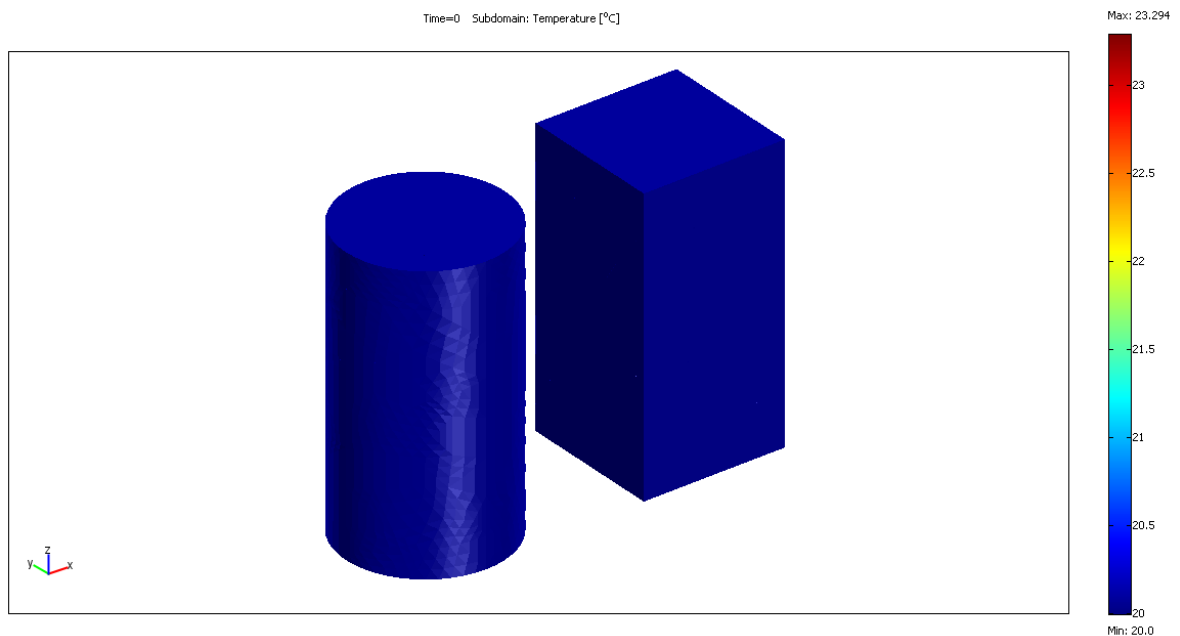


Figura 3.31. Simulación a los 0 segundos.

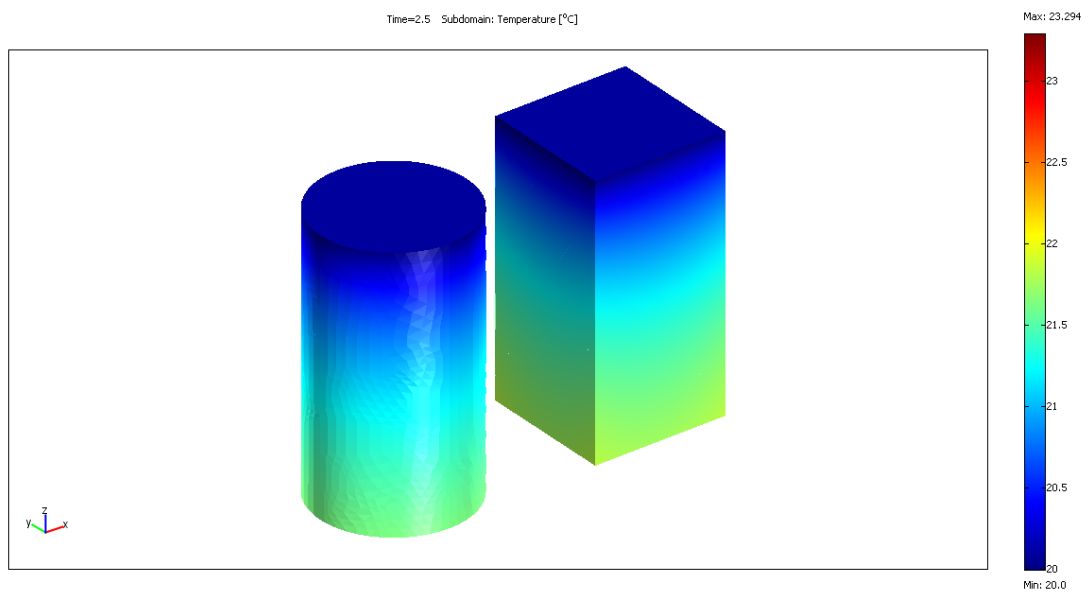


Figura 3.32. Simulación a los 2,5 segundos.

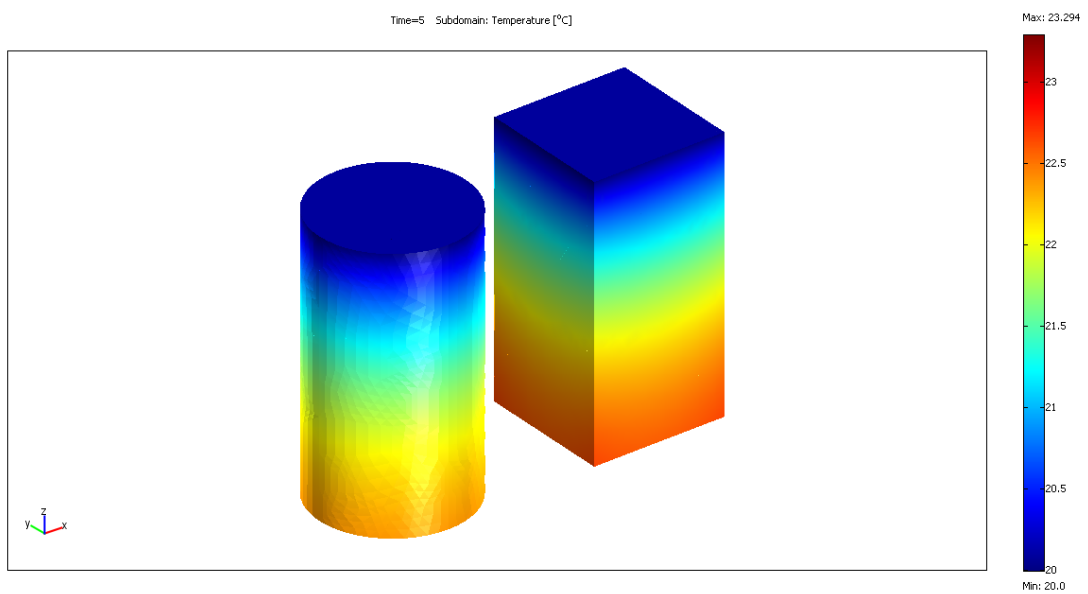


Figura 3.33. Simulación a los 5 segundos.



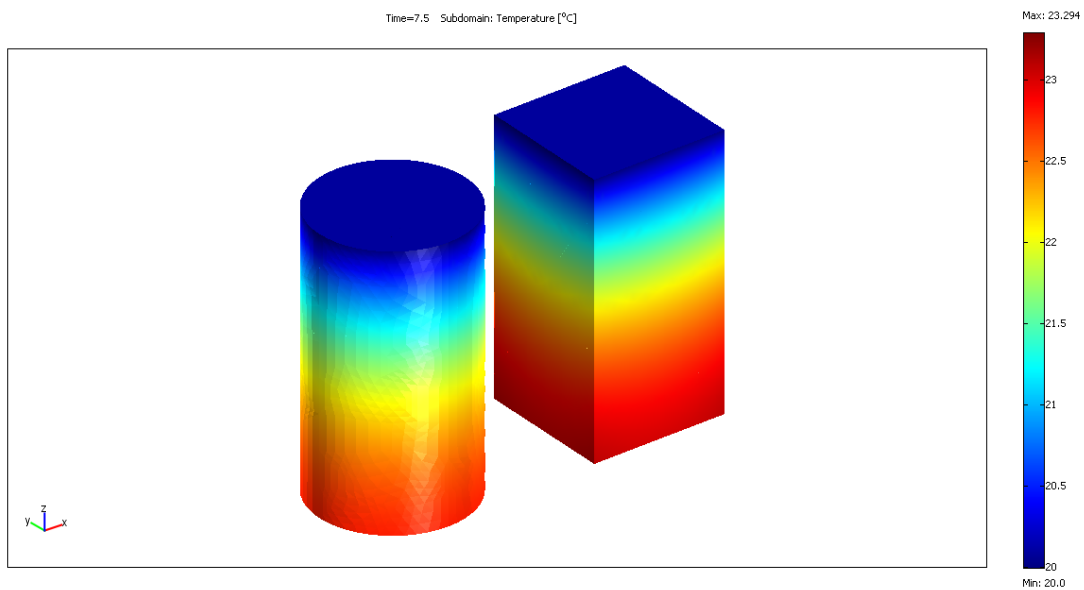


Figura 3.34. Simulación a los 7,5 segundos

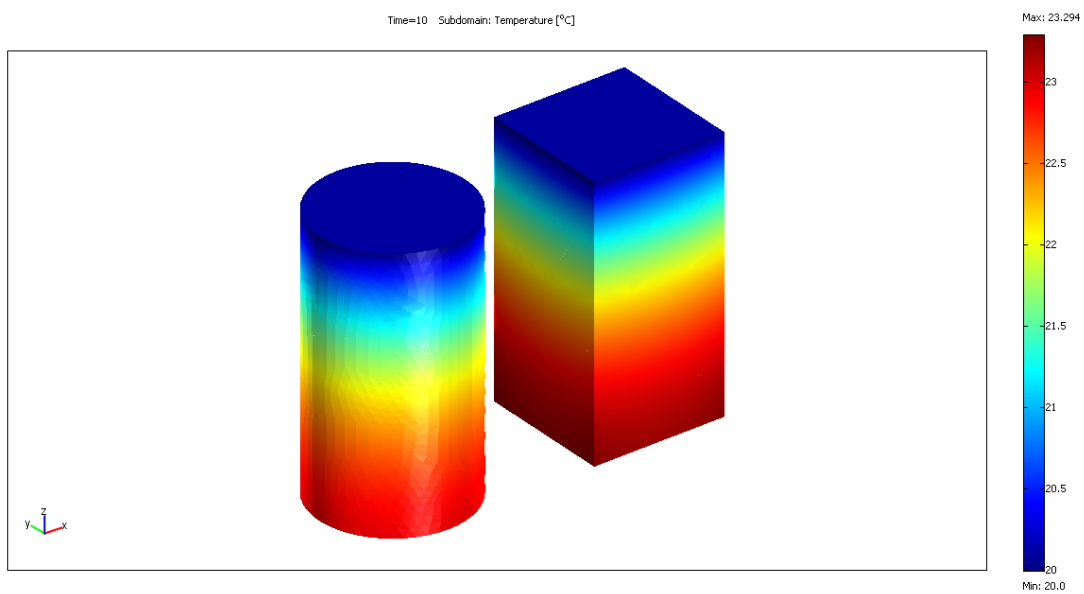


Figura 3.35. Simulación a los 10 segundos

A continuación se muestra la evolución temporal de la temperatura media en el cilindro y en el paralelepípedo al cabo de 30 segundos. Hay que destacar que en las mismas condiciones la diferencia de temperaturas media entre los dos cuerpos es prácticamente nula, con lo cual podemos decir que el comportamiento en lo que se refiere a transmisión de calor de ambas geometrías se puede considerar igual.

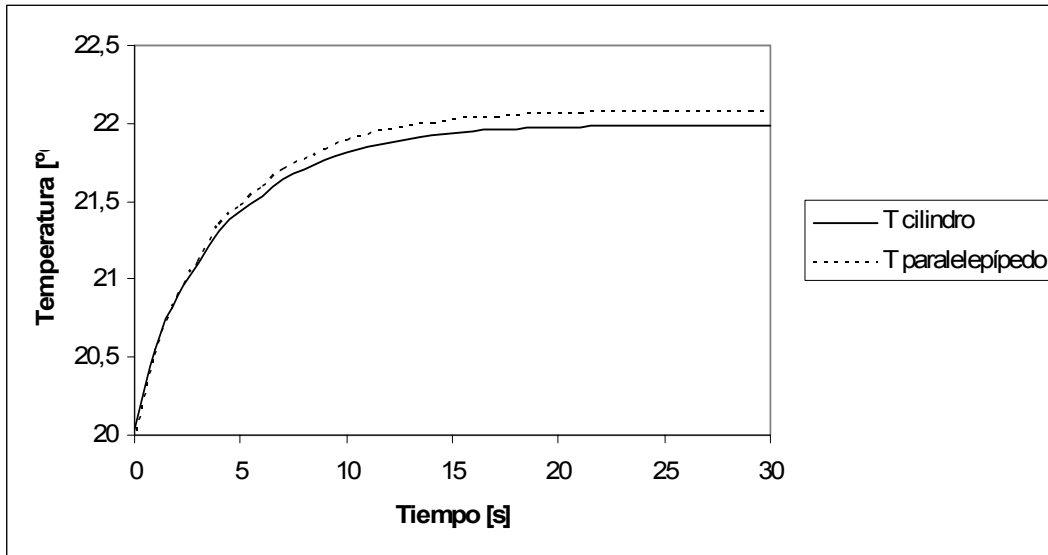


Figura 3.36. Evolución de las temperaturas medias en función del tiempo.

Observando la siguiente figura llegamos a la misma conclusión. En la imagen inferior se muestra la evolución temporal de la temperatura en la cara inferior (la opuesta a  $T_0$ ) de ambos cuerpos.

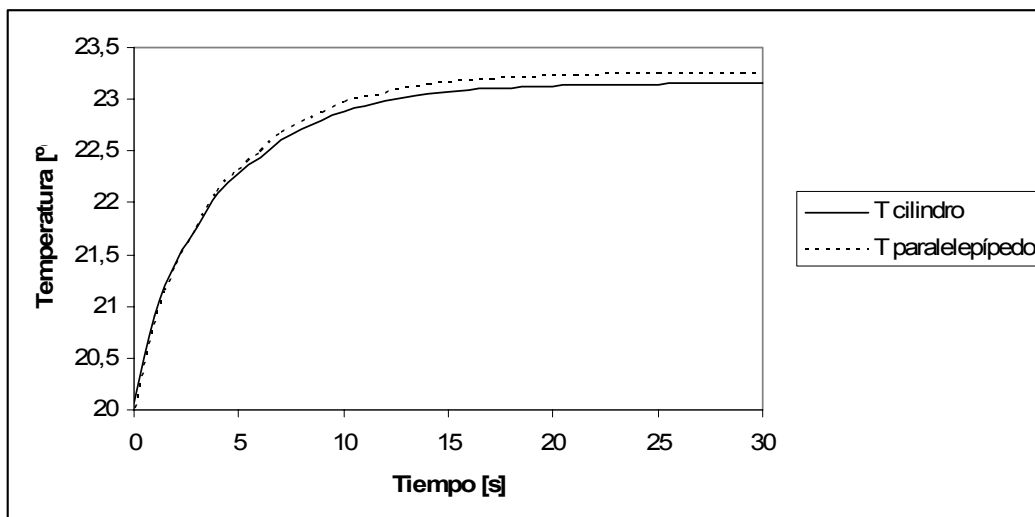


Figura 3.37. Evolución de las temperaturas medias en la cara inferior en función del tiempo.

En las siguientes imágenes se muestra la influencia del calor que desprenden las figuras (círculos y cuadrados) en el entorno que les rodea.

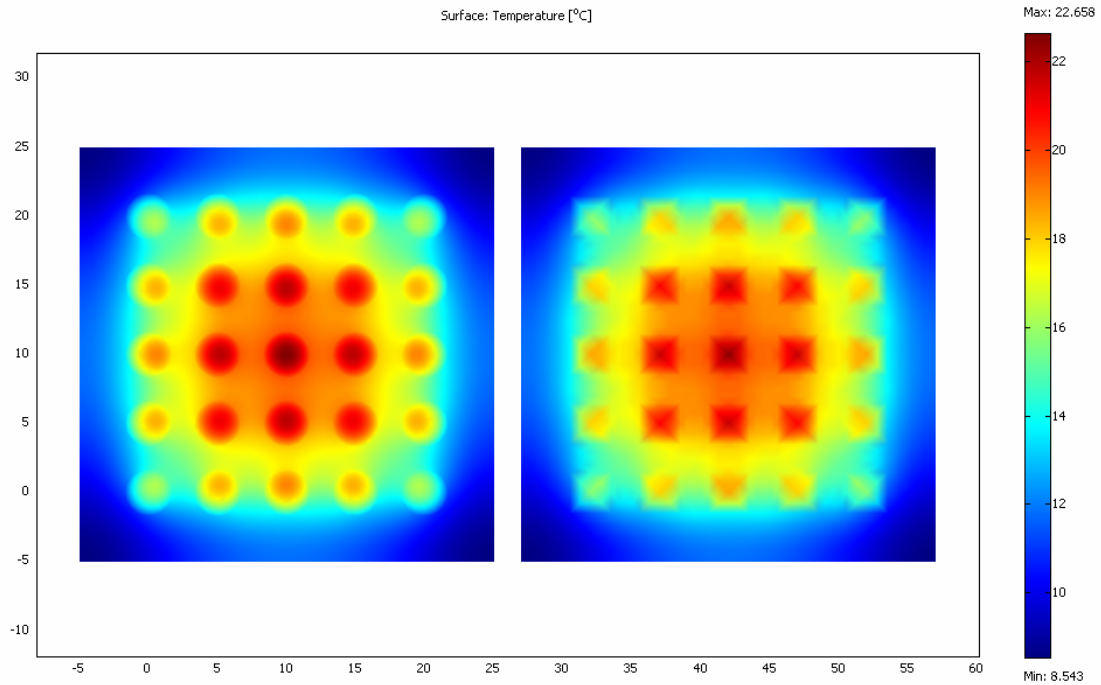


Figura 3.38. Evolución de la temperatura en los pellets y entorno.

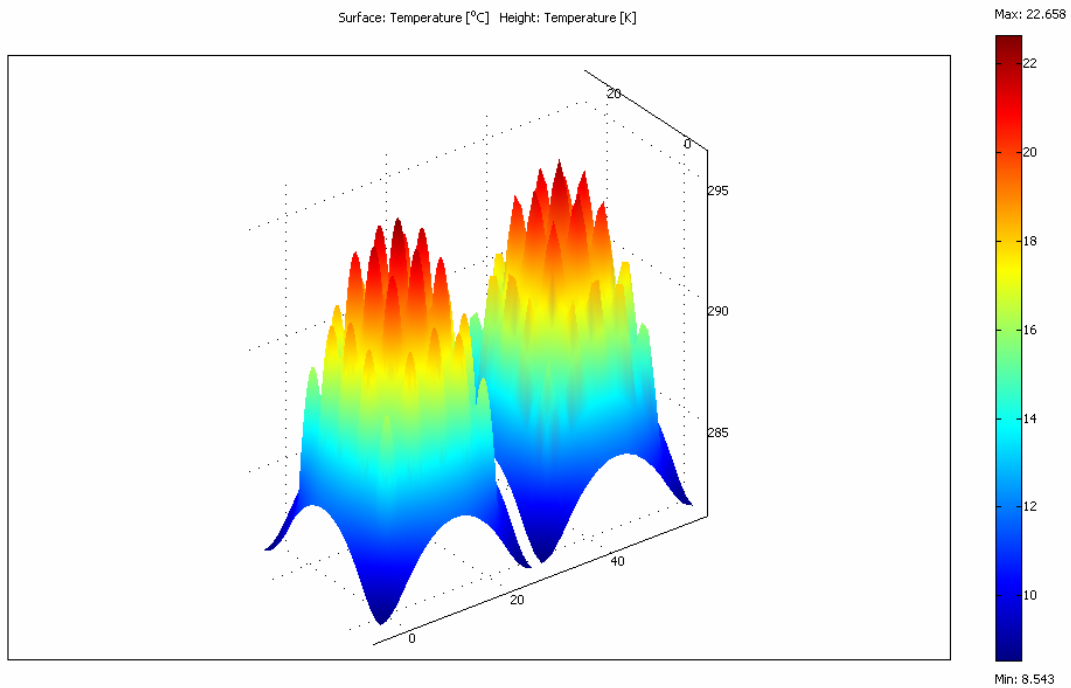


Figura 3.39. Evolución tridimensional de la temperatura en los pellets y en el medio que los rodea.

Se puede apreciar que independientemente de la forma, ya sea cuadrada o cilíndrica, ésta afecta prácticamente de la misma manera al entorno, alcanzando la misma temperatura en los dos casos, afectando menos de lo que en un principio podía parecer el “efecto puntas” en los paralelepípedos.

Los resultados de la simulación han sido además refrendados por imágenes obtenidas con una cámara termográfica en nuestro laboratorio con diferentes placas y experimentos.

### 3.7. CONCLUSIONES

En este capítulo, como su nombre indica, se han trabajado dos aspectos: por un lado la influencia del modelo y por otro de la geometría y el material de los *pellet* del sistema termoeléctrico, con las conclusiones parciales descritas anteriormente.

La influencia del modelo es de interés por la motivación de escoger y adoptar un tipo de modelo que sea útil para las caracterizaciones que posteriormente se realizan en el presente trabajo de investigación.

El estudio de la influencia de la geometría y el material de los *pellet* del sistema termoeléctrico es imprescindible para la caracterización y desarrollo de los sistemas termoeléctricos desarrollados en los capítulos 4, 5 y 6; donde se utilizan *pellet* de tamaños y formas no estándar.

Y se puede concluir que ambos estudios han sido de utilidad en el desarrollo y caracterización de estas nuevas placas termoeléctricas.

Haciendo referencia a las conclusiones sobre la aplicación de modelos, cabe resaltar que.

- Los modelos más simples muestra marcadas diferencias en los resultados obtenidos en comparación con otros dos tipos de modelos más completos, como pueden ser los modelos en elementos finitos. Las diferencias llegan a ser muy significativas cuando  $\Delta T$  aumenta. Hay también diferencias entre modelos para determinados ratios de resistencia óptimos para máxima eficiencia.
- Las variaciones pueden ser mucho muy notables si las propiedades del material termoeléctrico dependiente de la temperatura son altamente no lineales. En este caso, sólo modelos que puedan contemplar estas no linealidades son suficientemente completos como para dar una solución realmente óptima.
- El modelo M1, analizado en este capítulo, permite introducir aspectos como: la radiación, la convección y las pérdidas de calor por conducción pasiva.

Estos cálculos de las pérdidas serían fácilmente incluidos en una base elemento a elemento, cosa que no sería tan fácil con otros modelos.

- Este modelo M1 da la máxima precisión; puede hacer que el modelado complejo sea fácil, y puede calcular situaciones reales con un valor óptimo real.
- El análisis de elementos finitos debe ser usado cuando se requiera la optimización crítica para determinar con precisión la naturaleza de los efectos termoeléctricos en materiales, las propiedades de los cuales son altamente dependientes de la temperatura. Los esquemas promediados, por su verdadera naturaleza, pierden información de modelado, siendo entonces poco precisos.

Por lo que se refiere al estudio de la geometría y propiedades de los *pellet*, cabe destacar:

- Las enormes posibilidades que tiene utilizar geometrías diferentes a la sección transversal constante. Por ejemplo, el uso de la sección exponencial permite tener un 52. % más de área en los extremos del *pellet* usando nada más un 5.12 % más de material termoeléctrico que con una sección transversal constante. Este incremento de área en los extremos del *pellet* puede favorecer la transmisión de calor en las láminas cerámicas.
- El valor de la eficacia máxima es independiente de la forma de la sección transversal y su variación depende única y exclusivamente de la esbeltez total del termoelemento, de las temperaturas y de las propiedades de los materiales, considerando éstas constantes.
- El volumen mínimo para eficacia máxima se obtiene con termoelementos de sección transversal constante.
- La existencia de puentes eléctricos en los extremos del *pellet* producirá en algunas secciones, y en particular en las más cercanas a los extremos, modificaciones en la distribución de la corriente eléctrica y de la temperatura. Estas variaciones modificarán el factor E en la geometría del *pellet*, influenciando, en consecuencia, los valores de intercambio de potencia térmica y los rendimientos asociados.
- En el estudio y simulación de la distribución del calor se demuestra y observa la similitud del comportamiento de los *pellets* en forma de cilindro y paralelepípedo si las superficies de contacto y altura (por lo tanto volumen) son iguales.

## CAPÍTULO 4

# DESARROLLO Y CARACTERIZACIÓN DE ESTRUCTURAS TERMOELÉCTRICAS EN EL RANGO DE 270 A 450°K CON MATERIALES BASADOS EN $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{1-x-y}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_x(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_y$

### 4.1. GENERALIDADES.

En este apartado se desarrollan, caracterizan y testean nuevas estructuras termoeléctricas con materiales generados en el seno de nuestro grupo de investigación europeo. Estos materiales son compuestos del tipo  $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{1-x-y}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_x(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_y$ .

Estos compuestos muestran buenas propiedades termoeléctricas en general, como materiales tipo n y tipo p en un rango de temperaturas entre los 270 y 450°K, y han sido obtenidos mediante técnicas de cristalización de Bridgeman [88].

Una vez obtenidos y caracterizados estos materiales, en el presente trabajo de investigación se trata de desarrollar, caracterizar y testear placas termoeléctricas con *pellets* construidos a base de estos materiales generados; para testear el comportamiento de los mismos como constituyentes de los *pellets* en estructuras termoeléctricas y su aplicación al uso comercial.

### 4.2 PROPIEDADES TERMOELÉCTRICAS DE LOS MATERIALES CONSIDERADOS.

Se trata de desarrollar, caracterizar y testear placas termoeléctricas con *pellet* construidos a base de materiales generados y caracterizados en el seno del grupo de investigación.

Los material que se van a utilizar son:

- **Mp1:** Material tipo p  $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0,3}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{0,67}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0,03}$  con dopado 1 de  $(\text{SbI}_3, \text{Te})$ .
- **Mp2:** Material tipo p  $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0,3}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{0,67}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0,03}$  con dopado 2 de  $(\text{SbI}_3, \text{Te})$ .
- **Mn:** Material tipo n  $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0,8}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{0,1}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0,1}$  con dopado de  $(\text{SbI}_3)$ .

Con ellos se pueden formar dos tipos de células; unas con pares **Mp1** y **Mn**; y otra con pares **Mp2** y **Mn**.

#### 4.2.1. PROPIEDADES TERMOELÉCTRICAS DEL MATERIAL Mp1.

Es de mucho interés y por tanto tratado por diversos autores [90][91][92], la medida de las propiedades termoeléctricas de los materiales termoeléctricos. También en nuestro caso es imprescindible empezar por la determinación de dichas propiedades antes de desarrollar y caracterizar módulos termoeléctricos con dichos materiales.

Las propiedades termoeléctricas del material tipo p, constituido por  $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0,3}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{0,67}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0,03}$ , son las siguientes:

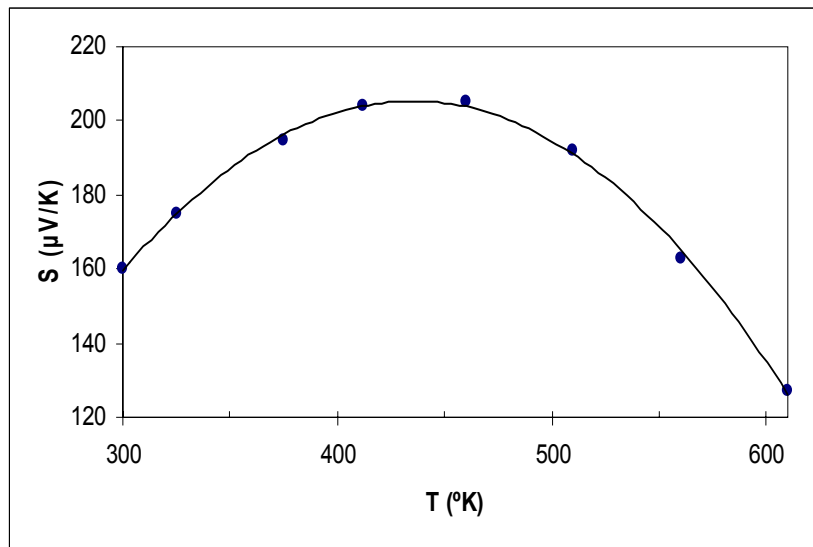


Figura 4.1. Medidas de la evolución de  $S$  en el rango de temperaturas de 300 a 600 °K.

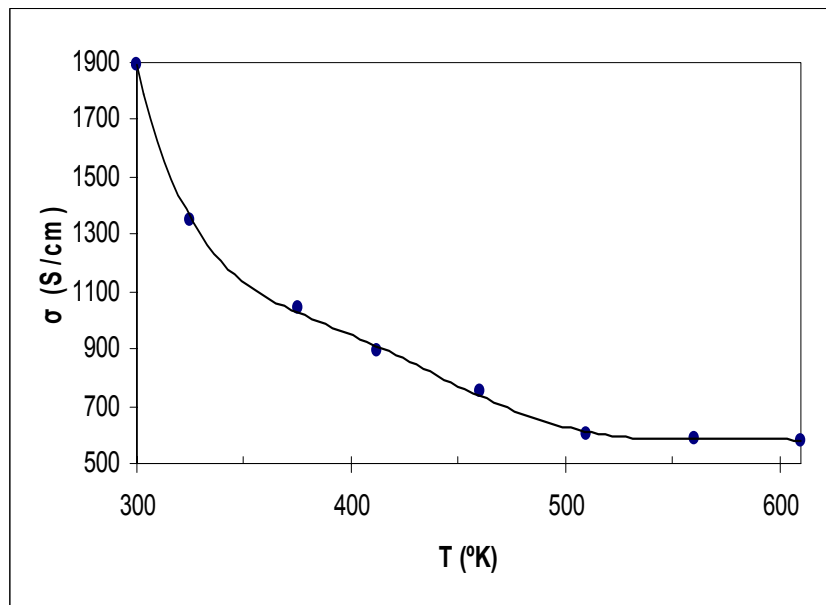


Figura 4.2. Medidas de la evolución de la conductividad eléctrica en el rango de temperaturas de 300 a 600 °K.

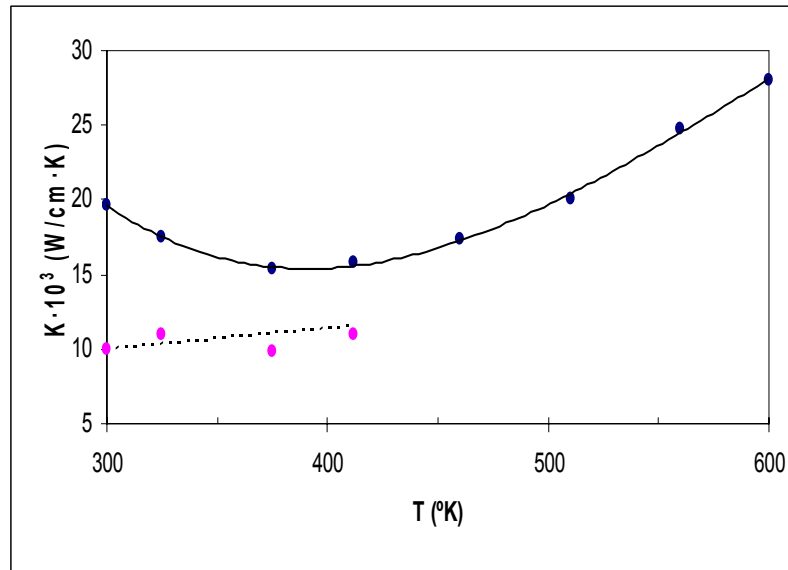


Figura 4.3. Medidas de la evolución de  $k$  en el rango de temperaturas de 300 a 600 °K.

En esta figura 4.3, se observa como la conductividad térmica de la red en ese rango (línea con puntos) es aproximadamente constante indicando la poca dependencia con la temperatura, que es una indicación de que el fenómeno de difusión (*scattering*) [93] es predominante a esas temperaturas; mientras que la conductividad térmica total (línea continua) aumenta con la disminución de la temperatura en el rango entre 300 y 400°K.

Por lo que se refiere a la figura de mérito  $Z$ , observamos en la figura 4.4 que toma su valor mayor a una temperatura de 375 K siendo igual a  $Z=2,6 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ .

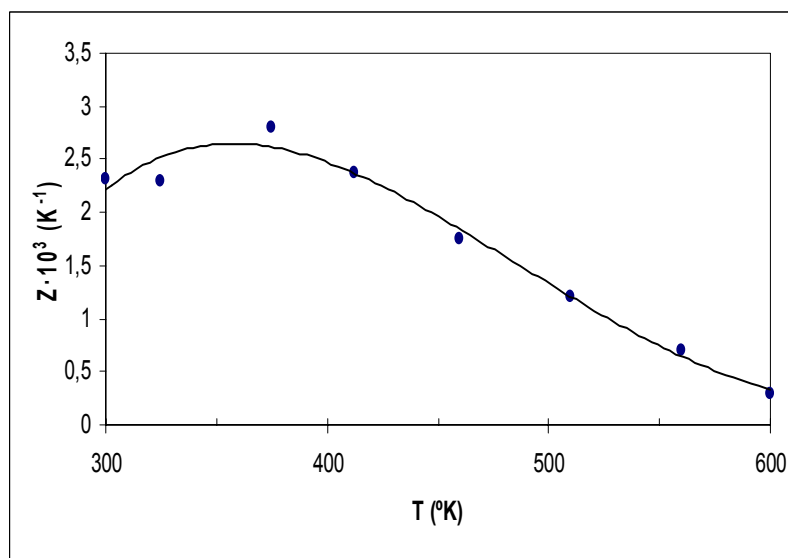


Figura 4.4. Medidas de la evolución de  $Z$  en el rango de temperaturas de 300 a 600 °K.



Respecto a este material **Mp1**, los resultados generales de dichas propiedades termoeléctricas a temperatura ambiente (300 K) son los que se exponen en la siguiente tabla:

	Tipo de conductividad	S ( $\mu\text{V}/\text{K}$ )	$\sigma$ (S/cm)	$k_{\text{tot}} \cdot 10^{-3}$ (W/cm K)	$k_{\text{ph}} \cdot 10^{-3}$ (W/cm K)	$Z \cdot 10^{-3}$ (1/K)
1	p	160	1900	19.3	9.6	2.4
2	p	182	1290	15.2	8.8	2.8
3	n	-176	1710	19.0	10.4	2.8

Tabla 4.1.

Esta muestra **Mp1** tiene mayor concentración de portadores comparada con la muestra **Mp2** y consecuentemente, tendrá una mayor conductividad eléctrica y térmica. Ambas muestras están caracterizadas por una conductividad térmica del cristal más baja que el  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  [89].

#### 4.2.2. PROPIEDADES TERMOELÉCTRICAS DEL MATERIAL **Mp2**

Esta muestra **Mp2** se caracteriza por tener buenas propiedades termoeléctricas en temperaturas cercanas a 300°K. Además se observa que la conductividad térmica tiene una débil dependencia con la temperatura; lo cual no es de extrañar ya que es un hecho propio de los semiconductores dopados fuertemente.

En las siguientes gráficas se observa la dependencia del coeficiente de Seebeck y de la conductividad eléctrica para la muestra **Mp2**.

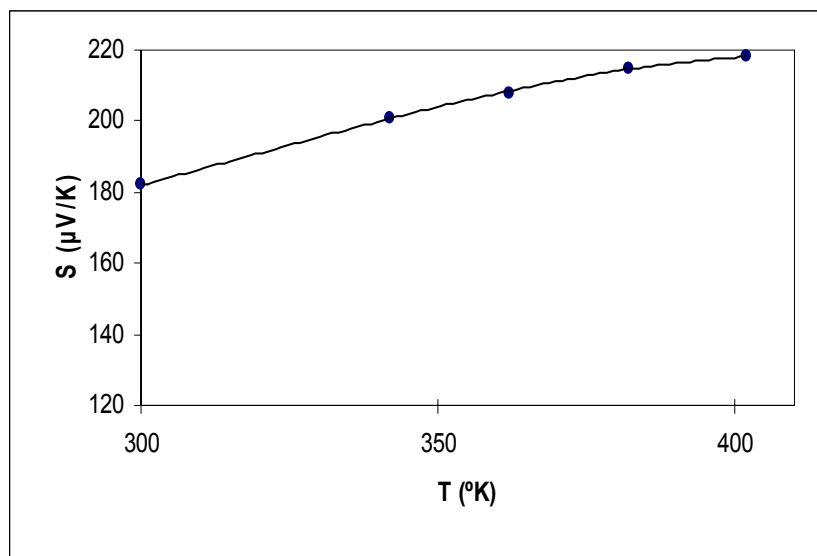


Figura 4.5. Medidas en Mp2 de la evolución de S en el rango de temperaturas de 300 a 400 °K.

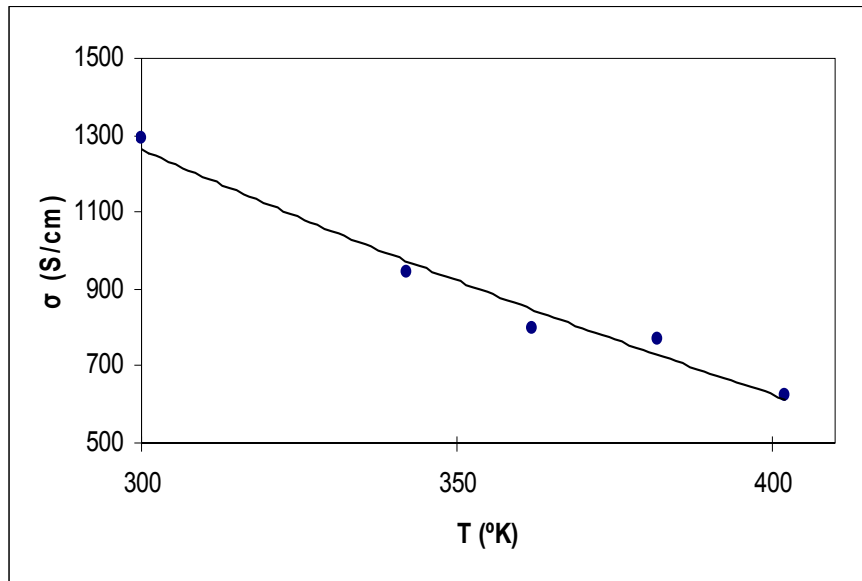


Figura 4.6. Medidas en Mp2 de la evolución de  $\sigma$  en el rango de temperaturas de 300 a 400 °K.

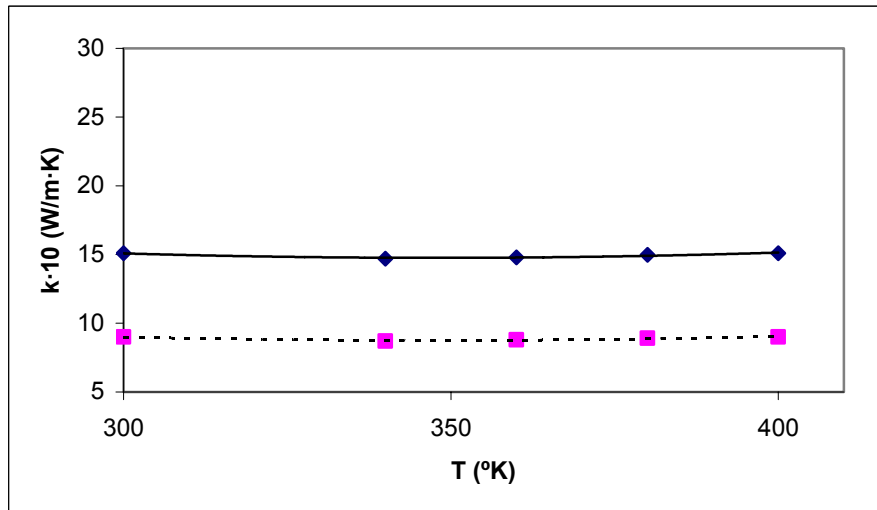


Figura 4.7. Medidas en Mp2 de la evolución de  $k$  en el rango de temperaturas de 300 a 400 °K.

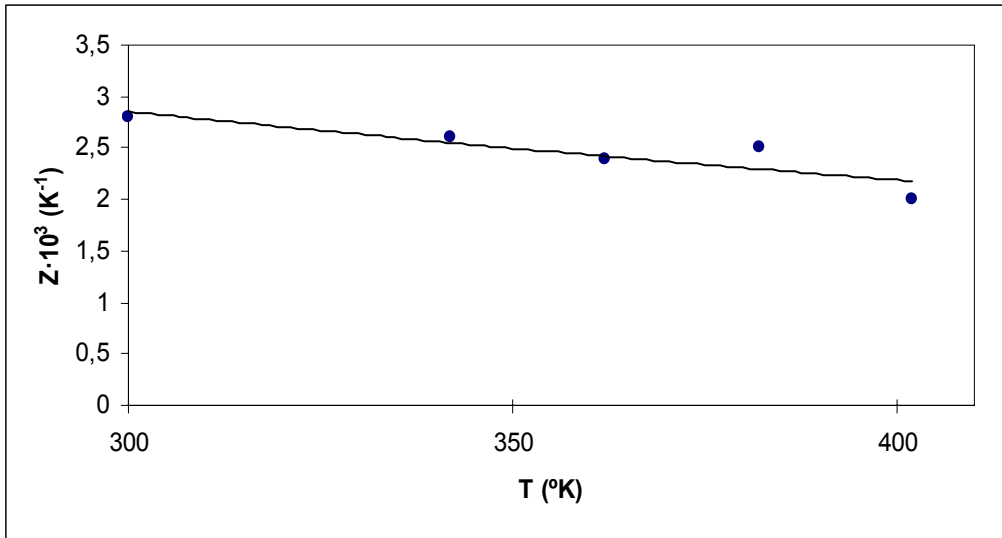


Figura 4.8. Medidas en Mp2 de la evolución de Z en el rango de temperaturas de 300 a 400 °K.

### 4.2.3. PROPIEDADES TERMOELÉCTRICAS DEL MATERIAL Mn.

Los resultados de la muestra **Mn**, correspondientes al material tipo n, se dan en las gráficas siguientes. Igual que en los casos anteriores se muestra la dependencia del coeficiente de Seebeck, la conductividad eléctrica, la conductividad térmica y la figura de mérito en función de la temperatura.

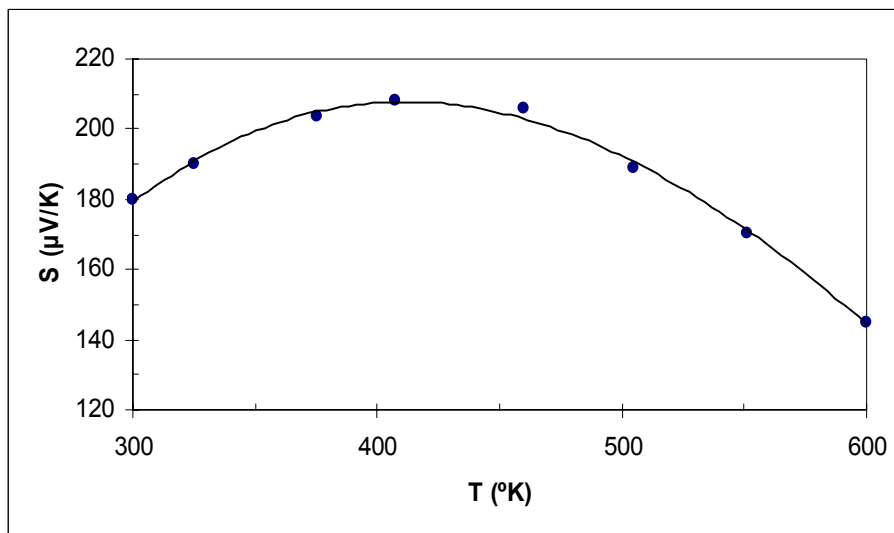


Figura 4.9. Medidas en Mn de la evolución de S en el rango de temperaturas de 300 a 600 °K.

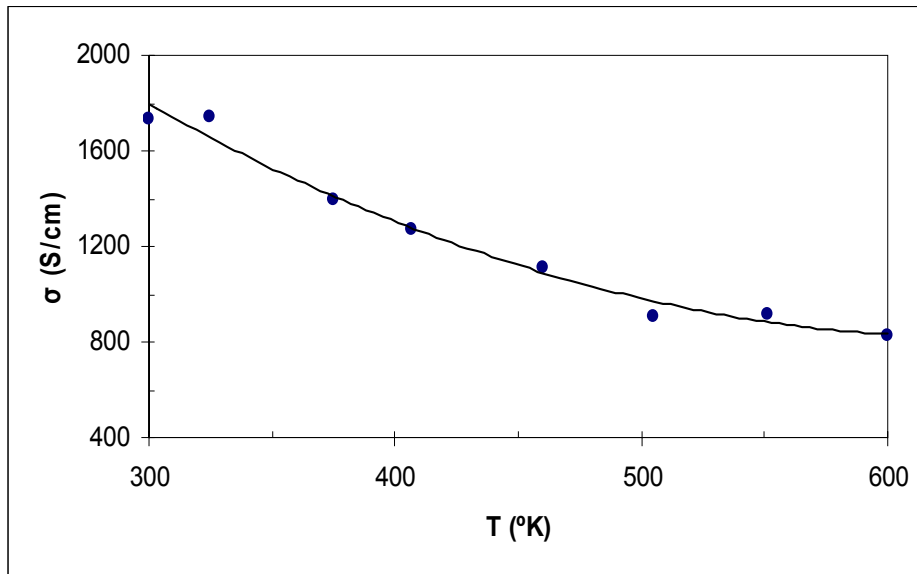


Figura 4.10. Medidas en Mn de la evolución de  $\sigma$  en el rango de temperaturas de 300 a 600 °K.

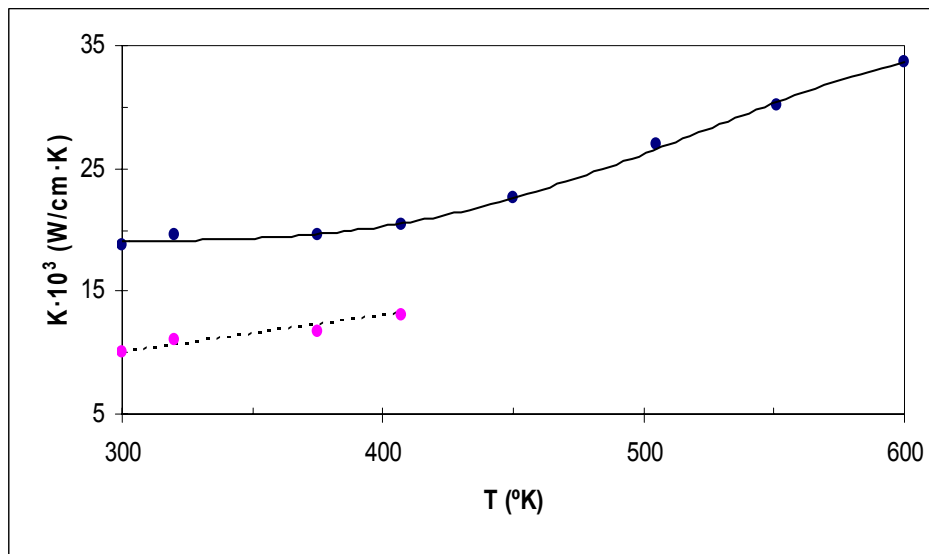


Figura 4.11. Medidas en Mn de la evolución de  $K$  en el rango de temperaturas de 300 a 600 °K.

En esta figura 4.11 se observa (tal como sucedía en los materiales p) como la  $K$  de la red en ese rango (línea con puntos) es aproximadamente constante indicando la poca dependencia con la temperatura, que es una indicación de que el fenómeno de difusión (*scattering*) es predominante a esas temperaturas; mientras que la total (línea continua) aumenta con la disminución de la temperatura en el rango entre 300 y 600 °K.

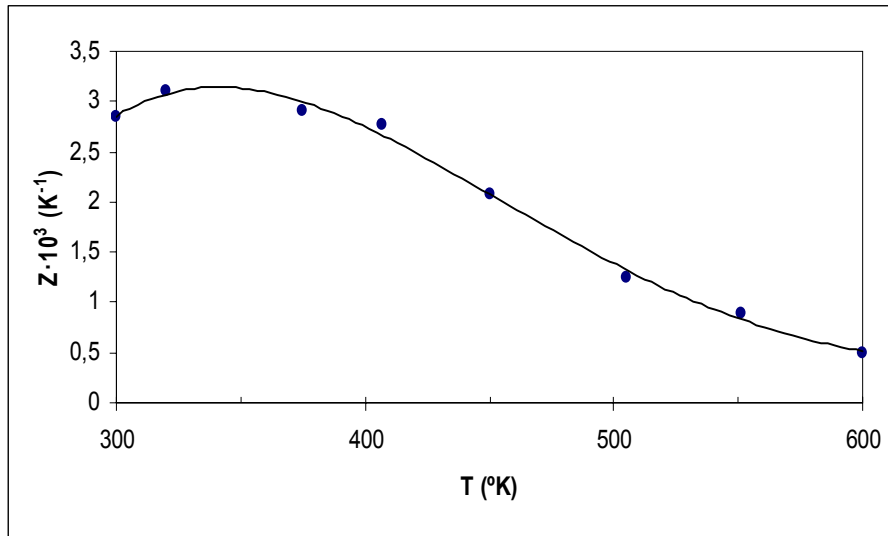


Figura 4.12. Medidas en Mn de la evolución de Z en el rango de temperaturas de 300 a 600 °K.

Cabe resaltar que las características de  $S=f(T)$ ,  $\sigma=f(T)$ ,  $\kappa=f(T)$  y  $\kappa_{ph}=f(T)$  en esta muestra **Mn**, son similares a las descritas para la muestra **Mp1** correspondiente a un material tipo p. La figura de mérito máxima encontrada es de  $Z=3,1 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$  a 350K.

Es interesante observar una representación de la figura de mérito de forma adimensional, es decir el producto ZT, y comparar los resultados con el material tipo p y el material tipo n considerados en este apartado,

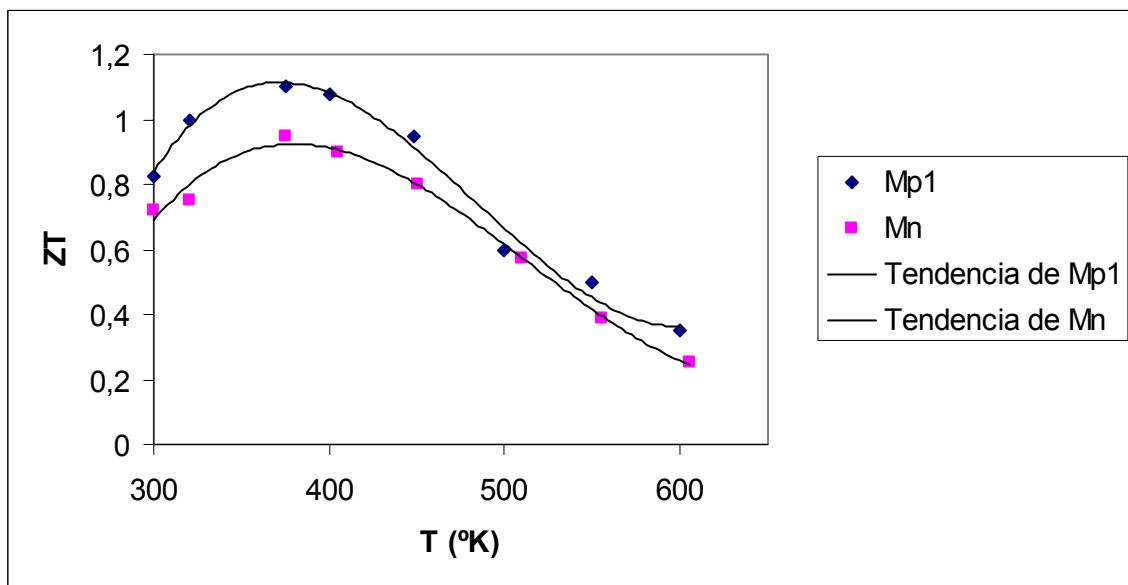


Figura 4.13. Medidas en Mn de la evolución de ZT en el rango de temperaturas de 300 a 600 °K.

El máximo valor en ambos casos se ha dado en temperaturas cercanas a 400°K cuyos valores son  $ZT=1,05$  y  $0,95$  para las muestras **Mp1** y **Mn** respectivamente.

Se observa que las mejores propiedades termoeléctricas corresponden al material de tipo n de composición  $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0,8}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{0,1}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0,1}$  dopado con  $\text{SbI}_3$ , crecido con técnicas de Bridgeman. Su resistividad eléctrica ( $\rho$ ) es de  $1,1 \cdot 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ . Se pudo caracterizar su factor de mérito ( $Z$ ) a un valor de  $3,2 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$  a 300°K. La conductividad térmica del cristal es  $\kappa_{\text{ph}}=10 \cdot 10^{-3} \text{ W/cm}^{\circ}\text{K}$ , que comparándola con el  $\kappa_{\text{ph}}$  del  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  es menor que en un 40%.

Para los materiales de tipo p, el máximo valor de la figura de mérito medido es  $Z=3,3 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$  a 300K para una resistividad eléctrica de  $\rho = 1,1 \cdot 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ , y la conductividad térmica del cristal de  $\kappa_{\text{ph}}=9,5 \cdot 10^{-3} \text{ W/cm K}$ . La baja conductividad térmica en el cristal y la baja dependencia de ésta con la variación de temperatura dentro del rango especificado son debidas en gran medida por la adición de  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  en el compuesto que evita una contribución bipolar en la conductividad térmica.

### **4.3. MODELADO Y SIMULACIÓN DE UNA ESTRUCTURA TERMOELÉCTRICA UTILIZANDO LOS MATERIALES **Mp1** Y **Mn**.**

En este apartado se desarrolla una placa termoeléctrica con células formadas por parejas de materiales p y n correspondientes a **Mp1** y **Mn**. Para su desarrollo adoptamos un modelo de elementos finitos. Este tipo de modelos ya se ha estudiado en los capítulos C2 (apartado 2.9) y se ha justificado su eficiencia en C3 (apartado 3.2) como suficientemente óptimo en el modelado de sistemas comerciales. De hecho el método descrito en dicho capítulo 2, durante la presente investigación se ha aplicado a placas fabricadas por Melcor y TE Technology; así como a otras muestras que han sido fabricadas en China para nuestra investigación y el método se ha comportado con una buena aproximación a la placa real.

#### **4.3.1. MODELO.**

Así pues, constatado el buen comportamiento de los modelos en elementos finitos en los módulos termoeléctricos comerciales, aplicaremos a nuestro diseño uno de estos modelos. El modelo de elementos finitos que se va a utilizar para el diseño y simulación es un modelo de tres dimensiones y viene perfectamente detallado en [54].

Se ha escogido este nuevo modelo en elementos finitos con una doble finalidad; por un lado confirmar el buen comportamiento descrito, y por otro el hecho de que el modelo fue pensado para simular no linealidades y el comportamiento de los materiales en 3 dimensiones y en consecuencia debe ajustarse bien a las placas reales una vez construidas, con lo cual se contribuye en esta investigación a constatar la fiabilidad del modelo al tiempo que se caracterizan nuevas placas con estos nuevos

materiales, cumpliendo así un doble interés del grupo de investigación. El modelo se basa en ecuaciones diferenciales de segundo orden de equilibrio, las cuales se simplifican (integrales de primer orden) y se discretizan para aplicarlas en la teoría de elementos finitos, obteniendo así un sistema de ecuaciones no lineales, las cuales solucionamos con el método Newton-Raphson, de la misma manera que en el modelo descrito y validado en el capítulo 2

Del mismo modo que el modelo del capítulo 2 permitía sustituir las características intrínsecas en las ecuaciones (2.68) a (2.71), para luego generar la matriz de iteraciones; este modelo en 3D permite sustituir las características intrínsecas de los semiconductores (**Mp1** y **Mn**) que se utilizan en la constitución de las parejas p/n.

Se deben considerar también, además de las características termoeléctricas de los semiconductores, las propiedades del resto de elementos constitutivos del sistema termoeléctrico, como son: el cobre, la cerámica y las soldaduras para aproximarnos a la realidad.

- Cobre: con las siguientes propiedades independientes de la temperatura:

$$\left\{ \begin{array}{l} \alpha_{cu} = 0 \\ \gamma_{cu} = 5.81 \cdot 10^7 \Omega m^{-1} \\ k_{cu} = 386 w/m \end{array} \right\}$$

- Oxido de aluminio  $Al_2O_3$  para la cerámica. Aislante eléctrico e intercambiador de calor con las caras. Sus propiedades se consideran independientes de la temperatura:

$$\left\{ \begin{array}{l} \alpha_c = 0 \\ \gamma_c = 0 \\ k_c = 35.3 w/m \end{array} \right\}$$

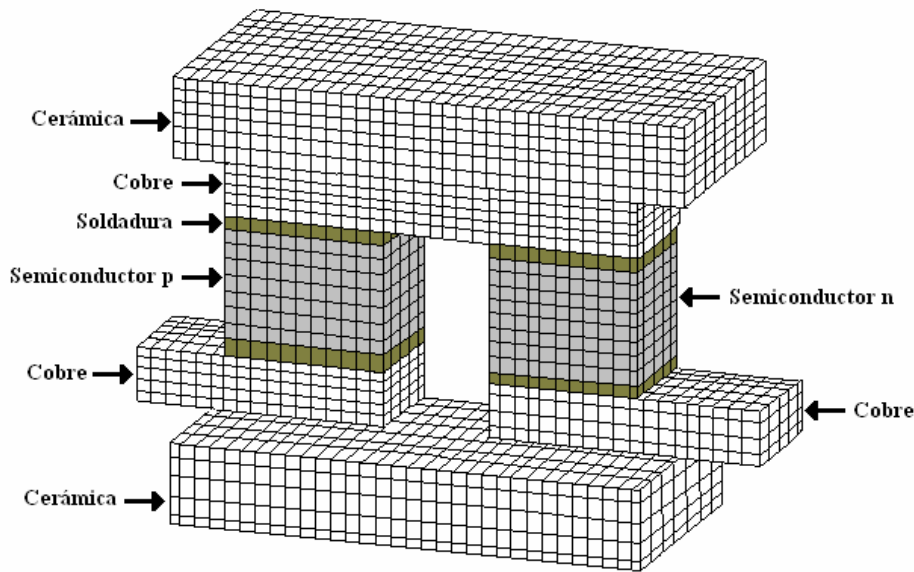
- SnPb soldaduras para las juntas entre termoelementos, conductores de cobre y cerámica, también con propiedades constantes:

$$\left\{ \begin{array}{l} \alpha_s = 0 \\ \gamma_s = 170000 \Omega m^{-1} \\ k_s = 48 w/m \end{array} \right\}$$

Se asume en la simulación que todas las parejas de termoelementos del *pellet* se comportan del mismo modo. Este hecho depende principalmente de la distribución de temperaturas entre ambas caras del *pellet*. Si la temperatura en las caras es constante, todas las parejas de termoelementos trabajarán en las mismas condiciones. En consecuencia, se considera suficiente incluir solo una pareja de termoelementos.

El modelo incluye ambos elementos (p y n), el conductor de cobre esta conectando los termoelementos a la cara fría, la mitad de estos conductores de cobre se conectan a la cara caliente con el siguiente par (igual que la cara fría), la porción de cerámica es la que cubre a nuestro par de termoelementos.

En la figura 4.14 se muestra el resultado del enmallado del modelo. Ha sido dividido en 11920 elementos 3D. En la parte superior se considera la cara fría y en la parte inferior la cara caliente. La corriente eléctrica entra en el modelo por la parte inferior izquierda del conductor de cobre y lo abandona por la parte inferior derecha. El termoelemento situado a la izquierda es de tipo n y el otro de tipo p.



Figura

4.14. Esquema del modelo 3D.

Se ha determinado construir una placa de 49 de parejas “thermo-couple”, con pellet de los materiales Mp1 y Mn considerados. Estos pellets tienen un dimensionado de 3mm x 1,5mm x 1,5mm, tal como se observa en la figura:

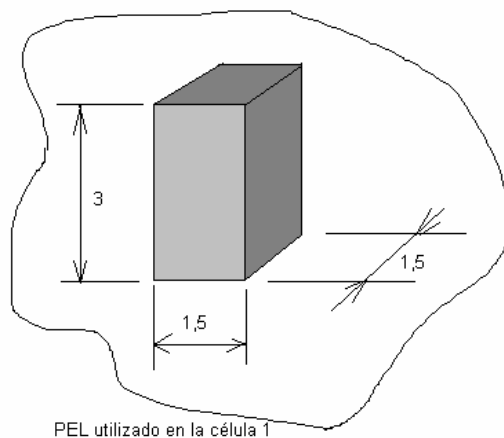


Figura 4.15. Tamaño pellet.



El dimensionado total del sistema termoelectrico, con la distribución de los 49 pares; es decir con 98 *pellet*, es la de las figuras 4.16 y 4.17.

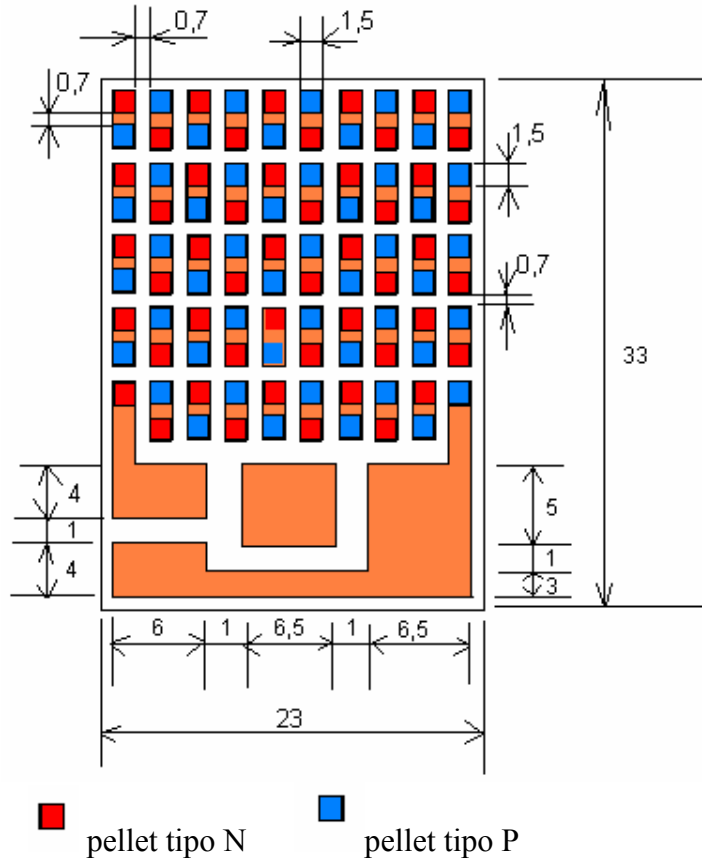


Figura 4.16. Dimensionado en mm de la parte inferior.  
(Vista desde la cara interna con las pistas de cobre sobre la cerámica)

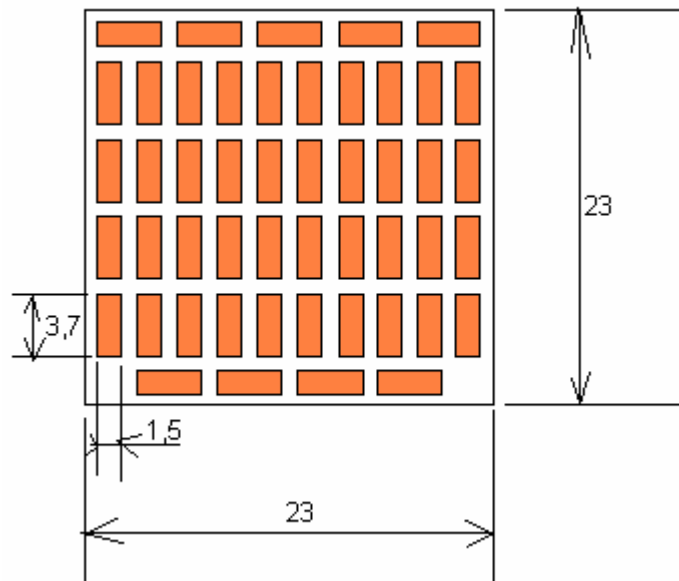


Figura 4.17. Dimensionado en mm de la parte superior.  
(Vista desde la cara interna con las pistas de cobre sobre la cerámica)

### 4.3.2. CONDICIONES DE CONTORNO.

Las condiciones de contorno se han establecido de este modo:

- El contorno entero se supone abierto y por lo tanto no térmicamente aislado excepto las caras cerámicas (superior e inferior) que se consideran a una temperatura constante. Por lo tanto se ha supuesto que existe convección en los termoelementos.
- Se supone todo el contorno eléctricamente aislado, excepto los extremos de los conductores de cobre donde entra y sale la corriente eléctrica.
- La parte simétricamente plana (plano trasero en la figura 4.14) se ha mantenido aislada eléctricamente y térmicamente como condición de simetría.

Por tanto nuestro modelo admite 3 parámetros de entrada, los cuales son: corriente eléctrica a través del modulo y las temperaturas de la cara caliente y la cara fría.

Para algún tipo de parámetros fijados, el modelo calcula el voltaje y la temperatura en algún punto del dominio y desde estos se pueden obtener tanto la corriente como el flujo de calor.

Desde esta distribución espacial podemos obtener importantes parámetros operativos del *pellet*: el voltaje aplicado a la pareja, el calor extraído de la cara fría y el calor disipado en la cara caliente.

Este último parámetro no es independiente de los demás, porque el calor disipado en la cara caliente debe ser igual al calor absorbido por la cara fría más la potencia eléctrica consumida. Sin embargo, el calor disipado en la cara caliente dado por el modelo, será un modo de comprobar que todo funciona correctamente.

Para relacionar las condiciones de funcionamiento del *pellet* con los parámetros de nuestro modelo tomaremos las siguientes consideraciones:

- PARAMETROS DE ENTRADA:

Corriente eléctrica. Todas la parejas termoeléctricas están conectadas en serie. Eso significa que el total de corriente eléctrica consumida por la célula va a través ellas. Nuestro modelo incluye sólo la mitad de estas parejas a causa de su simetría, por tanto la corriente eléctrica aplicada al modelo será la mitad de la corriente total del *pellet*, siendo  $I = 0,5 I_{pel}$ .

- PARAMETROS DE SALIDA:

Voltaje. El voltaje total aplicado a la célula es la suma del voltaje de todas las parejas, con lo cual  $V_{pel} = 49$  V.

Flujo calorífico. El calor intercambiado entre célula y las caras es la suma del calor para cada pareja de la misma. Nuestro modelo intercambia solo la mitad del calor por pareja. Este se aplica para el intercambio de calor entre ambas caras, con lo cual  $Q_{pel} = 98$  Q.

Los resultados obtenidos en las simulaciones, indicando ya los parámetros de la célula total se describen detalladamente en los apartados siguientes.

### 4.3.3. ESTUDIO DE LA CÉLULA FUNCIONANDO EN MODO PELTIER.

#### 4.3.3.1. Resultados de la simulación.

Con 250 elementos de iteración, se han obtenido los resultados siguientes, considerando la célula termoeléctrica funcionando en modo Peltier. En dichas simulaciones nos aparece el comportamiento teórico de la célula, que posteriormente deberemos comparar con las mediciones hechas sobre la célula construida. La evolución teórica de  $T = f(t)$  para diferentes valores de intensidad de entrada  $I$  (1A, 1.5A, 2A, 2.5A y 3A), al cabo de 100 segundos; es la de las siguientes figuras.

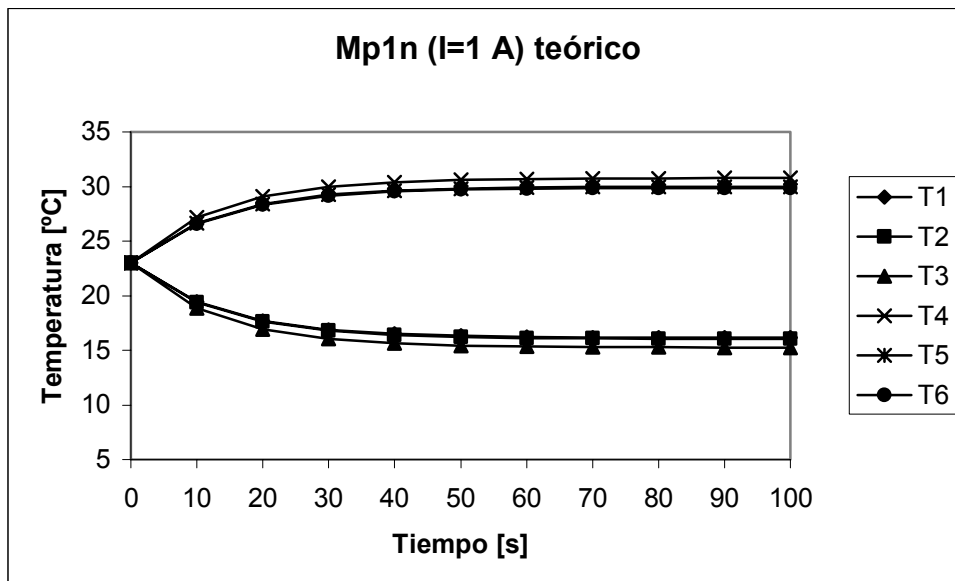


Figura 4.18. Evolución temperatura entre caras caliente y fría para  $I = 1$  A.

Cabe resaltar que en las figuras hay superposiciones de algunas temperaturas por la poca variación de los resultados.

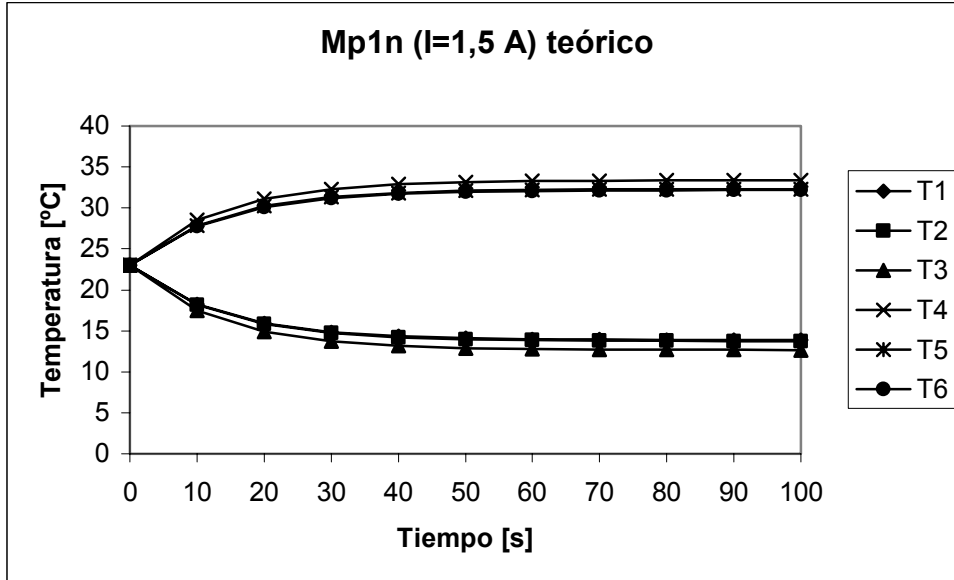


Figura 4.19. Evolución temperatura entre caras caliente y fría para  $I=1,5 A$ .

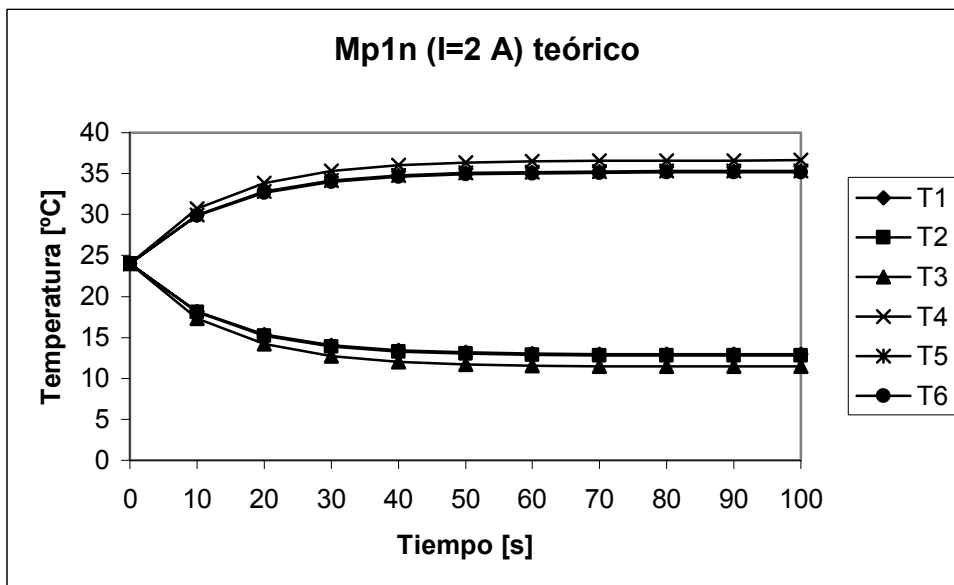


Figura 4.20. Evolución temperatura entre caras caliente y fría para  $I=2 A$ .

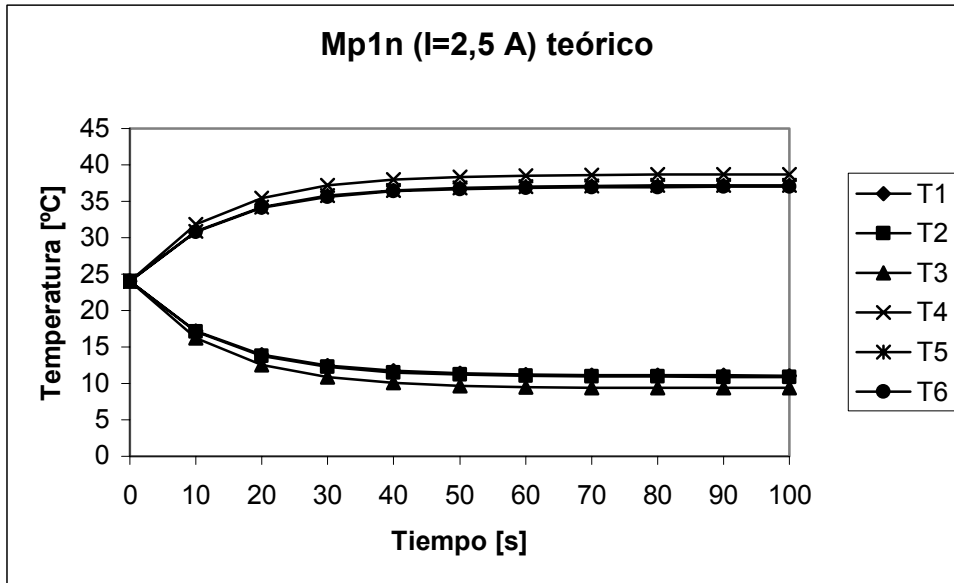


Figura 4.21. Evolución temperatura entre caras caliente y fría para  $I=2,5 A$ .

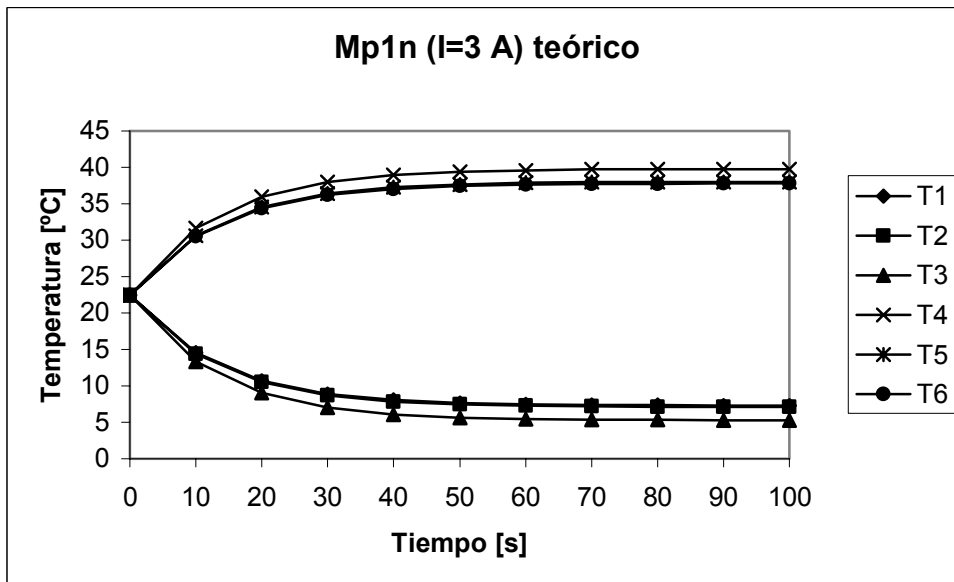


Figura 4.22. Evolución temperatura entre caras caliente y fría para  $I=3A$ .

#### 4.3.3.2. Mediciones reales funcionando en modo Peltier.

La medición sobre la célula construida se ha realizado con las mismas intensidades (1A, 1.5A, 2A, 2.5A y 3A), y obteniendo en este caso únicamente  $T_h$  y  $T_c$  para cada valor de  $I$ .

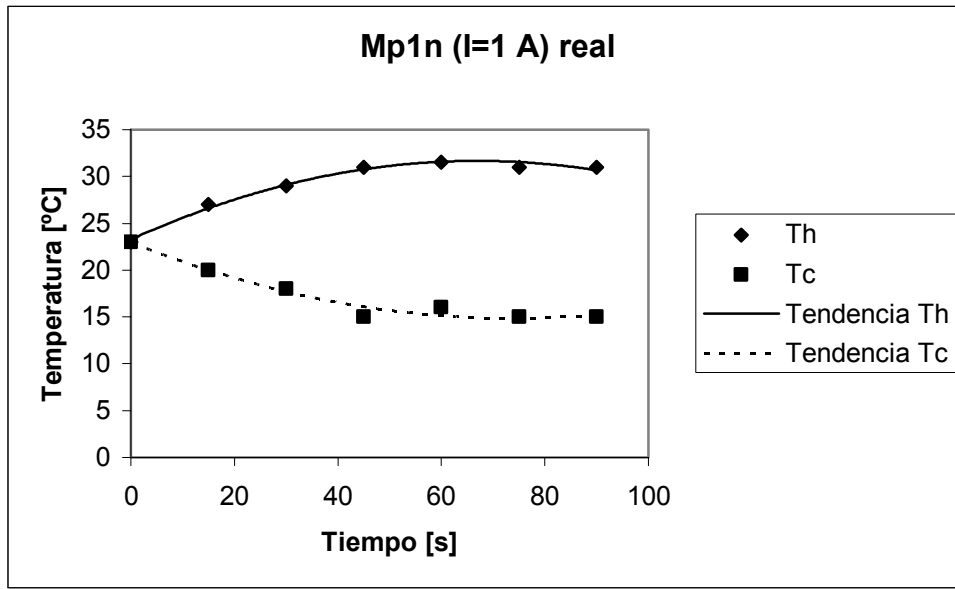


Figura 4.23. Mediciones de la evolución de la temperatura entre caras caliente y fría. (Para  $I=1A$ )

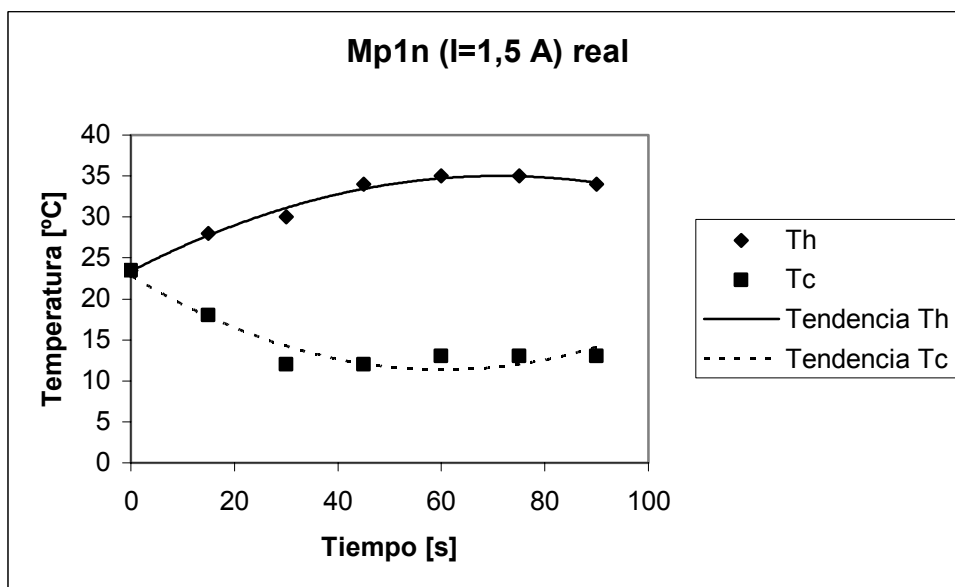


Figura 4.24. Mediciones de la evolución de la temperatura entre caras caliente y fría. (Para  $I=1,5A$ )

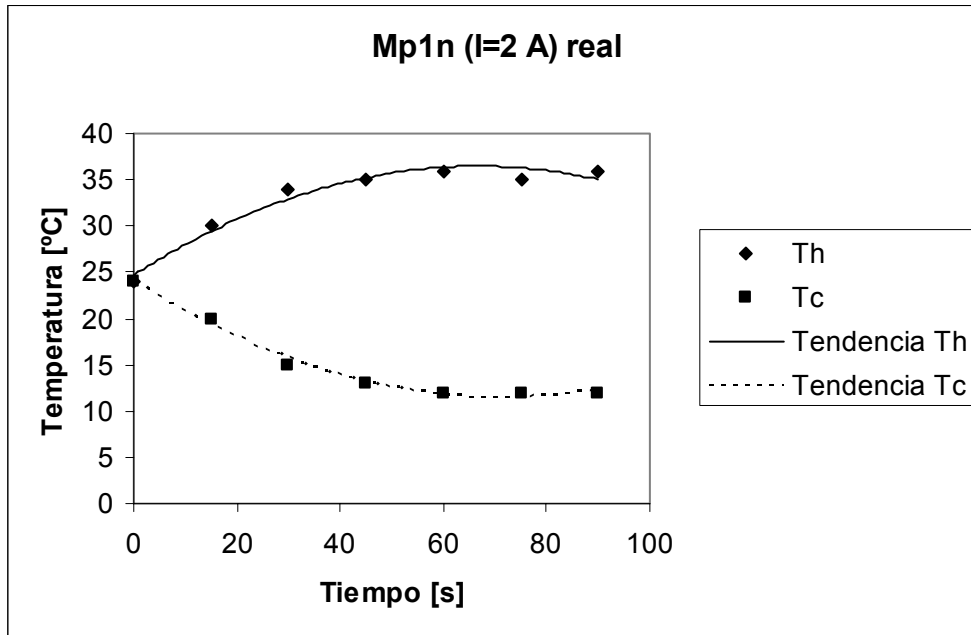


Figura 4.25. Mediciones de la evolución de la temperatura entre caras caliente y fría. (Para  $I=2A$ )

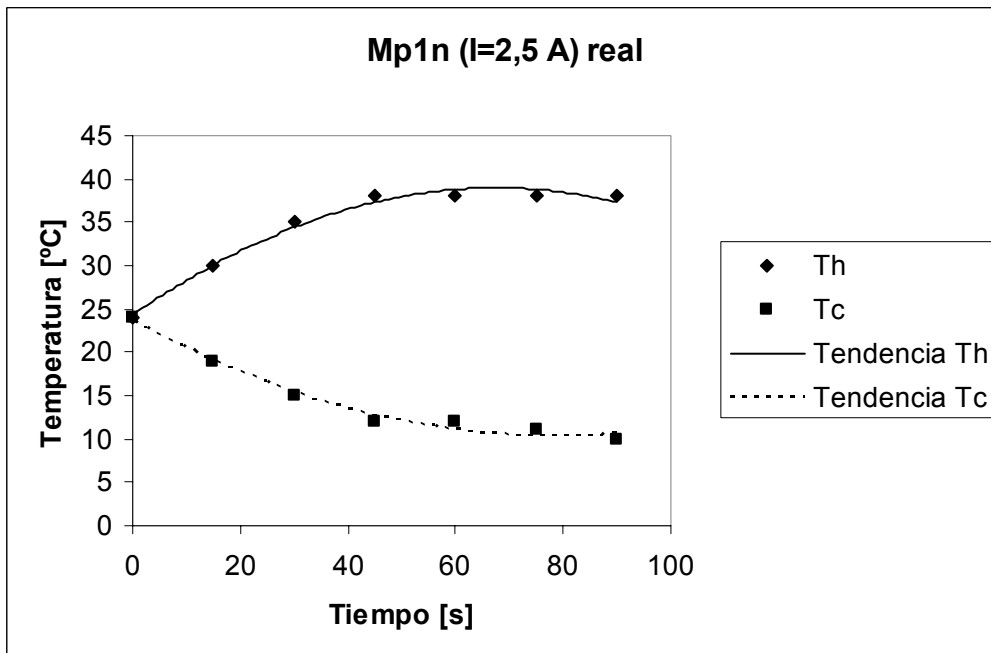


Figura 4.26. Mediciones de la evolución de la temperatura entre caras caliente y fría. (Para  $I=2,5A$ )

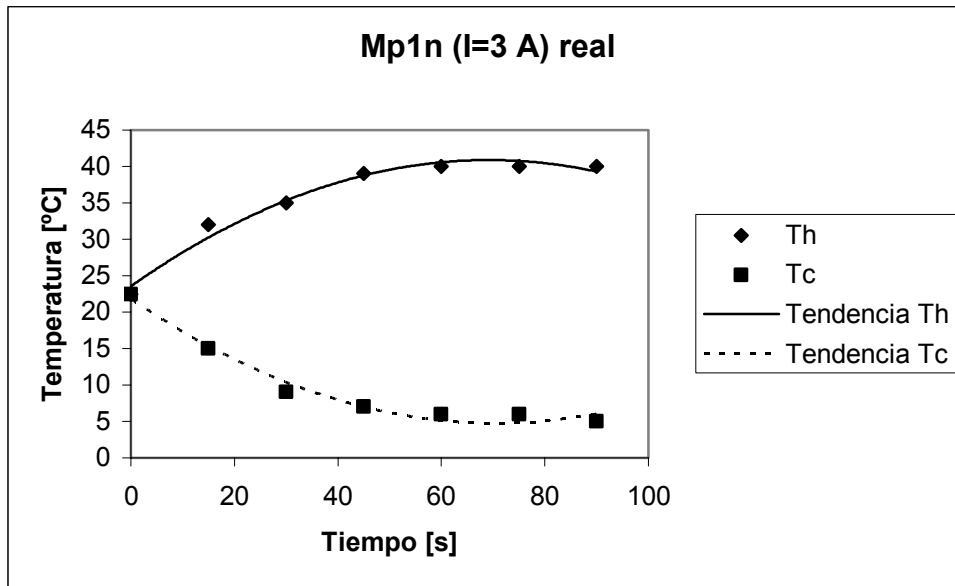


Figura 4.27. Mediciones de la evolución de la temperatura entre caras caliente y fría. (Para  $I=3A$ )

#### 4.3.4. ESTUDIO DE LA CELULA COMO GENERADOR.

Aplicando temperatura entre las caras caliente y fría de la célula, y para varios valores de carga RL se observa la tensión y corriente que se generan en ella:

1<sup>er</sup> caso:  $Th=150\text{ °C}$  y  $Tc=50\text{ °C}$  ( $dT=100\text{ °C}$ )

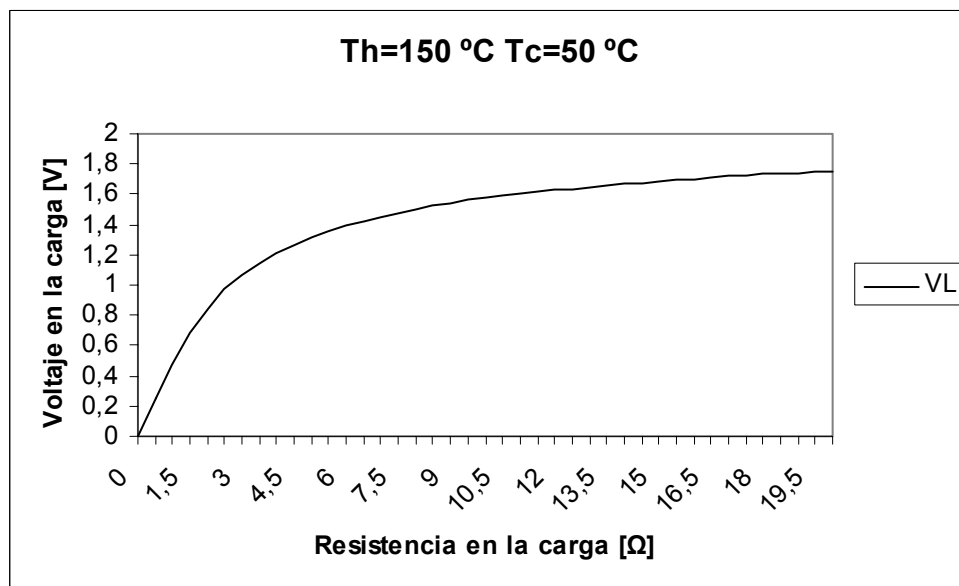


Figura 4.28. Evolución de la tensión en bornes de la célula.



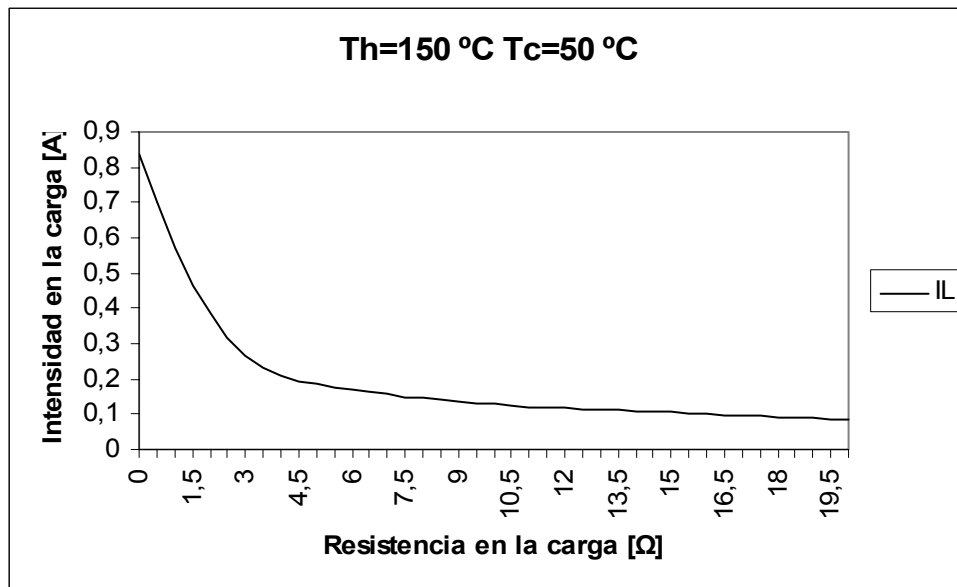


Figura 4.29. Evolución de la intensidad en bornes de la célula.

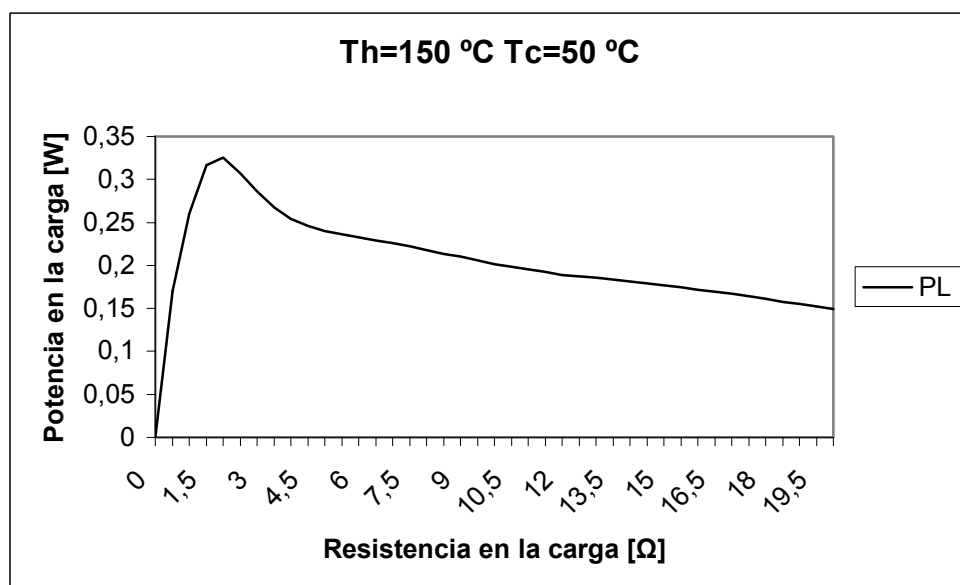


Figura 4.30. Evolución de la potencia en función de la carga.

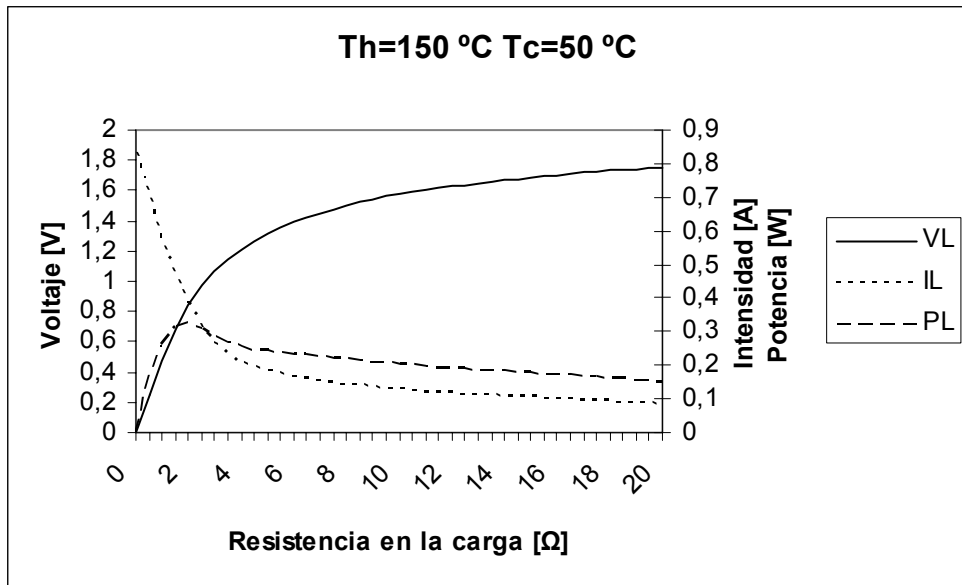


Figura 4.31. Evolución conjunta  $V$ ,  $I$  y  $P$  en bornes de la célula.

**2º caso:**  $Th=175\text{ °C}$  y  $Tc=50\text{ °C}$  ( $dT=125\text{ °C}=398\text{ K}$ )

Mirando las características de las propiedades termoeléctricas de los materiales que se consideran en este apartado, se observa que es en el entorno de esta temperatura la figura de mérito  $Z$  tiene el valor más alto. Por lo tanto debemos esperar en la simulación la potencia máxima en la carga en este caso.

Las evoluciones de  $V$ ,  $I$  y  $P$ , en este caso, se muestran en las siguientes figuras.

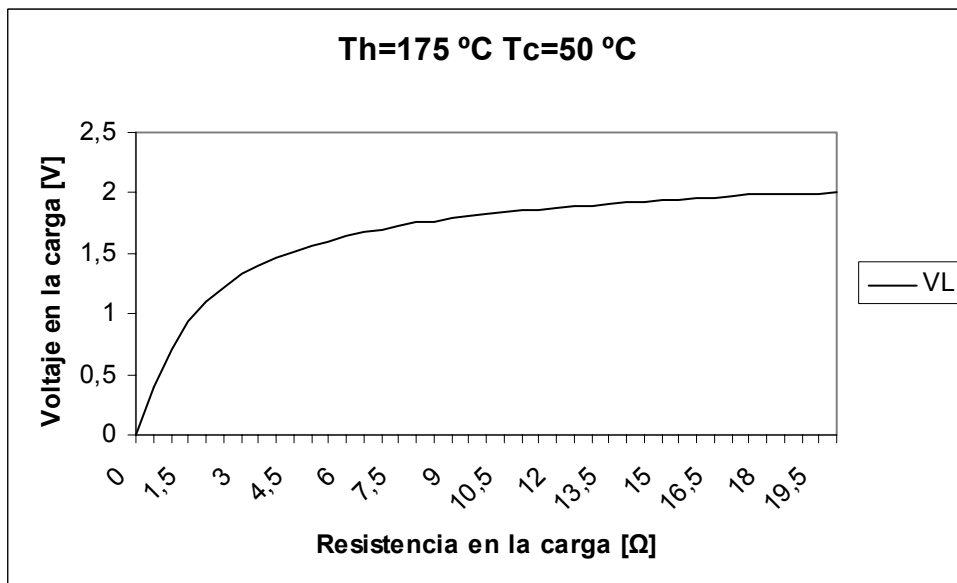


Figura 4.32. Evolución de  $V$  en función de la carga.

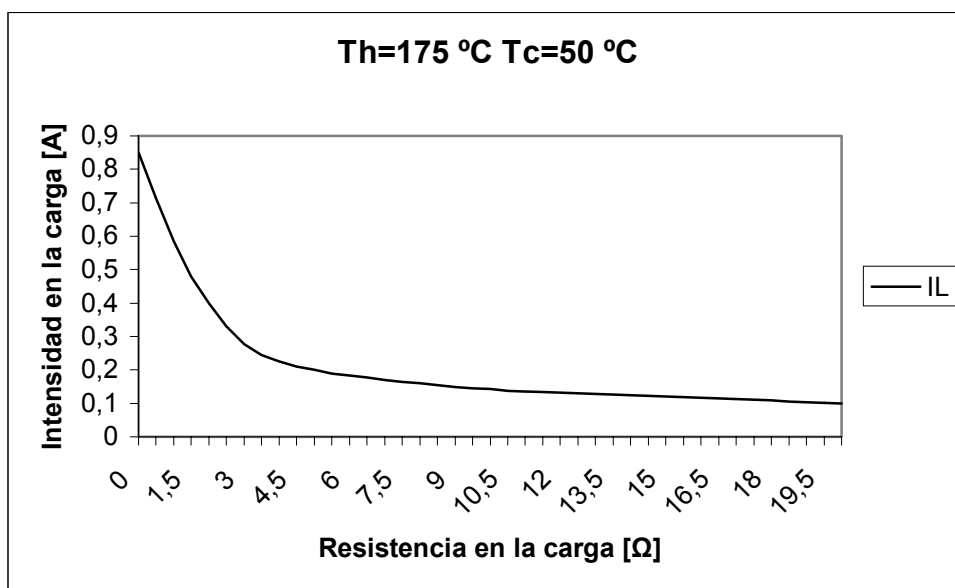


Figura 4.33. Evolución de  $I$  en función de la carga.

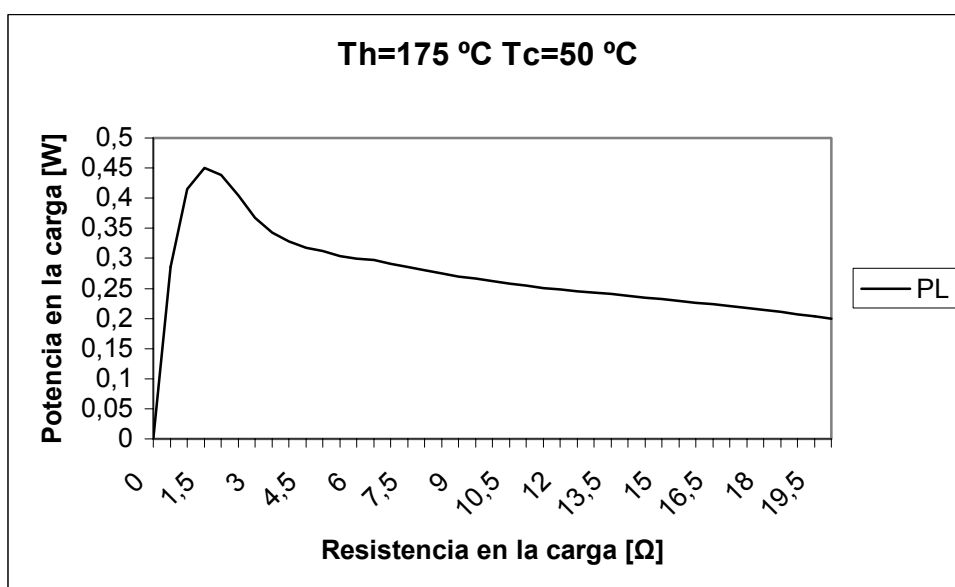


Figura 4.34. Evolución de  $P$  en función de la carga.

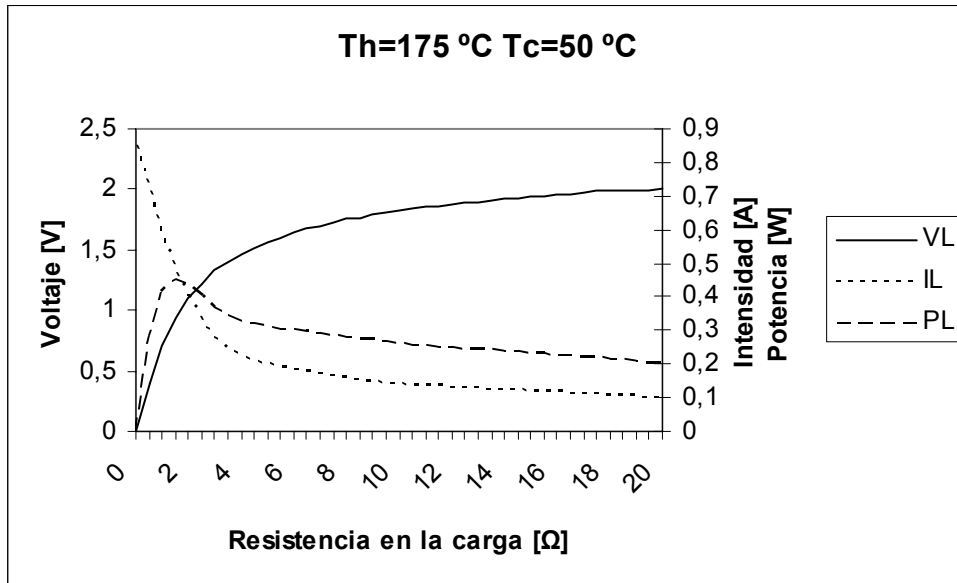


Figura 4.35. Evolución de  $I, V$  y  $P$  en función de la carga.

3<sup>er</sup> caso: Th=175 °C y Tc=25 °C ( $dT=150$  °C)

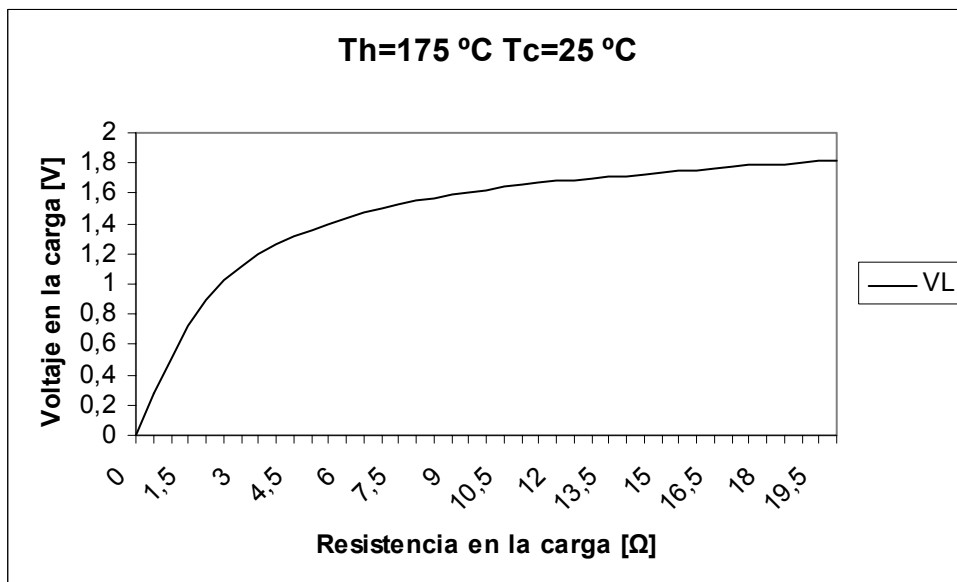


Figura 4.36. Evolución de  $V$  en función de la carga.

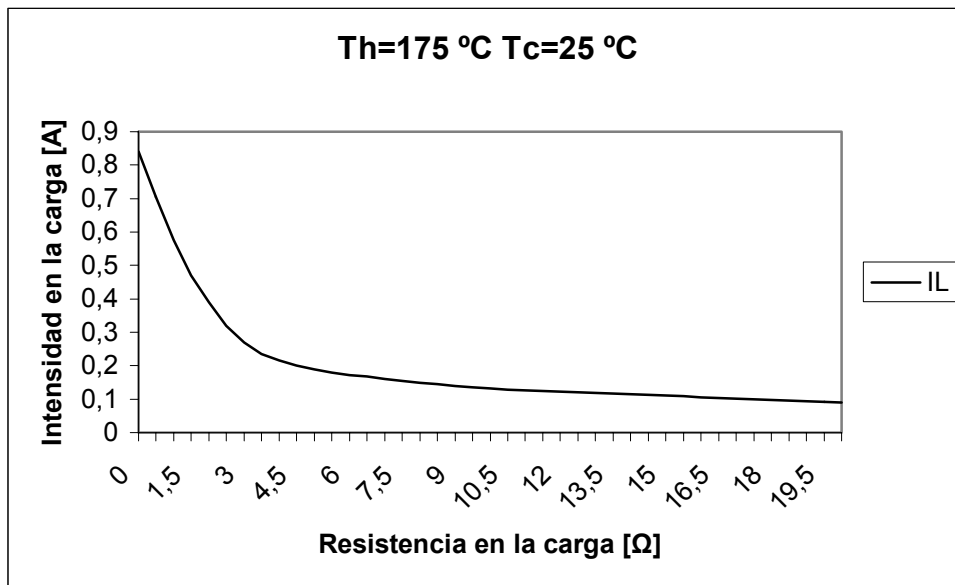


Figura 4.37. Evolución de  $I$  en función de la carga.

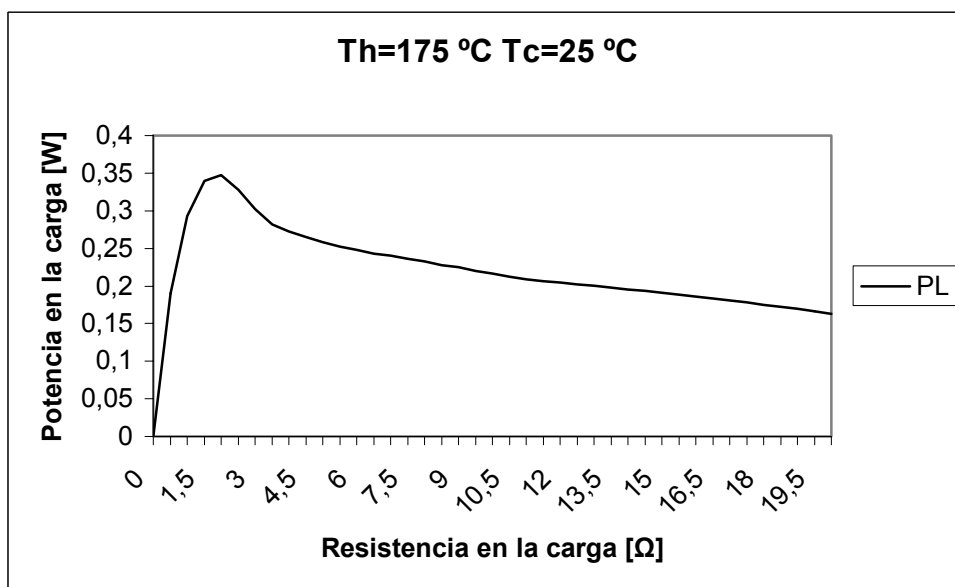


Figura 4.38. Evolución de  $P$  en función de la carga.

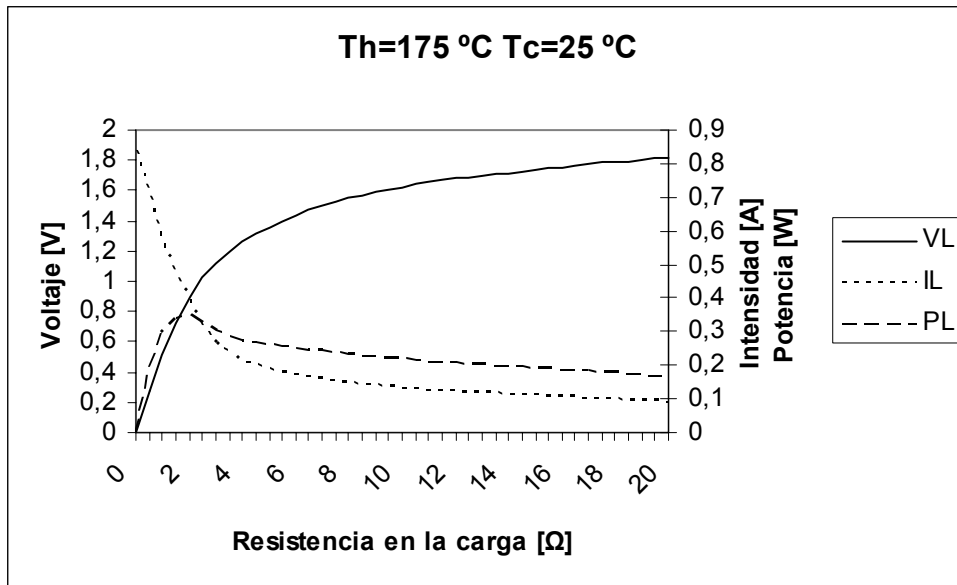


Figura 4.39. Evolución de  $I$ ,  $V$  y  $P$  en función de la carga.

Finalmente se puede observar la potencia frigorífica  $Q_c$  en función de la corriente de alimentación de la célula para varios incrementos de temperatura, fijando  $T_h=25\text{ °C}$

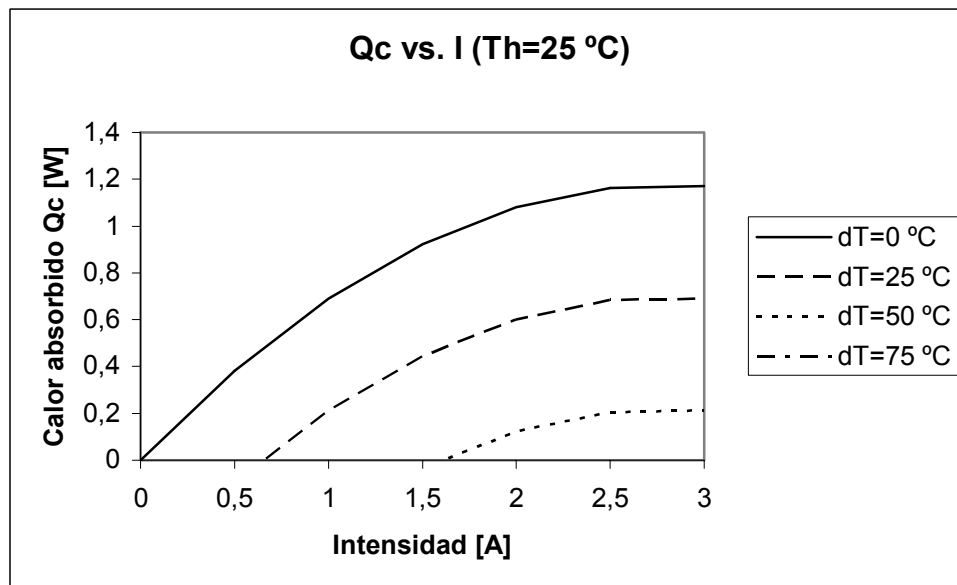


Figura 4.40. Evolución de  $Q_c$  en función de la intensidad.

## 4.4. MODELADO Y SIMULACIÓN DE UNA ESTRUCTURA TERMOELÉCTRICA UTILIZANDO LOS MATERIALES Mp2 Y Mn.

### 4.4.1. MODELO.

Con el fin de comparar el comportamiento con la célula anterior, se adopta el mismo modelo, y se diseña una placa con las mismas características. Solamente se cambia el tipo de material constituyente de los *pellet*.

### 4.4.2. ESTUDIO DE LA CÉLULA EN MODO PELTIER.

#### 4.4.2.1. Resultados de la simulación.

Del mismo modo que en la anterior célula, se establece la simulación del funcionamiento de la célula termoeléctrica como refrigerador. Obtenemos las temperaturas (T1 a T6) en las diferentes partes intermedias de la célula y en sus dos caras (caliente y fría), para diferentes valores de intensidad de entrada  $I$  (1A, 1.5A, 2A, 2.5A y 3A), al cabo de 100 segundos.

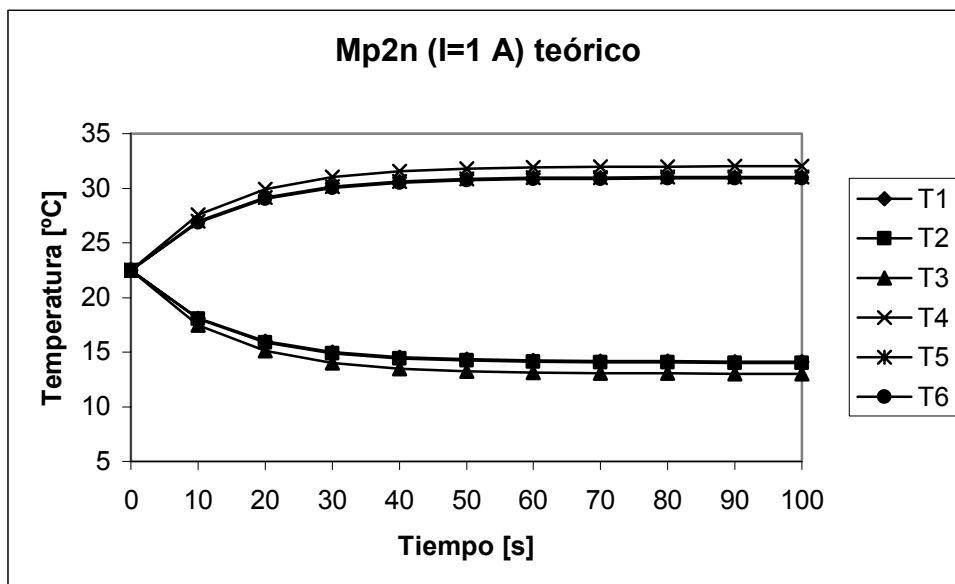


Figura 4.41. Evolución temperatura entre caras caliente y fría para  $I = 1 A$ .

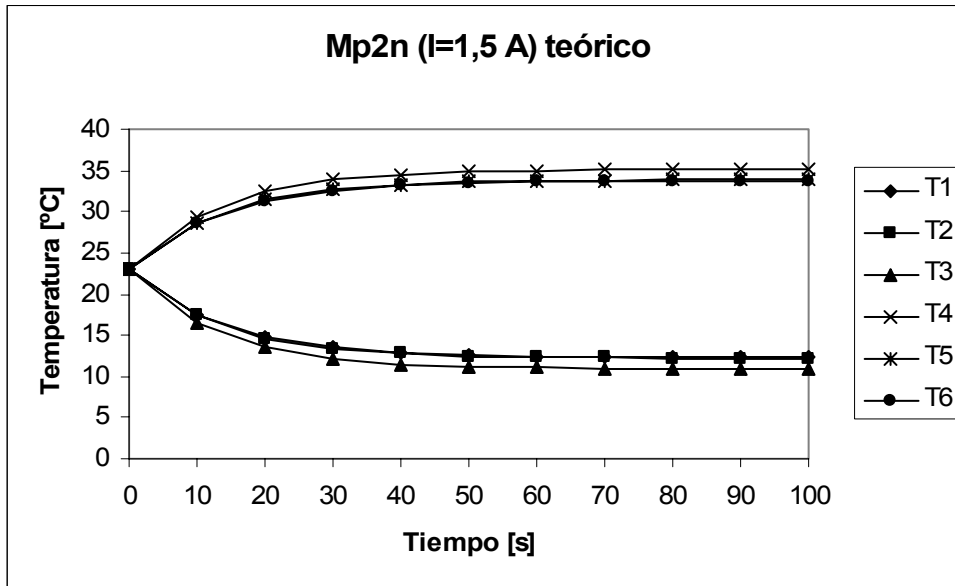


Figura 4.42. Evolución temperatura entre caras caliente y fría para  $I = 1,5A$ .

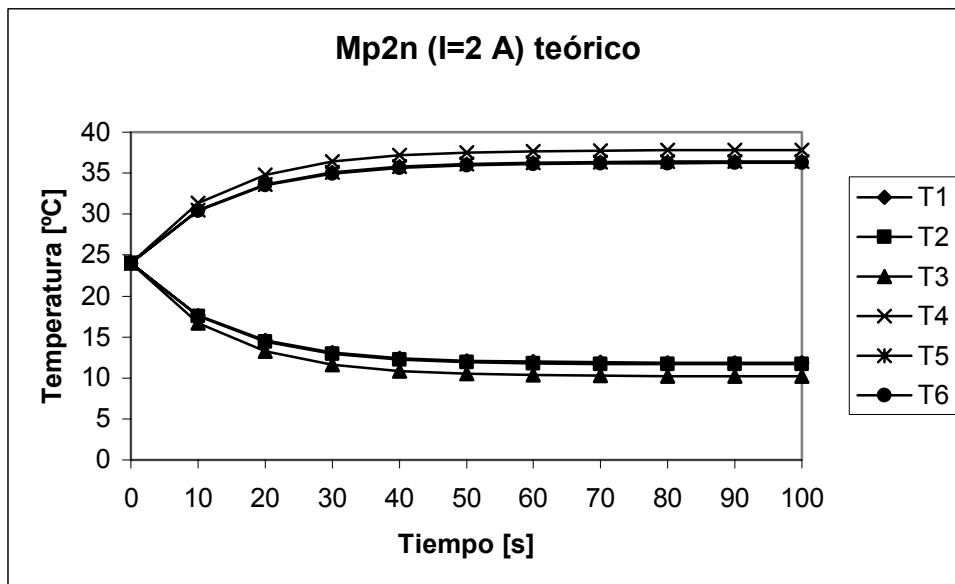


Figura 4.43. Evolución temperatura entre caras caliente y fría para  $I = 2A$ .



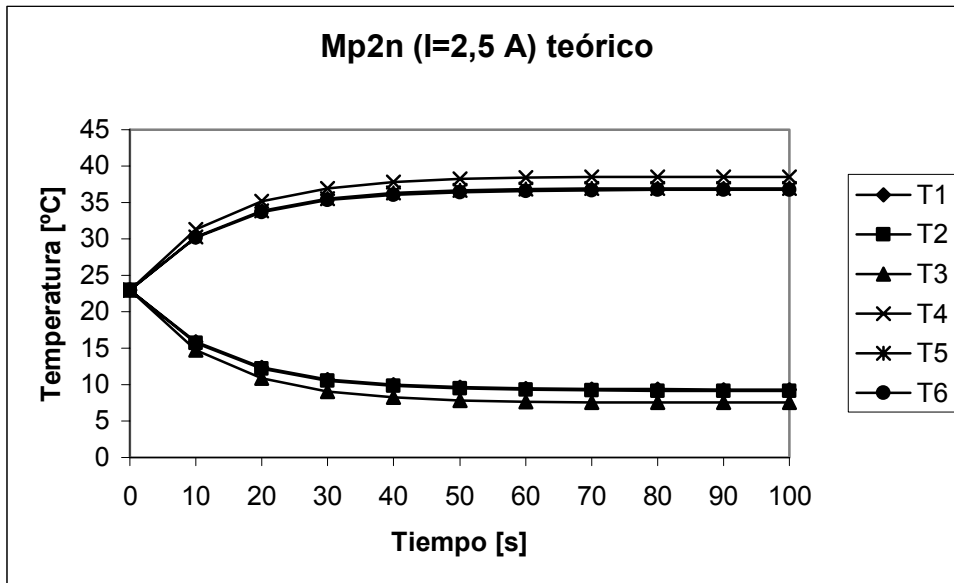


Figura 4.44. Evolución temperatura entre caras caliente y fría para  $I = 2,5A$ .

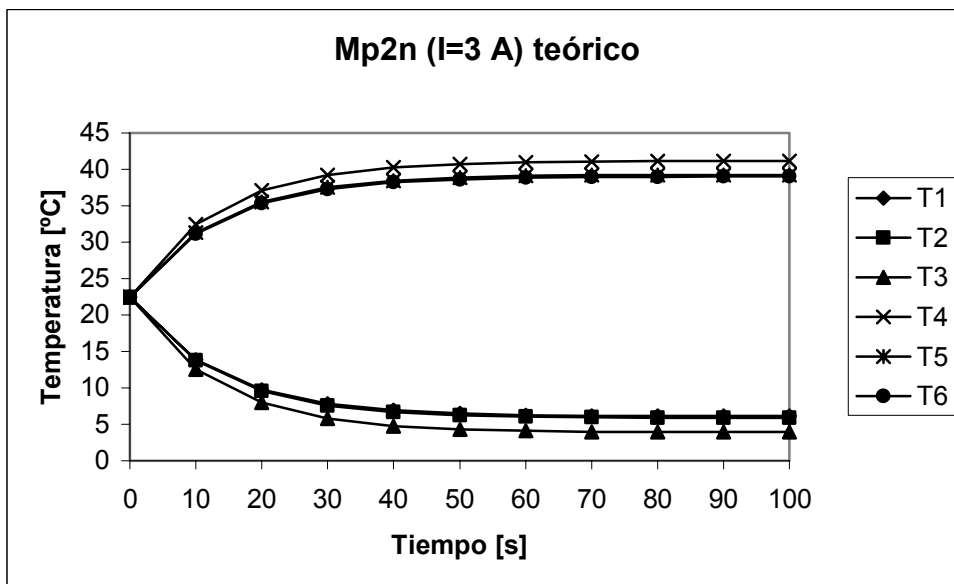


Figura 4.45. Evolución temperatura entre caras caliente y fría para  $I = 3A$ .

#### 4.4.2.2. Mediciones reales funcionando en modo Peltier.

Una vez construida la célula se han realizado medidas con las mismas intensidades (1A, 1.5A, 2A, 2.5A y 3A), y obtenemos en este caso únicamente  $T_h$  y  $T_c$  para cada valor de  $I$ .

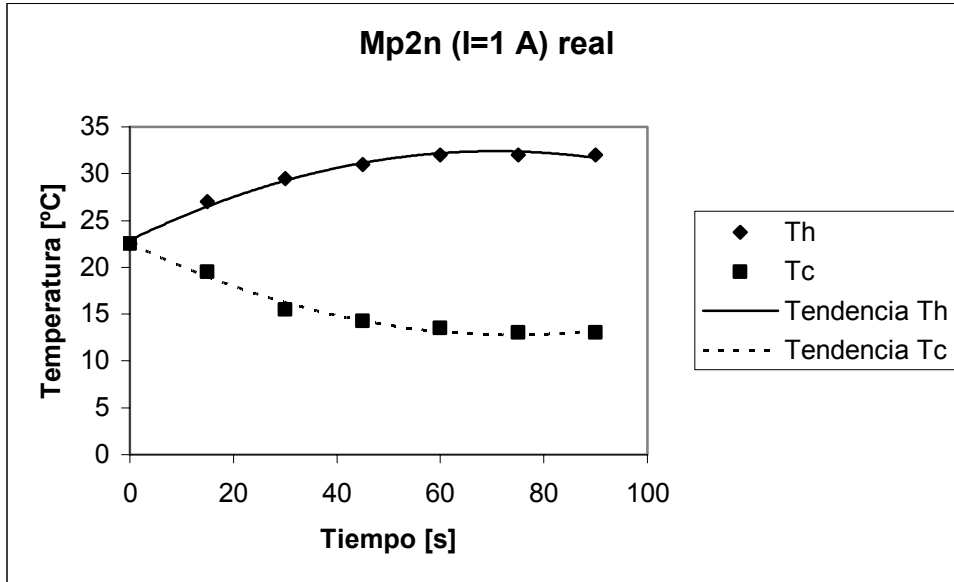


Figura 4.46. Mediciones de la evolución de la temperatura entre caras caliente y fría. (Para  $I=1A$ )

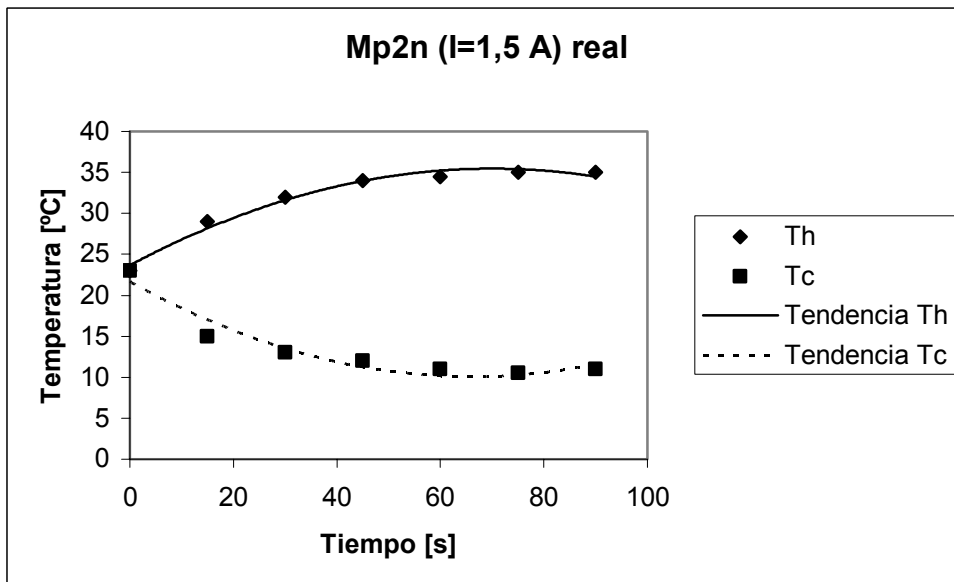


Figura 4.47. Mediciones de la evolución de la temperatura entre caras caliente y fría. (Para  $I=1,5A$ )

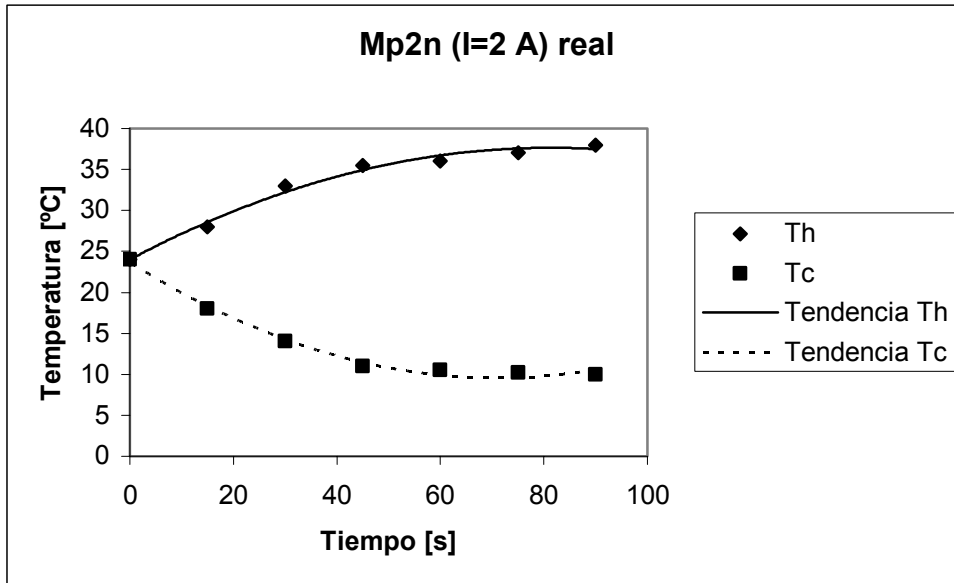


Figura 4.48. Mediciones de la evolución de la temperatura entre caras caliente y fría. (Para  $I=2A$ )

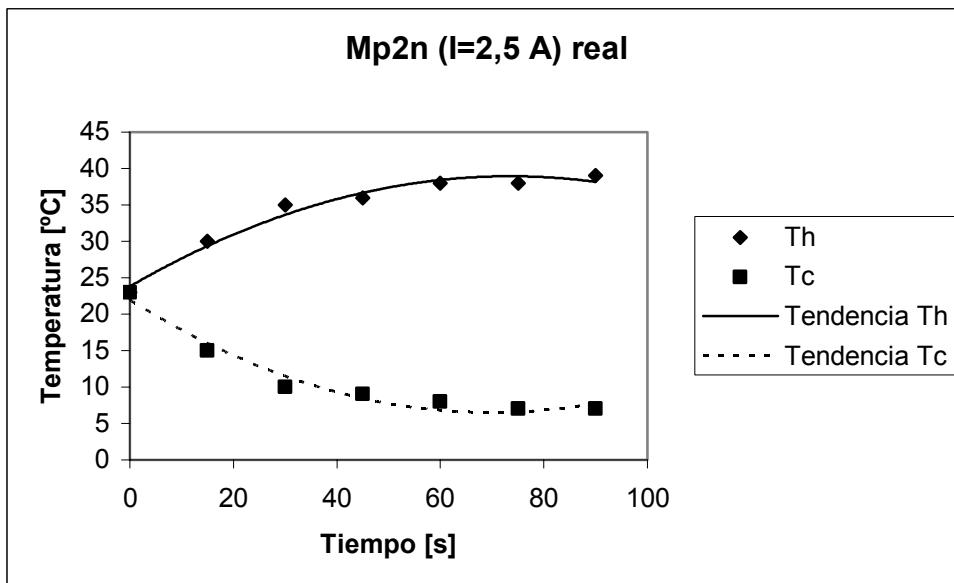


Figura 4.49. Mediciones de la evolución de la temperatura entre caras caliente y fría. (Para  $I=2,5A$ )

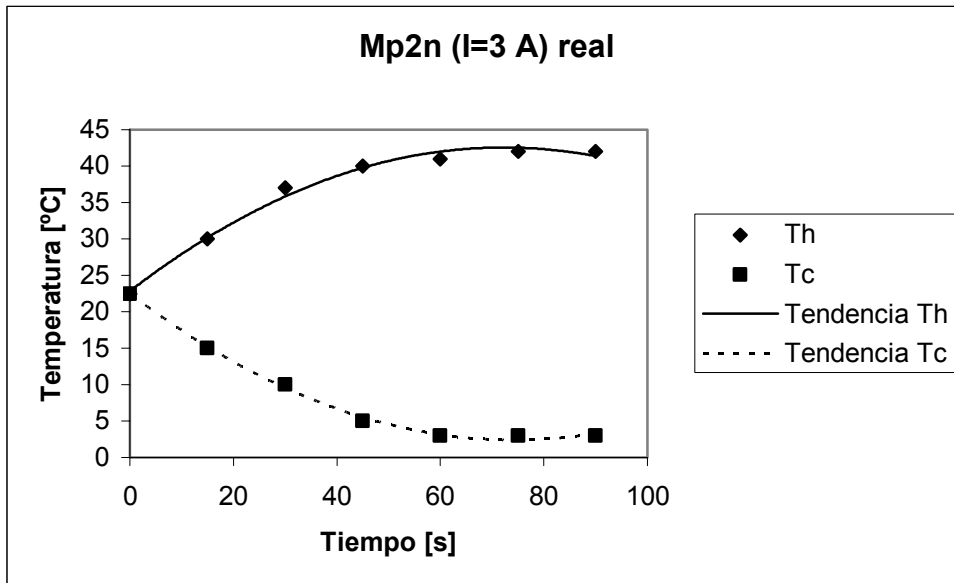


Figura 4.50. Mediciones de la evolución de la temperatura entre caras caliente y fría. (Para  $I=3A$ )

#### 4.4.3. ESTUDIO DE LA CÉLULA COMO GENERADOR.

1<sup>er</sup> caso:  $Th=150\text{ °C}$  y  $Tc=50\text{ °C}$  ( $dT=100\text{ °C}$ )

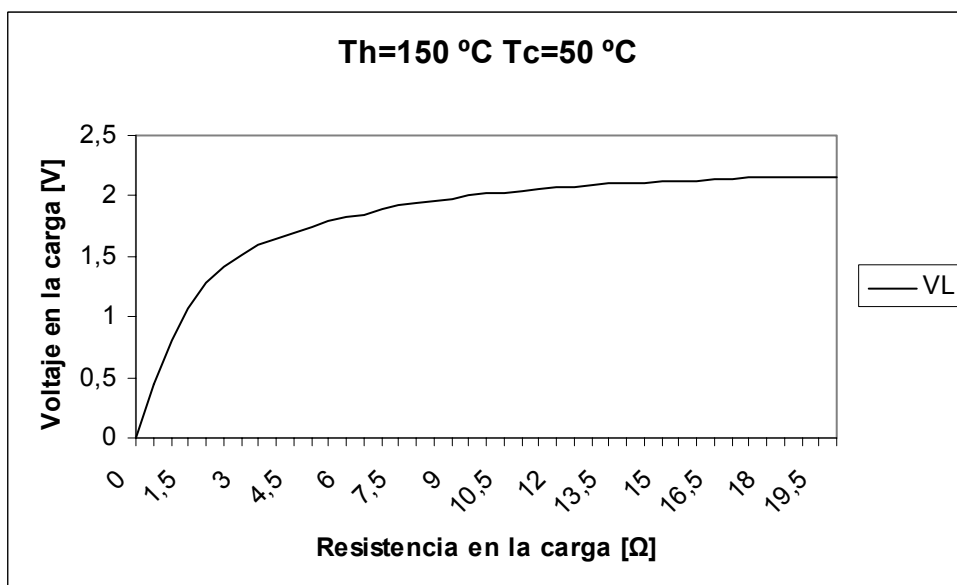


Figura 4.51. Evolución de la tensión en bornes de la célula.

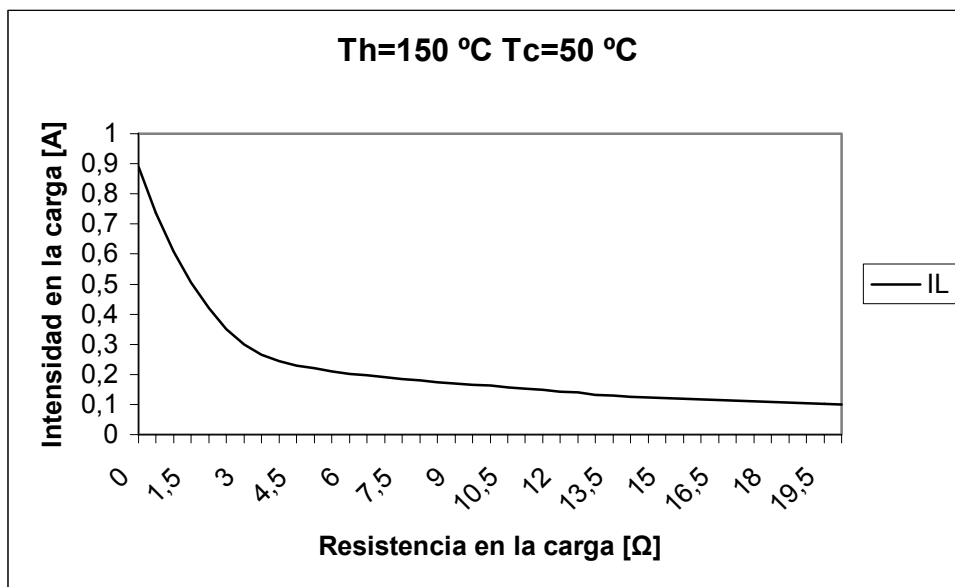


Figura 4.52. Evolución de la corriente en bornes de la célula.

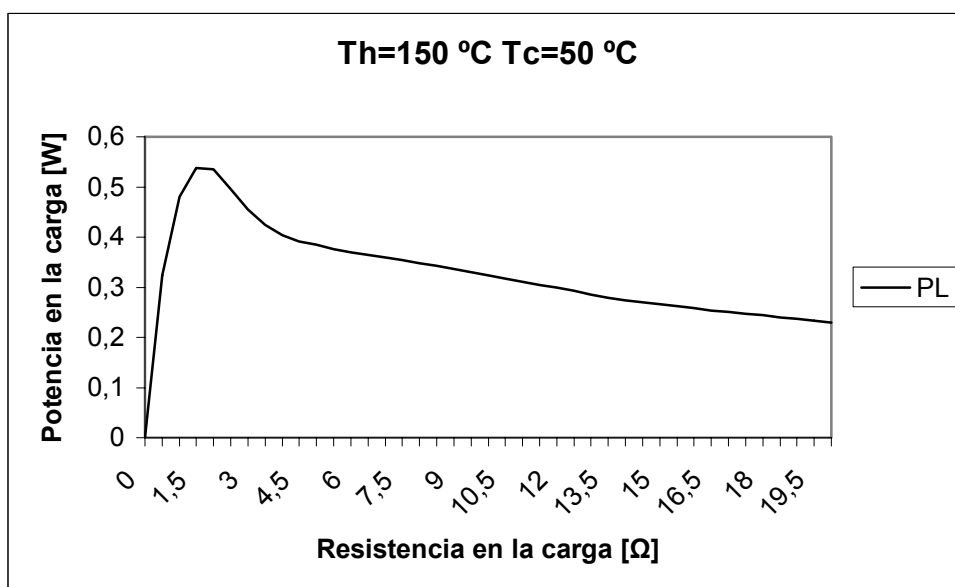


Figura 4.53. Evolución de la potencia en bornes de la célula.

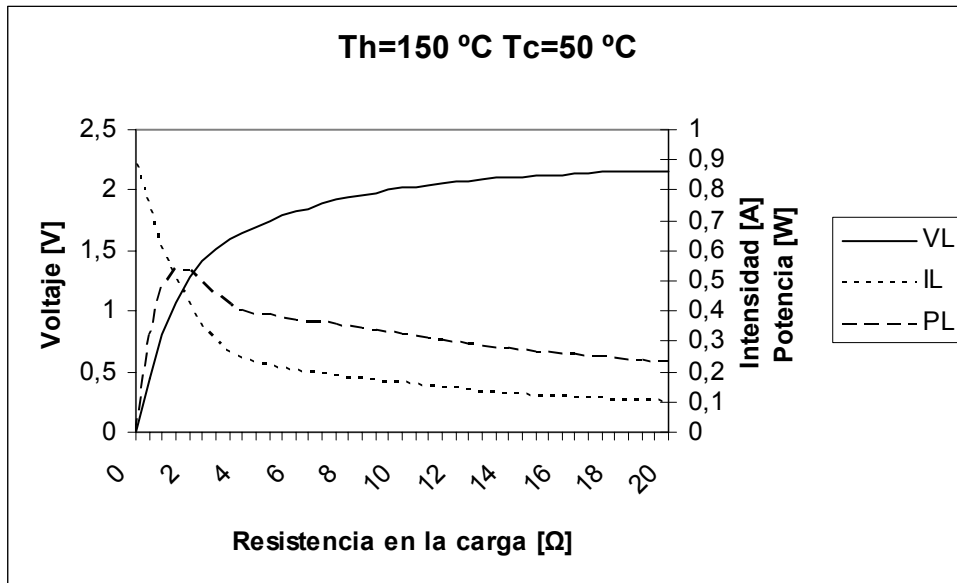


Figura 4.54. Evolución de  $V$ ,  $I$  y  $P$  en bornes de la célula.

2° caso:  $T_h=175\text{ °C}$  y  $T_c=50\text{ °C}$  ( $dT=125\text{ °C}=398\text{ K}$ )

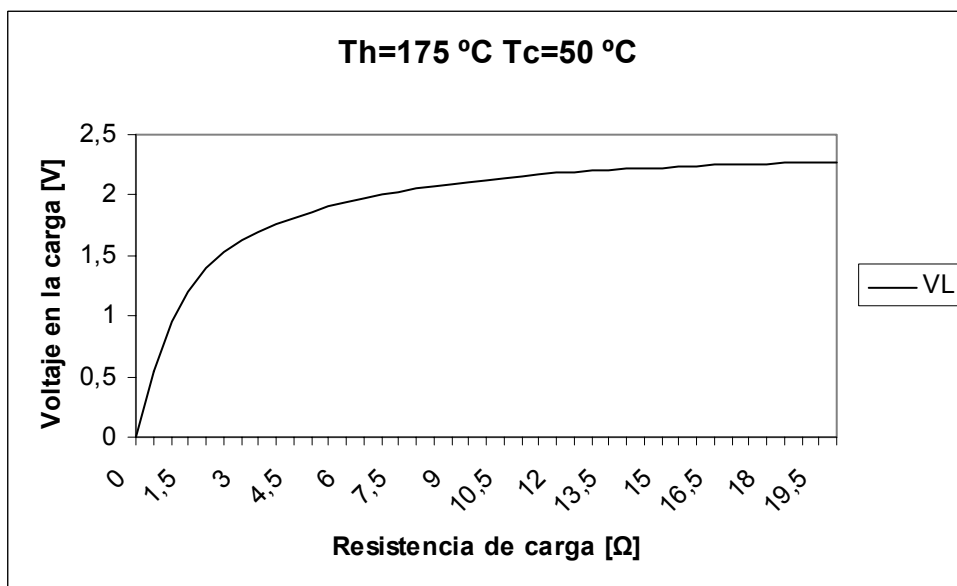


Figura 4.55. Evolución de  $V$  en bornes de la célula.

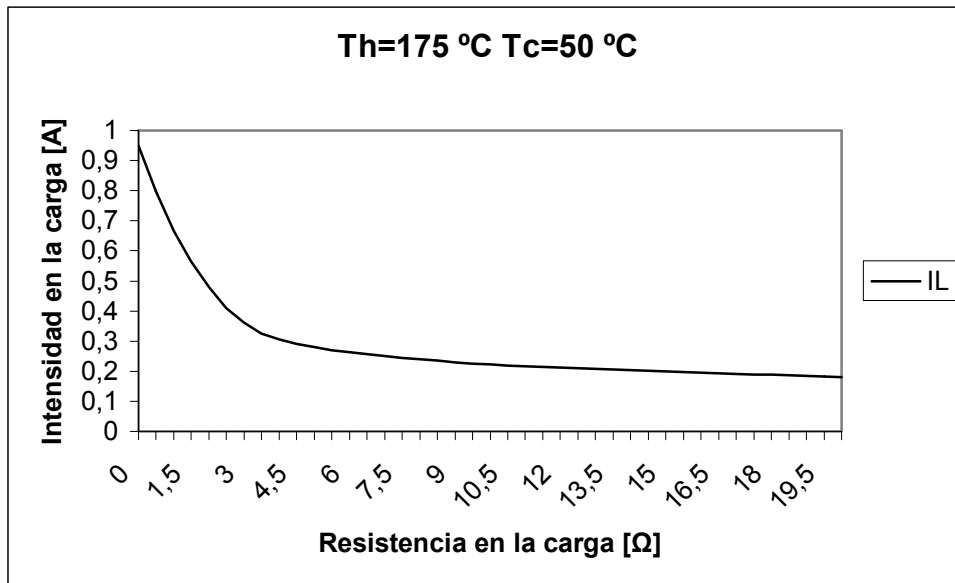


Figura 4.56. Evolución de  $I$  en bornes de la célula.

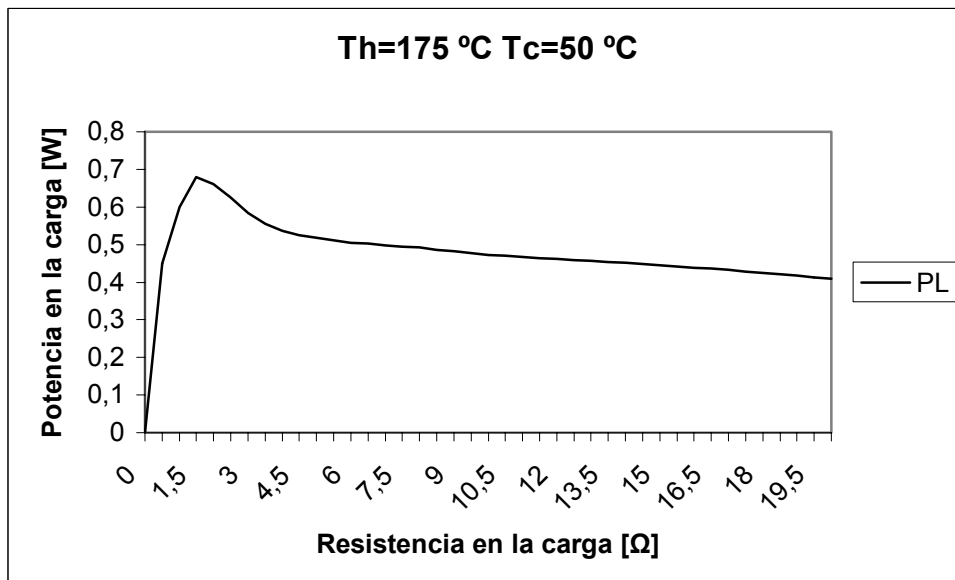


Figura 4.57. Evolución de  $P$  en bornes de la célula.

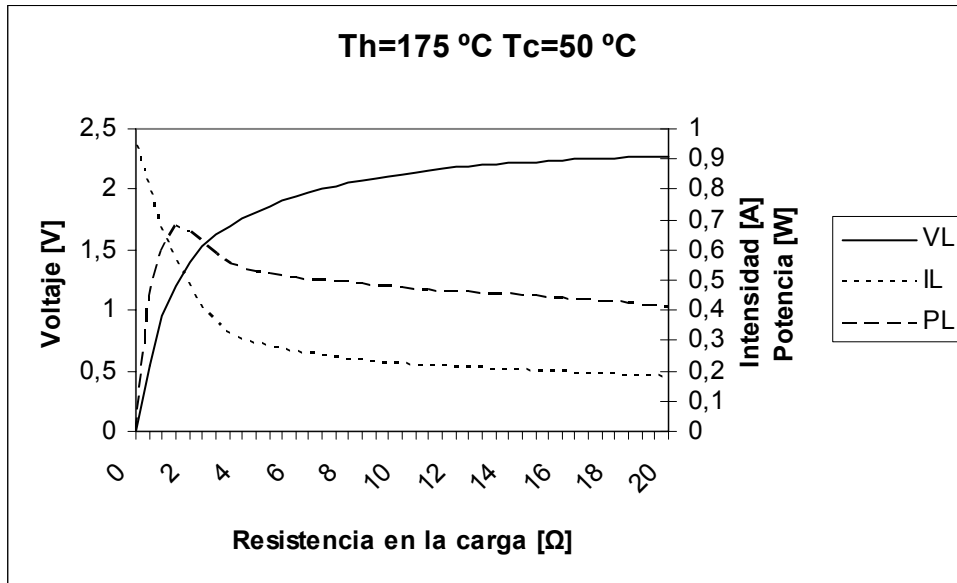


Figura 4.58. Evolución de  $V$ ,  $I$  y  $P$  en bornes de la célula.

3<sup>er</sup> caso:  $T_h = 175\text{ °C}$  y  $T_c = 25\text{ °C}$  ( $dT = 150\text{ °C}$ )

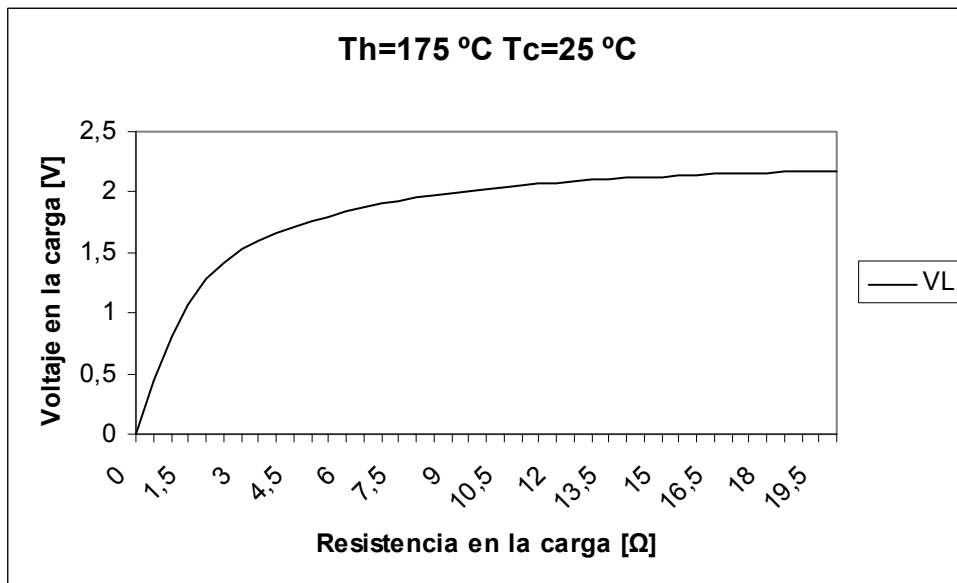


Figura 4.59. Evolución de  $V$  en bornes de la célula.



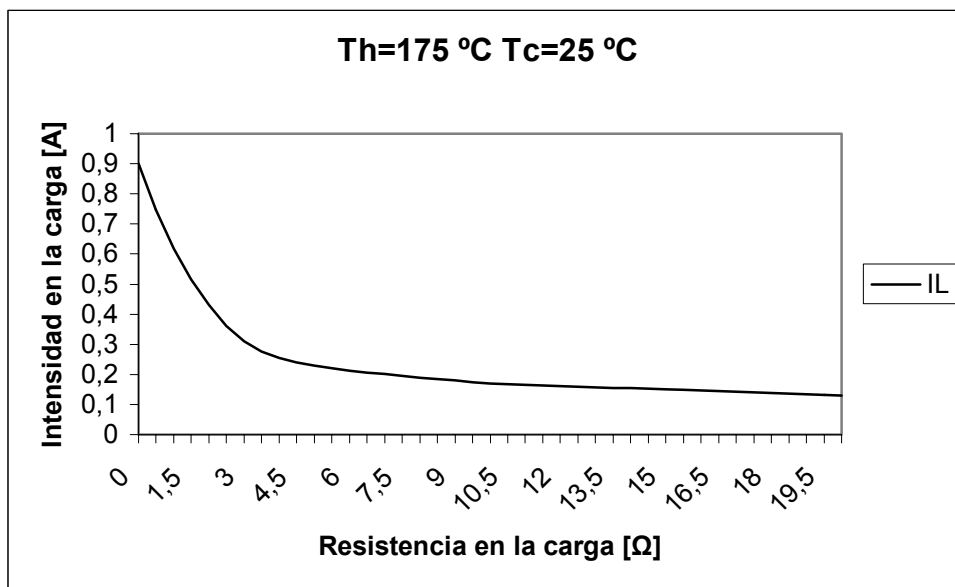


Figura 4.60. Evolución de I en bornes de la célula.

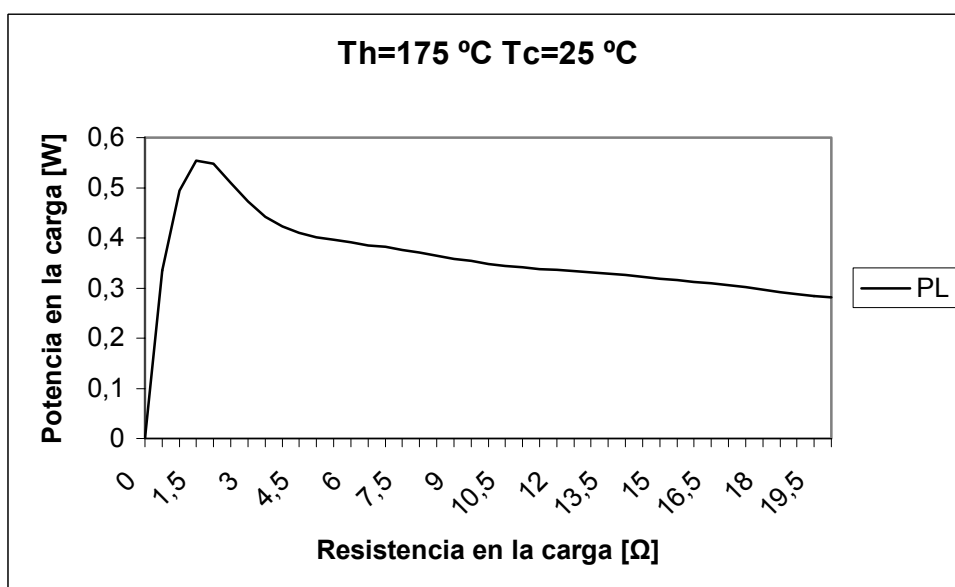


Figura 4.61. Evolución de P en bornes de la célula.

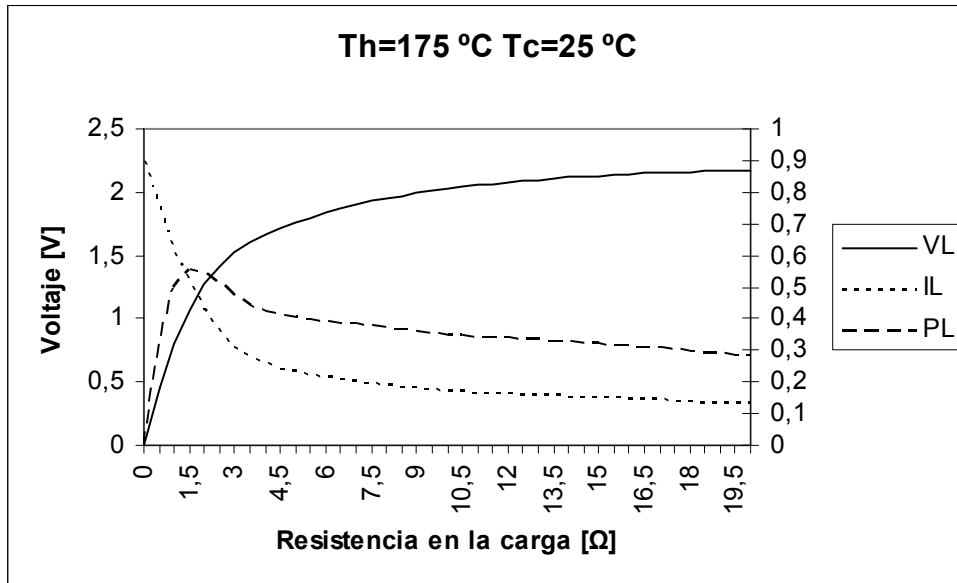


Figura 4.62. Evolución de  $V$ ,  $I$  y  $P$  en bornes de la célula.

Finalmente como en el caso anterior, se muestra la gráfica de la potencia frigorífica  $Q_c$  en función de la corriente de alimentación de la célula para varios incrementos de temperatura, fijando  $T_h=25$  °C.

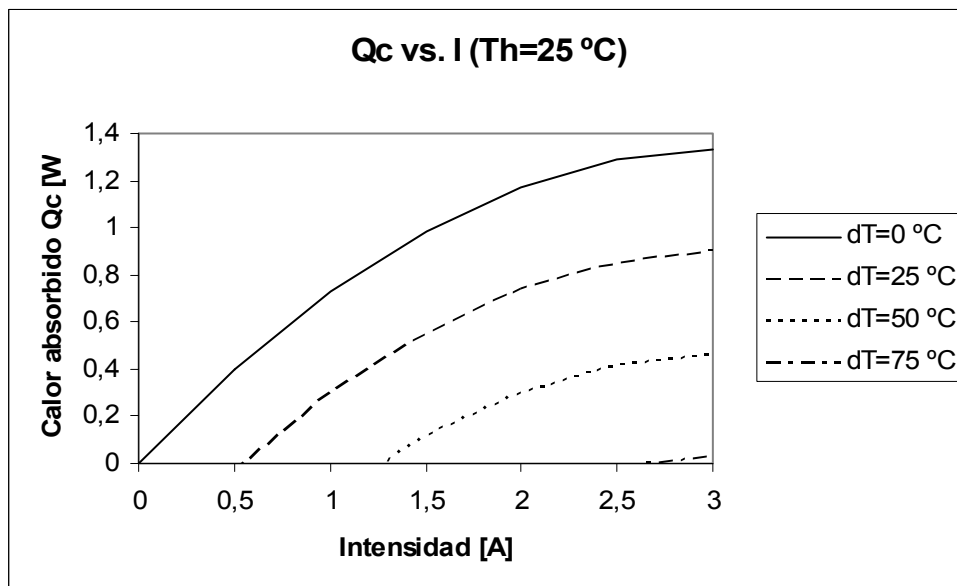
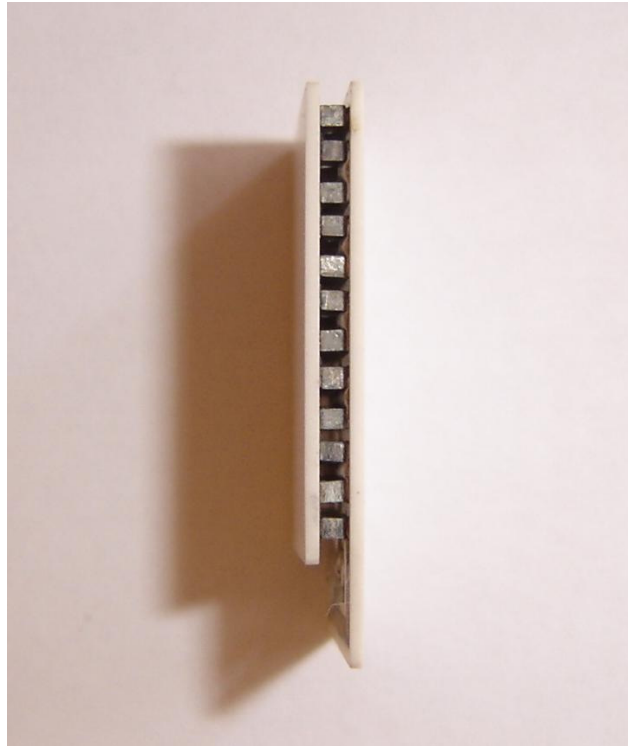
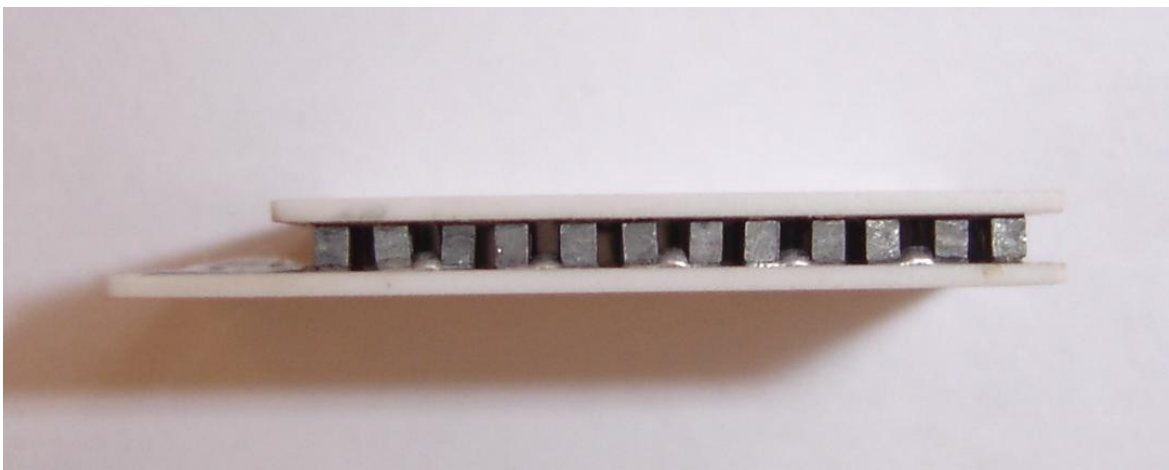


Figura 4.63. Evolución de  $Q$  en bornes de la célula.

#### 4.5. IMÁGENES DE LOS DOS SISTEMAS TERMOELÉCTRICOS DESARROLLADOS.



*Imagen 4.1. Vista lateral de la célula.*



*Imagen 4.2. Detalle de los pellets de la célula.*

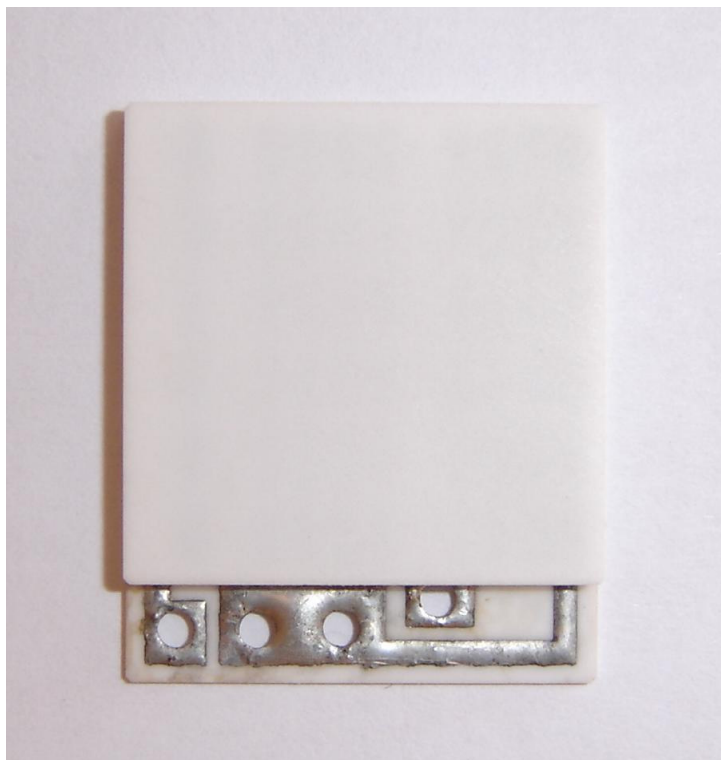


Imagen 4.3. Vista superior de la célula.

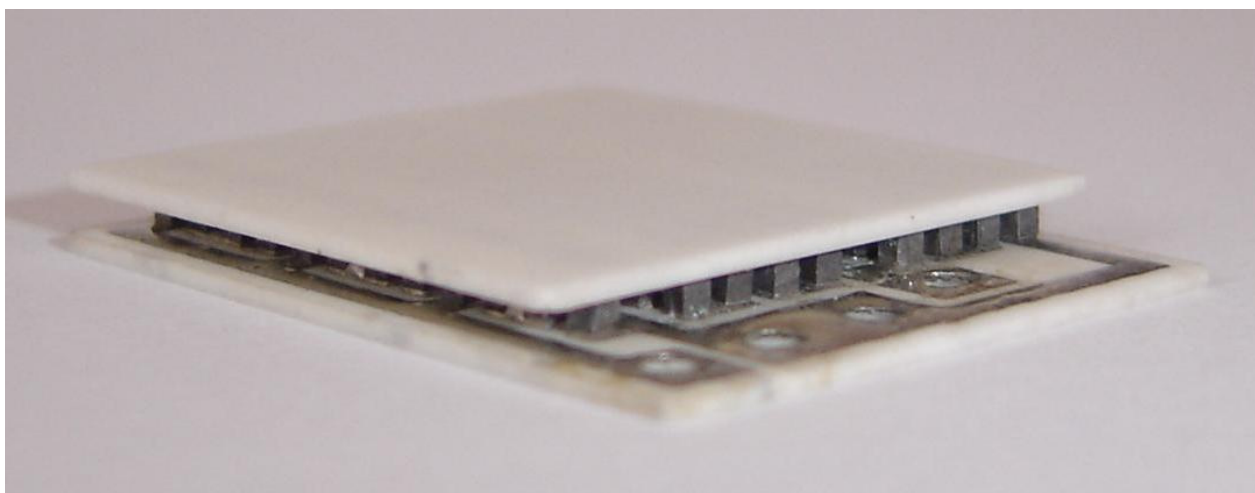


Imagen 4.4. Detalle de los pellets y su conexionado.

#### 4.6. MEDIDAS DE LOS PARÁMETROS CARACTERÍSTICOS DE LOS DOS SISTEMAS TERMOELÉCTRICOS DESARROLLADOS.

En este apartado se exponen las medidas de los diferentes parámetros característicos de las dos placas termoeléctricas desarrolladas; estas medidas han sido realizadas según se expone en los anexos a esta memoria y con dispositivos de medida generados específicamente para ello, o bien, utilizando por nuestra parte equipos del DLR en Alemania o de la empresa Panco, también en Alemania.

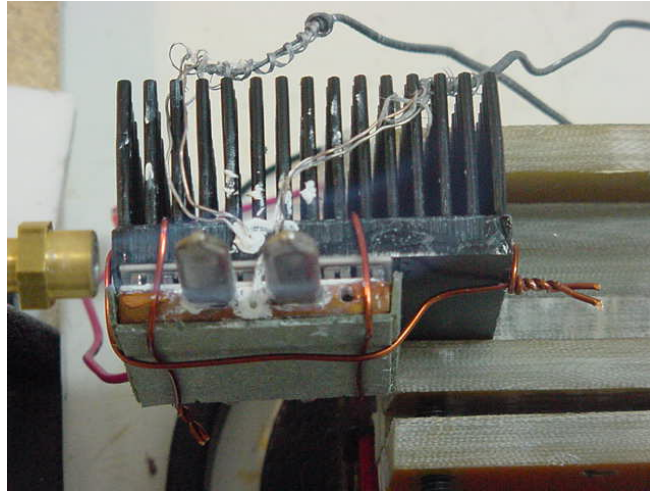


Imagen 4.4. Uno de los módulos en un momento de medidas en el laboratorio.

##### 4.6.1. PARÁMETROS MÓDULO MP1 + MN.

Por lo que se refiere al módulo termoeléctrico con *thermo-couples* compuestas por los materiales Mp1 y Mn, tenemos:

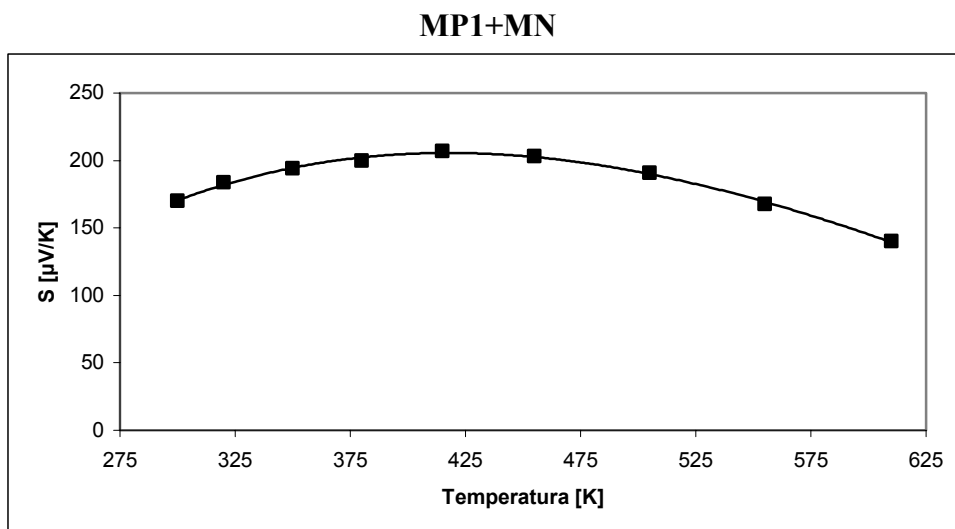


Figura 4.64. Media de la evolución de  $S$  en el rango de temperaturas de 300 a 610 K.

Observamos un decaimiento en el nivel de  $S$ , a partir de 450 °K, pero conserva unos buenos niveles en todo el rango de temperaturas considerado.

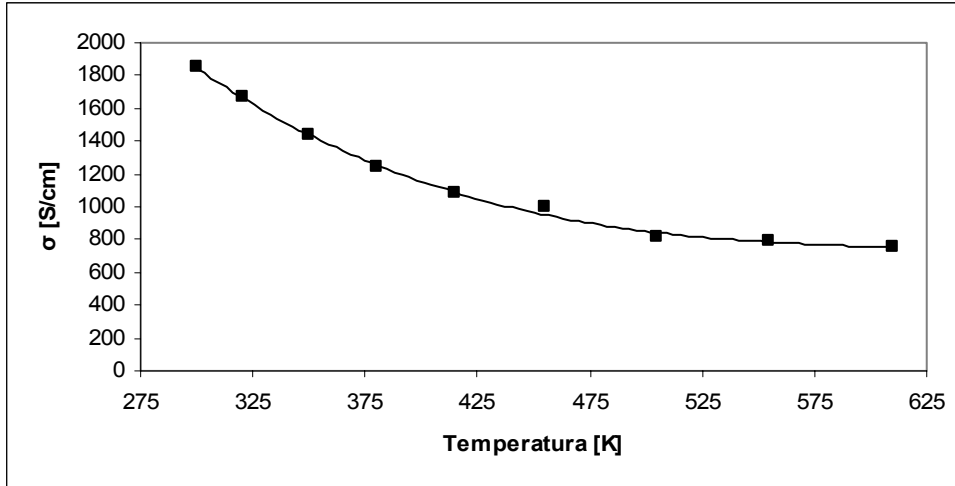


Figura 4.65. Media de la evolución de  $\sigma$  en la thermo-couple en el rango de temperaturas de 300 a 610 °K.

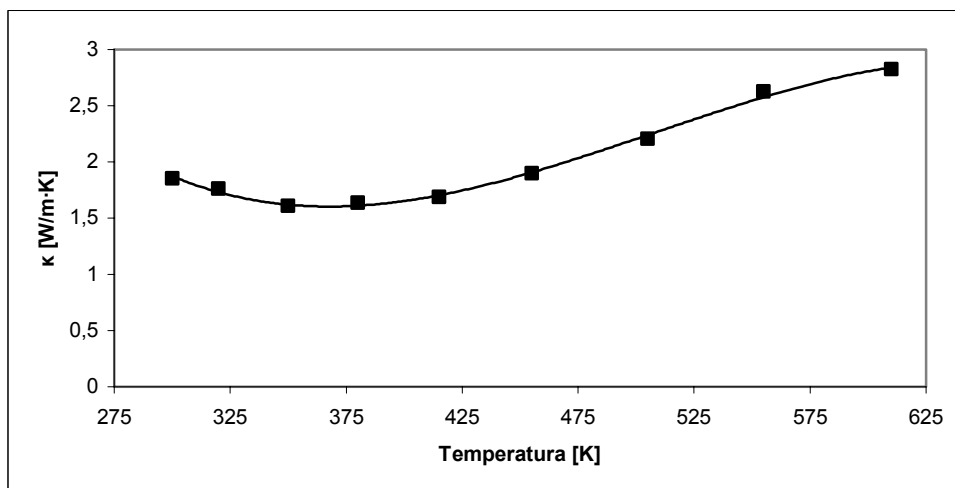


Figura 4.66. Media de la evolución de  $\kappa$  en el rango de temperaturas de 300 a 610 °K.

Tanto en  $k$  como en  $\sigma$ , se observa un empeoramiento exponencial, con buenos valores dentro del rango de temperaturas considerado y mostrando en el límite máximo de temperaturas una estabilización.

#### 4.6.2. PARÁMETROS MÓDULO $\text{Mp2} + \text{Mn}$ .

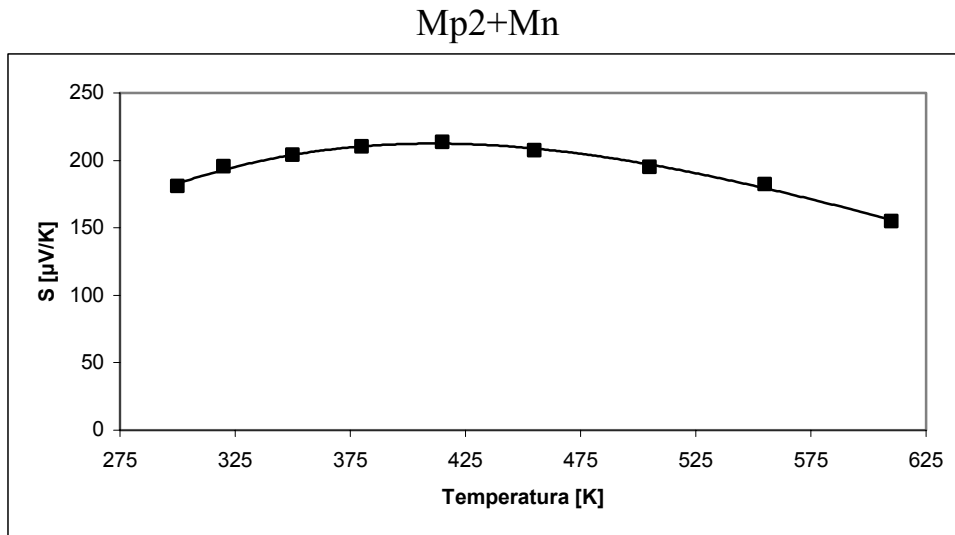


Figura 4.67. Media de la evolución de  $S$  en el rango de temperaturas de 300 a 610 °K.

Este módulo presenta una mejor respuesta en el rango de temperaturas considerado; ya que tiene un valor  $S$  mucho más estable en todo el intervalo.

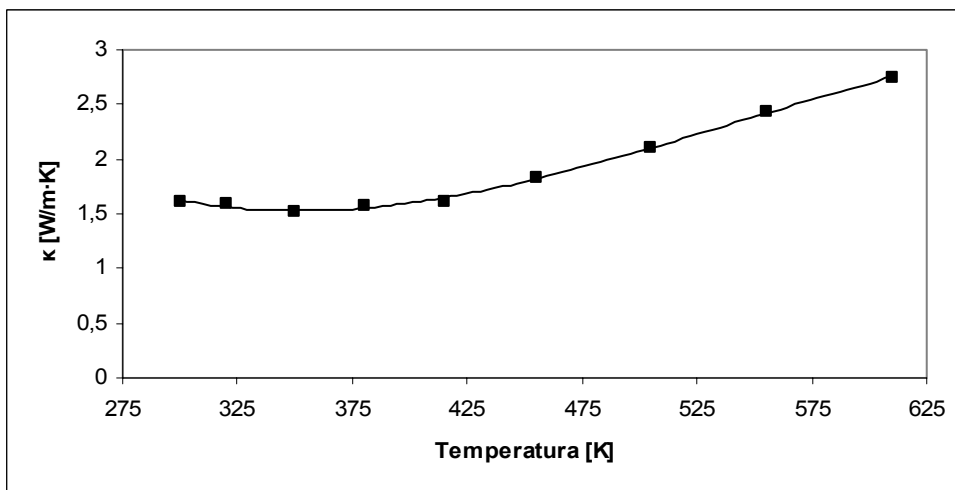


Figura 4.68. Media de la evolución de  $\kappa$  en el rango de temperaturas de 300 a 610 °K.

También, aunque siguiendo la tendencia del módulo anterior, este tiene unos valores tanto de  $\sigma$  como de  $k$  mucho más constantes dentro del intervalo considerado de temperaturas.

#### 4.7 COMPARACIÓN ENTRE LAS DOS CÉLULAS FUNCIONANDO EN MODO SEEBECK.

En las siguientes figuras se muestran unas mejores características en el módulo termoeléctrico constituido por *thermo-couples* con los materiales Mp2 + Mn, respecto a la célula con el material Mp1 + Mn en todo el rango de temperaturas testado, trabajando en modo Seebeck.

$\Delta T = 100\text{ }^\circ\text{C}$

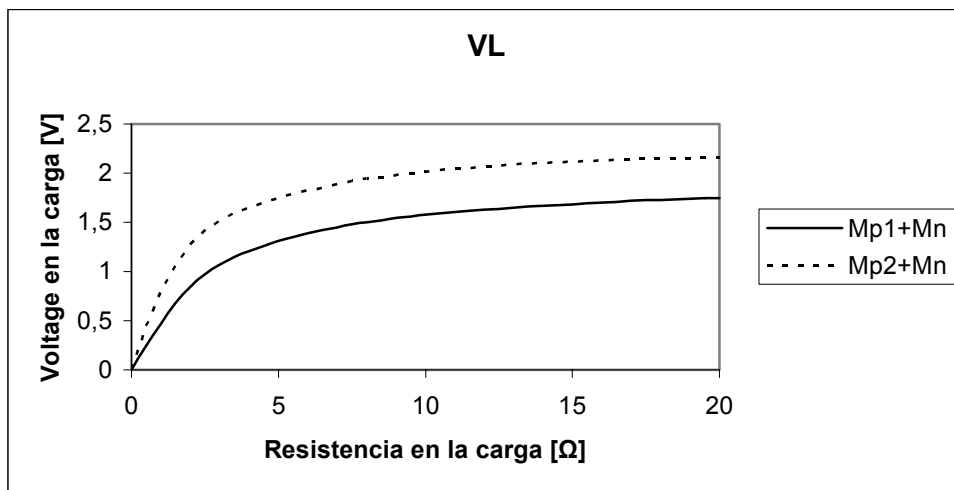


Figura 4.69. Comparativa de la evolución de la tensión en la carga.

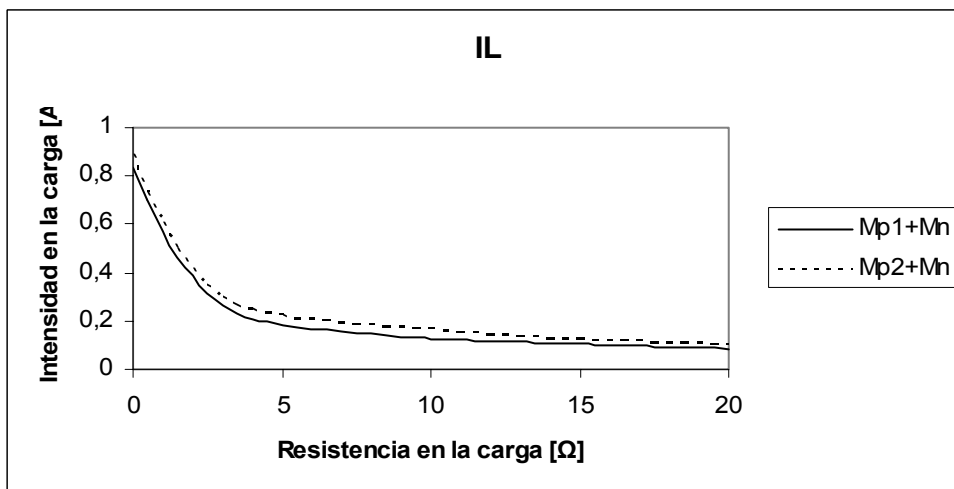


Figura 4.70. Comparativa de la evolución de la corriente en la carga.



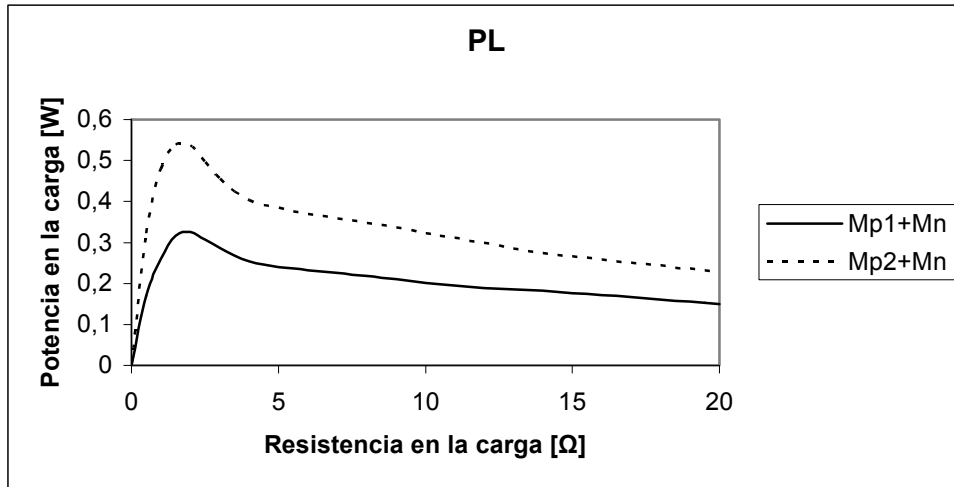


Figura 4.71. Comparativa de la evolución de la potencia en la carga.

$\Delta T = 120\text{ }^{\circ}\text{C}$

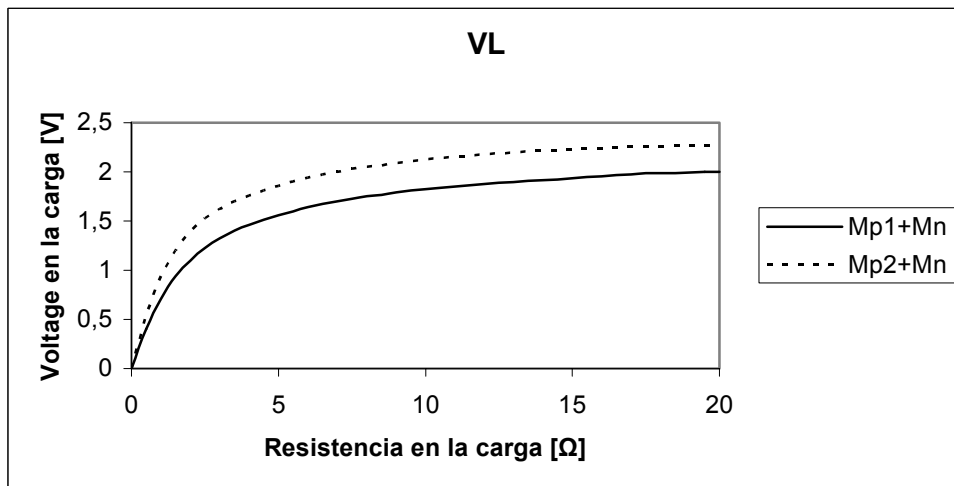


Figura 4.72. Comparativa de la evolución de la tensión en la carga.

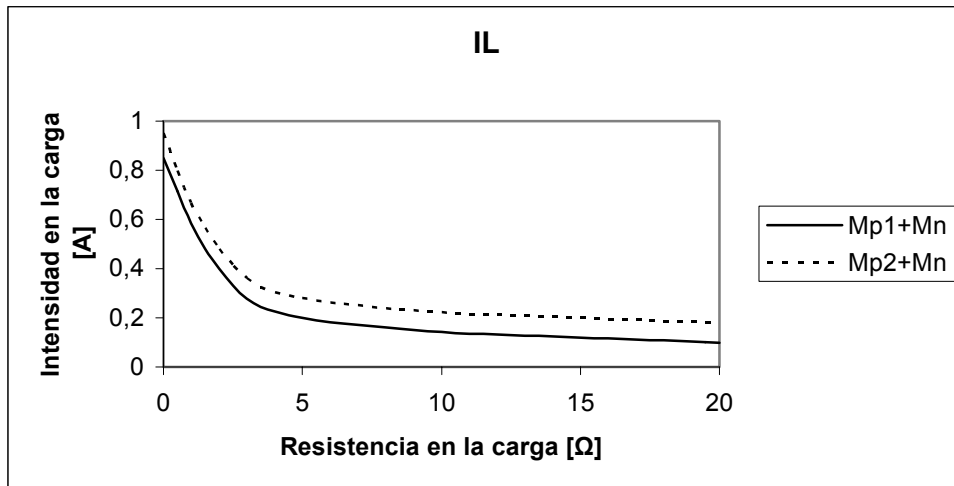


Figura 4.73. Comparativa de la evolución de la corriente en la carga.

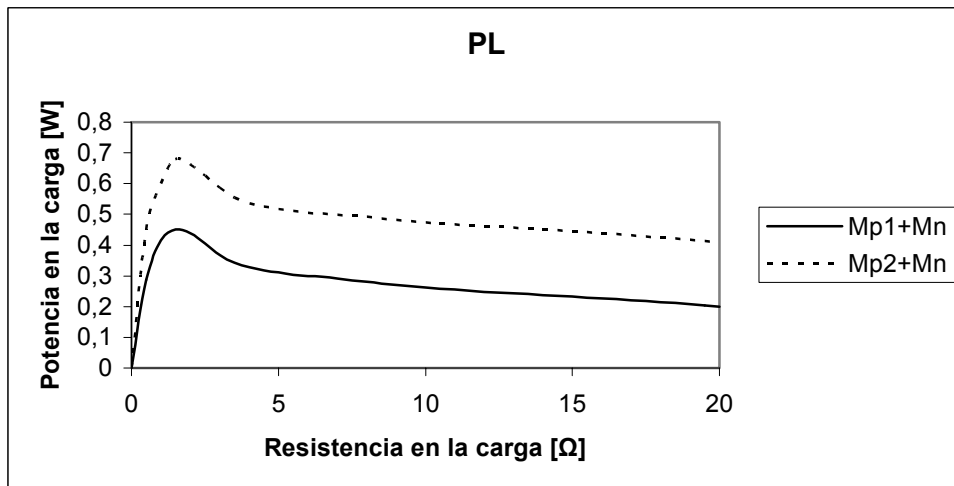


Figura 4.74. Comparativa de la evolución de la potencia en la carga.

$\Delta T = 130\text{ }^{\circ}\text{C}$

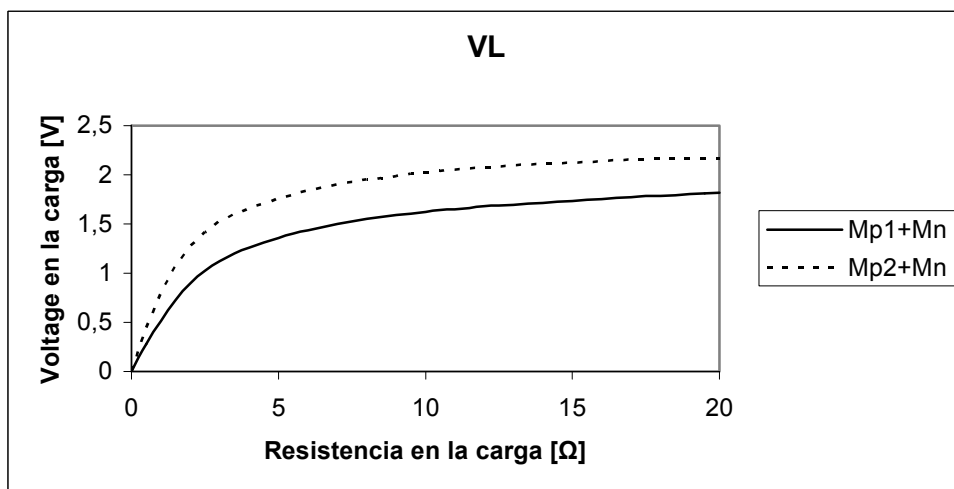


Figura 4.75. Comparativa de la evolución de la tensión en la carga.

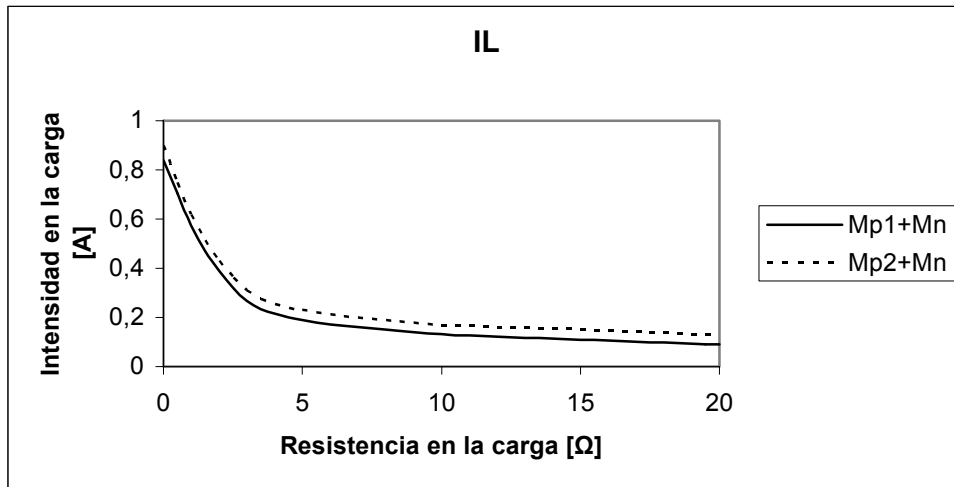


Figura 4.76. Comparativa de la evolución de la corriente en la carga.

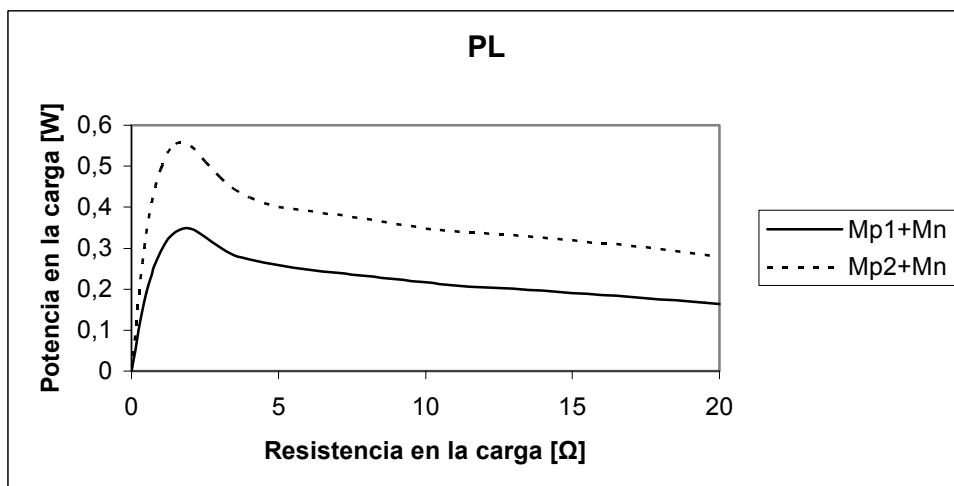


Figura 4.77. Comparativa de la evolución de la potencia en la carga.

#### 4.8. CONCLUSIONES.

En este capítulo se han caracterizado dos células termoeléctricas, debiéndose destacar unas mejores características termoeléctricas en el módulo con *thermo-couples* que contienen como material p el  $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0,3}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{0,67}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0,03}$  con dopado 2 de  $(\text{SbI}_3\text{Te})$ , resultado que era de esperar debido a las mejores características termoeléctricas que se obtuvieron en la caracterización de este material semiconductor respecto del otro material tipo p, en este mismo rango de temperaturas de 270 a 450 °K.

Se puede deducir una relación muy directa de las propiedades termoeléctricas del módulo con las del material constituyente de los *pellet* de las *thermo-couple*; confirmando las afirmaciones del capítulo 3 de esta misma memoria en el estudio y análisis de la influencia de las propiedades de los *pellet* en el módulo termoeléctrico.

Las comparaciones de los resultados de las simulaciones, los resultados experimentales y las soluciones obtenidas muestran una correlación muy buena, especialmente para el calor extraído desde la cara fría. Por otro lado, cabe señalar pequeñas desviaciones en el voltaje debidas en gran medida a los no muy conocidos valores de la conductividad real y al grosor de las uniones de cobre del termoelemento en la fabricación del módulo.

Así pues, además de caracterizar estas dos células, se ha comprobado la bondad del modelo en elementos finitos utilizado, ya que las aproximaciones a la realidad final son muy ajustadas. Y tal como se ha comentado en el párrafo anterior, se confirma la influencia decisiva del comportamiento del material en las propiedades termoeléctricas de la célula en el rango de temperaturas considerado.



## CAPÍTULO 5

# DISEÑO DE UNA ESTRUCTURA TERMOELÉCTRICA EN FUNCIONAMIENTO COMO GENERADOR Y CON TIEMPO DE INERCIA BAJO CON MATERIALES BASADOS EN $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{1-x-y}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_x(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_y$ PARA UNA APLICACIÓN INDUSTRIAL

### 5.1. GENERALIDADES.

Ya se ha comentado la tendencia de unos investigadores de avanzar en el desarrollo de nuevas estructuras considerando la utilización de nuevos materiales en la constitución de los *pellet* que conforman la placa; mientras que otros profundizan en el estudio de los fenómenos termoeléctricos y en la geometría de los *pellet* y placa termoeléctrica. También se ha comentado que para obtener diseños realmente ajustados a las exigencias de cada aplicación, es necesario un diseño del sistema térmico atendiendo a estas necesidades específicas, huyendo de la utilización de placas comerciales estándar.

Trabajando en este sentido, en el presente capítulo, se describe cómo variando tanto la geometría de los *pellet* como del sistema termoeléctrico, y a la vez utilizando materiales tipo p como el  $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0,3}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{0,67}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0,03}$  por una parte y materiales de tipo n como el  $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0,8}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{0,1}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0,1}$  por otra; se han construido las *thermo-couples* de un sistema termoeléctrico para dedicarlo a una aplicación industrial concreta con unas exigencias que no cumple ninguna placa termoeléctrica comercial..

Como es imprescindible en cualquier diseño de aplicación comercial, el sistema termoeléctrico diseñado y construido, ha superado altas exigencias, no sólo a nivel termoeléctrico, sino también las propias de los requerimientos de cualquier aplicación industrial, tanto a nivel de fabricación, como de instalación, transporte, mantenimiento; etc. Estos aspectos industriales pueden visualizarse en uno de los anexos a esta memoria, desarrollándose en este apartado de la memoria sólo aspectos propios de la investigación.

### 5.2. DESARROLLO DEL TEG (THERMO ELECTRIC GENERATOR).

Visto el buen comportamiento de las células descritas y analizadas en el capítulo anterior, se ha desarrollado una estructura termoeléctrica de aplicación industrial que se ha denominado TEG (*thermo electric generator*), que alcanza además de unas exigencias termoeléctricas concretas, unos tiempos de cambio entre un estado en donde existe un funcionamiento estacionario con una diferencia de temperatura determinada y otro estado con diferencia de temperatura nula con tiempo de inercia pequeño. Ello supone una alta exigencia a nivel de funcionamiento.

Algunos autores ya han tratado el tema de utilizar la célula termoeléctrica como generador [94][99], sin embargo, en este caso se necesitan unas características especiales de respuesta en el tiempo [95][98].

### 5.2.1. ESTRUCTURA.

Para conseguir las prestaciones deseadas de tener un funcionamiento estacionario con una diferencia de temperatura determinada y otro estado con diferencia de temperatura nula con tiempo de inercia pequeño; se ha constituido una estructura de dos niveles, tal como se observa en la figura 5.1.

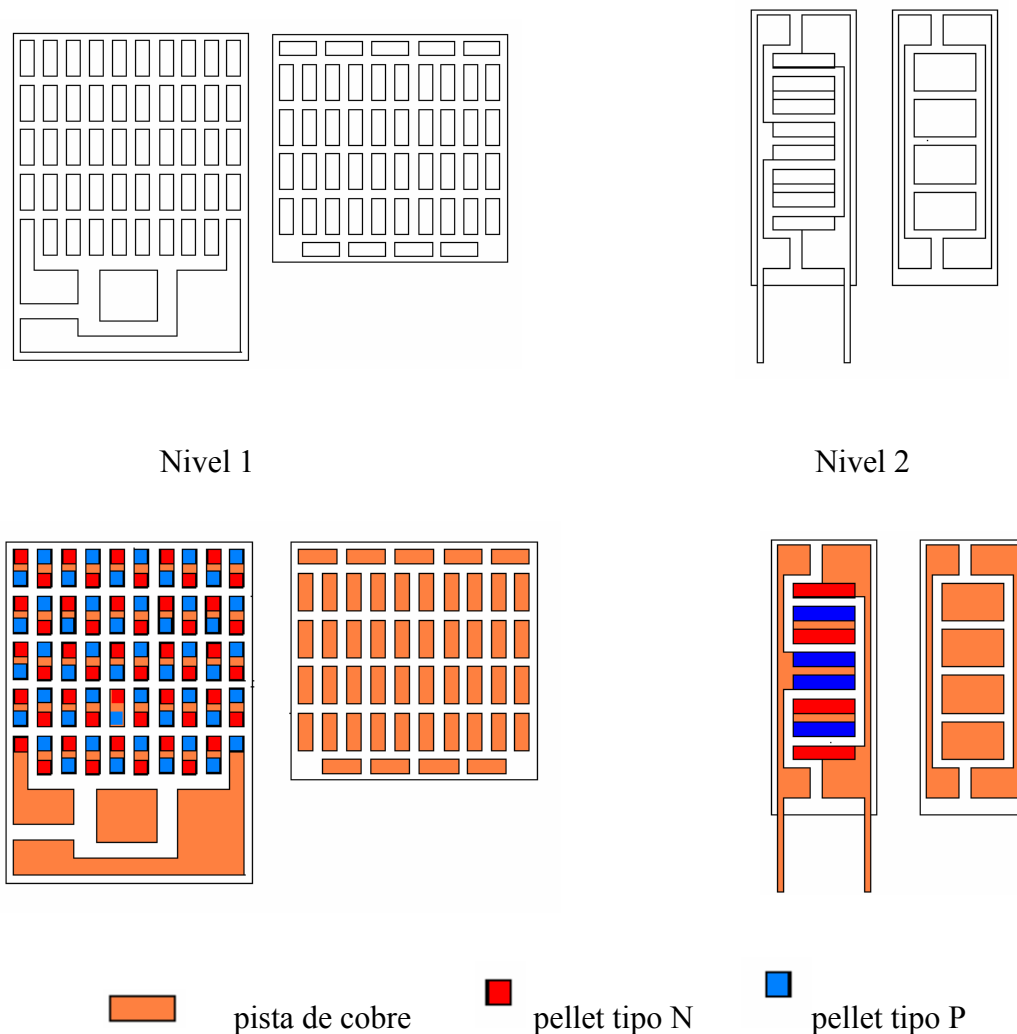


Figura 5.1. Niveles 1 y 2.

El nivel 1 es la placa termoeléctrica diseñada, caracterizada, descrita y analizada en el capítulo anterior, y compuesta por *thermo-couples* de los materiales **Mp2** y **Mn**.

El nivel superior del sistema termoeléctrico, se ha diseñado y construido con el siguiente dimensionado:

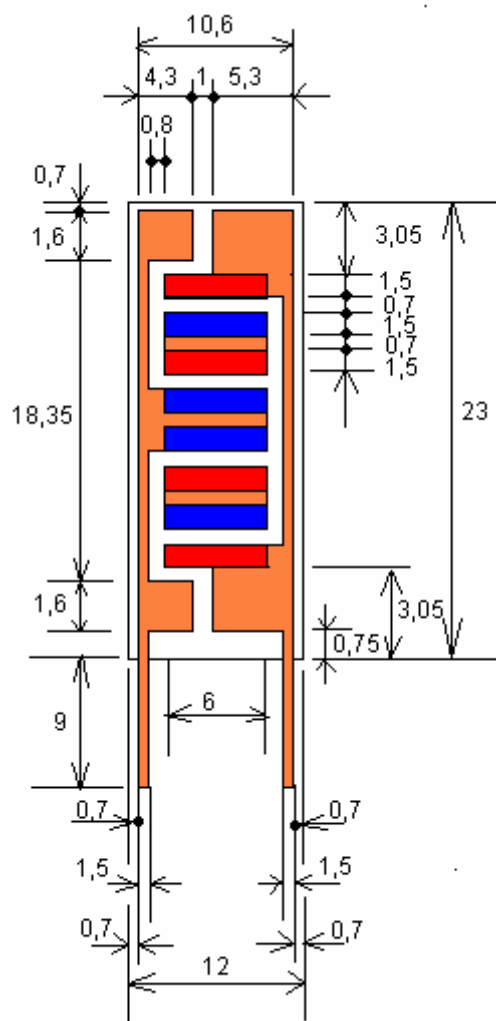


Figura 5.2. Dimensionado en mm de la parte inferior del nivel 2.  
(Vista desde la cara interna con las pistas de cobre sobre la cerámica)



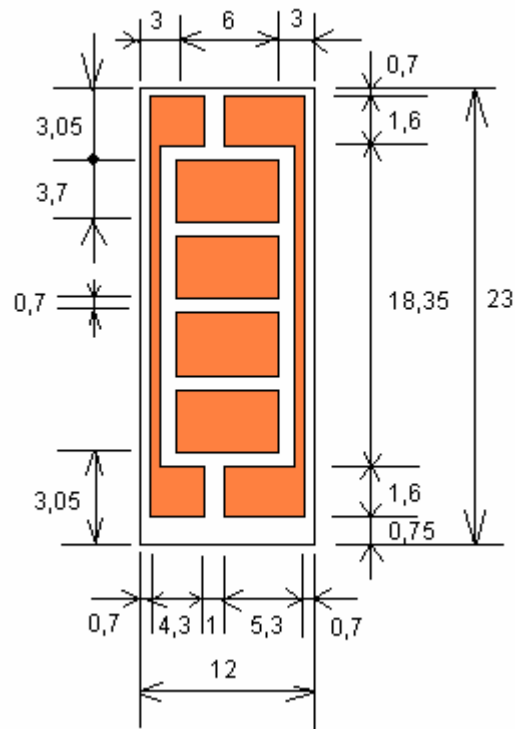


Figura 5.3. Dimensionado en mm de la parte superior del nivel 2.  
(Vista desde la cara interna con las pistas de cobre sobre la cerámica)

En este nivel 2, los *pellet* tienen, como se observa en la figura 5.6, una superficie de contacto de 6mm x 1,5mm y una altura de 1,5mm.

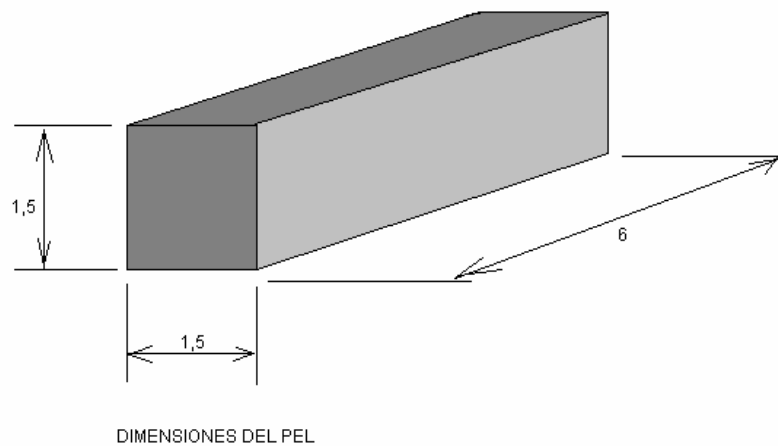


Figura 5.4. Dimensionado en mm del pellet en el nivel 2.

## 5.2.2. MODELADO DE LA PLACA DEL NIVEL 2.

Para el modelado y simulación, previos a la fabricación y posterior análisis, se ha utilizado el mismo modelo en elementos finitos utilizado el capítulo 4 de esta misma memoria para el diseño de la placa que se utiliza como nivel 1 del actual diseño.

Para la aplicación del modelo se dispone de las características termoeléctricas de los materiales semiconductores (**Mp2 y Mn**) que se utilizan en la constitución de las parejas p/n, también descritas en el capítulo anterior

Se deben considerar también, al igual que en el nivel 1 y aplicando los mismos valores que en dicho nivel, las características termoeléctricas de los semiconductores, las propiedades del resto de elementos constitutivos del sistema termoeléctrico, como son: el cobre, la cerámica y las soldaduras para aproximarnos de la manera más ajustada posible a la realidad.

Cabe señalar que se han aplicado también todas las consideraciones descritas en el apartado (3.4.1.) del capítulo 3 de esta memoria

## 5.2.3. SIMULACIÓN DE LA ESTRUCTURA.

Para el modelo se ha utilizado el mismo modelo en elementos finitos en tres dimensiones utilizado en la simulación y diseño de las placas anteriores, cambiando ahora las condiciones de contorno; así para este caso las condiciones de contorno se han establecido de este modo:

- El contorno entero se supone cerrado y por lo tanto térmicamente aislado excepto las caras cerámicas (superior e inferior) que se consideran a una temperatura constante. Por lo tanto se ha supuesto que no existe convección hacia el exterior en los termoelementos del contorno.
- Se supone todo el contorno eléctricamente aislado, excepto los extremos de los conductores de cobre donde entra y sale la corriente eléctrica.
- La parte simétricamente plana se ha mantenido aislada eléctricamente y térmicamente como condición de simetría.

Por tanto nuestro modelo admite 3 parámetros de entrada, los cuales son: corriente eléctrica a través del modulo y las temperaturas de la cara caliente y la cara fría.

### 5.2.3.1. Resultados de la simulación.

En este apartado se simulará el comportamiento de la célula termoeléctrica correspondiente a este nivel dos.

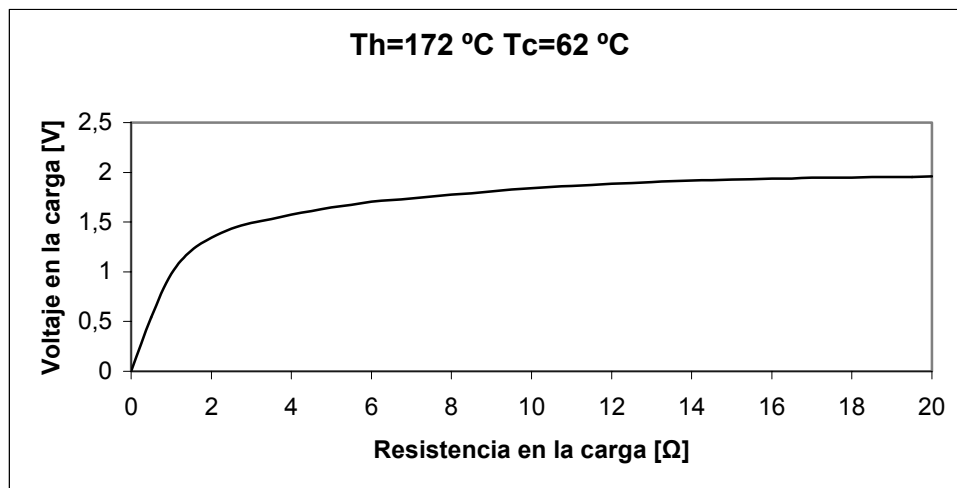


Figura 5.5. Evolución de la tensión en bornes del módulo.

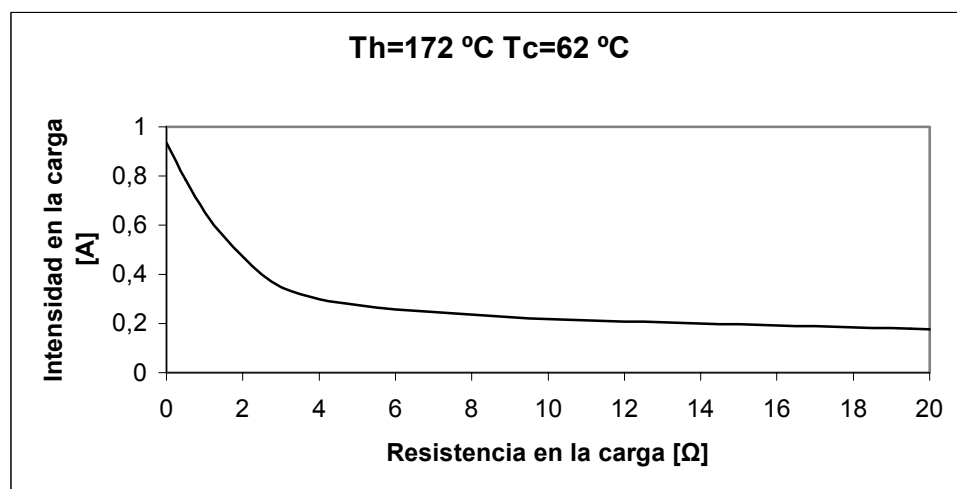


Figura 5.6. Evolución de la intensidad en bornes del módulo.

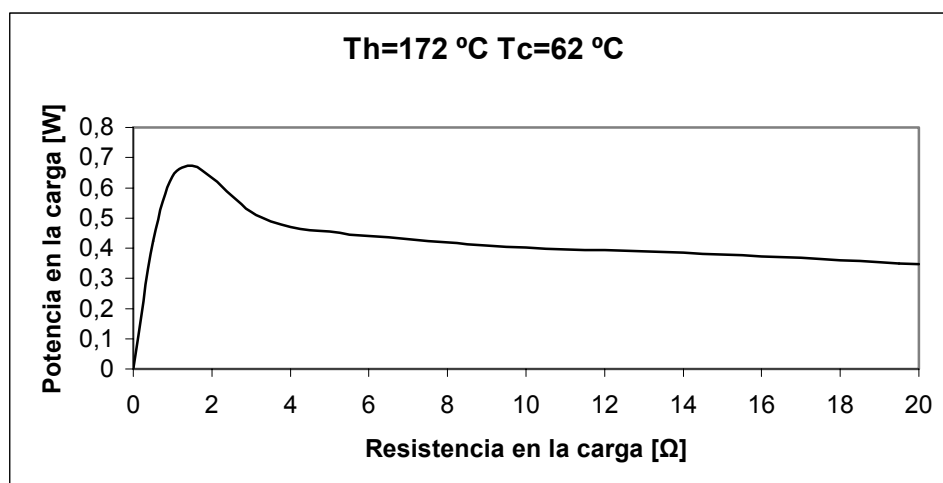


Figura 5.7. Evolución de la potencia en función de la carga.

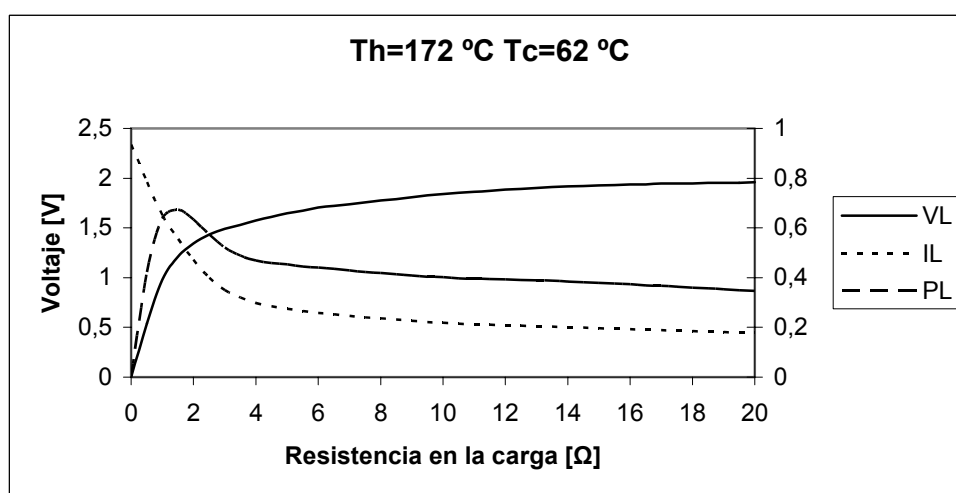


Figura 5.8. Evolución conjunta  $V$ ,  $I$  y  $P$  en bornes de la célula.

### 5.2.3.2. Mediciones efectuadas sobre la célula.

En este apartado se mostrarán los resultados obtenidos en la carga al aplicar a la estructura termoeléctrica  $170\text{ °C}$  en la cara caliente y  $60\text{ °C}$  en la cara fría de esta placa correspondiente al nivel 2.

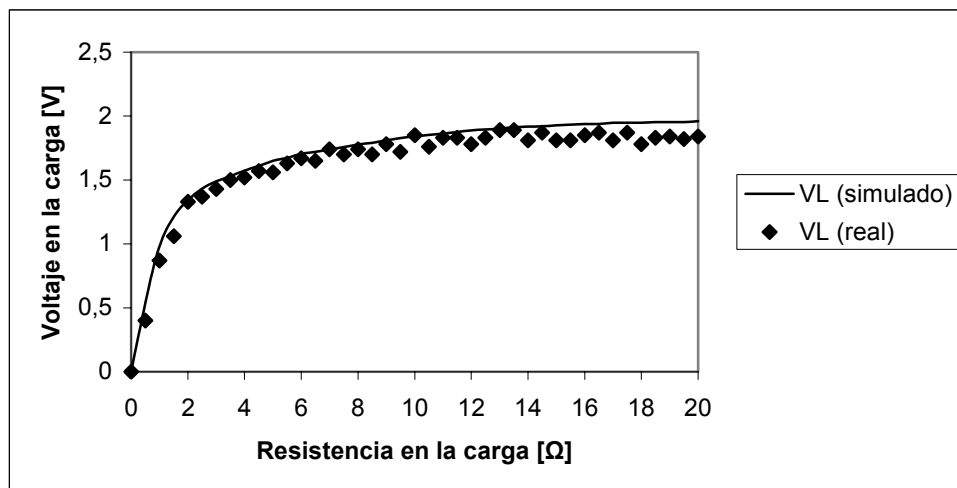


Figura 5.9. Evolución de la tensión (real y simulada) en bornes del módulo.

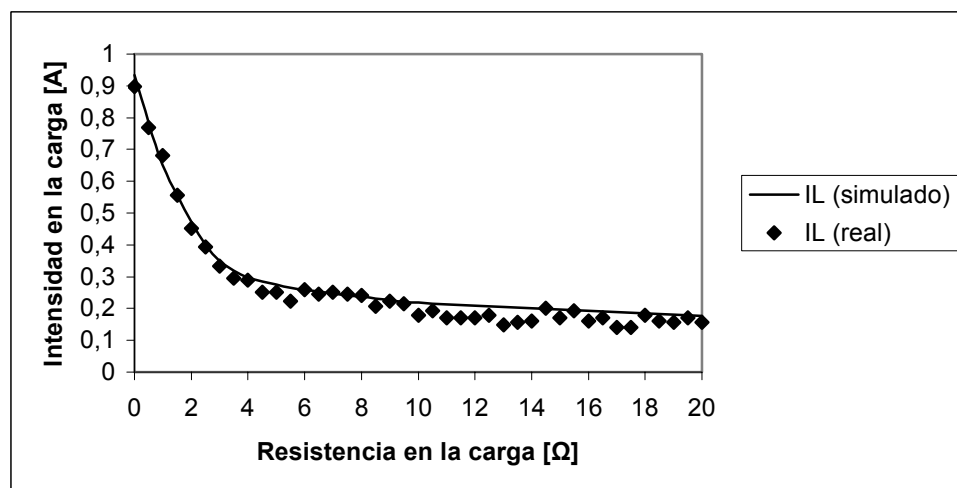


Figura 5.10. Evolución de la intensidad (real y simulada) en bornes del módulo.

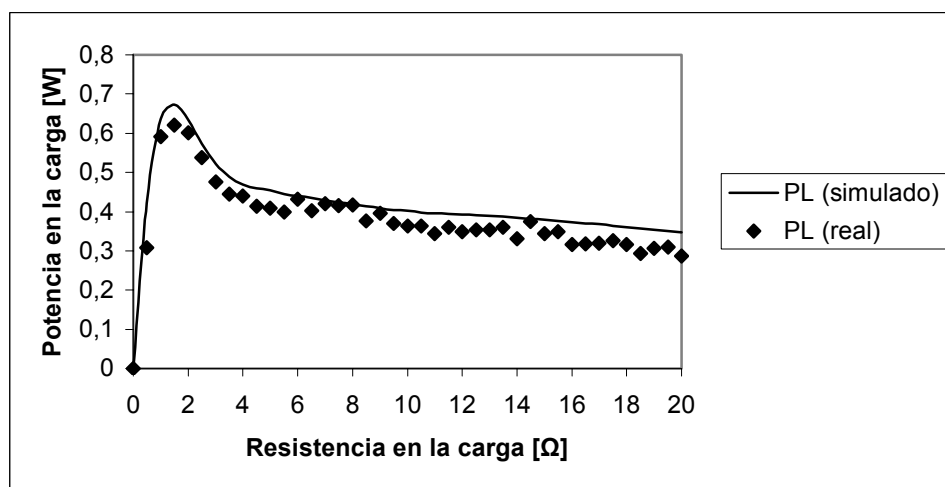


Figura 5.11. Evolución de la potencia (real y simulada) en función del módulo.

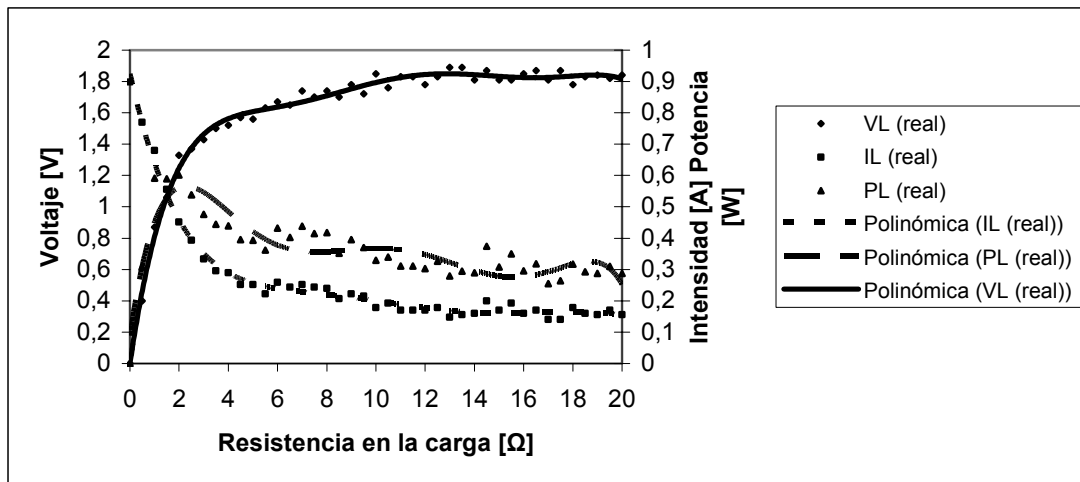


Figura 5.12. Evolución conjunta  $V, I, P$  reales y su tendencia.

## 5.2.4. ESTRUCTURA COMPLETA DE TEG.

El sistema TEG definitivo tiene una estructura de dos niveles, tal y como se ha reseñado anteriormente, y está constituido por la unión de la placa desarrollada en el capítulo 4 como nivel 1 y de la placa desarrollada en los apartados anteriores como nivel 2, tal y como se muestra en la siguiente figura 5.13.

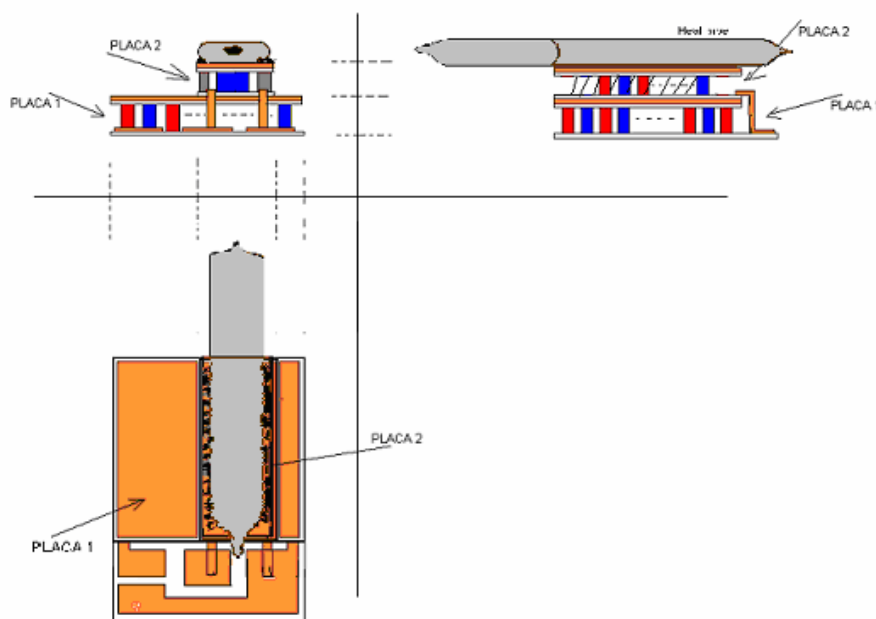


Figura 5.13. Estructura total TEG.

### 5.2.5. SIMULACIÓN DE LA ESTRUCTURA COMPLETA DE TEG.

Para la simulación se ha tenido en cuenta el dimensionado que se detalla a continuación.

El alzado visto desde la parte de contactos entre niveles es el siguiente:

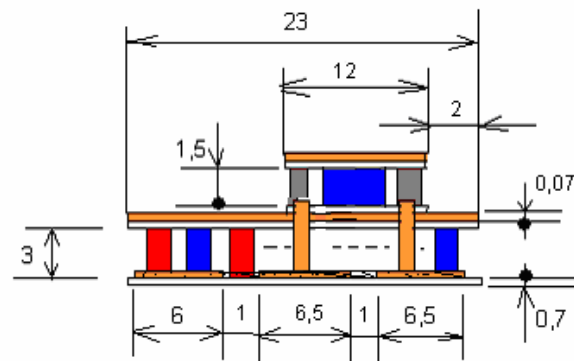


Figura 5.14. Dimensionado en mm del alzado de TEG.

El dimensionado en planta, visto desde la parte superior, es el de la siguiente figura:

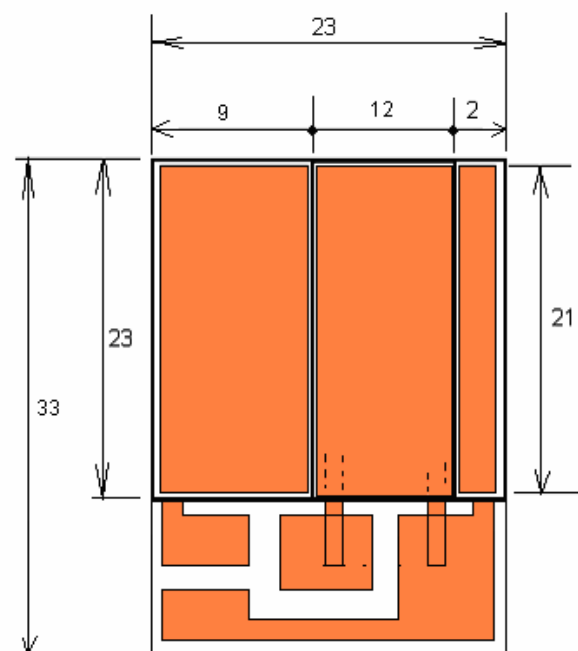


Figura 5.15. Dimensionado en mm de la planta de TEG.

El dimensionado de TEG visto desde el alzado lateral es el siguiente,

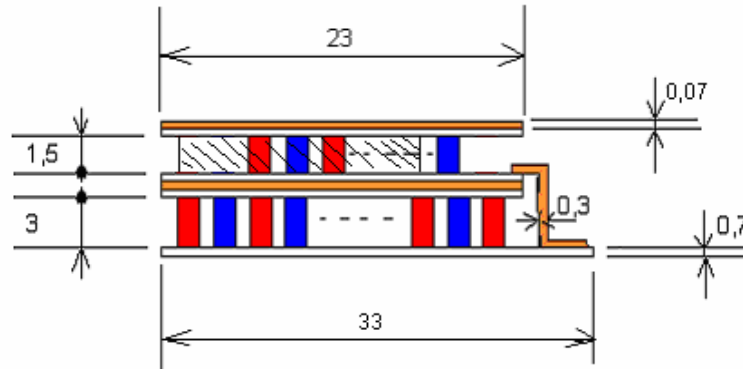


Figura 5.16. Dimensionado en mm del alzado lateral de TEG.

Se toman unas dimensiones de los semiconductores constitutivos de las *thermo-couple*, del nivel 1 de 1,5mm x 1,5mm de superficie de contacto y una altura de 3mm, y con unas dimensiones de los semiconductores constitutivos de las *thermo-couple* del nivel 2 de 1,5mm x 6mm de superficie de contacto y una altura de 1,5mm. Este tamaño de los *pellet*, con una superficie de contacto como la señalada, es para conseguir el nivel de corriente necesario con una placa de estas dimensiones. Cabe señalar que el tamaño y volumen de todo el sistema TEG venían condicionados por las necesidades propias de la aplicación.

También se han colocado unas barras de cobre, necesarias para rectificar las inercias de cambio entre los dos estados indicados anteriormente. El dimensionado de las barras de cobre es de 1,5mm x 16mm de superficie de contacto y una altura de 1,5mm.

Todas las *thermo-couples* están constituidas por los materiales descritos en el capítulo 4 como **Mp2** y **Mn**, de los cuales se conoce perfectamente sus características; así como de los materiales constitutivos de las placas como son cerámica, contactos de cobre y soldadura que ya se han reseñado en el capítulo 4.

Para el modelado se ha utilizado el mismo modelo en elementos finitos en tres dimensiones utilizado en la simulación y diseño de las placas anteriores, ahora bien cambiando las condiciones de contorno; así para este caso las condiciones de contorno se han establecido de este modo:



- El contorno entero se supone cerrado y por lo tanto térmicamente aislado excepto las caras cerámicas (superior e inferior) que se consideran a una temperatura constante. Por lo tanto se ha supuesto que existe no convección hacia el exterior en los termoelementos del contorno.
- Se supone todo el contorno eléctricamente aislado, excepto los extremos de los conductores de cobre donde entra y sale la corriente eléctrica.
- La parte simétricamente plana se ha mantenido aislada eléctricamente y térmicamente como condición de simetría.

Por tanto nuestro modelo admite 3 parámetros de entrada, los cuales son: corriente eléctrica a través del módulo y las temperaturas de la cara caliente y la cara fría.

### 5.2.5.1. Resultados de la simulación.

En este apartado se simulará el comportamiento de la célula termoeléctrica TEG, funcionando como generador.

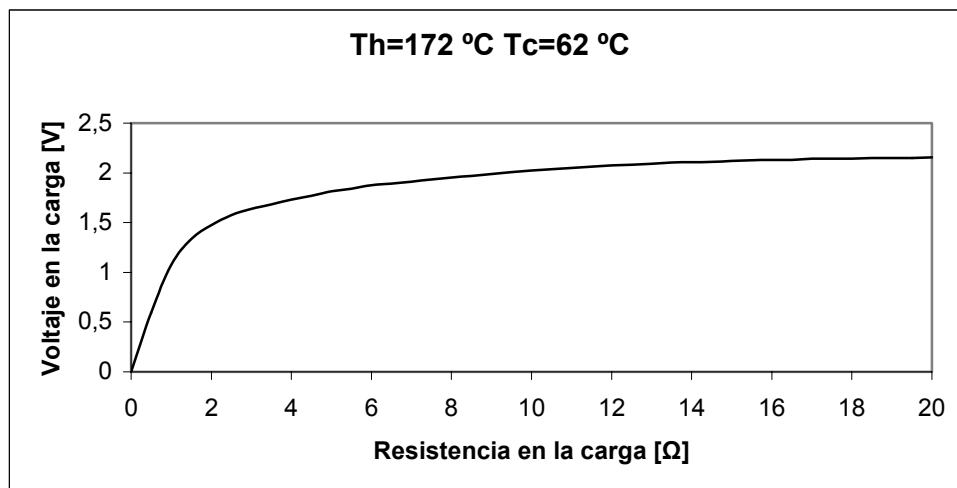


Figura 5.17. Evolución de la tensión en bornes del módulo termoeléctrico.

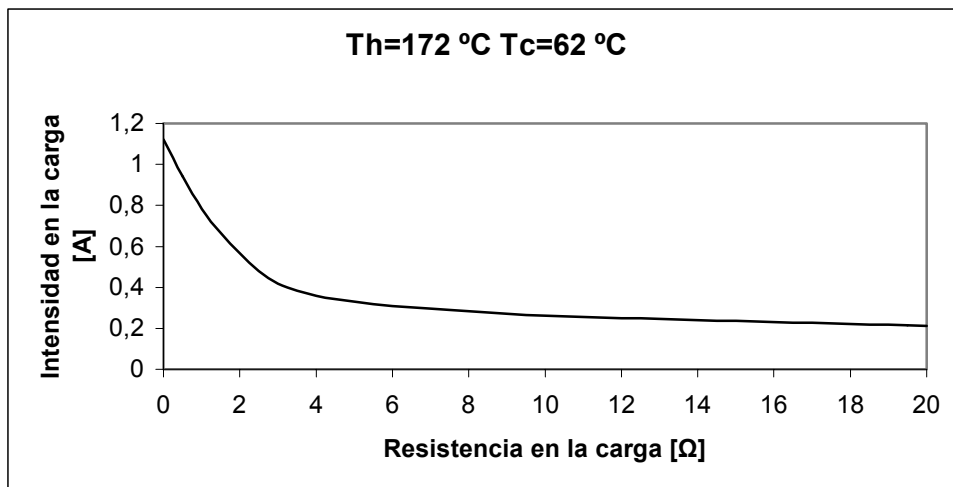


Figura 5.18. Evolución de la intensidad en bornes del módulo.

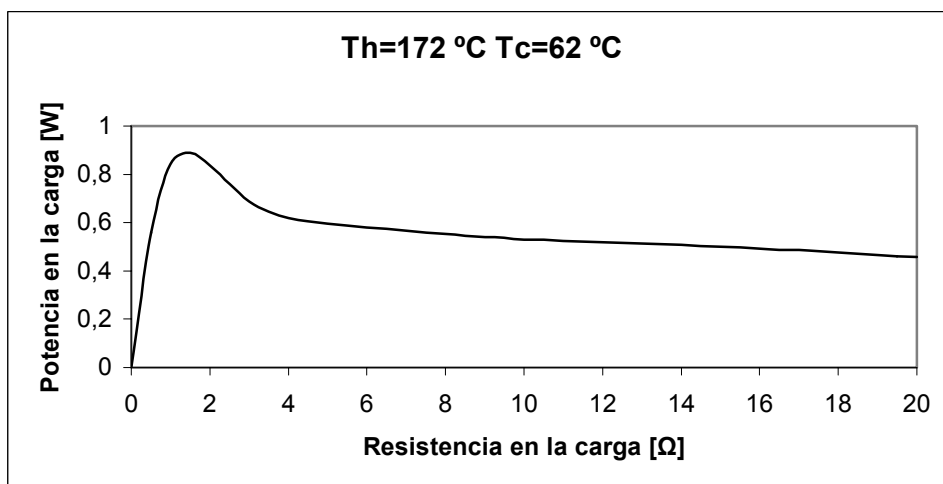


Figura 5.19. Evolución de la potencia en función de la carga.

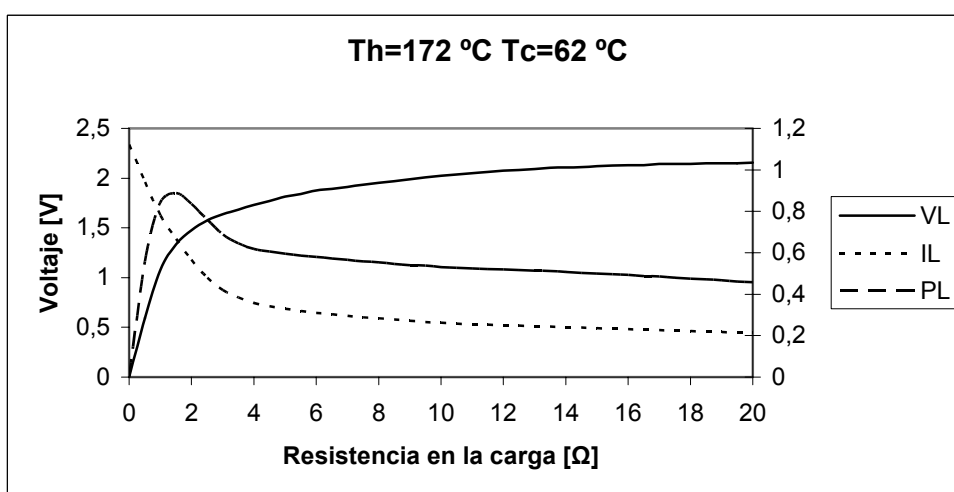


Figura 5.20. Evolución conjunta  $V$ ,  $I$  y  $P$ .

### 5.2.5.2. Gráfico proporcionado por el fabricante.

Una vez fabricado el dispositivo, el fabricante suministró el siguiente gráfico del comportamiento del sistema termoeléctrico.

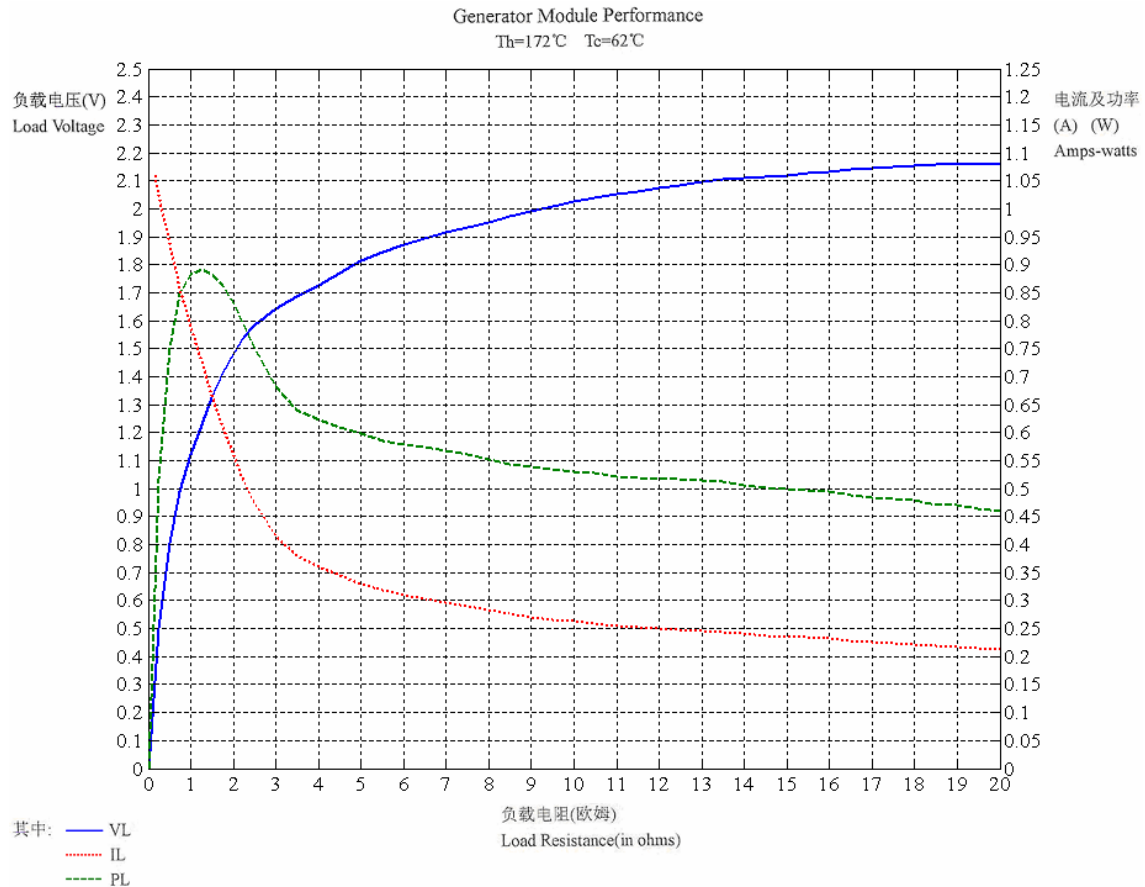


Figura 5.21. Evolución conjunta de  $V_L$ ,  $I_L$  y  $P_L$  proporcionada por el fabricante.

### 5.2.5.3. Mediciones efectuadas en nuestro laboratorio.

Aunque los datos suministrados por el fabricante deben ser suficientemente fiables, se han realizado de nuevo mediciones en varios módulos, para confirmar su comportamiento; así pues, en este apartado se mostrarán los resultados obtenidos en la carga al aplicar a la estructura termoeléctrica  $170^{\circ}C$  en la cara caliente y  $60^{\circ}C$  en la cara fría.

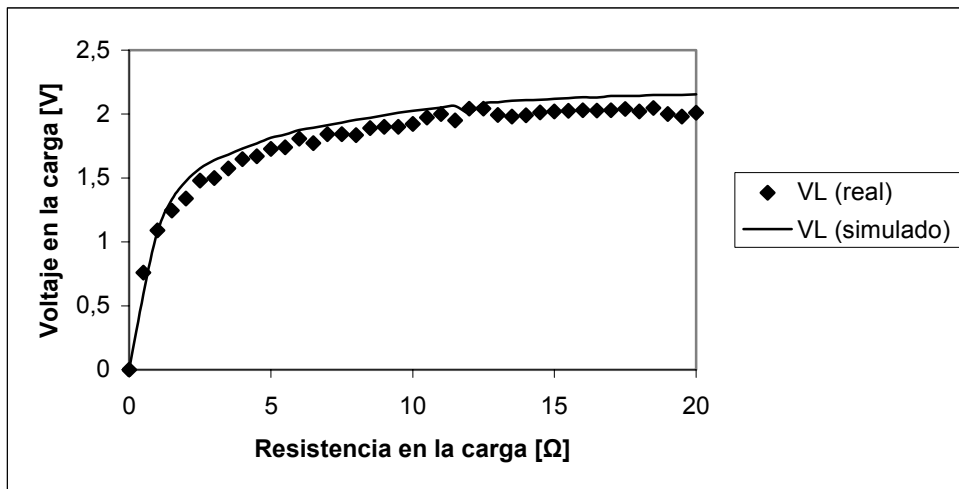


Figura 5.22. Evolución de la tensión (real y simulada) en bornes del módulo.

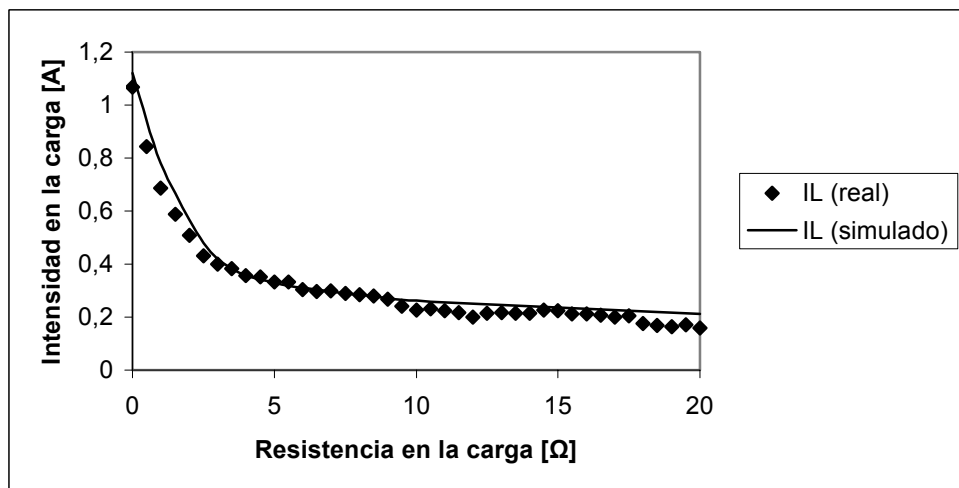


Figura 5.23. Evolución de la intensidad (real y simulada) en bornes del módulo.

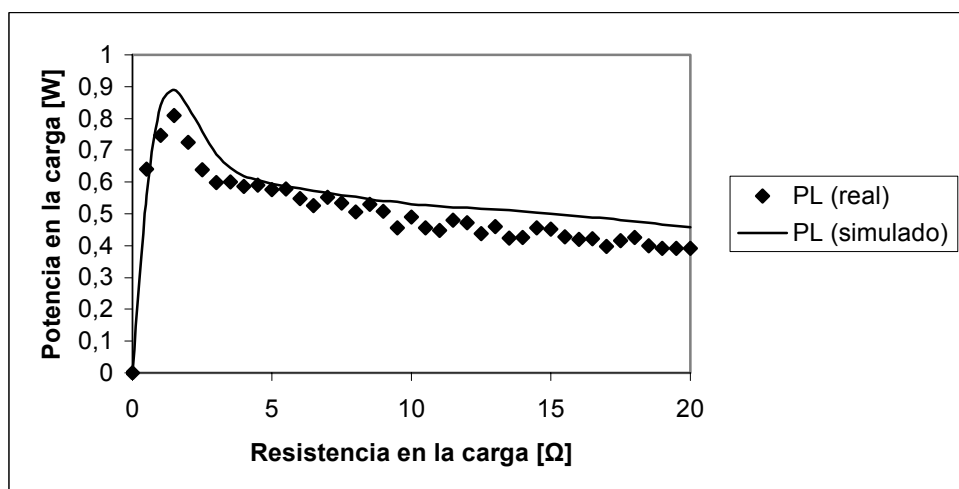


Figura 5.24. Evolución de la potencia (real y simulada) en función de la carga.

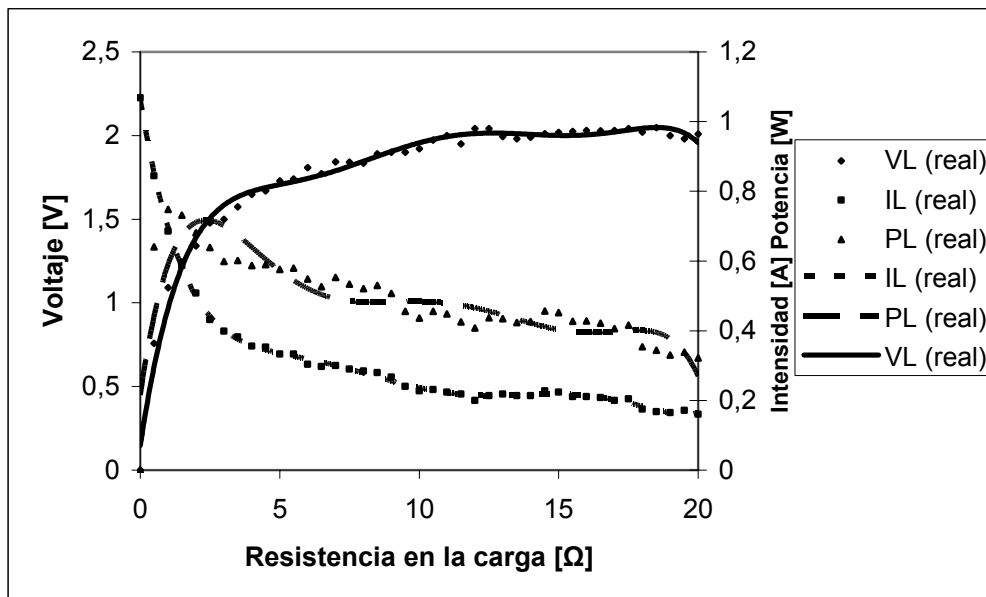


Figura 5.25. Evolución conjunta  $V$ ,  $I$ ,  $P$  reales y su tendencia en bornes de la célula.

De todas las gráficas, incluidas las suministradas por el fabricante, se observa una muy buena aproximación de los resultados de la simulación dados por el modelo en elementos finitos aplicando las condiciones de contorno señaladas anteriormente. Lo cual confirma la suficiente aproximación del modelo a la realidad.

Cabe señalar que algunas placas se han fabricado sin cerrar el contorno exterior, con lo cual se ha producido un efecto de convección contrario al señalado en las condiciones de contorno. Ello se ha hecho así, para realizar algunas medidas en el interior de la placa y hacer algunos estudios sobre el efecto entre *pellet*. Aún en estas condiciones en las cuales ha habido una mayor separación entre la simulación y los resultados obtenidos, esta diferencia no ha sido excesiva; ello se debe muy probablemente a las propiedades isotrópicas de la estructura cristalina de los *pellet*, ya que aunque existe dispersión por convección lateral, es muy poca comparada con la dirección principal del eje de simetría.

Una vez cubiertas las especificaciones de las necesidades termoeléctricas a cubrir por el sistema TEG; se encontró que el sistema completo no cubría las exigencias en los tiempos de respuesta necesarios para la aplicación a la que va destinado el sistema termoeléctrico.

Ello obligó a un estudio de los fenómenos de respuesta en frecuencia de la célula [95] [96], y a un desarrollo que se detalla en los siguientes apartados. Todo ello con el fin de conseguir las especificaciones de respuesta marcadas por las necesidades de la aplicación industrial.

### 5.3. INERCIA EN LA RESPUESTA DEL SISTEMA TERMOELÉCTRICO.

En el diseño aparece un nuevo reto, como es el tiempo de respuesta que necesita el sistema termoeléctrico para responder a las excitaciones al sistema. En este caso concreto, para conseguir las prestaciones deseadas debe tener un funcionamiento estacionario con una diferencia de temperatura determinada, y otro estado con diferencia de temperatura nula con tiempo de inercia pequeño.

Es entonces interesante para progresar en la caracterización y modelado del sistema termoeléctrico, el estudio del comportamiento de las células termoeléctricas; ante entradas de señal variable. En concreto cuando se aplica un pulso térmico o un pulso eléctrico el sistema térmico responde con cierta inercia; ya que, en algunas aplicaciones, como es la que nos ocupa, es muy importante la inercia en la respuesta de la placa termoeléctrica. Además este estudio contribuye a conocer las condiciones óptimas de funcionamiento. Por ejemplo, es interesante saber cual es la frecuencia máxima que puede tener la señal que se aplica para extraer un rendimiento máximo del módulo termoeléctrico.

Así, en el siguiente punto de la memoria, se estudia dicho comportamiento y se dan algunas relaciones que pueden definir un buen diseño y contribuir a su mejor caracterización.

#### 5.3.1. RESPUESTA FRECUENCIAL DE LA CÉLULA TERMOELÉCTRICA EN EL CONTROL DE BOMBEO.

El estudio de la respuesta del sistema termoeléctrico puede desarrollarse desde dos puntos de vista:

- Aplicando a la termocélula un pulso de flujo de calor, obteniéndose una respuesta en modo Seebeck
- Aplicando un pulso de tensión (corriente) eléctrica, obteniéndose una respuesta en modo Peltier.

El flujo de calor a través de un elemento semiconductor está dado por el "laplaciano" de la variación de temperatura, es decir:

$$\nabla T = \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \quad (5.1)$$

que si se expresa en una dimensión para simplificar, queda la expresión:

$$\frac{\partial^2 T(x, t)}{\partial x^2} = \frac{1}{\beta} \cdot \frac{\partial T(x, t)}{\partial t} \quad (5.2)$$

donde:

$$\beta = \frac{k}{\rho \cdot c} \text{ es la difusividad térmica .}$$

k es la conductividad térmica.

$\rho$  es la densidad.

c es la capacidad específica de calor.

Cuando se aplica un pulso térmico (a flujo de calor constante) en un semiconductor, tal como se indica en la siguiente figura:

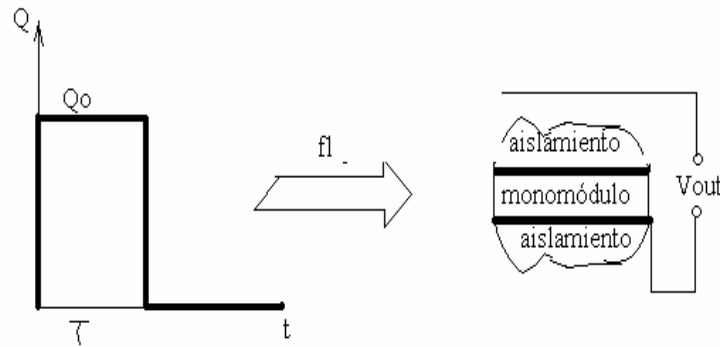


Figura 5.26. Sistema de mono-módulo ante un pulso térmico.

se obtiene según [97] una expresión simplificada de la tensión de Seebeck dada por:

$$E(t) = \alpha \cdot \frac{Q_0}{k} \cdot l \cdot \left\{ -1 + \frac{8}{\pi^2} \cdot e^{-\frac{\pi^2 t}{4 \tau_1}} \right\} + \eta(t - \tau) \cdot \alpha \cdot \frac{Q_0}{k} \cdot l \cdot \left\{ 1 - \frac{8}{\pi^2} \cdot e^{-\frac{\pi^2 (t - \tau)}{4 \tau_1}} \right\} \quad (5.3)$$

donde  $\eta(y)$  es la función de Heaviside, es decir,

$$\eta(y) = \begin{cases} 1 & \text{si } y > 0 \\ 0 & \text{si } y \leq 0 \end{cases}$$

además 
$$\tau_1 = \frac{l^2}{\beta}$$

$\tau_1$ ,  $l$ ,  $k$  y  $\alpha$  son características propias del semiconductor utilizado y el conocimiento de la fuerza electromotriz generada nos puede dar información de él. De todas formas también se puede ampliar este desarrollo comprobando cual sería el comportamiento de la célula unitaria termoeléctrica sin más que atender al siguiente esquema:

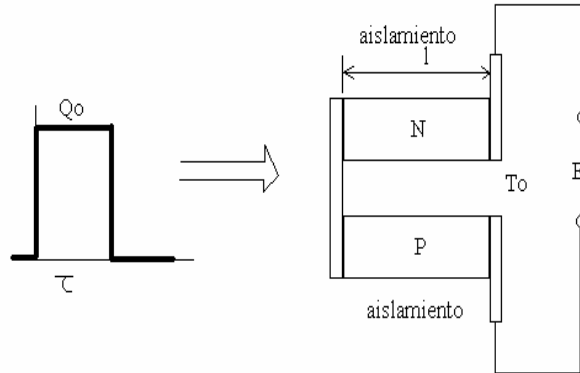


Figura 5.27. Sistema de thermo-couple en modo Seebeck.

Si se considera que el valor máximo de  $E$  se obtiene cuando han transcurrido unos cuatro  $\tau_1$  aproximadamente, tendremos:

$$E_{\max}(t)|_{t=4\tau_1} = 2 \cdot \bar{\alpha} \cdot \frac{Qo}{k} \cdot l \cdot \left\{ -1 + \frac{8}{\pi^2} \cdot e^{-\frac{\pi^2}{4} \frac{t}{\tau_1}} \right\} = 2 \cdot \bar{\alpha} \cdot \frac{Qo}{k} \cdot l \cdot \left\{ -1 + \frac{8}{\pi^2} \cdot e^{-\pi^2} \right\} \quad (5.4)$$

que se puede aproximar por:

$$E_{\max} = -2 \cdot \bar{\alpha} \cdot \frac{Qo}{k} \cdot l \quad (5.5)$$

En donde  $\bar{\alpha}$ ,  $\bar{k}$  y  $\bar{\tau}_1$  son valores medios de las características de los semiconductores.

### 5.3.2. RENDIMIENTO.

Colocando una carga  $RL$  en el sistema es posible conocer el rendimiento del sistema. En este caso, teniendo en cuenta las pérdidas del circuito, la diferencia de potencial máxima en bornes de la carga es:

$$V_{\text{outm}} = E_{\max} - I \cdot R = \alpha \cdot (T_1 - T_0) - I \cdot R \quad (5.6)$$



donde  $T_1$  es la temperatura de la cara caliente justamente en el instante  $t=\tau$ , es decir, cuando la fuerza electromotriz es máxima.

La eficiencia del sistema actuando en modo Seebeck debe ser:

$$\eta = \frac{P_e}{Q_{caliente}} = \frac{\alpha \cdot (T_1 - T_0) - I \cdot R}{\alpha \cdot T_1 + \frac{k \cdot (T_1 - T_0) - I \cdot R}{I} - \frac{I \cdot R}{2}} = \frac{E_{max} - IR}{\alpha \cdot T_1 + \frac{\frac{k}{\alpha} \cdot E_{max} - I \cdot R}{I} - \frac{I \cdot R}{2}} \quad (5.7)$$

Transformando la expresión anterior, se visualiza la relación entre el rendimiento y  $\tau$ :

$$\frac{\eta \cdot \alpha \cdot T_1 + I \cdot R \cdot \left[1 - \frac{\eta}{2}\right]}{1 - \frac{\eta \cdot k}{\alpha \cdot I}} = E_{max} \Big|_{\tau=4\tau_1} = 2 \cdot \alpha \cdot \frac{Q_0}{k} \cdot l \quad (5.8)$$

También se puede relacionar el flujo de calor  $Q_0$  con la corriente que atraviesa el mono-módulo y el rendimiento, según:

$$Q_0 = \frac{k}{2 \cdot \alpha \cdot l} \cdot \frac{\eta \cdot \alpha \cdot T_1 + I \cdot R \cdot \left[1 - \frac{\eta}{2}\right]}{1 - \frac{\eta \cdot k}{\alpha \cdot I}} \quad (5.9)$$

Con (5.8) y (5.9) se pueden manejar los resultados anteriores de forma bidireccional, es decir, tratar el sistema también en modo Peltier.

### 5.3.3. FRECUENCIA LÍMITE.

La frecuencia de los pulsos de  $Q$  iniciales puede darnos información del comportamiento de la mono-célula y darnos información de la inercia de respuesta de la misma.

El decrecimiento o descarga en modo Seebeck de la tensión se puede expresar como:

$$E(t) = \alpha \cdot \frac{Q_0}{k} \cdot l \cdot \frac{8}{\pi^2} \cdot \left(1 - e^{-\frac{\pi^2 \tau}{4 \tau_1}}\right) \cdot e^{-\frac{\pi^2 t}{4 \tau_1}} \quad (5.10)$$

y con  $\tau=4\tau_1$  se tiene, aproximadamente, la evolución de la tensión de Seebeck a partir de la extinción del pulso de calor o de tensión.

$$E(t) = \alpha \cdot \frac{Q_0}{k} \cdot l \cdot \frac{8}{\pi^2} \cdot e^{-\frac{\pi^2 \cdot t}{4 \cdot \tau_1}} \quad (5.11)$$

y despejando el tiempo en esta expresión queda:

$$t = \frac{4 \cdot \tau_1}{\pi^2} \cdot \ln \left( \frac{E(t)}{\alpha \cdot \frac{Q_0}{k} \cdot l \cdot \frac{8}{\pi^2}} \right)$$

Ahora bien, si se impone que el tiempo final es cuando  $E(t)$  es el 5% de  $E_{max}$ , se puede expresar la anterior relación como:

$$t_f = \frac{4 \cdot \tau_1}{\pi^2} \cdot \ln \left( \frac{0,05 \cdot E_{max}}{\alpha \cdot \frac{Q_0}{k} \cdot l \cdot \frac{8}{\pi^2}} \right) \quad (5.12)$$

y la frecuencia máxima de trabajo es

$$F_{max} = \frac{1}{t_f}$$

o bien:

$$F_{max} = \frac{1}{\frac{4 \cdot \tau_1}{\pi^2} \cdot \ln \left( \frac{0,05 \cdot E_{max}}{\alpha \cdot \frac{Q_0}{k} \cdot l \cdot \frac{8}{\pi^2}} \right)} \quad (5.13)$$

La constante eléctrica equivalente del comportamiento visto anteriormente es:

$$R \cdot C = \frac{4 \cdot \tau_1}{\pi^2} = \frac{4 \cdot l^2}{\pi^2 \cdot \beta} = \frac{4 \cdot l^2 \cdot \rho \cdot c}{\pi^2 \cdot k} \quad (5.14)$$

y si se multiplica y divide por el área transversal del mono-módulo quedaría la siguiente expresión:

$$R \cdot C = \frac{4 \cdot l^2 \cdot \rho \cdot c}{\pi^2 \cdot k} = \frac{4 \cdot l \cdot l \cdot A \cdot \rho \cdot c}{\pi^2 \cdot k \cdot A} = \frac{4 \cdot l \cdot m \cdot c}{\pi^2 \cdot k \cdot A} \quad (5.15)$$

Lo cual permite identificar los parámetros C como:

$$C = m \cdot c \quad (5.16)$$

donde m es la masa de los semiconductores y c es la capacidad específica de los mismos.

Y la resistencia R, como:

$$R = \frac{l}{k \cdot A} \quad (5.17)$$

Cuando la frecuencia es superior a la máxima, el poder de bombeo del sistema termoeléctrico disminuye. Esta circunstancia puede servir para controlar la cantidad de flujo de calor en modo Peltier o la tensión generada en modo Seebeck. En concreto la potencia instantánea en una carga  $R_L$  en modo Seebeck en función de la tensión de Seebeck es:

$$P_{RL}(t) = \left( \frac{(E_{\max}(t))^2}{(R + R_L)^2} \right) \cdot (R_L) \quad (5.18)$$

Aplicando McLaurin a la expresión (4.4) obtenemos de forma simplificada la expresión aproximada siguiente:

$$E_{\max}(\tau) = \alpha \cdot \frac{Q_0}{k} \cdot l \cdot \frac{\pi^2}{4} \cdot \frac{\tau}{\tau_1} \quad (5.19)$$

Trabajando entorno a un pulso de duración  $\tau_1$ , y suponiendo que el tiempo de subida es aproximadamente igual al tiempo de bajada, la frecuencia de trabajo será:

$$F = \frac{Q_0 \cdot \alpha \cdot \pi^2 \cdot l}{8 \cdot k \cdot \tau_1 \cdot E_{\max}} \quad (5.20)$$

Entonces la potencia media en la carga ( $P_m$ ) será:

$$P_m = F \cdot \int_0^{2\tau} P_{RL}(t) dt = C \cdot \frac{1}{2 \cdot \tau} \cdot \int_0^{2\tau} t^2 dt \quad (5.21)$$

$$P_m = C \cdot \frac{4 \cdot \tau^2}{3} = C_1 \cdot \tau^2$$

donde:

$$C_1 = \frac{4}{3} \cdot \left( \alpha \cdot \frac{Q_0}{k} \cdot 1 \cdot \frac{\pi^2}{4} \cdot \frac{1}{\tau_1} \right)^2 \cdot \frac{R_L}{(R + R_L)^2} \quad (5.22)$$

En la siguiente figura se muestra la evolución de la respuesta al pulso de calor o de tensión:

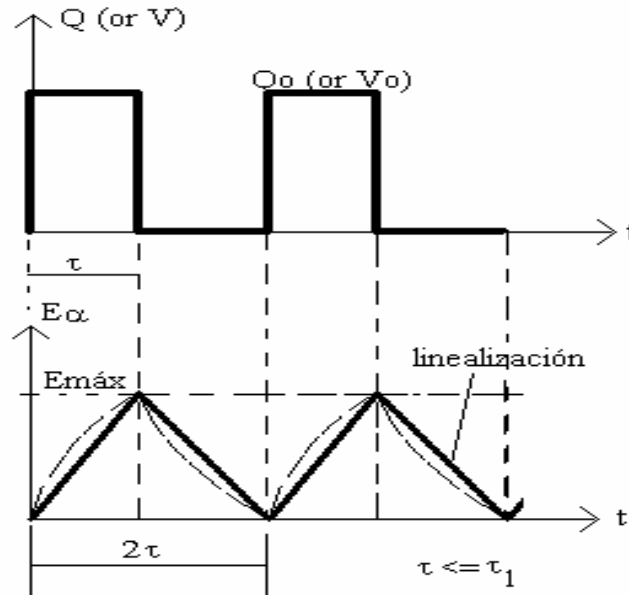


Figura 5.28. Respuesta al pulso.

Todas estas expresiones, permiten conocer la respuesta del sistema térmico en función de la frecuencia de trabajo de la señal que excita dicho sistema. En consecuencia, nos serviremos de ellas en el modelado y caracterización así como en el diseño y desarrollo de nuevas placas termoeléctricas para aplicaciones específicas.

De estas expresiones anteriores también se puede afirmar que es posible trabajar en modo Seebeck o en modo Peltier para conocer las características del sistema termoeléctrico sin más que conocer el rendimiento a máximo bombeo.

#### 5.4. INERCIA SISTEMA TEG.

Como ya se ha reseñado, en las distintas pruebas reales efectuadas, los parámetros termoeléctricos se ajustaron correctamente; sin embargo, la inercia era muy grande respecto a lo deseado.

A partir del estudio en respuesta del sistema descrito en el apartado anterior, y teniendo en cuenta que:

- Cuando la frecuencia es superior a la máxima el poder de bombeo del sistema termoeléctrico disminuye.
- A nivel estructural se debe considerar que cuanto mayor distancia hay entre la cara caliente y fría de la célula menor será la conductancia térmica y eso aumenta el rendimiento (semiconductores más largos que en la célula operando como Peltier), pero existe un compromiso; ya que si aumenta demasiado la longitud de los semiconductores también lo hace el efecto Joule que provoca una disminución de rendimiento; siempre hay una longitud óptima de funcionamiento, tal como se determina en el apartado 3.4 del capítulo 3 de esta misma memoria.

Para conseguir una disminución notable en el tiempo de paso entre estados se ha incorporado al sistema elementos conductores de cobre entre las caras del nivel 2 de la estructura termoeléctrica; con lo cual el tiempo de desenganche disminuye al disminuir la diferencia de temperatura que hay en ambas caras por conducción térmica, pero el tiempo de enganche tiende a empeorar, aunque finalmente ha sido posible encontrar un equilibrio con la colocación de un refrigerador de aletas en una cara del sistema TEG y un *heat pipe* sobre la placa del nivel 2.

La colocación y tamaño de las barras de cobre para conducir el calor se observan en la siguiente figura 5.29.

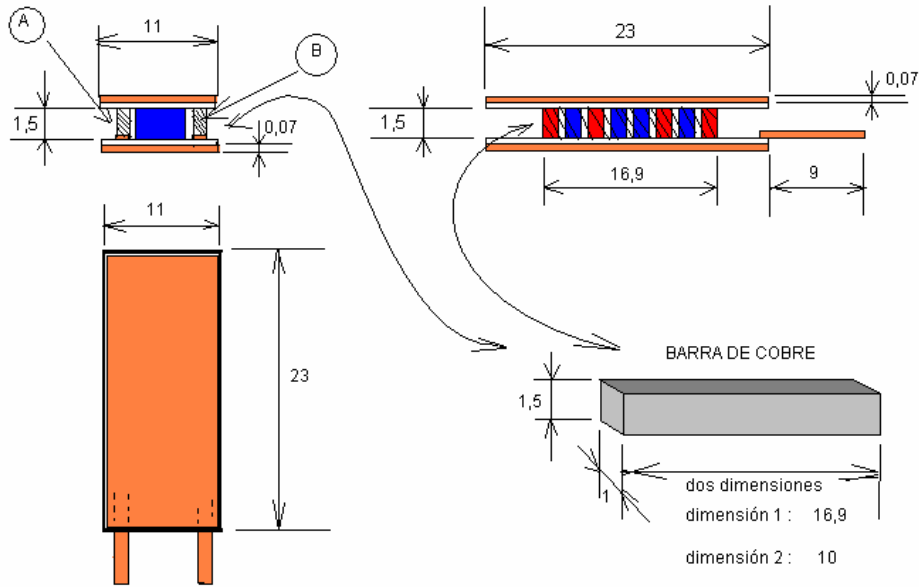


Figura 5.29. Detalle nivel 2 para mejorar inercia respuesta.

El *heat pipe* incorporado para conducir rápidamente el flujo de calor se ha colocado en la parte superior del sistema TEG, pegado a la cerámica de la placa del nivel 2, tal como se observa en la figura 5.30.

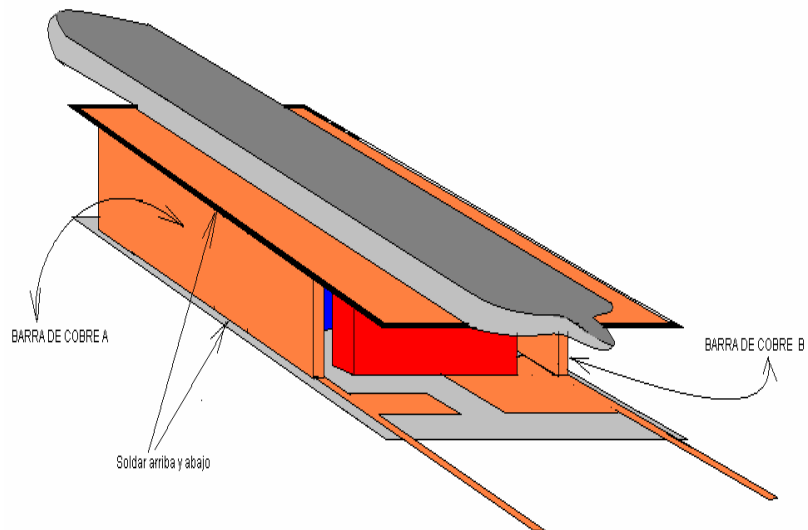


Figura 5.30. Estructura termoeléctrica completa del nivel 2.

El HP ha sido escogido a partir de las gráficas de sus características, teniendo en cuenta que el *heat pipe* debe ser capaz de desalojar el calor que llega a la cara fría procedente básicamente del flujo de calor procedente de la cara caliente.

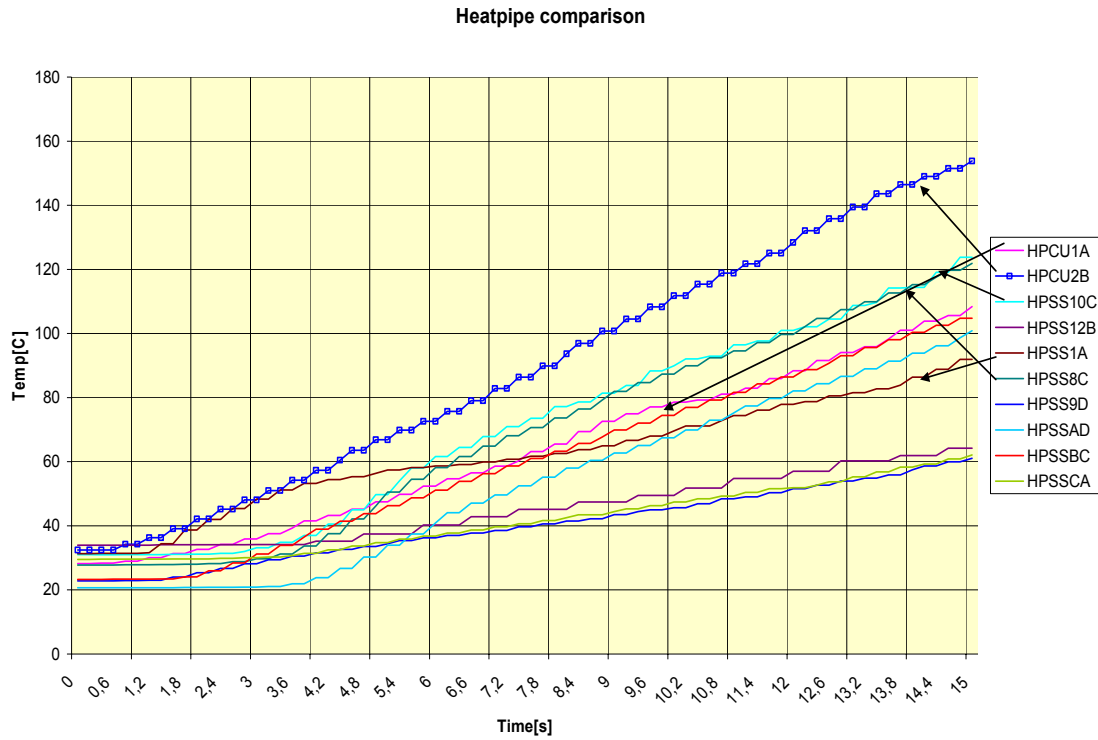


Figura 5.31 Características de diferentes HP.

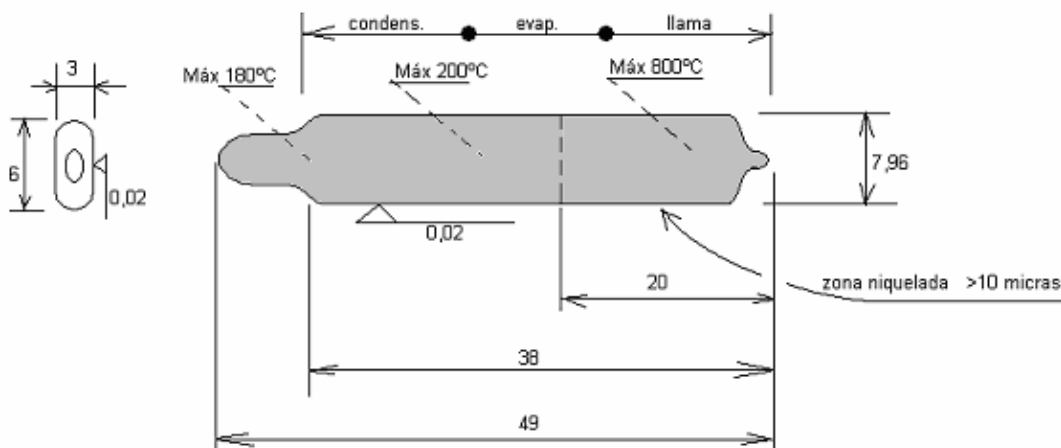


Figura 5.32 Cotas dimensionado HP.

Con lo cual el dimensionado total del sistema con la inclusión de un *heat pipe* y la barras de cobre para provocar una refrigeración forzada y cuya inclusión viene justificada en el estudio de la inercia de TEG es el de la figura 5.33.

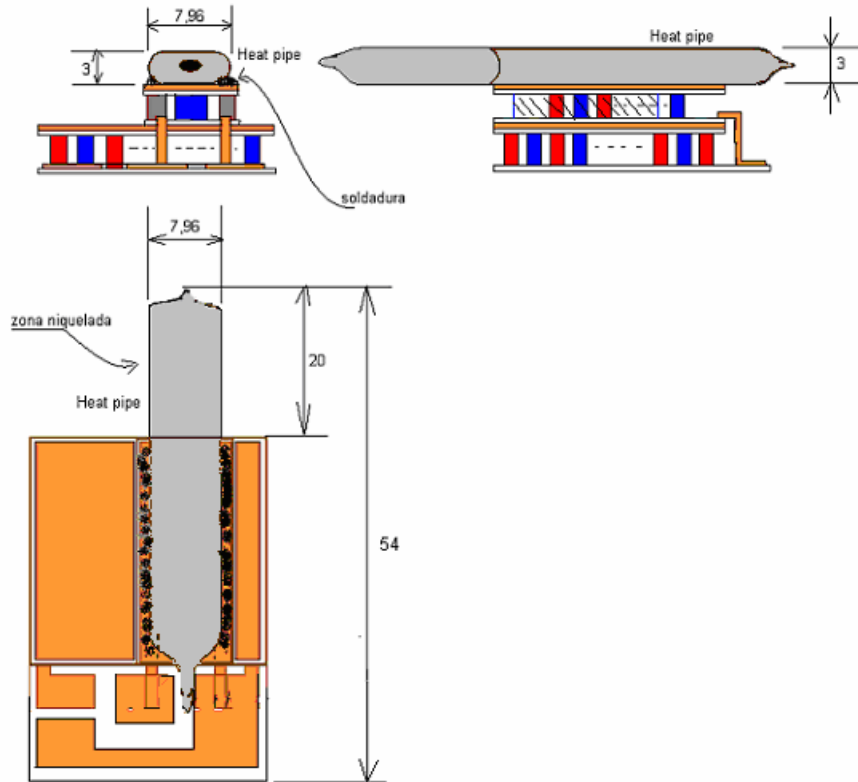


Figura 5.33. Dimensionado en mm de la estructura total TEG.

En la siguiente fotografía (Imagen 5.1) se observan detalles de la estructura del prototipo del nivel 2, con el *heat pipe* y disipador.

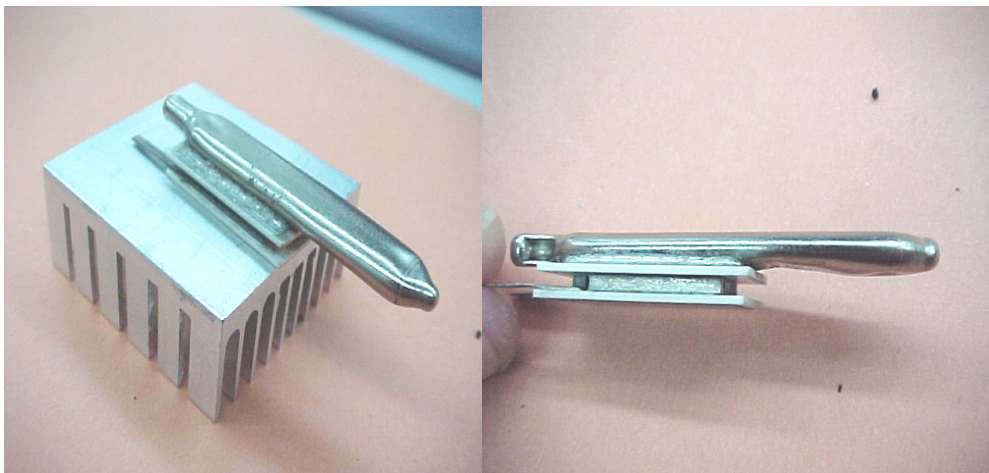


Imagen 5.1. Estructura prototipo nivel 2.



### 5.4.1. MEDIDAS DE LA INERCIA DEL SISTEMA TEG.

Una vez realizado el diseño, las placas fueron fabricadas por la empresa HAUAYU en (Pekin, China), siguiendo todas las instrucciones impuestas por este trabajo de investigación. Una vez recibidas se realizaron las medidas del sistema real y su comparación con los resultados de simulación; hubo que rehacer el diseño hasta quedar finalmente como se muestra en el simulado y analizado en los apartados anteriores, y que en este caso se realizó con placas fabricadas por ANGEL (Zhenzen, China), por considerar que parte de las desviaciones anteriores entre simulación y medidas reales se debían a malos contactos debidos al proceso de fabricación.

Además, por exigencias de robustez y de facilidad de sustitución en acciones de mantenimiento, se ha considerado necesario compactar y robustecer el diseño a nivel mecánico; siendo necesario comprobar la respuesta termoeléctrica de los diferentes prototipos.

#### 5.4.1.1. Medidas realizadas a diferentes diseños de TEG:

Los diseños probados son:

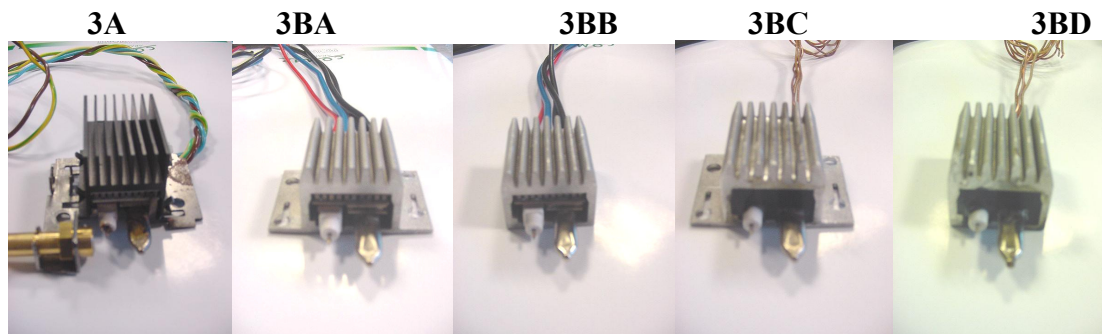


Imagen 5. 2. Diferentes diseños TEG.

- 3A Disipador abierto negro, células diseño precedente, puente térmico exterior y bujía montados sobre soporte.
- 3BA Disipador cerrado grande con aletas laterales, células y bujía dentro del disipador.
- 3BB Disipador cerrado pequeño, células y bujía dentro del disipador.
- 3BC Disipador cerrado grande con aletas laterales, células y bujía dentro del disipador sellado.
- 3BD Disipador cerrado pequeño, células y bujía dentro del disipador sellado.

Con estos diferentes diseños, se han obtenido en el laboratorio los resultados que indica la siguiente tabla.

Diseño	Tiempo enganche	Tiempo desenganche
<b>3A</b>	3s	6s
<b>3BA</b>	3s	23s
<b>3BB</b>	1s	30s
<b>3BC</b>	15s	1s
<b>3BD</b>	2s	3s

Tabla 5.1. Tiempos enganche y desenganche de los 5 diseños.

Con las modificaciones introducidas, se ha conseguido disminuir el tiempo de inercia de 1min 30s a los indicados en la tabla. Los tiempos de enganche son suficientes en los diseños 3A, 3BA, 3BB y 3BD. Los tiempos denominados de desenganche son suficientemente buenos en 3A, 3BC y 3BD, figurando en rojo los tiempos fuera de tolerancia.

De los valores de la tabla se concluye que:

- El sellado modifica notablemente el resultado sobre la célula (sistema TEG), que alimenta en la aplicación real una válvula milivoltios. Para eliminar el problema, es necesario cerrar la célula en su entorno antes del relleno o bien cambiar de material de relleno a un cemento cerámico.
- Sorprende la diferencia de resultado entre 3BC y 3BD. La causa es difícil de determinar al encontrarse totalmente sellado.

A la vista de estos últimos ensayos y como consecuencia de todo lo reseñado anteriormente, el diseño final del prototipo es el de la siguiente imagen 5.3.

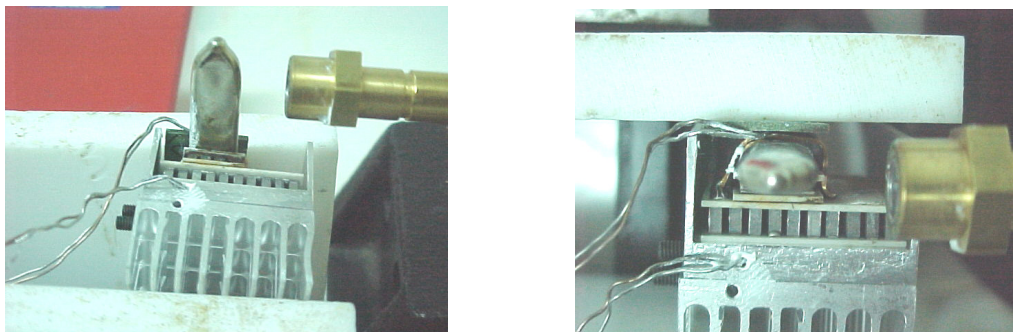


Imagen 5.3. Prototipo TEG integrado en el radiador.

En dicho prototipo se han efectuado las medidas finales de la respuesta temporal del sistema TEG. La imagen 5.4 muestra un momento en la toma de medidas.



Imagen 5.4. Medidas en sistema TEG.

En la siguiente figura se muestra la evolución temporal de la tensión y corriente en bornes de la válvula conectada al sistema TEG.

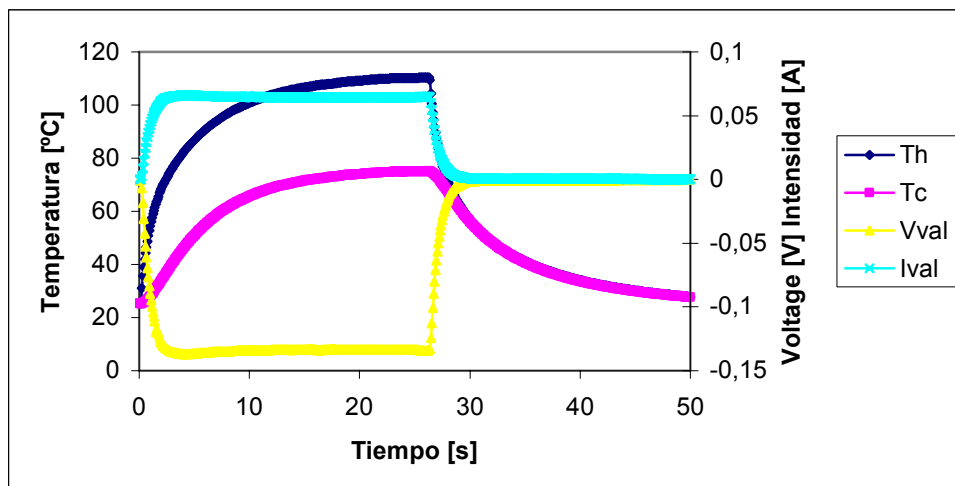


Figura 5.34. Voltaje e intensidad en la válvula.

En la siguiente figura se muestra la evolución temporal de la tensión y corriente en bornes de una carga de prueba conectada al sistema TEG.

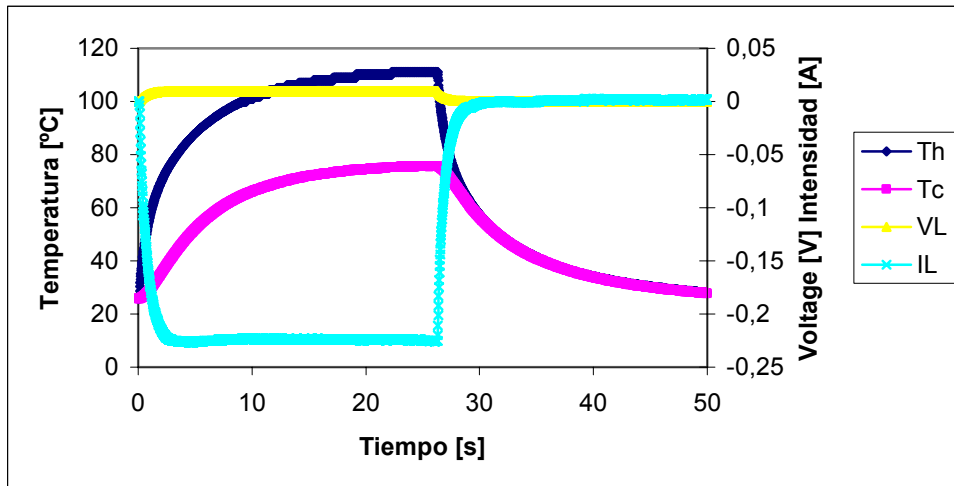


Figura 5.35. Voltaje e intensidad en la carga.

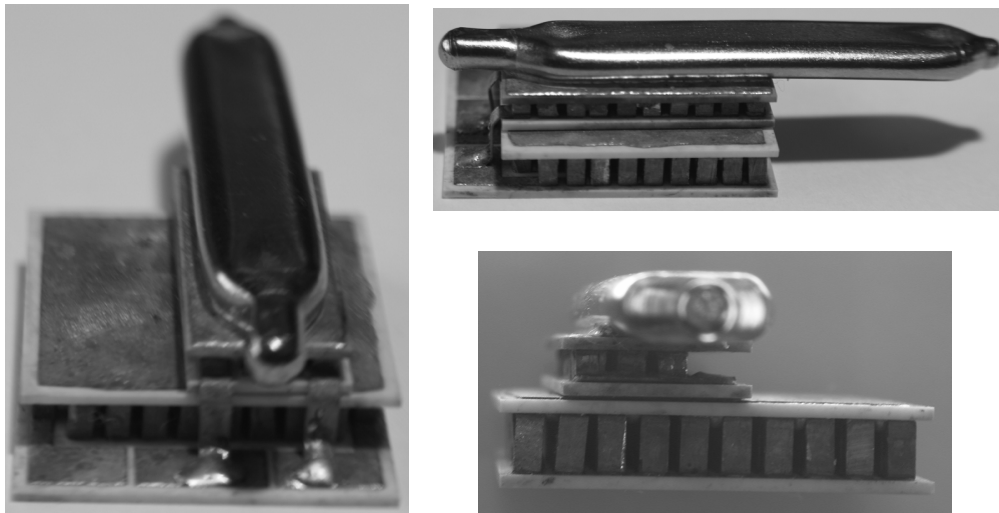


Imagen 5.4. Diferentes vistas del prototipo TEG sin radiador.

## 5.5. CONCLUSIONES.

Continuando con el trabajo de caracterización, en este capítulo, se desarrolla un sistema termoeléctrico para una aplicación industrial funcionando como generador y con unas exigencias de respuesta que no cumple ningún módulo comercial. En el capítulo, usando el mismo modelo en elementos finitos, se dimensiona, simula y

construye un sistema termoeléctrico en dos niveles, debiéndose hacer un esfuerzo de profundización en el estudio de la inercia en la respuesta del sistema. Los resultados obtenidos finalmente son un sistema termoeléctrico que, una vez construido, cumple con todas las premisas de las especificaciones iniciales deseadas a nivel termoeléctrico, con lo cual se puede afirmar que ha sido bien caracterizado y que el modelo usado en la simulación se ha ajustado suficientemente a la realidad de los resultados obtenidos.

El esfuerzo necesario dedicado a conseguir rebajar estos tiempos de respuesta ha provocado el desarrollado de expresiones de diseño que permiten conocer la respuesta del sistema térmico en función de la frecuencia de trabajo de la señal que excita dicho sistema. Siendo posible trabajar en modo Seebeck o en modo Peltier para conocer las características del sistema termoeléctrico sin más que conocer el rendimiento a máximo bombeo. Con lo cual se contribuye a uno de los objetivos de la tesis como es la de profundizar en los fenómenos físicos que rigen el comportamiento de las células; y también contribuye al otro de los objetivos como es el de la caracterización de estos sistemas.

También este análisis en frecuencia pone de manifiesto la posibilidad de "controlar" la potencia térmica en modo Peltier o la potencia eléctrica de salida en modo Seebeck. Ello es muy interesante en aplicaciones determinadas, como por ejemplo en biomedicina.

De los resultados obtenidos y de la experiencia que ha supuesto este desarrollo se puede afirmar que los aspectos a tener en cuenta en el diseño para que sea fiable son:

- Conseguir la uniformidad de las temperaturas en las diferentes superficies (reduce el stress en la fatiga por choques térmicos).
- Reducir al máximo la resistencia térmica entre la cerámica y el disipador (mejora el flujo térmico).
- Realizar la soldadura de los cables de conexión a menor temperatura que las soldaduras de los *pellets* (se evita dañar la unión de los *pellets*).

También cabe resaltar que como resultado del estudio de la respuesta de la célula, en el proceso de pruebas se ha desarrollado un método para predecir la fiabilidad de la célula. Se basa en un sistema que aplica un impulso de corriente y a partir de la respuesta se sabe si las uniones son débiles o hay algún problema de calidad en la célula.

## CAPÍTULO 6

# DISEÑO DE ESTRUCTURAS TERMOELÉCTRICAS EN EL RANGO DE 300 A 650 °K CON MATERIALES BASADOS EN $Zn_4Sb_3 - CoSb_3$

### 6.1. GENERALIDADES.

En este apartado se desarrollan, caracterizan y testean nuevas estructuras termoeléctricas con materiales generados en el seno de nuestro grupo de investigación. Estos materiales son compuestos del tipo  $Zn_4Sb_3 - CoSb_3$  [100][103][104].

Estos compuestos se comportan con buenas propiedades termoeléctricas en general, como materiales tipo n y tipo p en un rango de temperaturas entre los 300 y 650 °K, y han sido obtenidos mediante técnicas de cristalización en nanotecnología.

Una vez obtenidos y caracterizados estos materiales, en el presente trabajo de investigación se trata de desarrollar, caracterizar y testear placas termoeléctricas con *pellets* construidos a base de estos materiales generados; para detectar el comportamiento de los mismos como constituyentes de los *pellets* en estructuras termoeléctricas y su aplicación al uso comercial.

### 6.2. PROPIEDADES TERMOELÉCTRICAS DE LOS MATERIALES CONSIDERADOS.

Estos materiales se obtienen en forma de polvo granulado, y sus propiedades termoeléctricas dependen tanto de los elementos químicos que los conforman como del tamaño del grano obtenido.

Para conseguir el  $CoSb_3$  granulado se utiliza una técnica química ampliamente adoptada para conseguir un tamaño de partícula inferior al nanómetro. El primer paso es la síntesis del material inicial con la correspondiente estequiometría del  $CoSb_3$ . En el proceso químico intervienen los siguientes componentes:  $H^+$  -  $Co^{2+}$  -  $Sb^{3+}$  -  $Cl^-$  -  $C_2O_4^{2-}$  -  $NH_3$  -  $H_2O$ .

Después de la operación de reducción se obtiene el material en polvo. El polvo que se obtiene es recocido (*annealing*) en tubos de cuarzo en diferentes periodos de tiempo de 813K para obtener finalmente varias muestras de  $CoSb_3$  con diferentes tamaños de grano.

En la siguiente tabla se pueden observar datos sobre el granulado y la temperatura que se ha aplicado durante el proceso final.

Muestra	Tratamiento	Tamaño de partícula (nm)	Densidad ( $g/cm^3$ )
$CoSb_3$ (1)	Recocido 8 h a 813 °K	143	5,02
$CoSb_3$ (2)	Recocido 16 h a 813 °K	216	5,12
$CoSb_3$ (3)	Recocido 36 h a 813 °K	459	5,05
$CoSb_3$ (4)	Recocido 60 h a 813 °K	771	5,31
$CoSb_3$ (conv)	Preparado a 813 °K	1923	5,69

Tabla 6.1. Propiedades de las diferentes muestras de  $CoSb_3$ .

Como se observa en la última fila de la tabla hay información sobre un preparado convencional del  $CoSb_3$  mediante métodos metalúrgicos. El Co y el Sb se mezclaron en un tubo de cuarzo y la reacción se desarrolló a 813 K de temperatura.

Después el polvo obtenido se compactó en muestras de 8mm de diámetro para la evaluación termoeléctrica. La compactación se realiza a una temperatura entre 673 y 773 °K a una presión de 100 MPa durante 30 m en vacío. Para asegurar parámetros idénticos en dos muestras se preparan dos probetas de forma simultánea. Se prepararon tres series de muestras. Dos a ambas temperaturas límite y otra a temperatura intermedia. Las micro estructuras fueron examinadas mediante SEM (*Scanning Electron Microscopy*).

En este capítulo, tal como se ha señalado, se caracterizarán módulos termoeléctricos con *pellet* constituidos por estos materiales [116], considerando en esta primera parte, *thermo-couples* construidas con  $CoSb_3$  (M1), que actúa de *pellet* tipo n, y el  $Zn_4Sb_3$ , que actúa como *pellet* de tipo p.

### 6.2.1. PROPIEDADES TERMOELÉCTRICAS DE LA MUESTRA DE $CoSb_3$ .

En las siguientes gráficas se muestran las propiedades termoeléctricas de la muestra de  $CoSb_3$ , [109].

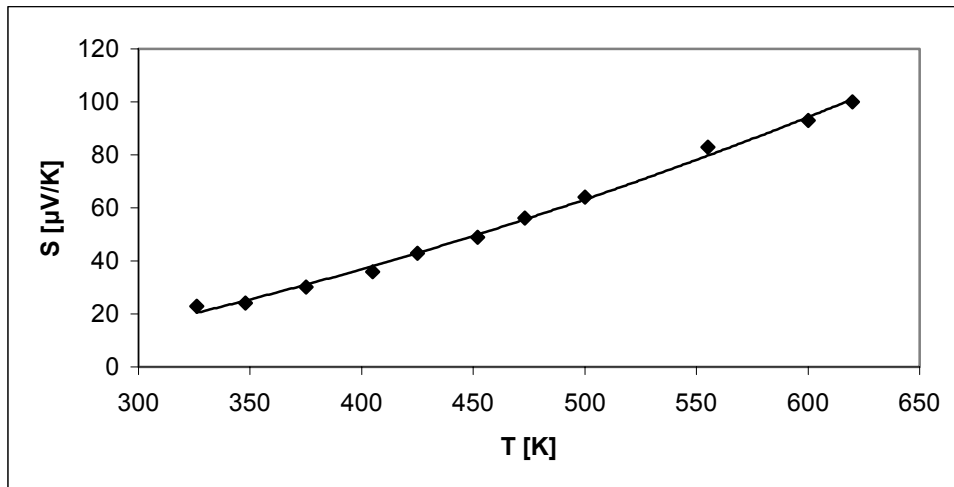


Figura 6.1. Medidas de la evolución de  $S$  en el rango de temperaturas de 325 a 625 °K.

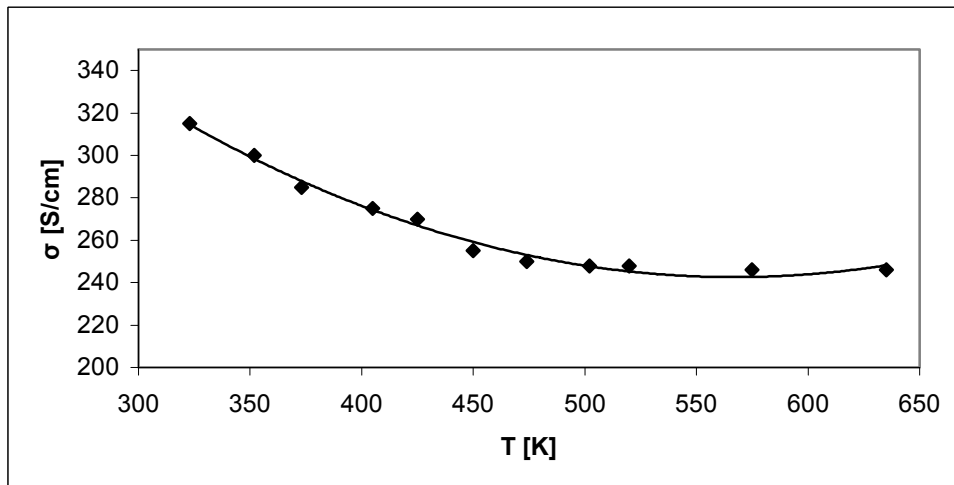


Figura 6.2. Medidas de la evolución de  $\sigma$  en el rango de temperaturas de 325 a 625 °K.



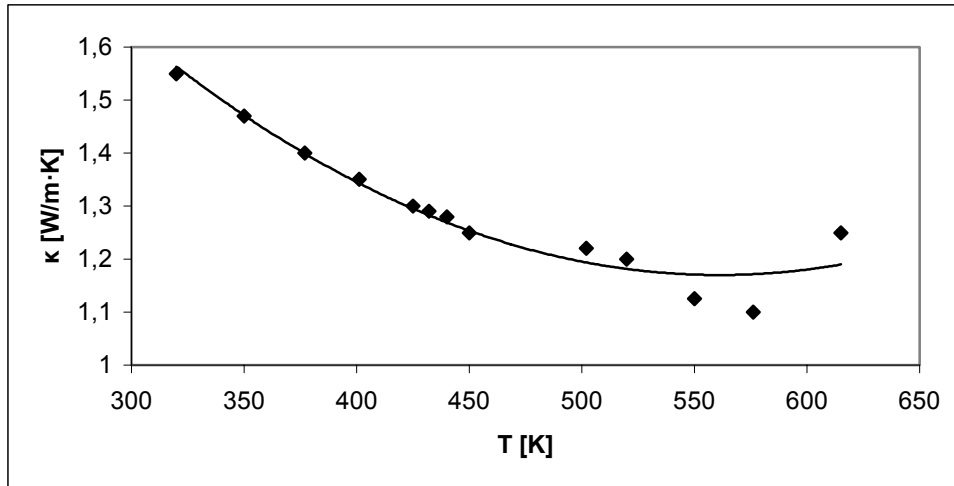


Figura 6.3. Medidas de la evolución de  $\kappa$  en el rango de temperaturas de 325 a 625 °K.

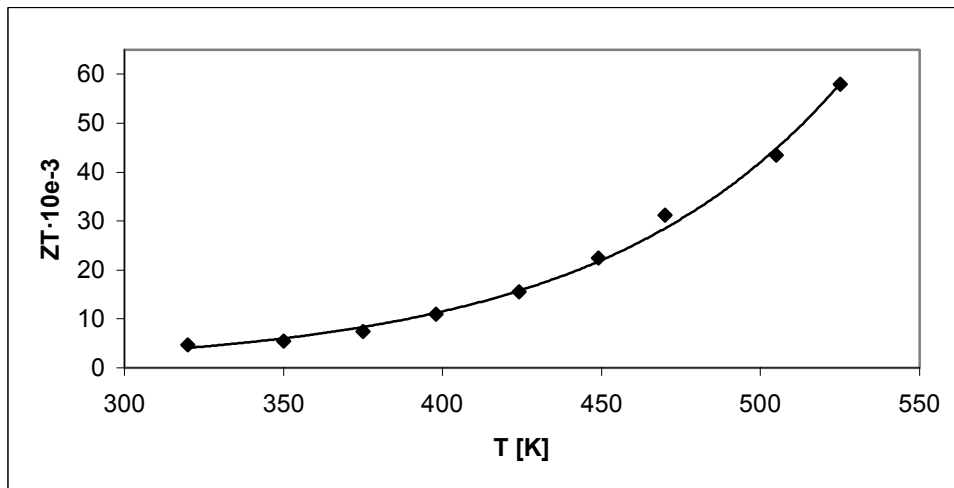


Figura 6.4. Evolución de  $ZT$  en el rango de temperaturas de 325 a 625 °K.

En todas ellas se observa un buen comportamiento de este material en el rango de temperaturas considerado

### 6.2.3. PROPIEDADES TERMOELÉCTRICAS DE LA MUESTRA DEL MATERIAL $Zn_4Sb_3$ .

A continuación, en las siguientes figuras, se muestran las propiedades termoeléctricas del  $Zn_4Sb_3$ .

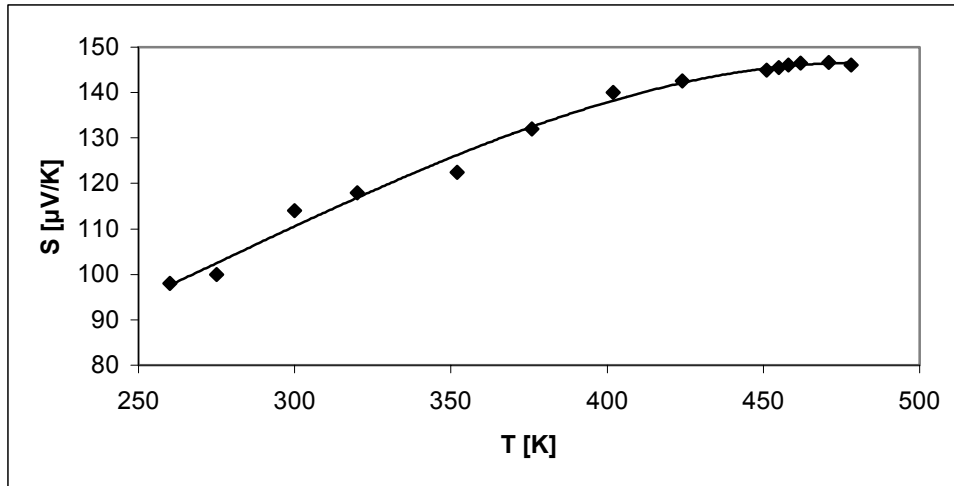


Figura 6.5. Medidas de la evolución de  $S$  en el rango de temperaturas de 275 a 475 °K.

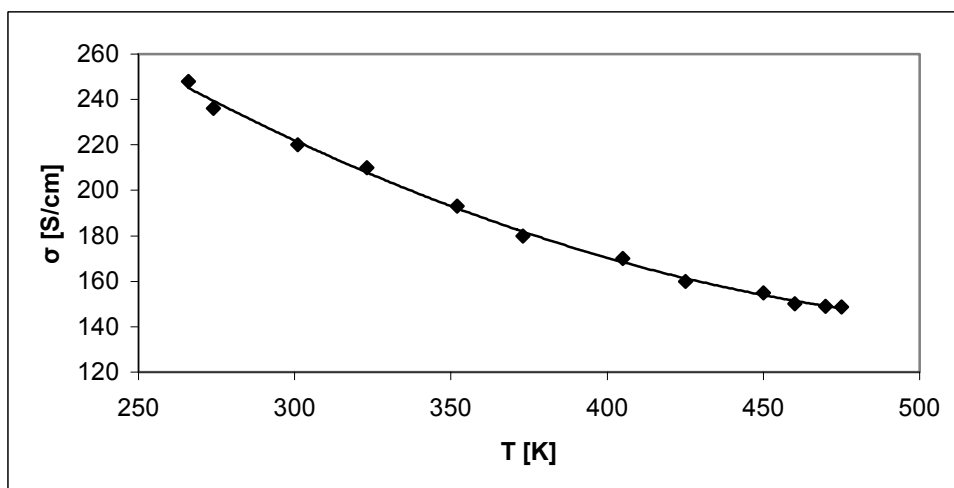


Figura 6.6. Medidas de la evolución de  $\sigma$  en el rango de temperaturas de 275 a 475 °K.

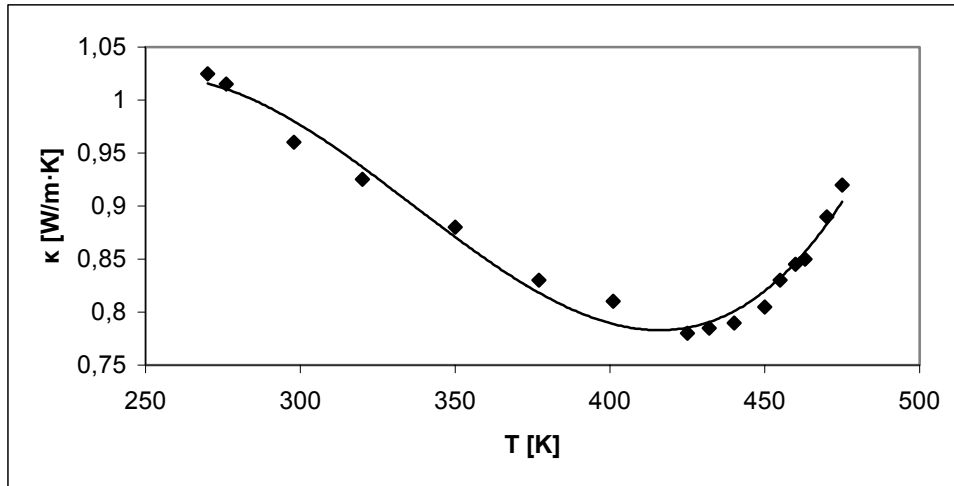


Figura 6.7. Medidas de la evolución de  $k$  en el rango de temperaturas de 275 a 475 °K.

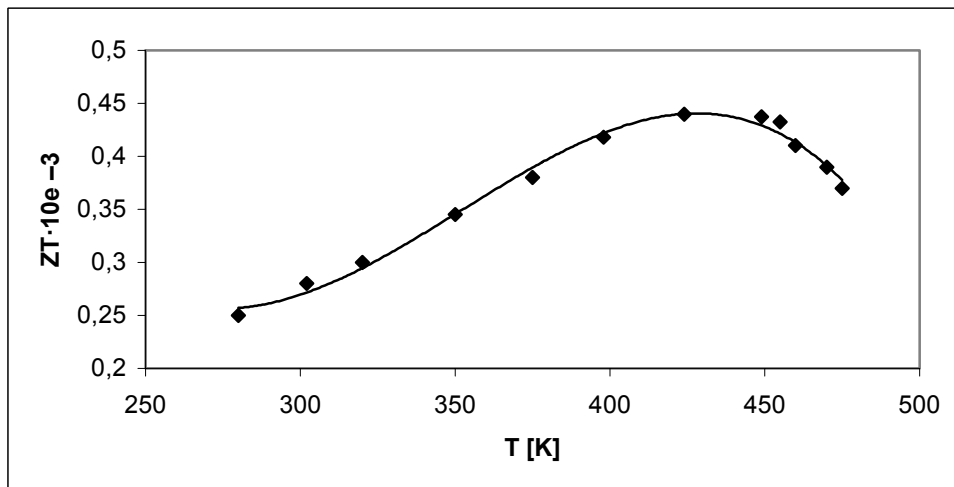


Figura 6.8. Evolución de  $ZT$  en el rango de temperaturas de 275 a 475 °K.

Se observa que este material no muestra muy buenas características a partir de 450°K; así vemos como el factor de mérito decae rápidamente a partir de 450°K, mientras que la  $k$  empieza aún a temperaturas menores, lo cual hace pensar que la aportación de este material como material tipo n en las *thermo-couples* que constituyen el módulo termoeléctrico contribuirá a empeorar el comportamiento del módulo total.

### 6.3. MODELADO Y SIMULACIÓN DE UNA ESTRUCTURA TERMOELÉCTRICA UTILIZANDO LOS MATERIALES $Zn_4Sb_3$ Y $CoSb_3$ .

En este apartado se desarrolla una placa termoeléctrica con células formadas por parejas de materiales p y n correspondientes a los materiales  $Zn_4Sb_3$  y  $CoSb_3$ . Para su desarrollo adoptamos un modelo de elementos finitos. Este tipo de modelos en elementos finitos ya se ha estudiado en los capítulos C2 (apartado 2.9) y justificada su eficiencia en C3 (apartado 3.2) como suficientemente óptimo en la modelización de sistemas comerciales.

#### 6.3.1. MODELO.

Así pues, constatado el buen comportamiento de los modelos en elementos finitos en los módulos termoeléctricos comerciales, aplicaremos a nuestro diseño uno de estos modelos. El modelo de elementos finitos que se va a utilizar para el diseño y simulación es un modelo de tres dimensiones y viene perfectamente detallado en [54].

Se ha escogido este modelo en elementos finitos, ya utilizado en los diseños desarrollados en los capítulos 4 y 5, y como en aquellos casos con una doble finalidad: por un lado confirmar el buen comportamiento, y por otro el hecho de que el modelo fue pensado para simular no linealidades y el comportamiento de los materiales en 3 dimensiones. En consecuencia debe ajustarse bien a las placas reales una vez construidas, con lo cual se contribuye en esta investigación a constatar la fiabilidad del modelo al tiempo que se caracterizan nuevas placas con estos nuevos materiales, cumpliendo así un doble interés del grupo de investigación.

El modelo se basa en ecuaciones diferenciales de segundo orden de equilibrio, las cuales se simplifican (integrales de primer orden) y se discretizan para aplicarlas en la teoría de elementos finitos, obteniendo así un sistema de ecuaciones no lineales, las cuales solucionamos con el método Newton-Raphson, de la misma manera que en el modelo descrito y validado en el capítulo 2

Del mismo modo que el modelo del capítulo 2 permitía sustituir las características intrínsecas en las ecuaciones (2.68) a (2.71), para luego generar la matriz de iteraciones; este modelo en 3D permite sustituir las características intrínsecas de los semiconductores que se utilizan en la constitución de las parejas p/n.

Se deben considerar también, además de las características termoeléctricas de los semiconductores, las propiedades del resto de elementos constitutivos del sistema termoeléctrico, como son: el cobre, la cerámica y las soldaduras para aproximarnos a la realidad.

- Cobre: con las siguientes propiedades independientes de la temperatura:

$$\left\{ \begin{array}{l} \alpha_{cu} = 0 \\ \gamma_{cu} = 5.81 \cdot 10^7 \Omega m^{-1} \\ k_{cu} = 386 w/m \end{array} \right\}$$

- Oxido de aluminio  $Al_2O_3$  para la cerámica. Aislante eléctrico e intercambiador de calor con las caras. Sus propiedades se consideran independientes de la temperatura:

$$\left\{ \begin{array}{l} \alpha_c = 0 \\ \gamma_c = 0 \\ k_c = 35.3 w/m \end{array} \right\}$$

- PbSb soldaduras para las juntas entre termoelementos, conductores de cobre y cerámica, también con propiedades constantes:

$$\left\{ \begin{array}{l} \alpha_s = 0 \\ \gamma_s = 166000 \Omega m^{-1} \\ k_s = 46 w/m \end{array} \right\}$$

Se asume en la simulación que todas las parejas de termoelementos del *pellet* se comportan del mismo modo. Este hecho depende principalmente de la distribución de temperaturas entre ambas caras del *pellet*. Si la temperatura en las caras es constante todas las parejas de termoelementos trabajarán en las mismas condiciones. En consecuencia, se considera suficiente incluir solo una pareja de termoelementos.

El modelo incluye ambos elementos (p y n), el conductor de cobre está conectando los termoelementos a la cara fría, la mitad de estos conductores de cobre se conectan a la cara caliente con el siguiente par (igual que la cara fría), la porción de cerámica es la que cubre a nuestro par de termoelementos.

El modelo ha sido dividido en 11920 elementos 3D. En la parte superior se considera la cara fría y en la parte inferior la cara caliente. La corriente eléctrica entra en el modelo por la parte inferior izquierda del conductor de cobre y lo abandona por la parte inferior derecha. El termoelemento situado a la izquierda es de tipo n y el otro de tipo p.

Se ha determinado construir una placa de 6 parejas “*thermo-couple*”, con *pellets* cilíndricos de los materiales  $Zn_4Sb_3$  y  $CoSb_3$  considerados. Estos *pellets* tienen un dimensionado de 3 mm de altura por 2,5 mm de radio, tal y como se observa en la figura:

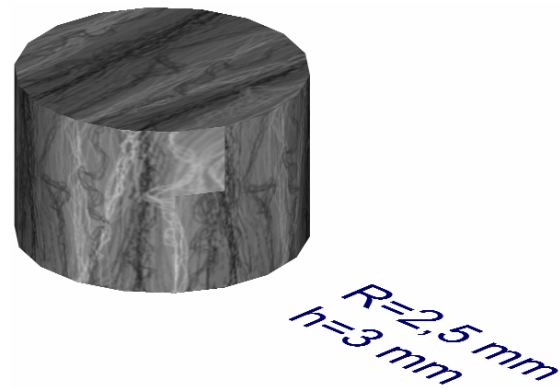


Figura 6.9. Tamaño del pellet.

El dimensionado total del sistema termoeléctrico, con la distribución de los 6 pares; es decir con 12 *pellet*, es la de las figura 6.10.

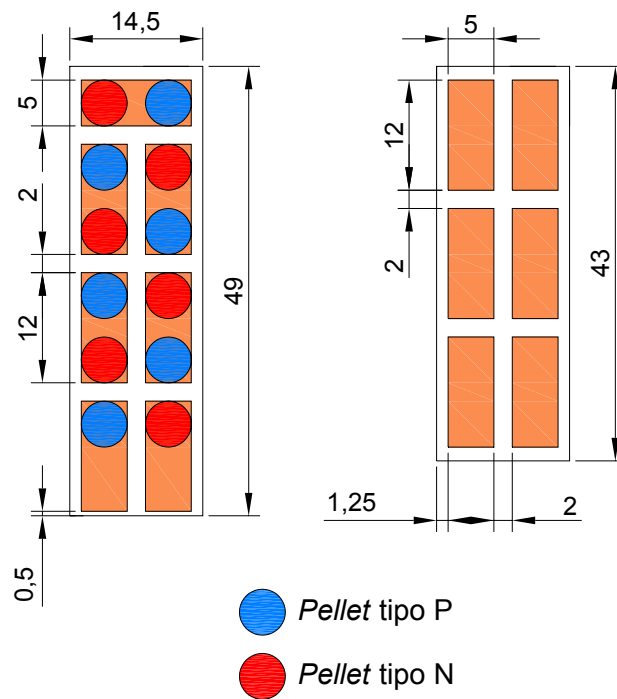


Figura 6.10. Dimensionado en mm de la parte inferior (izquierda) y de la parte superior (derecha).  
(Vista desde la cara interna con las pistas de cobre sobre la cerámica)

### 6.3.2. CONDICIONES DE CONTORNO.

Las condiciones de contorno se han establecido de este modo:

- El contorno entero se supone abierto y por lo tanto no térmicamente aislado excepto las caras cerámicas (superior e inferior) que se consideran a una temperatura constante. Por lo tanto se ha supuesto que existe convección en los termoelementos.
- Se supone todo el contorno eléctricamente aislado, excepto los extremos de los conductores de cobre donde entra y sale la corriente eléctrica.
- La parte simétricamente plana (plano trasero en la figura 4.14) se ha mantenido aislada eléctricamente y térmicamente como condición de simetría.

Por tanto nuestro modelo admite 3 parámetros de entrada, los cuales son: corriente eléctrica a través del módulo y las temperaturas de la cara caliente y la cara fría.

Para algún tipo de parámetros fijados el modelo calcula el voltaje y la temperatura en algún punto del dominio y desde estos se pueden obtener tanto la corriente como el flujo de calor.

Desde esta distribución espacial podemos obtener importantes parámetros operativos del *pellet*: el voltaje aplicado a la pareja, el calor extraído de la cara fría y el calor disipado en la cara caliente.

Este último parámetro no es independiente de los demás, porque el calor disipado en la cara caliente debe ser igual al calor absorbido por la cara fría más la potencia eléctrica consumida. Sin embargo el calor disipado en la cara caliente dado por el modelo, será un modo de comprobar que todo funciona correctamente.

Para relacionar las condiciones de funcionamiento del pellet con los parámetros de nuestro modelo tomaremos las siguientes consideraciones:

- PARAMETROS DE ENTRADA:

Corriente eléctrica. Todas las parejas termoeléctricas están conectadas en serie. Eso significa que el total de corriente eléctrica consumida por la célula va a través de ellas.

- **PARAMETROS DE SALIDA:**

Voltaje. El voltaje total aplicado a la célula es la suma del voltaje de todas las parejas, con lo cual  $V_{pel} = 12$

Flujo calorífico. El calor intercambiado entre célula y las caras es la suma del calor para cada pareja de la misma.

Los resultados obtenidos en las simulaciones, indicando ya los parámetros de la célula total se describen detalladamente en los apartados siguientes.

### 6.3.3. ESTUDIO DE LA CÉLULA EN MODO PELTIER.

#### 6.3.3.1. Resultados de la simulación.

Con 250 elementos de iteración, se han obtenido los resultados siguientes, considerando la célula termoeléctrica en modo Peltier. En dichas simulaciones nos aparece el comportamiento teórico de la célula, que posteriormente deberemos comparar con las mediciones hechas sobre la célula construida. La evolución teórica de  $T = f(t)$  para diferentes valores de intensidad de entrada  $I$  (1A y 2A), al cabo de unos 60 segundos es la de las siguientes figuras.

$$T_{amb} = 300 \text{ K}$$

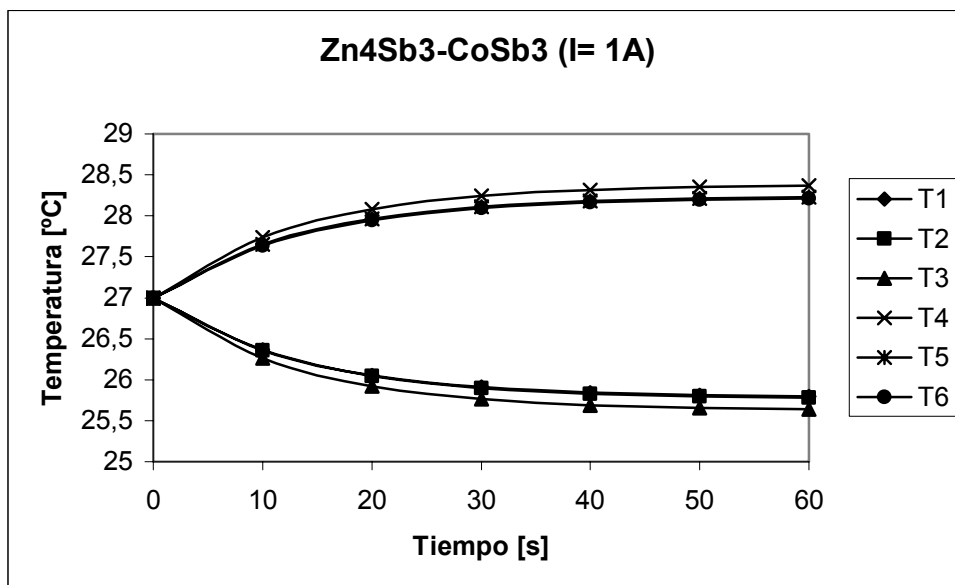


Figura 6.11. Evolución temperatura entre caras caliente y fría para  $I=1 \text{ A}$ .



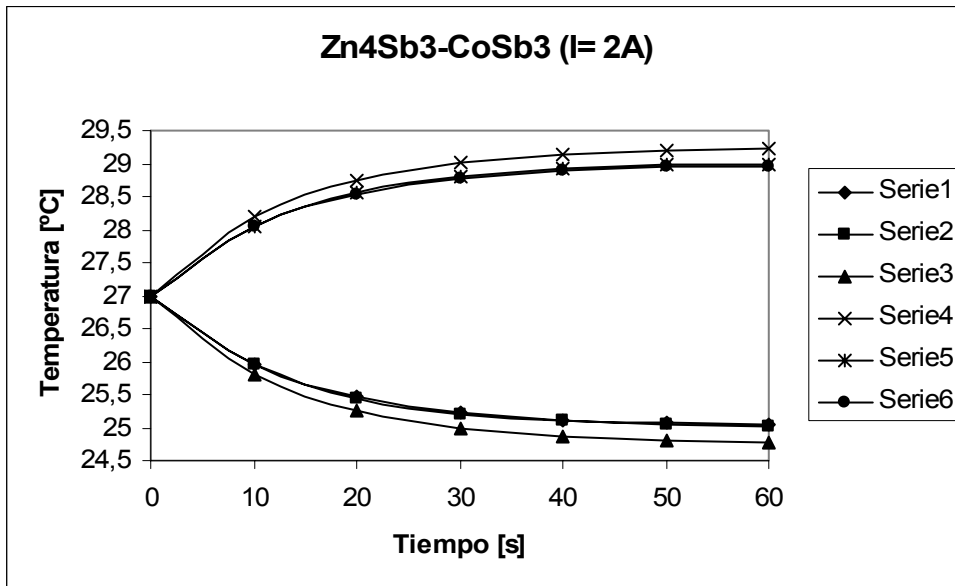


Figura 6.12. Evolución temperatura entre caras caliente y fría para  $I=2 A$ .

$T_{amb} = 500 K$

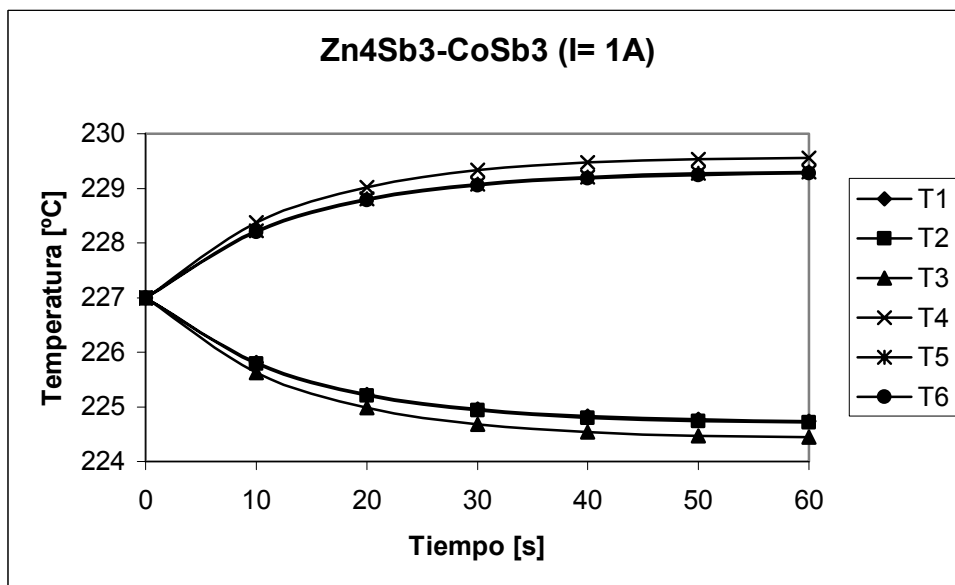


Figura 6.13. Evolución temperatura entre caras caliente y fría para  $I=1 A$ .

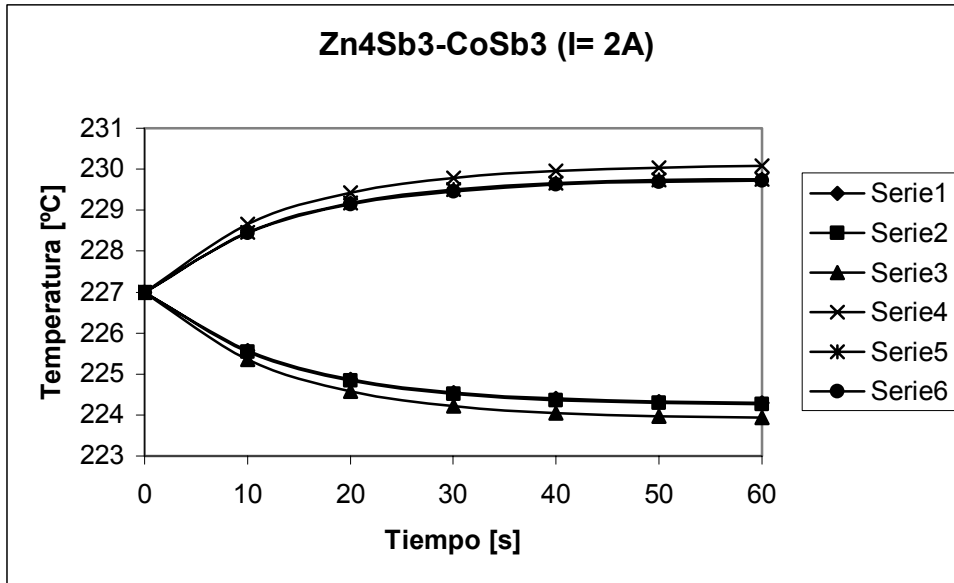


Figura 6.14. Evolución temperatura entre caras caliente y fría para  $I=2 A$ .

$T_{amb} = 600 K$

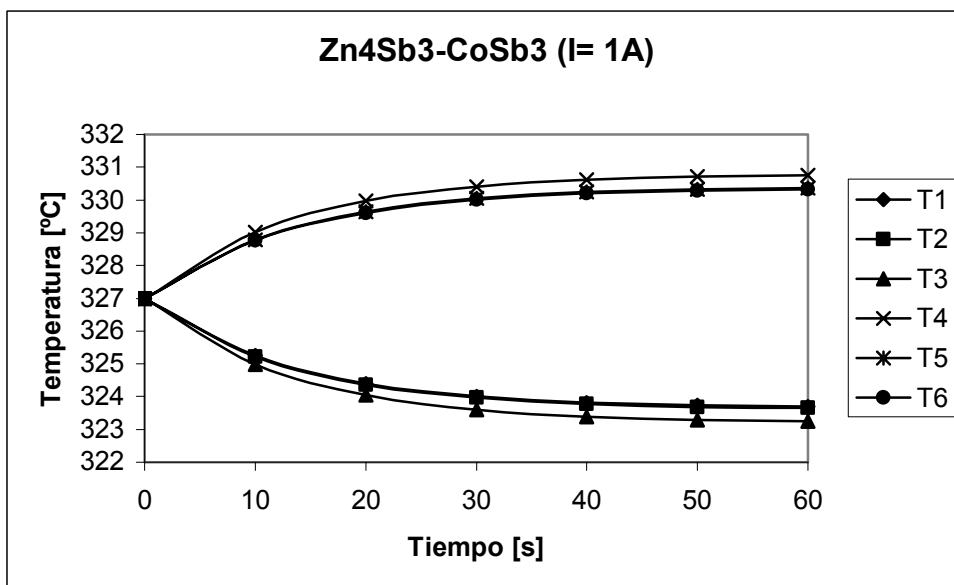


Figura 6.15. Evolución temperatura entre caras caliente y fría para  $I=1 A$ .

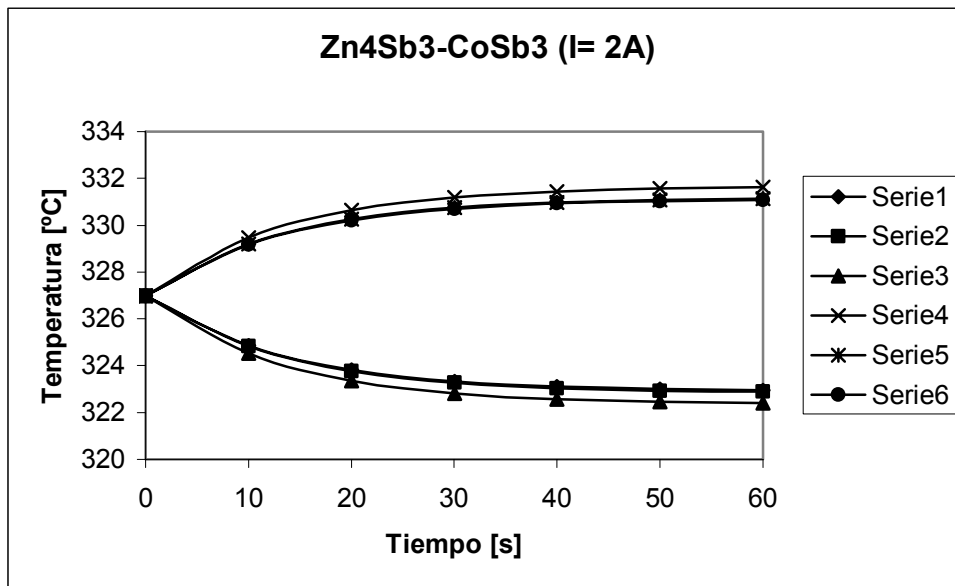


Figura 6.16. Evolución temperatura entre caras caliente y fría para  $I=2 A$ .

### 6.3.3.2. Mediciones reales funcionando en modo Peltier.

La medición sobre la célula construida se ha realizado con las mismas intensidades (1A, 2A), y obteniendo en este caso únicamente  $T_h$  y  $T_c$  para cada valor de  $I$ .

$$T_{amb} = 300 K$$

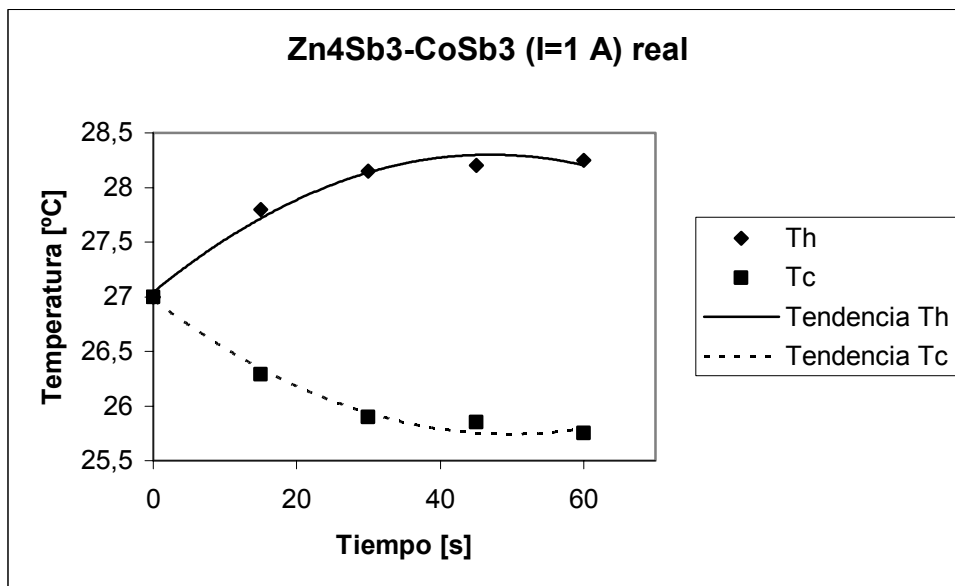


Figura 6.17. Mediciones de la evolución de la temperatura entre caras caliente y fría. (Para  $I=1A$ )

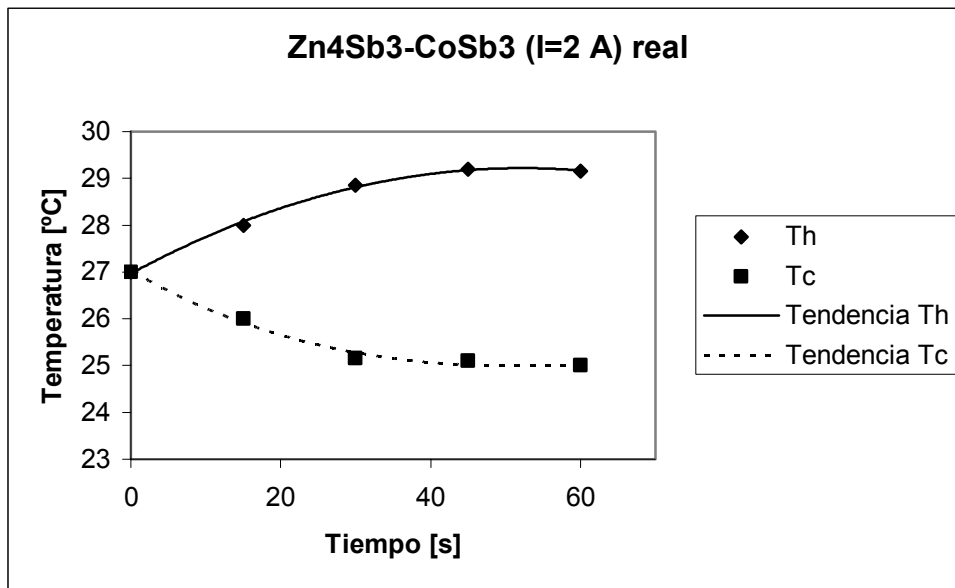


Figura 6.18. Mediciones de la evolución de la temperatura entre caras caliente y fría. (Para  $I=2A$ )

$$T_{amb} = 600 \text{ K}$$

Para medir a estas altas temperaturas el módulo construido se ha situado en una urna cerrada y a su vez sus dos caras superior e inferior en unas zonas estancas sólo accesibles por las sondas de medida.

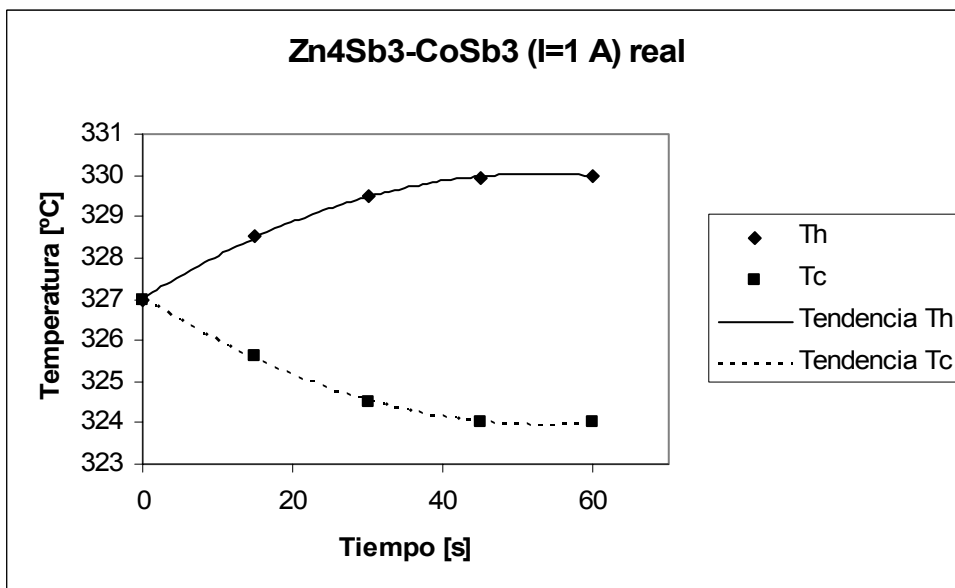


Figura 6.19. Mediciones de la evolución de la temperatura entre caras caliente y fría. (Para  $I=1A$ )

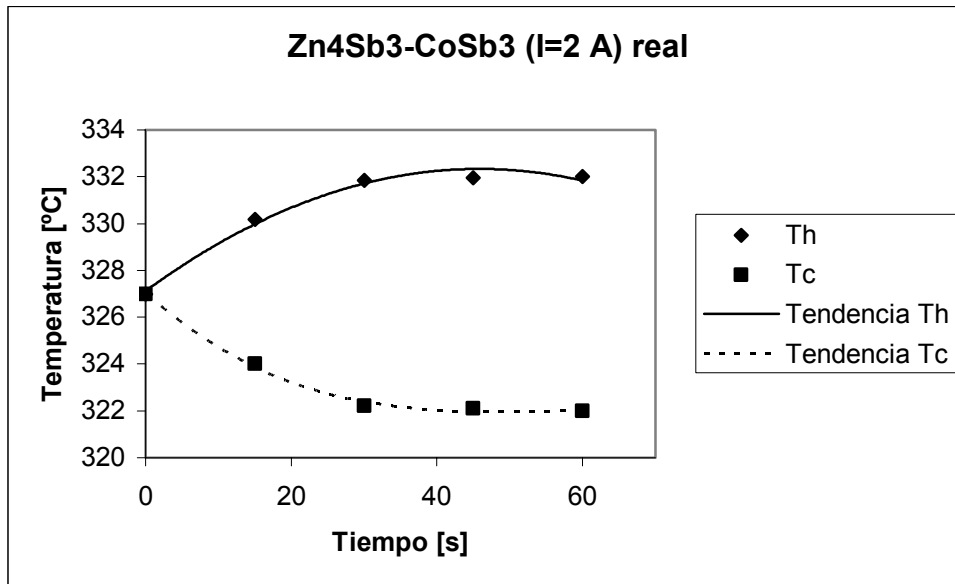


Figura 6.20. Mediciones de la evolución de la temperatura entre caras caliente y fría. (Para  $I=2A$ )

### 6.3.4. ESTUDIO DE LA CÉLULA COMO GENERADOR.

Aplicando temperatura entre las caras caliente y fría de la célula, y para varios valores de carga RL se observa la tensión y corriente que se generan en ella:

1<sup>er</sup> caso:  $\Delta T = T_h - T_c = 300 \text{ K}$

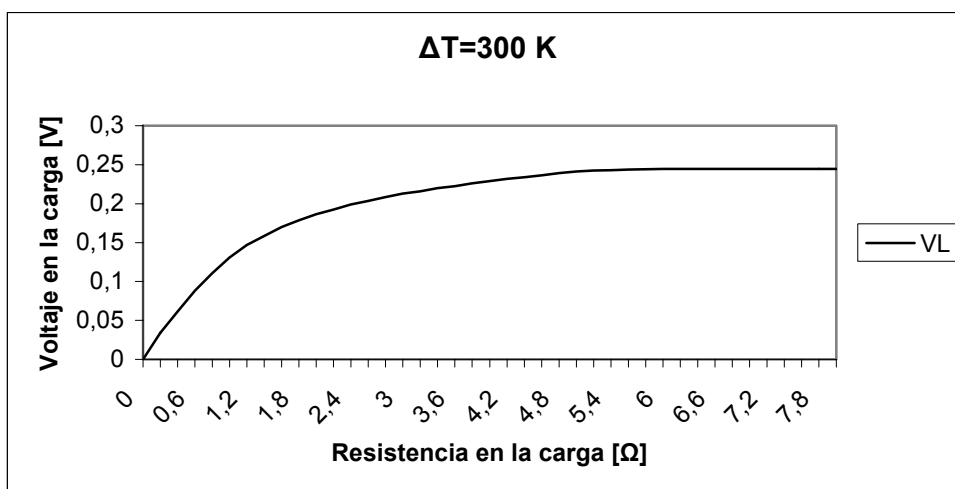


Figura 6.21. Evolución de la tensión en bornes de la célula.

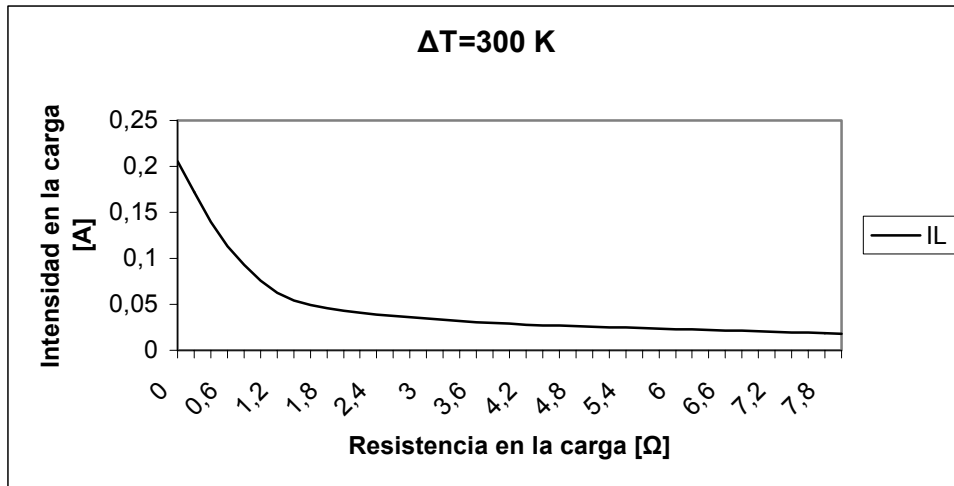


Figura 6.22. Evolución de la intensidad en bornes de la célula.

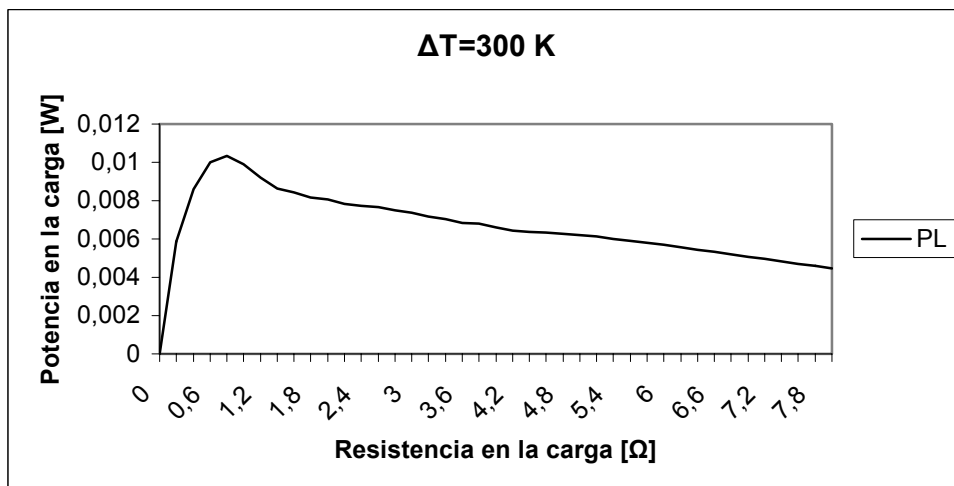


Figura 6.23. Evolución de la potencia en función de la carga.

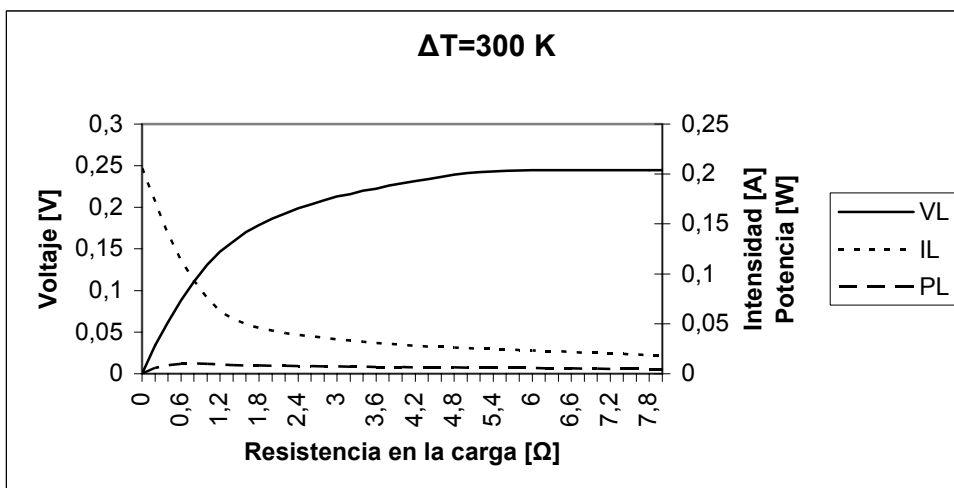


Figura 6.24. Evolución conjunta  $V$ ,  $I$  y  $P$  en bornes de la célula.

2° caso:  $\Delta T = T_h - T_c = 500 \text{ K}$

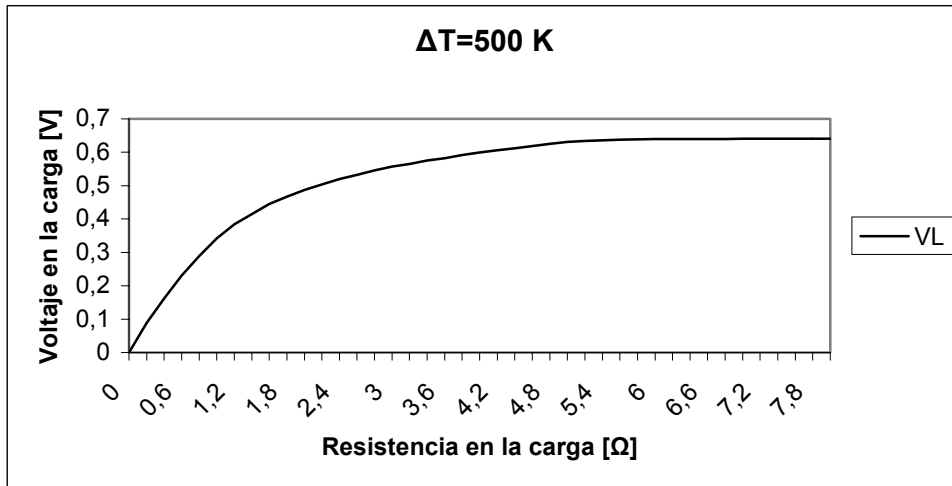


Figura 6.25. Evolución de la tensión en bornes de la célula.

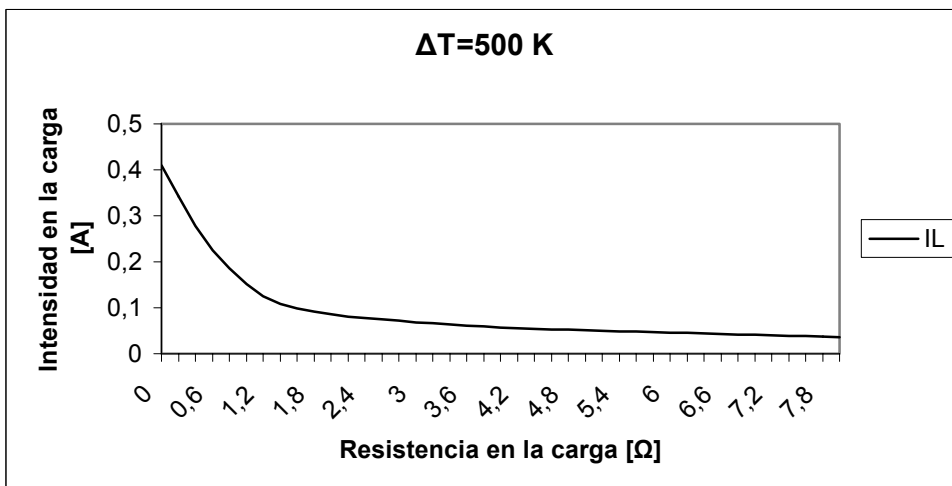


Figura 6.26. Evolución de la intensidad en bornes de la célula.

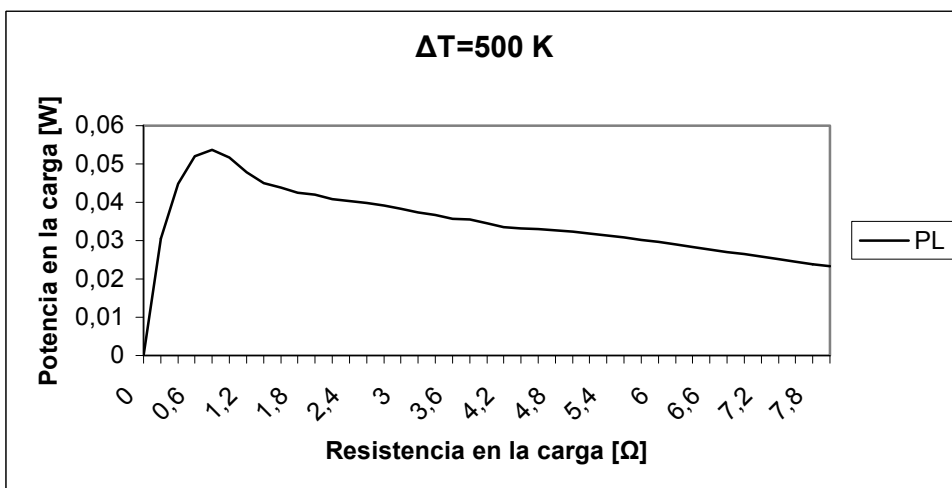


Figura 6.27. Evolución de la potencia en función de la carga.

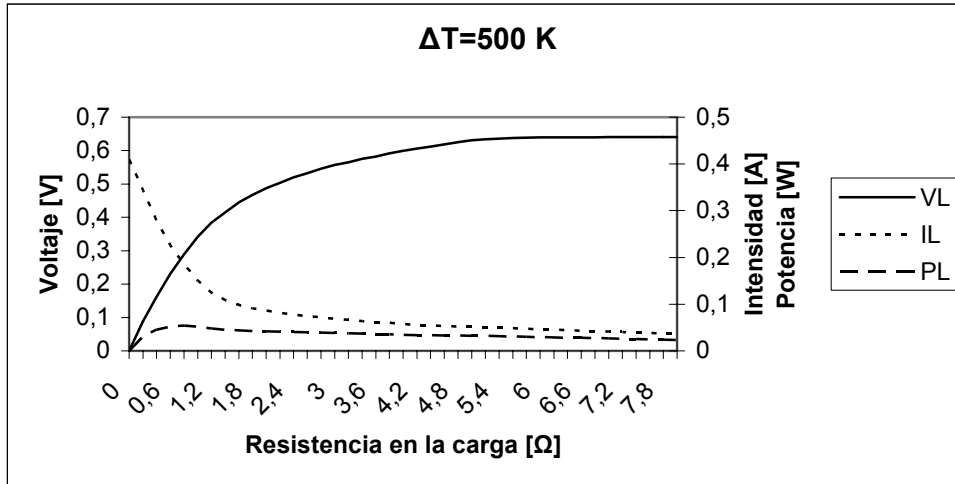


Figura 6.28. Evolución conjunta  $V$ ,  $I$  y  $P$  en bornes de la célula.

3<sup>er</sup> caso:  $\Delta T = T_h - T_c = 600 \text{ K}$

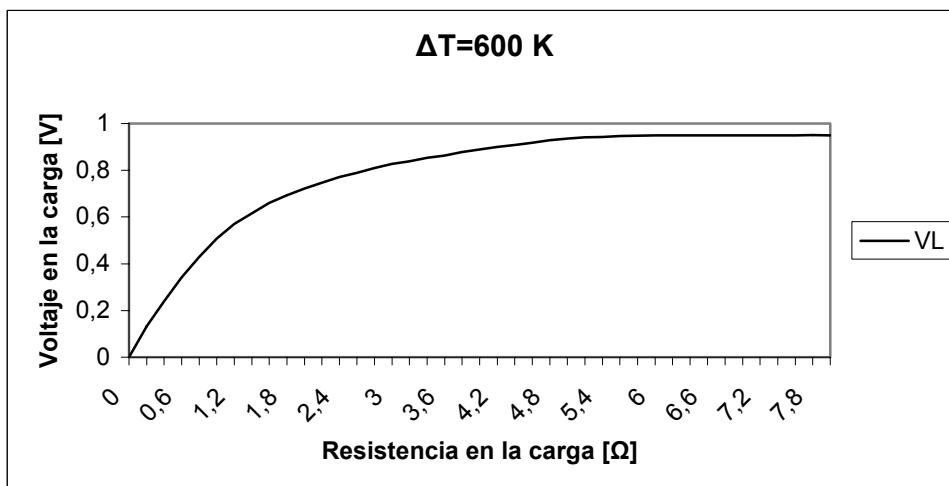


Figura 6.29. Evolución de la tensión en bornes de la célula.



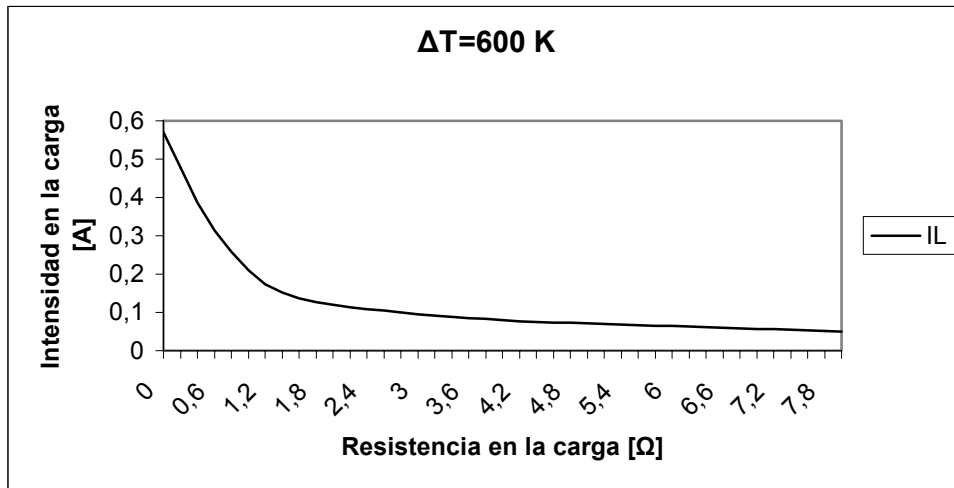


Figura 6.30. Evolución de la intensidad en bornes de la célula.

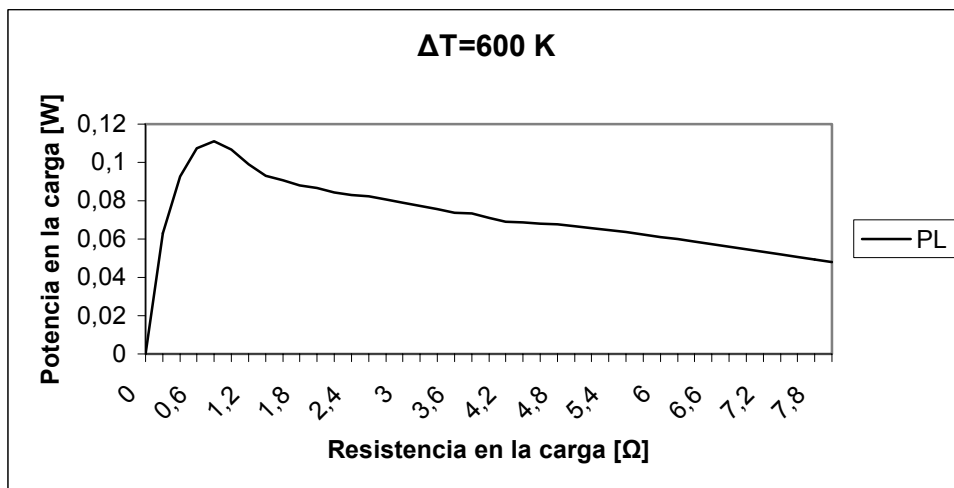


Figura 6.31. Evolución de la potencia en función de la carga.

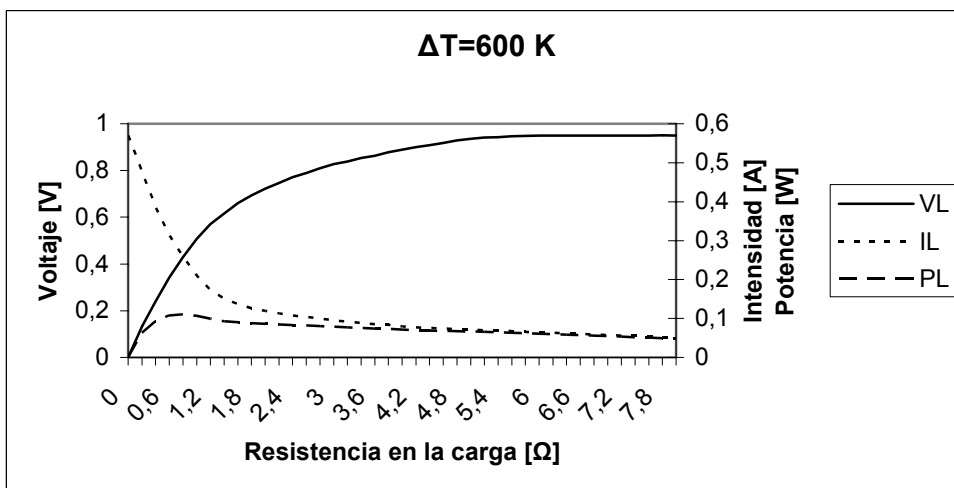


Figura 6.32. Evolución conjunta  $V$ ,  $I$  y  $P$  en bornes de la célula.

#### 6.4. CARACTERIZACIÓN Y DESARROLLO DE ESTRUCTURAS TERMOELÉCTRICAS EN EL RANGO DE 300 A 650 K CON MATERIALES BASADOS EN $Zn_4Sb_3 - CoSb_{3-x}As_x$ .

La siguiente caracterización y desarrollo de módulos termoeléctricos parte de materiales que se han caracterizado en colaboración con la empresa de nuestro grupo de investigación PANCO (Alemania) y que inicialmente se realizó en el *JET Propulsion Laboratory*. Se han estudiado soluciones de *skutterudites* basadas en compuestos del tipo  $CoSb_{3-x}As_x$  para temperaturas entre 2K y 1000°K. El proceso básico está sustentado en la influencia del mecanismo de difusión de cargas en una red cristalina con propiedades elásticas. El objetivo es la disminución de la conductividad térmica de red dejando intacta las propiedades eléctricas. La síntesis del  $CoSb_{3-x}As_x$  se prepara siguiendo unos pasos bien determinados:

1. Estequiometría adecuada de sus componentes utilizando una pulverización lo más pura posible.
2. Recocido en presencia de nitrato de boro en un recipiente de cuarzo a 600°C durante 24h.
3. Las muestras obtenidas fueron lentamente enfriadas a temperatura ambiente.
4. El material así obtenido se prensa a alta temperatura (600 °C a 138 MPa) durante 1,5 horas formándose un lingote de 8mm de diámetro.

Para la medida de los parámetros termoeléctricos se emplean muestras de 1 a 2 mm de grosor. Para la conductividad térmica a baja temperatura se emplea un criostato protegido ante la radiación.

El coeficiente de Seebeck y la resistividad eléctrica se mide mediante *Microprobe*; dispositivo generado en el seno de nuestro grupo de trabajo para medir dicho coeficiente con un alto grado de precisión.

La conductividad térmica a alta temperatura se determina mediante *laser-flash*.

En las siguientes gráficas se recogen las diferentes evoluciones del coeficiente de Seebeck, la resistividad eléctrica y la conductividad térmica en función de la temperatura para el caso de  $x = 0,016$  ( $CoSb_{2,984}As_{0,016}$ ).

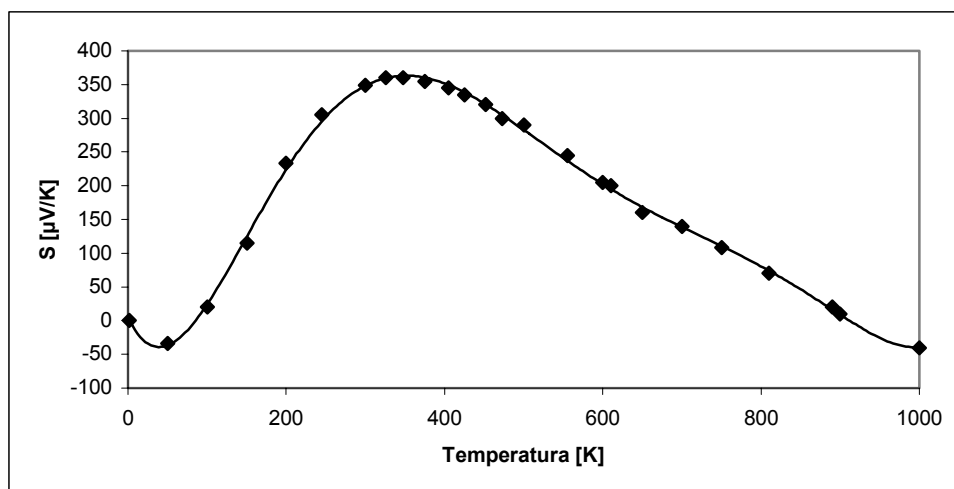


Figura 6.33. Medidas de la evolución de  $S$  en el rango de temperaturas de 0 a 1000 °K.

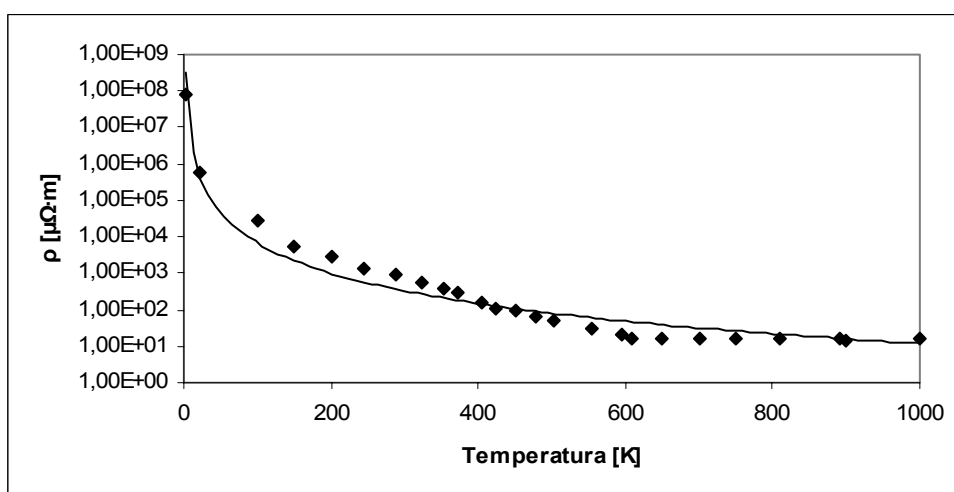


Figura 6.34. Medidas de la evolución de  $\rho$  en el rango de temperaturas de 0 a 1000 °K.

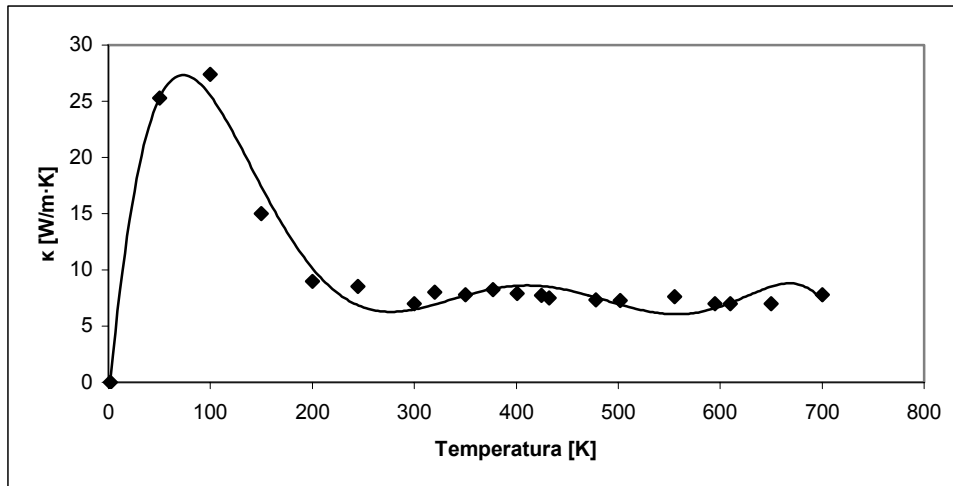


Figura 6.35. Medidas de la evolución de  $k$  en el rango de temperaturas de 0 a 700 °K.

#### 6.4.1. MODELADO Y SIMULACIÓN DE UNA ESTRUCTURA TERMOELÉCTRICA UTILIZANDO LOS MATERIALES $Zn_4Sb_3$ Y $CoSb_{3-x}As_x$ .

En este apartado se realizará la simulación y posterior medida de los parámetros termoeléctricos de un módulo construido con  $CoSb_{2,984}As_{0,016}$ , que actúa de *pellet* tipo n, y el  $Zn_4Sb_3$ , que actúa como *pellet* de tipo p.

#### 6.4.2. MODELO.

Con el fin de comparar el comportamiento con la célula anterior, se adopta el mismo modelo, y se diseña una placa con las mismas condiciones de contorno. Solamente se cambia el tipo de material constituyente de los *pellet*.

#### 6.4.3. ESTUDIO DE LA CÉLULA EN MODO PELTIER.

##### 6.4.3.1. Resultados de la simulación.

Se han obtenido los resultados siguientes considerando la célula termoeléctrica funcionando en modo Peltier. La evolución teórica de  $T = f(t)$  para diferentes valores de intensidad de entrada  $I$  (1A y 2A), al cabo de 60 segundos es la de las siguientes figuras.

$T_{amb} = 300\text{ K}$

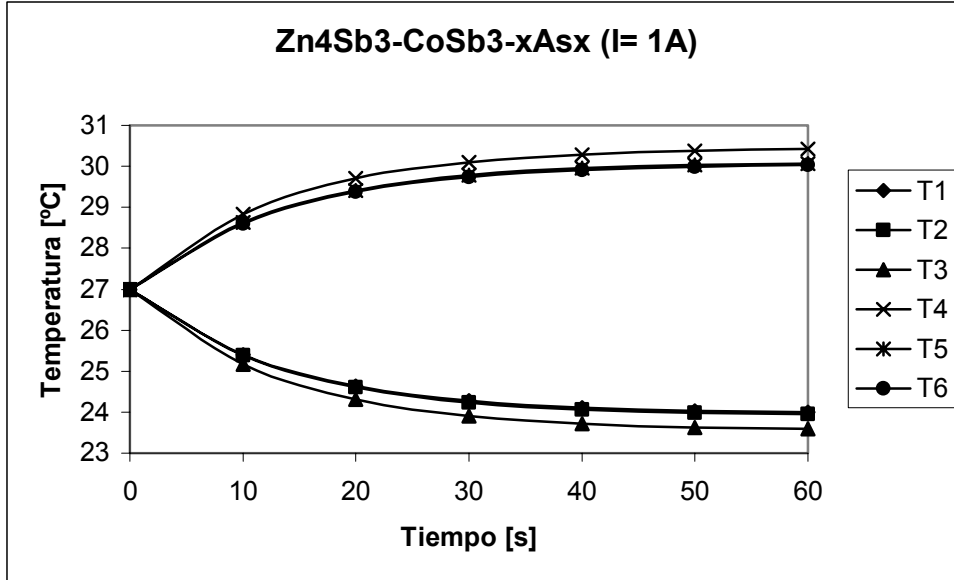


Figura 6.36. Evolución temperatura entre caras caliente y fría para  $I=1\text{ A}$ .

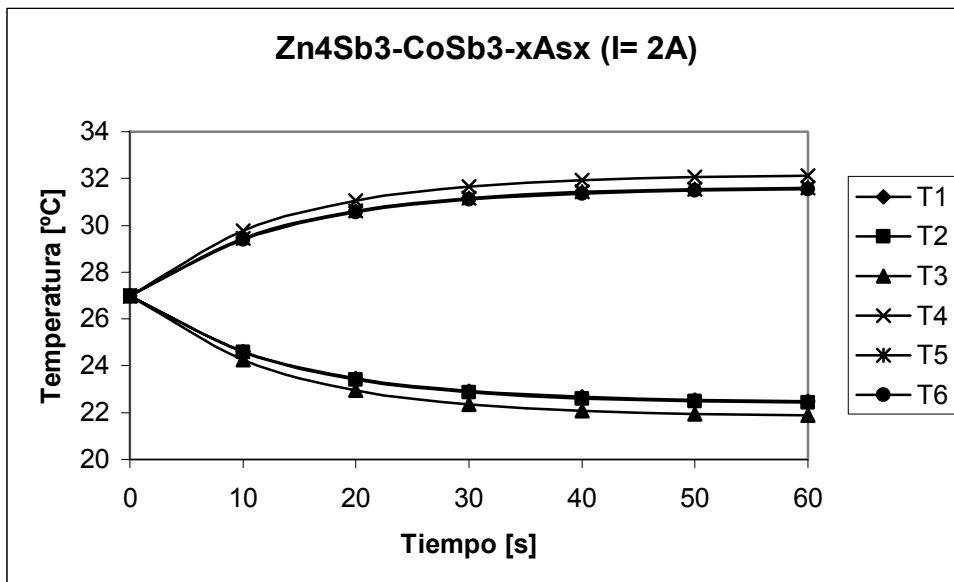


Figura 6.37. Evolución temperatura entre caras caliente y fría para  $I=2\text{ A}$ .

$T_{amb} = 500 K$

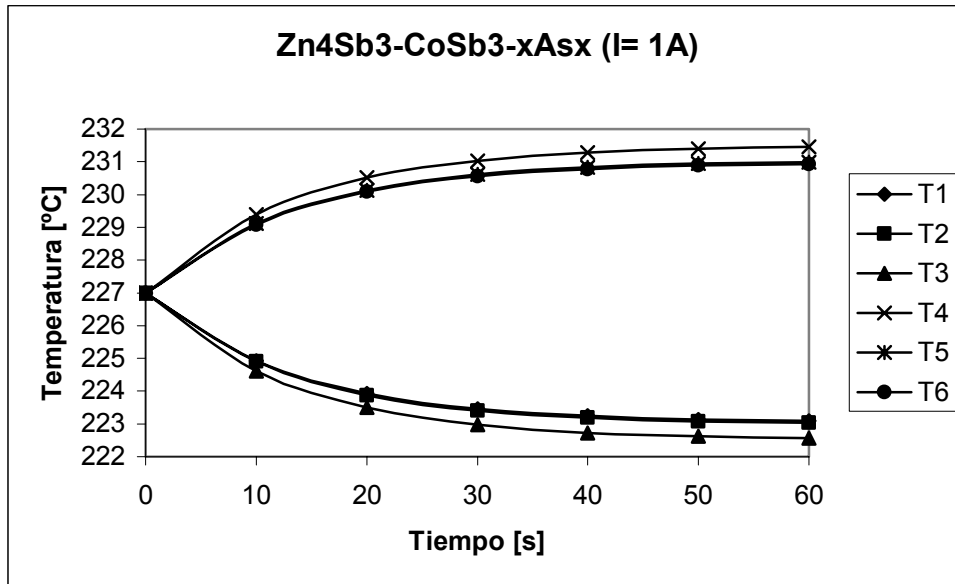


Figura 6.38. Evolución temperatura entre caras caliente y fría para  $I=1 A$ .

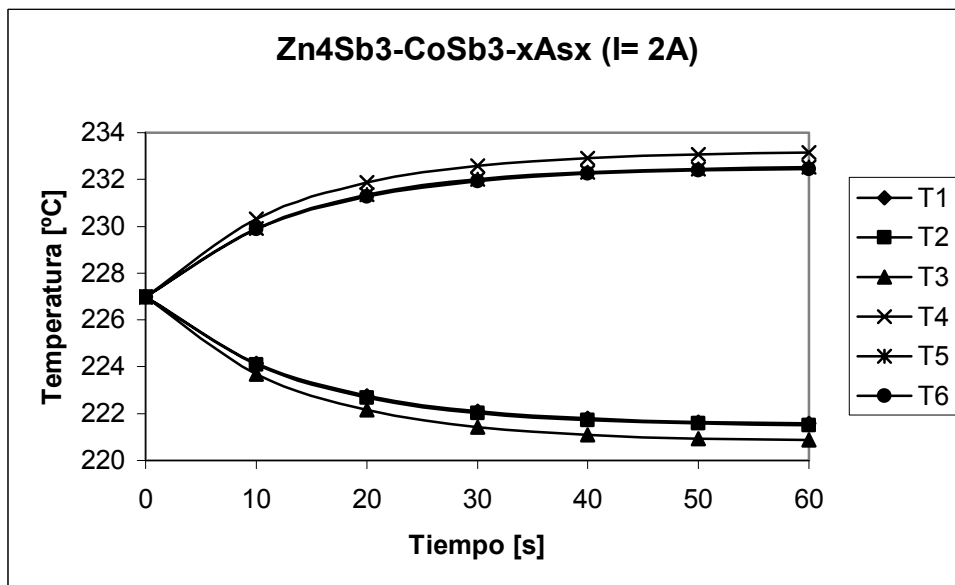


Figura 6.39. Evolución temperatura entre caras caliente y fría para  $I=2 A$ .

$T_{amb} = 600 \text{ K}$

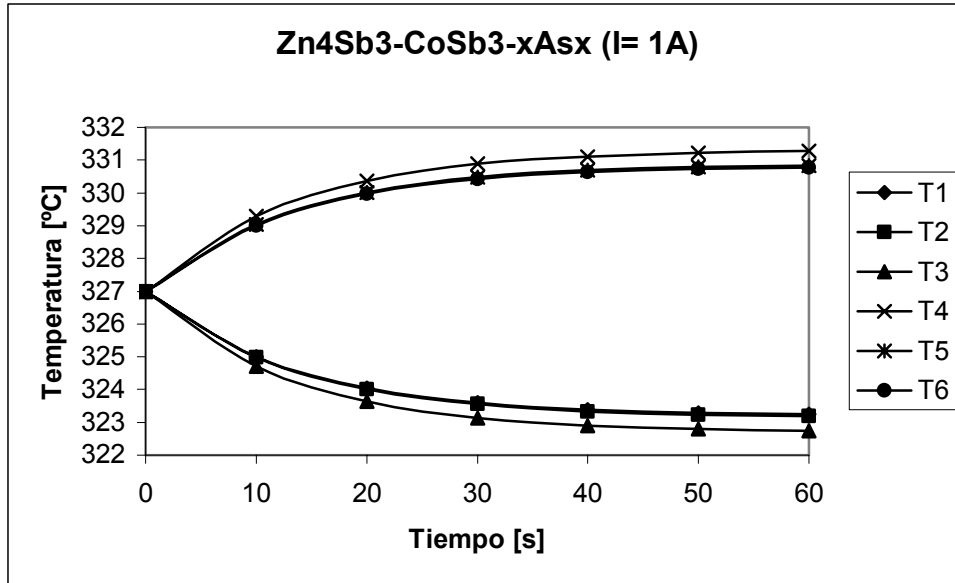


Figura 6.40. Evolución temperatura entre caras caliente y fría para  $I=1 \text{ A}$ .

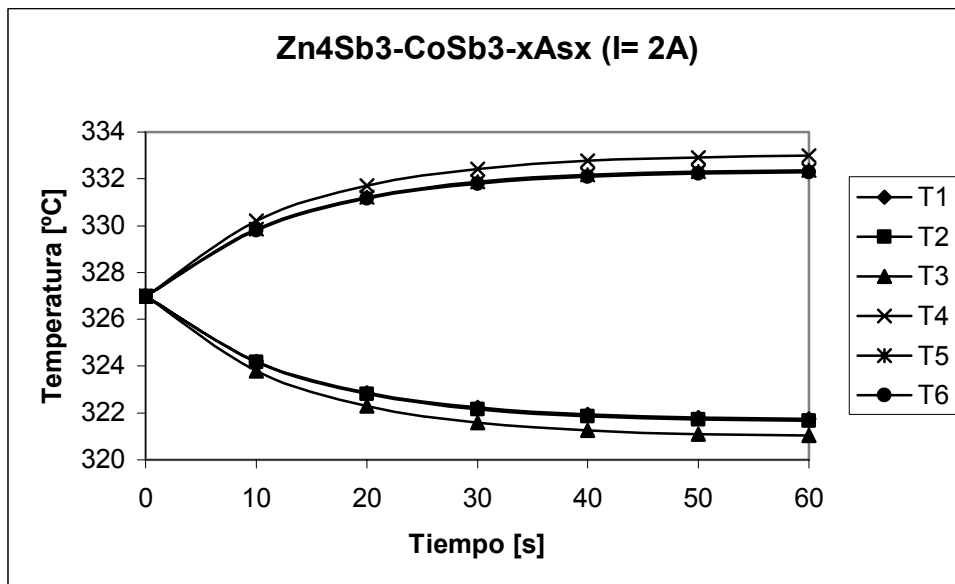


Figura 6.41. Evolución temperatura entre caras caliente y fría para  $I=2 \text{ A}$ .

### 6.4.3.2. Mediciones reales funcionando en modo Peltier.

$T_{amb} = 300\text{ K}$

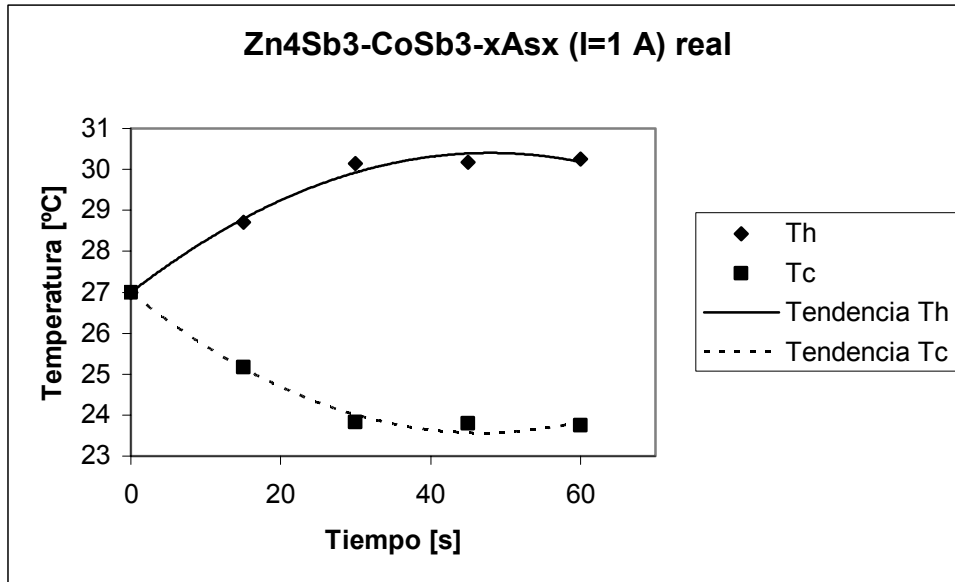


Figura 6.42. Mediciones de la evolución de la temperatura entre caras caliente y fría. (Para  $I=1A$ )

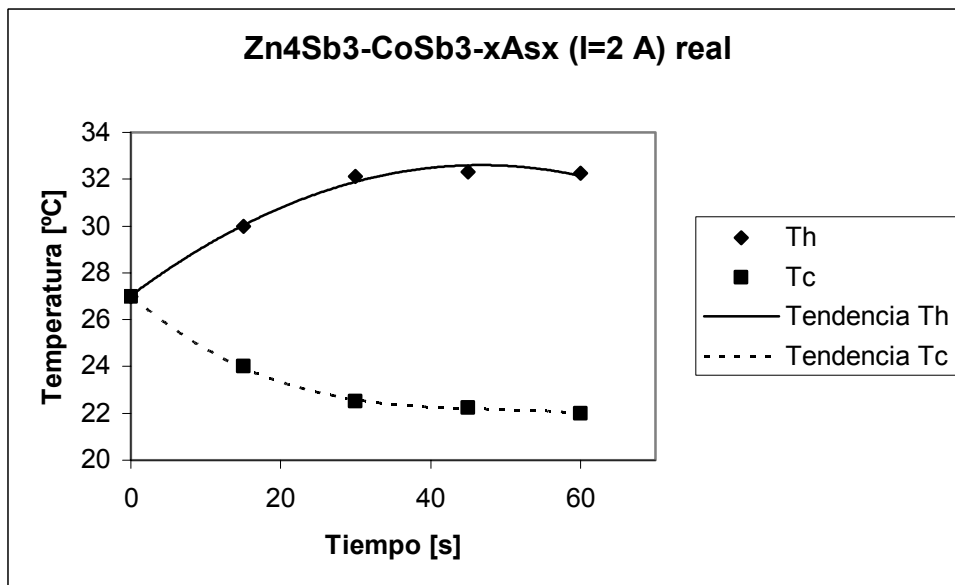


Figura 6.43. Mediciones de la evolución de la temperatura entre caras caliente y fría. (Para  $I=2A$ )



$$T_{amb} = 600 \text{ K}$$

Las medidas a altas temperaturas se han realizado del mismo modo que en el módulo anterior.

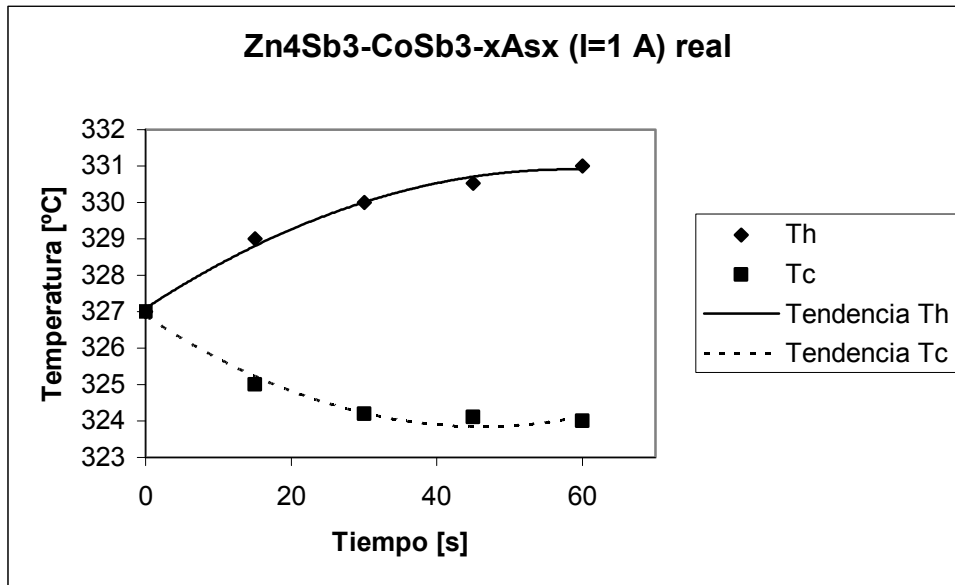


Figura 6.44. Mediciones de la evolución de la temperatura entre caras caliente y fría. (Para  $I=1\text{A}$ )

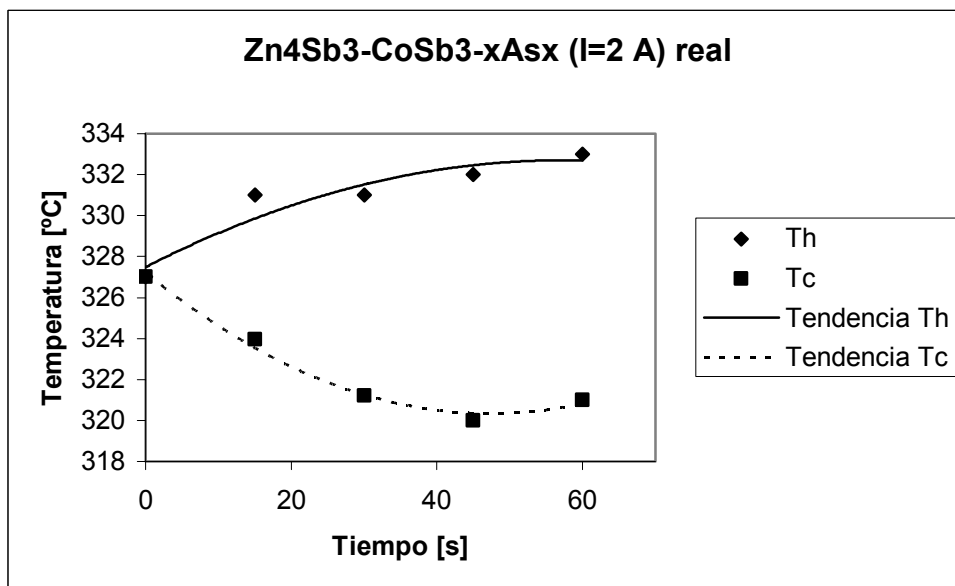


Figura 6.45. Mediciones de la evolución de la temperatura entre caras caliente y fría. (Para  $I=2\text{A}$ )

#### 6.4.4. ESTUDIO DE LA CÉLULA COMO GENERADOR.

Una vez diseñada y construida la placa, se aplica temperatura en la cara caliente y fría de la célula, y para varios valores de carga  $R_L$  se mira la tensión y corriente que se generan en ella:

1<sup>er</sup> caso:  $\Delta T = T_h - T_c = 300$  K

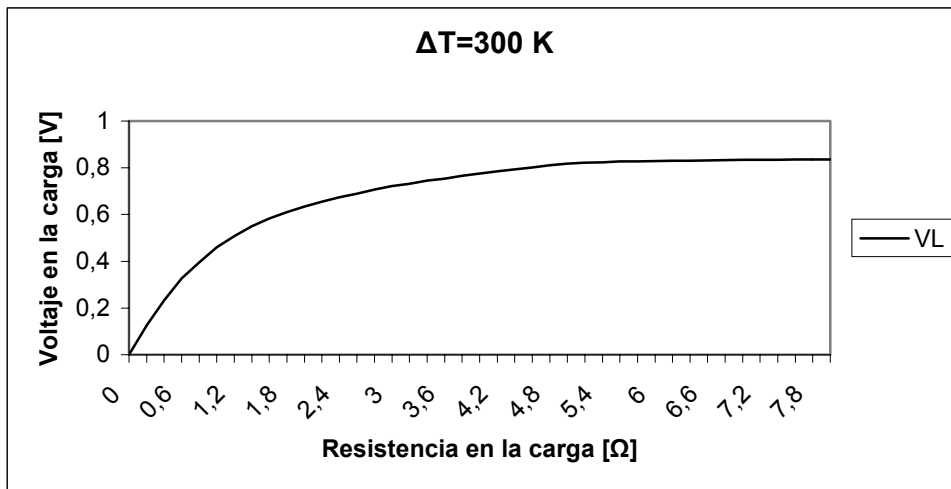


Figura 6.46. Evolución de la tensión en bornes de la célula.

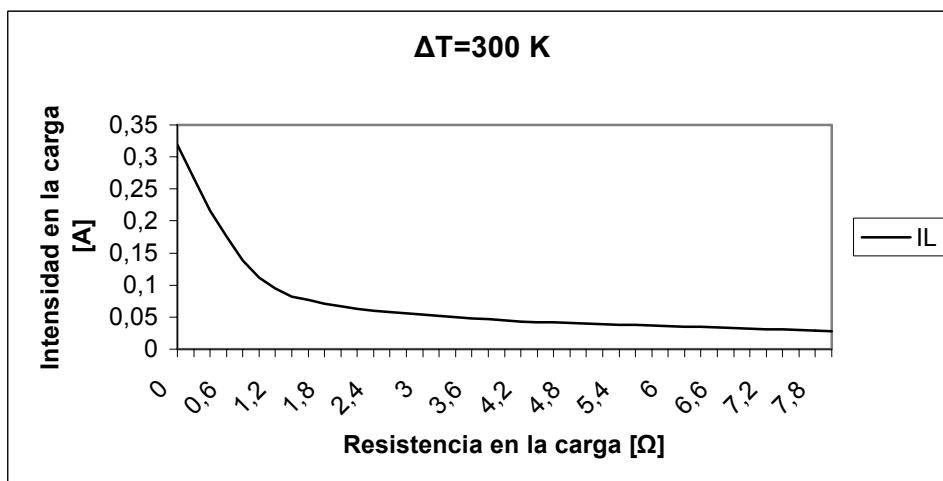


Figura 6.47. Evolución de la intensidad en bornes de la célula.

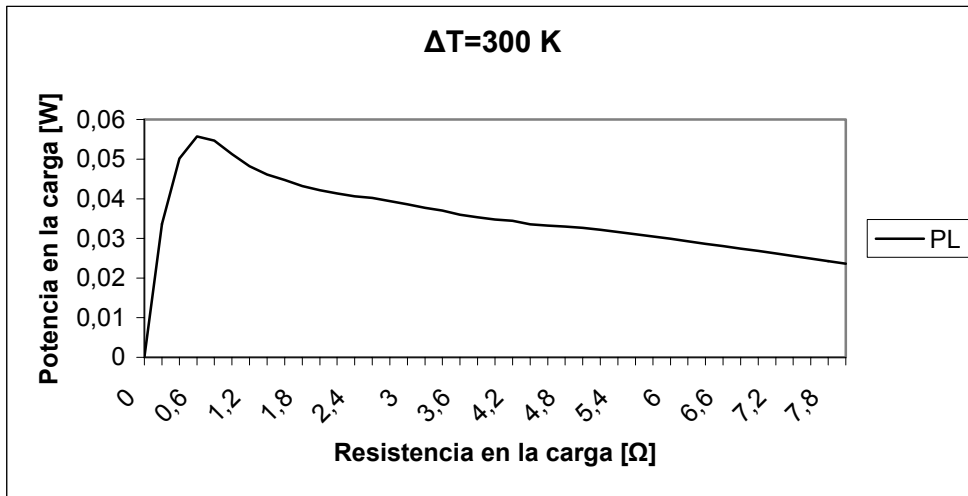


Figura 6.48. Evolución de la potencia en función de la carga.

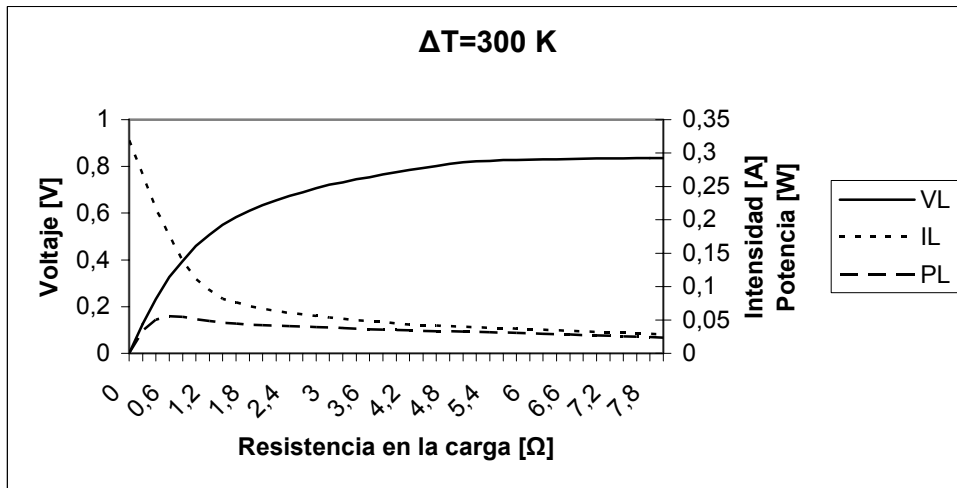


Figura 6.49. Evolución conjunta  $V$ ,  $I$  y  $P$  en bornes de la célula.

2° caso:  $\Delta T = T_h - T_c = 500 \text{ K}$

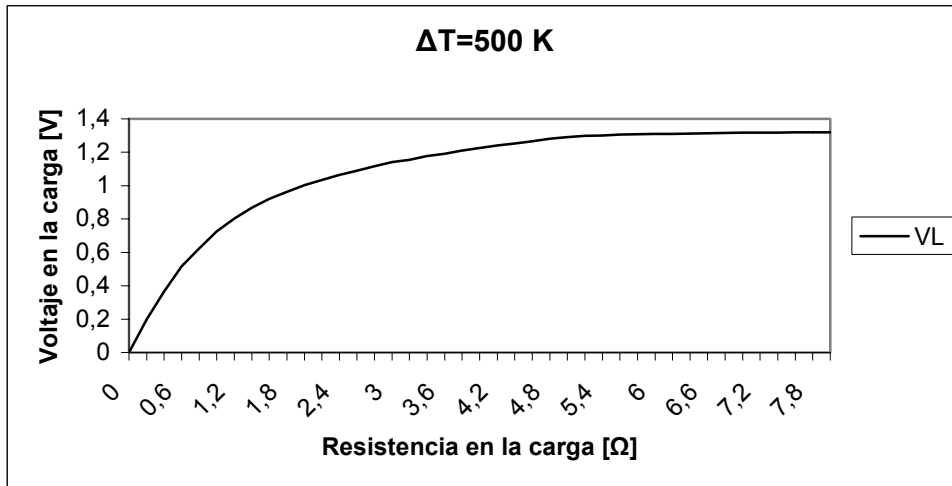


Figura 6.50. Evolución de la tensión en bornes de la célula.

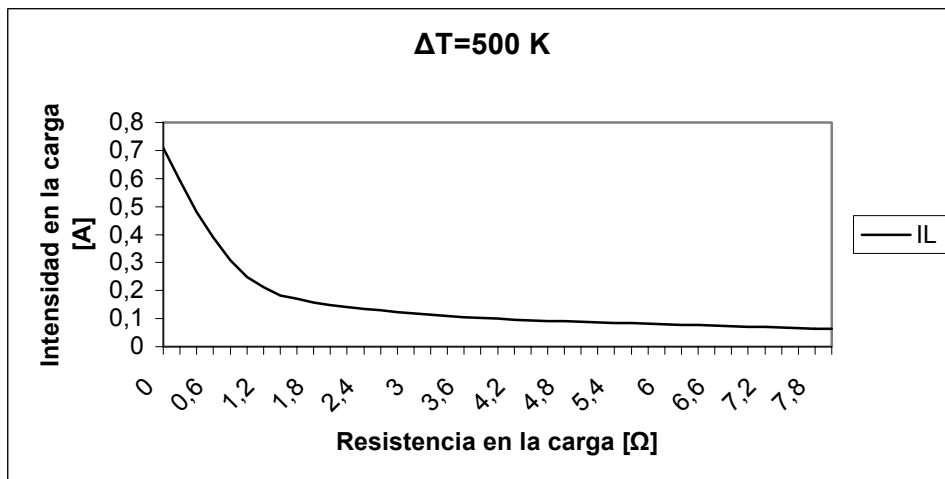


Figura 6.51. Evolución de la intensidad en bornes de la célula.

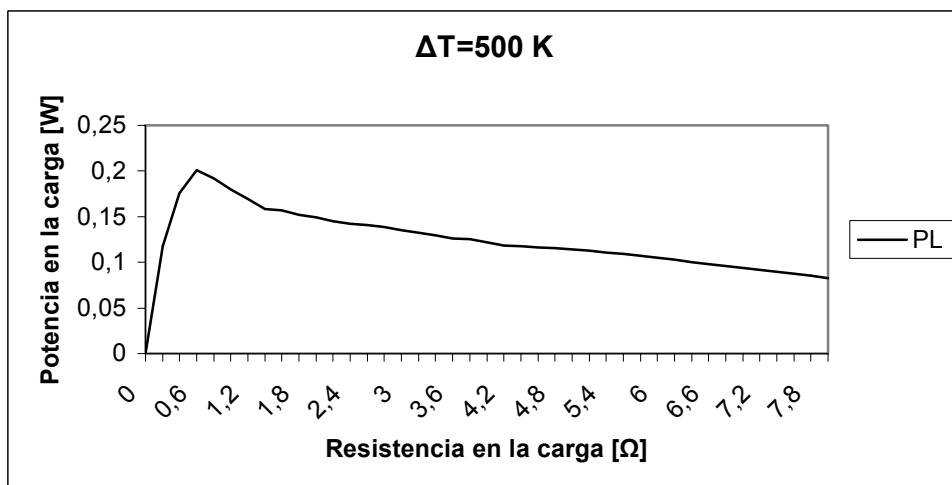


Figura 6.52. Evolución de la potencia en función de la carga.

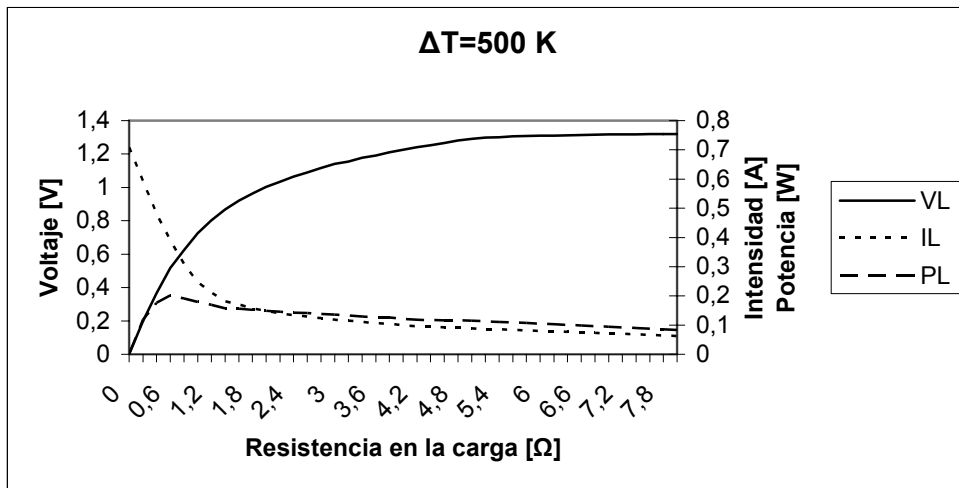


Figura 6.53. Evolución conjunta  $V$ ,  $I$  y  $P$  en bornes de la célula.

3<sup>er</sup> caso:  $\Delta T = T_h - T_c = 600$  K

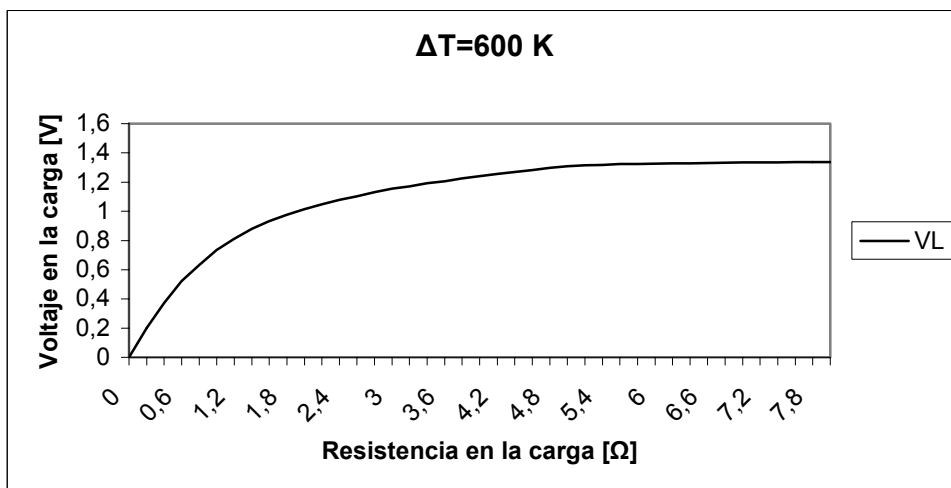


Figura 6.54. Evolución de la tensión en bornes de la célula.

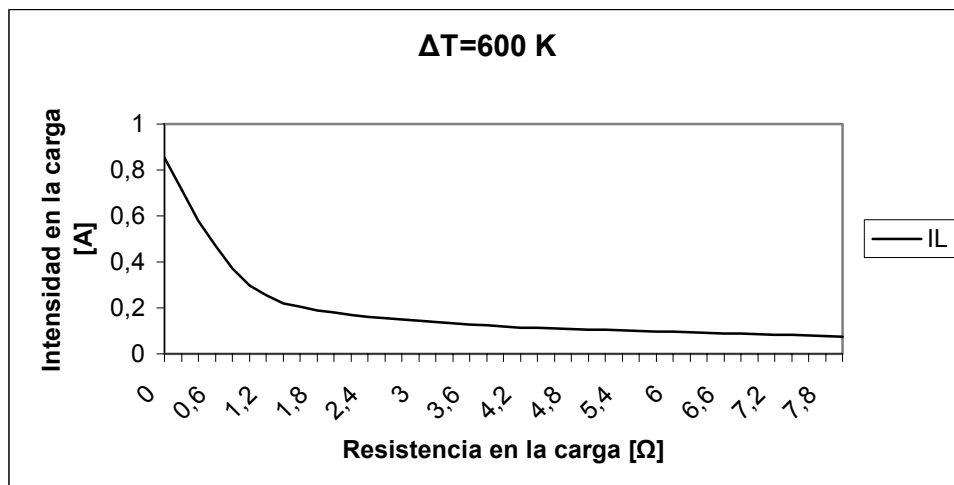


Figura 6.55. Evolución de la intensidad en bornes de la célula.

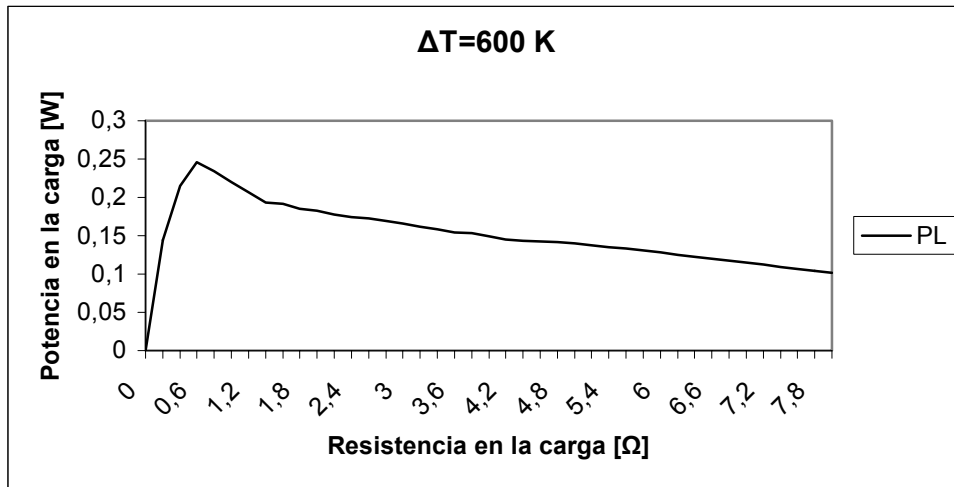


Figura 6.56. Evolución de la potencia en función de la carga.

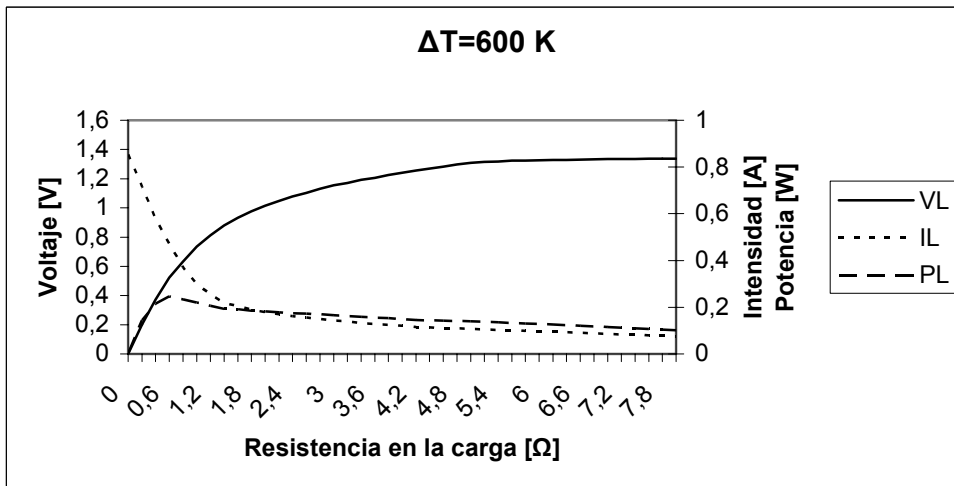


Figura 6.57. Evolución conjunta  $V$ ,  $I$  y  $P$  en bornes de la célula.

## 6.5. IMÁGENES DE LOS DOS MÓDULOS CONSTRUIDOS Y DE LA EVOLUCIÓN DEL CALOR EN SUS CARAS.

Los módulos termoeléctricos construidos y sobre los cuales se han realizado las medidas y en los cuales se observan los efectos de su trabajo a altas temperaturas, son los siguientes:



*Imagen 6.1. Vista lateral de la célula.*



*Imagen 6.2. Vista superior de la célula.*

Para soldar estos materiales al cobre que sirve de conductor entre ellos, se ha utilizado un compuesto de  $PbSb$  como material de aporte. La soldadura se ha realizado libre de oxígeno para que no se produzca oxidación (en concreto se utiliza gas argón para crear el ambiente adecuado) y la temperatura de soldadura no es demasiado alta (unos  $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) lo cual es interesante desde el punto de vista de no degradar los materiales a soldar.

Las siguientes figuras muestran la simulación de la distribución de temperaturas de esta célula termoeléctrica de 6 *thermo-couples* y *pellets* cilíndricos.

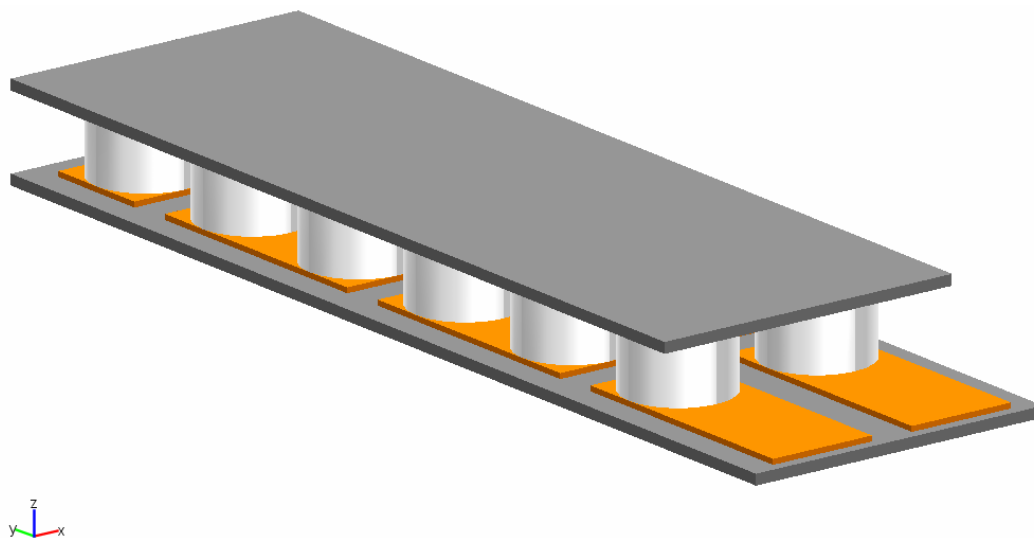


Figura 6.58. Estructura termoeléctrica (detalle superior).

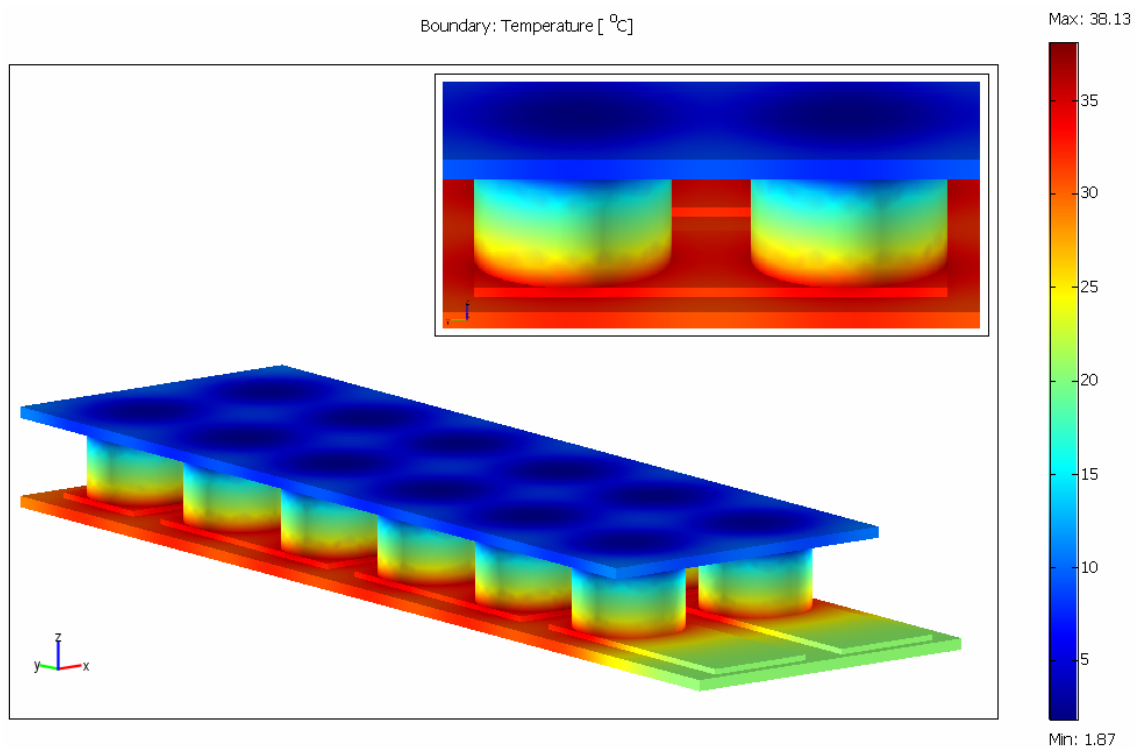


Figura 6.59. Evolución de las temperaturas en la estructura termoeléctrica. (Vista superior)



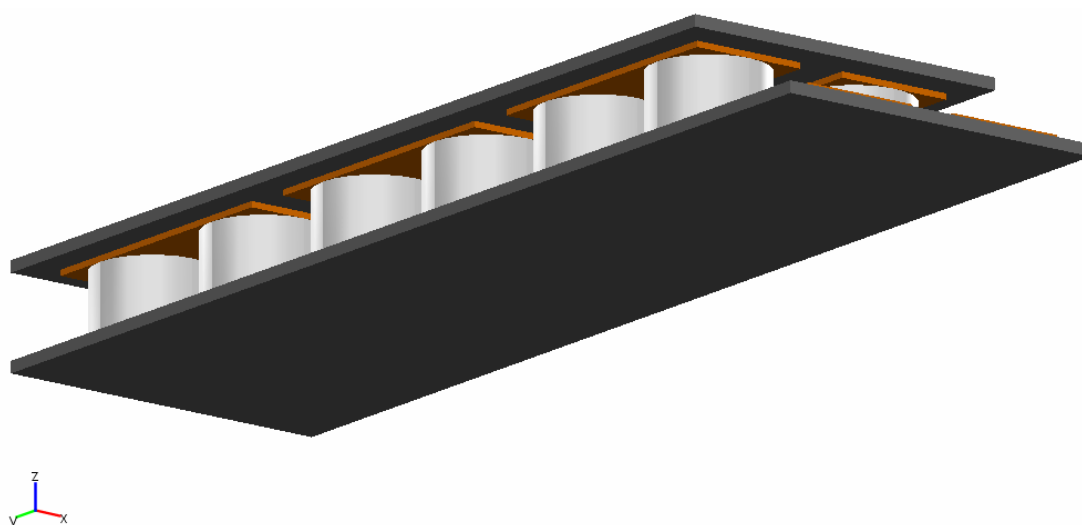


Figura 6.60. Estructura termoeléctrica (detalle inferior).

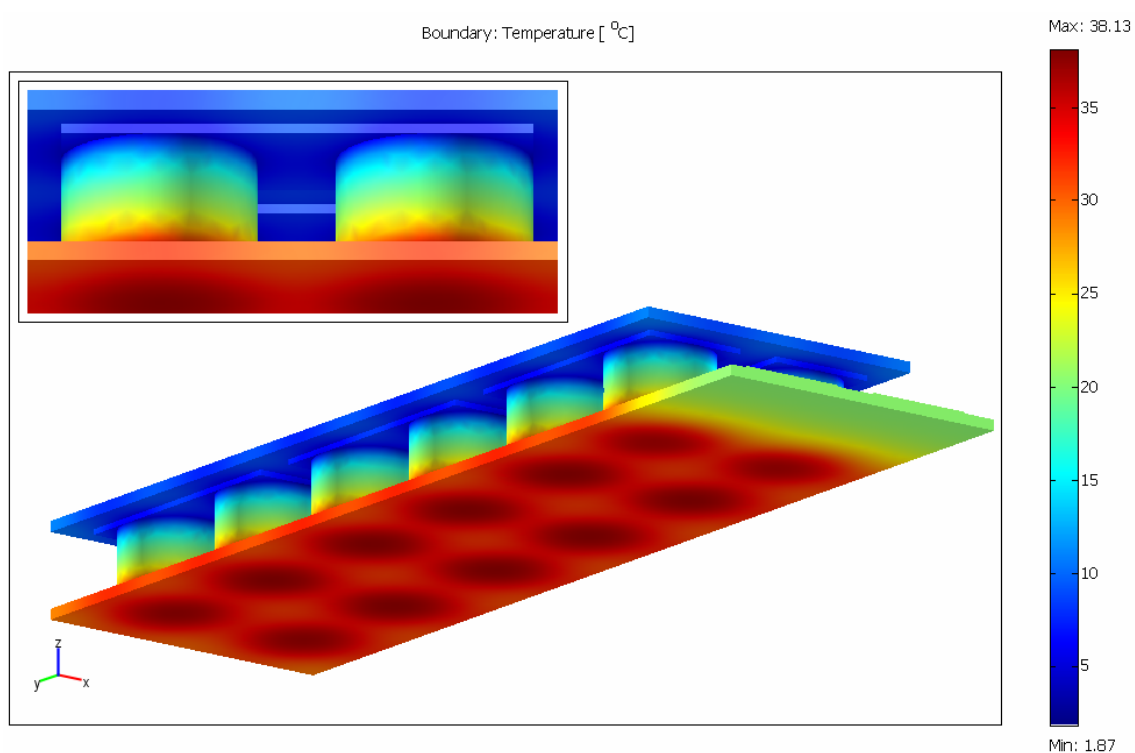


Figura 6.61. Evolución de las temperaturas en la estructura termoeléctrica. (Vista inferior)

## 6.6. MEDIDAS DE LOS PARÁMETROS CARACTERÍSTICOS DE LOS DOS SISTEMAS TERMOELÉCTRICOS DESARROLLADOS.

En este apartado se exponen las medidas de los diferentes parámetros característicos de las dos placas termoeléctricas desarrolladas en este capítulo; cabe señalar que igual que las placas desarrolladas en los capítulos 4 y 5, estas medidas han sido realizadas según se expone en los anexos a esta memoria y con dispositivos de medida generados a específicamente para ello, o bien, utilizando por nuestra parte equipos del DLR en Alemania o de la empresa Panco, también en Alemania.

### 6.6.1. PARÁMETROS *THERMO-COUPLES* $Zn_4Sb_3+CoSb_3$ .

Por lo que se refiere al módulo termoeléctrico con *thermo-couples* compuestas por los materiales  $Zn_4Sb_3$  y  $CoSb_3$ , tenemos:

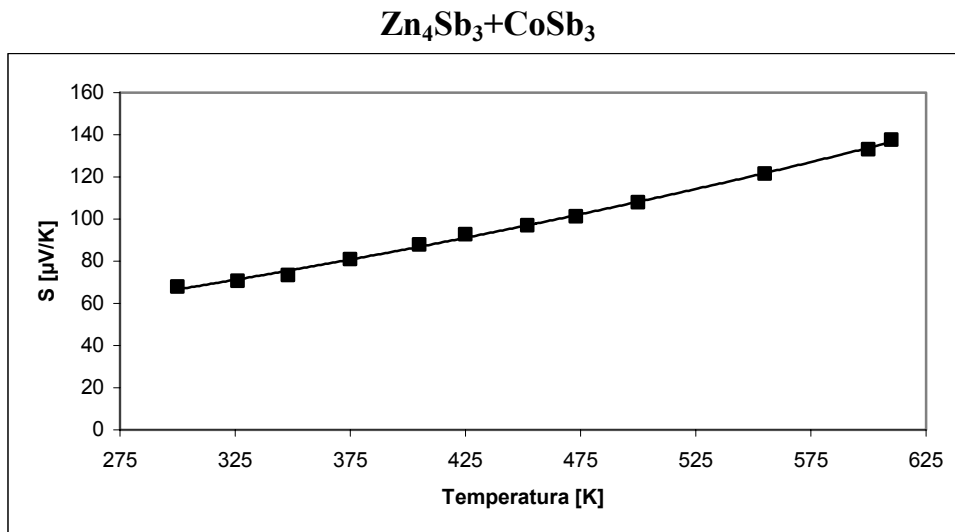


Figura 6.62. Media de la evolución de  $S$  en el rango de temperaturas de 300 a 610 K.

Vemos una tendencia constante a la subida del valor del coeficiente de Seebeck, por lo que se deduce un buen comportamiento del módulo a temperaturas mucho mayores a las del rango considerado, con la salvedad de sus contactos con soldadura que deberían realizarse con otros materiales o considerar estas uniones realizadas con otras tecnologías que no fuera soldadura con aporte de material.

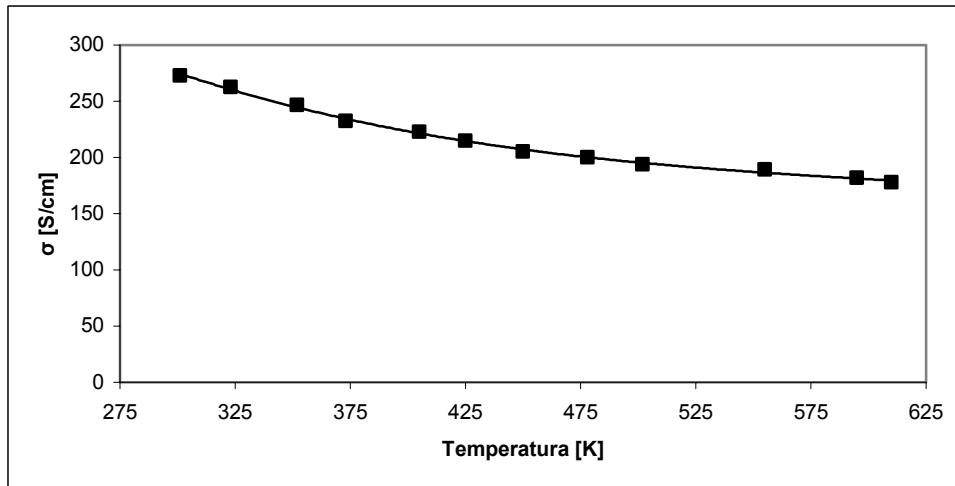


Figura 6.63. Media de la evolución de  $\sigma$  en el rango de temperaturas de 300 a 610 K.

La conductividad eléctrica de este módulo termoeléctrico muestra unos valores bastante estables dentro del rango considerado; ahora bien siguiendo el hilo del comentario anterior, donde se predice un buen comportamiento del módulo a muy altas temperaturas debería confirmarse la tendencia a la estabilidad de los valores de  $\sigma$  que se deduce a partir de los 625 °K.

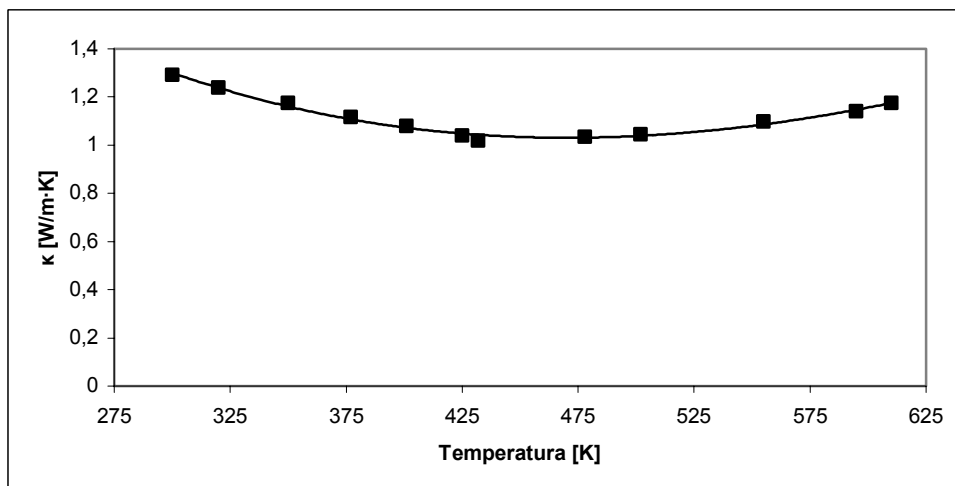


Figura 6.64. Media de la evolución de  $\kappa$  en el rango de temperaturas de 300 a 610 K.

La tendencia de los valores de  $\kappa$ , también es muy estable en el rango de temperaturas considerado.

### 6.6.2. PARÁMETROS MÓDULO $Zn_4Sb_3+CoSb_3As$ .

Por lo que se refiere al módulo termoeléctrico con *thermo-couples* compuestas por los materiales  $Zn_4Sb_3$  y  $CoSb_3$ , tenemos:

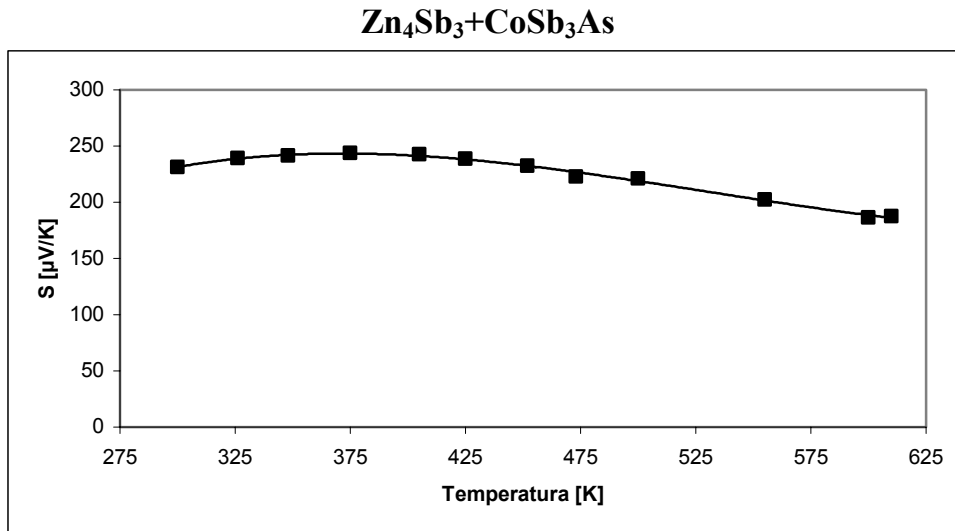


Figura 6.65. Media de la evolución de  $S$  en el rango de temperaturas de 300 a 610 K.

También en este segundo módulo, desarrollado en este capítulo, se observa una tendencia estable en los valores de  $S$ , tal como se observa en la anterior figura 6.65.

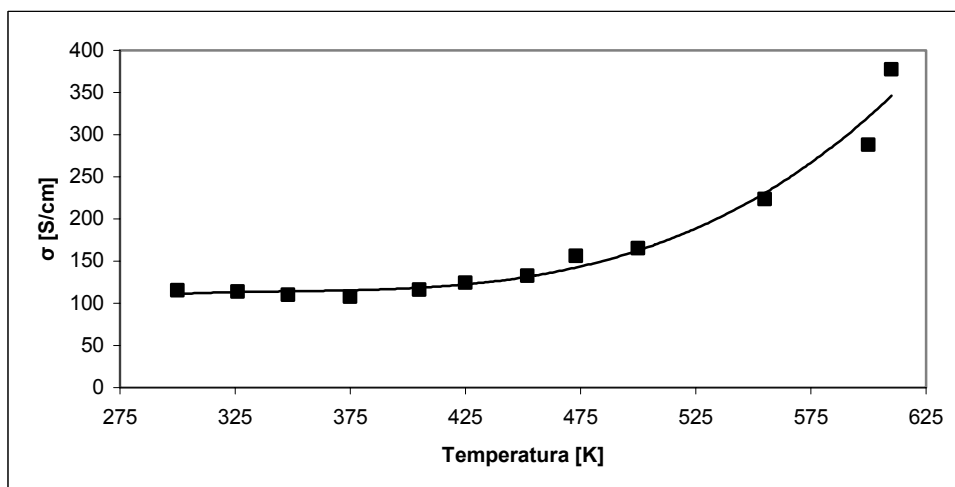


Figura 6.66. Media de la evolución de  $\sigma$  en el rango de temperaturas de 300 a 610 °K.

En la evolución de la conductividad eléctrica, se observa en la figura 6.66, una tendencia al crecimiento exponencial y se intuye un crecimiento aún mayor para temperaturas mayores al rango considerado.

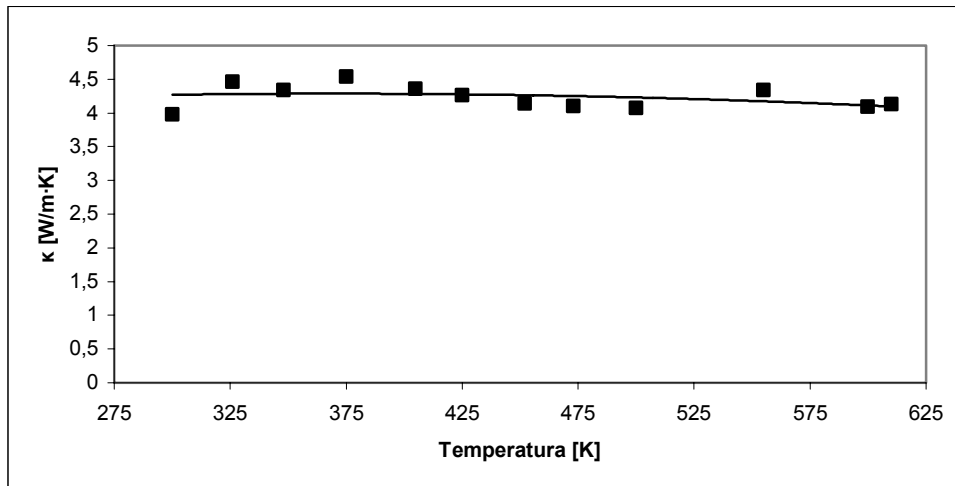


Figura 6.67. Media de la evolución de  $\kappa$  en el rango de temperaturas de 300 a 610 K

Se observa un valor prácticamente constante del valor de  $\kappa$  en el rango de temperaturas considerado, lo que implica un comportamiento estable dentro del rango de temperaturas considerado.

## 6.7. COMPARATIVA DE LAS DOS CÉLULAS CON MATERIALES SKUTTERUDITES FUNCIONANDO EN MODO SEEBECK.

En las siguientes figuras se observan unas mejores características de la célula termoeléctrica con *thermo-couples* formadas por las parejas de materiales  $Zn_4Sb_3+CoSb_{3-x}As_x$ , respecto a la célula formada por las parejas de materiales  $Zn_4Sb_3+CoSb_3$  en todo el rango de temperaturas considerado, funcionando en modo Seebeck..

$\Delta T = 300\text{ K}$

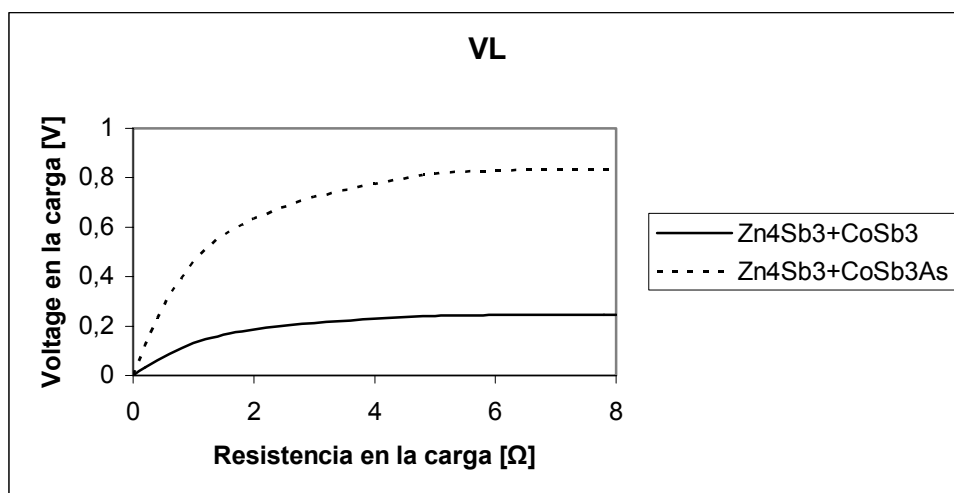


Figura 6.68. Comparativa de la evolución de la tensión en la carga.

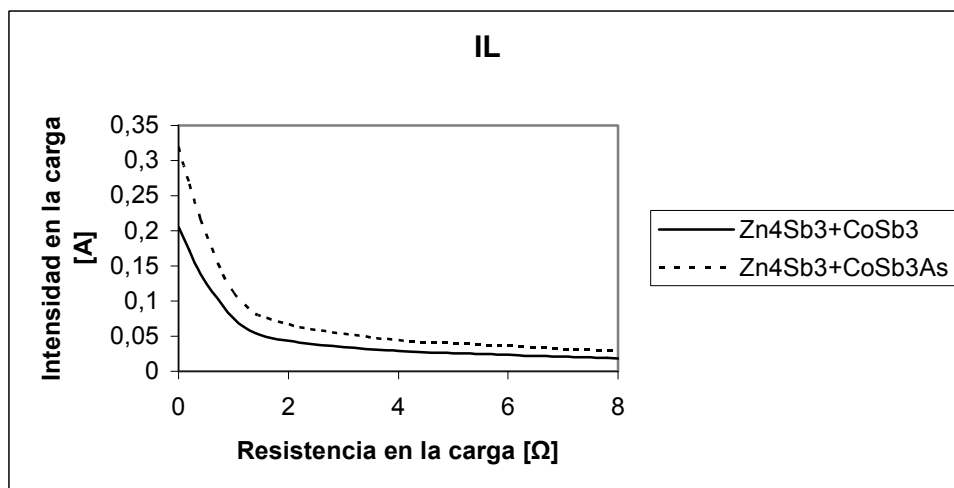


Figura 6.69. Comparativa de la evolución de la corriente en la carga.

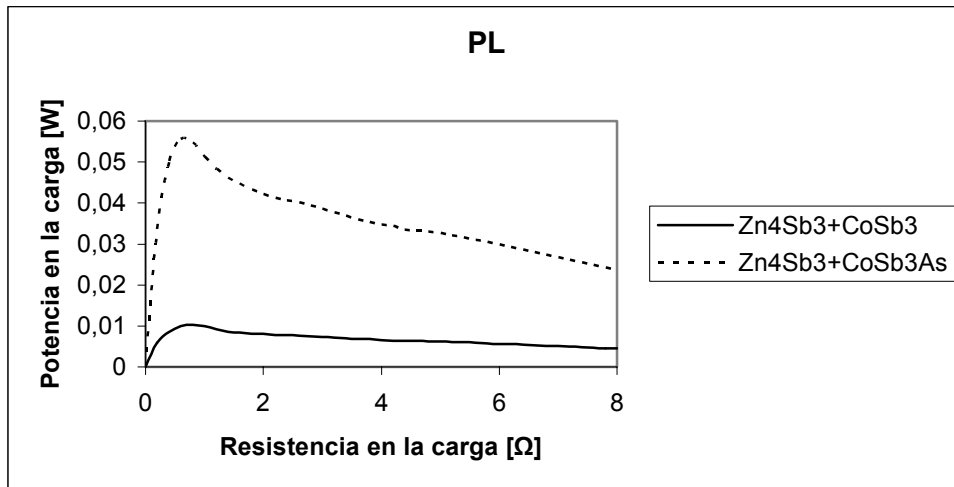


Figura 6.70. Comparativa de la evolución de la potencia en la carga.

$\Delta T = 500 K$

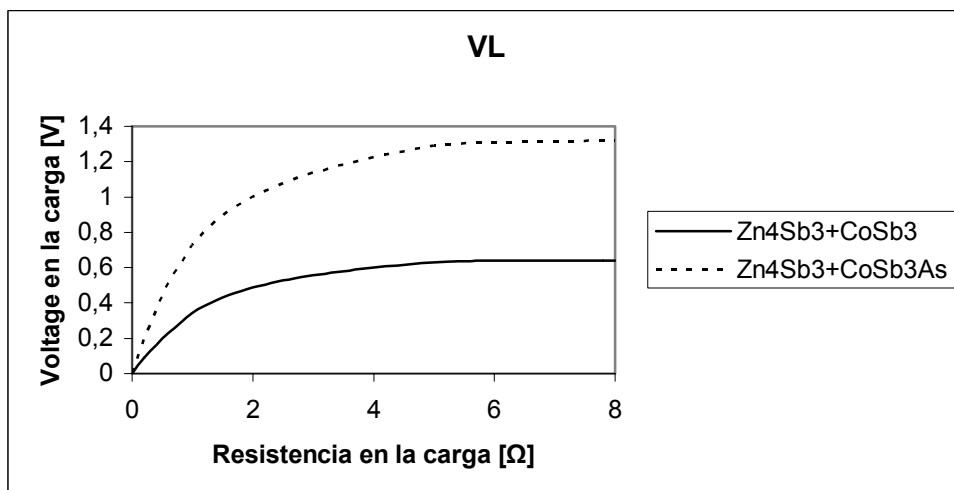


Figura 6.71. Comparativa de la evolución de la tensión en la carga.

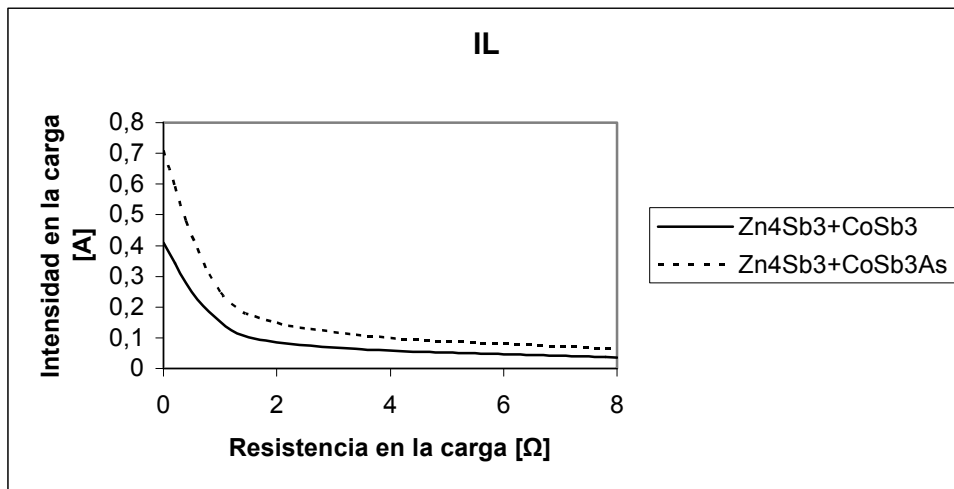


Figura 6.72. Comparativa de la evolución de la corriente en la carga.

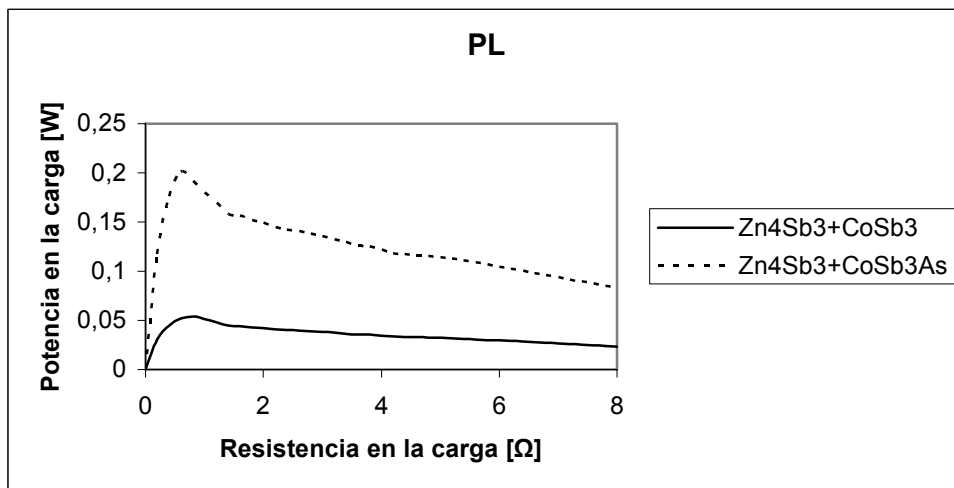


Figura 6.73. Comparativa de la evolución de la potencia en la carga.

$\Delta T = 600 K$

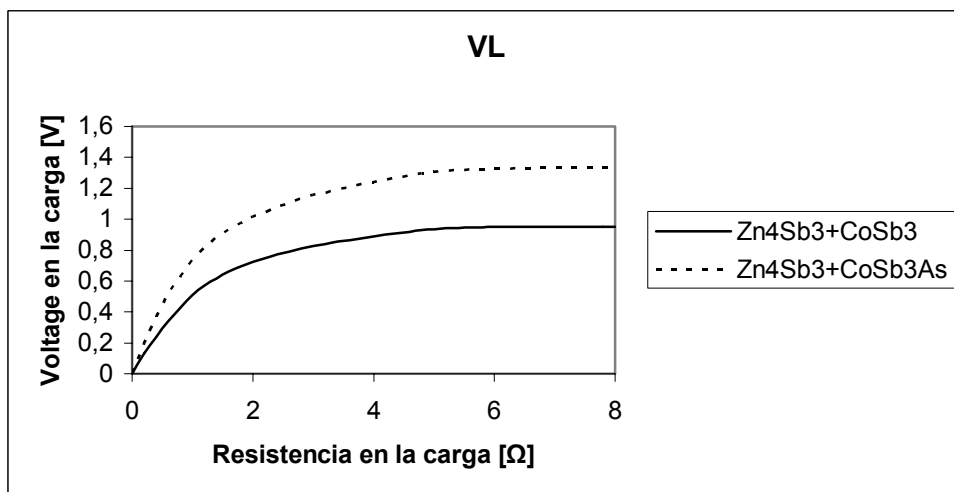


Figura 6.74. Comparativa de la evolución de la tensión en la carga.



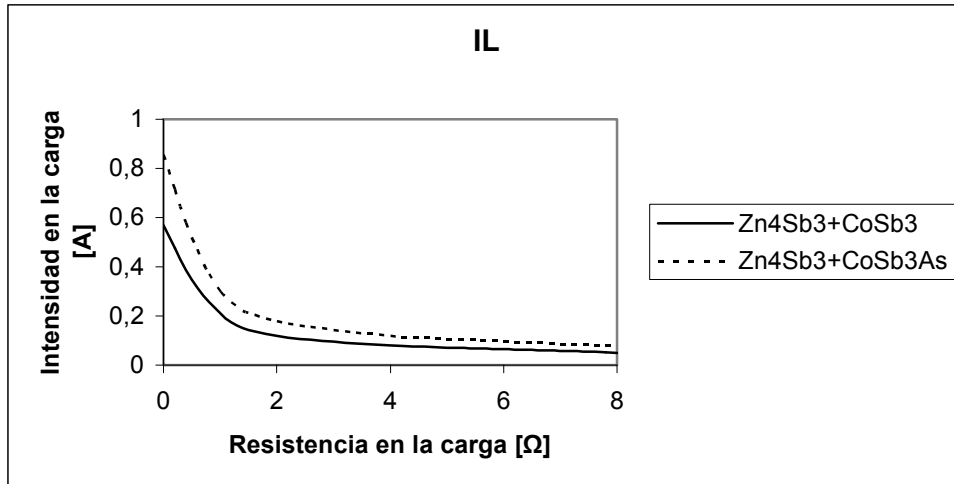


Figura 6.75. Comparativa de la evolución de la corriente en la carga.

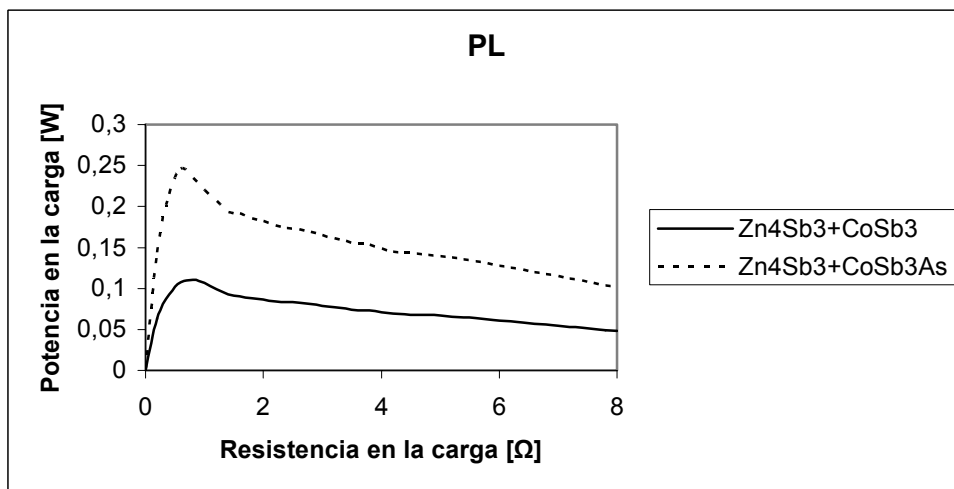


Figura 6.76. Comparativa de la evolución de la potencia en la carga.

## 6.8. COMPARATIVA DE TODOS LOS MATERIALES TERMOELÉCTRICOS UTILIZADOS.

En los siguientes gráficos se muestran las propiedades termoeléctricas de todos los materiales utilizados en este trabajo de investigación en los capítulos 4, 5 y el presente como materiales constituyentes de las *thermo-couples* de los diferentes módulos termoeléctricos desarrollados en este trabajo de investigación.

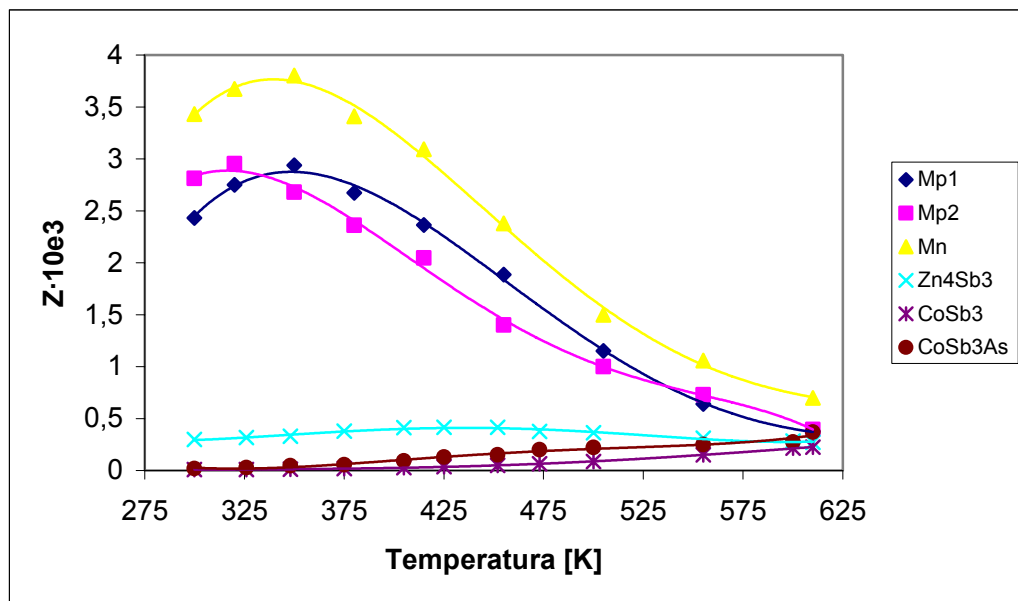


Figura 6.77. Media de la evolución de Z de todos los pares de materiales en el rango de temperaturas de 300 a 610 °K.

En la figura 6.77, se observa, dentro del intervalo de temperaturas considerado:

- Un factor Z superior para el  $CoSb_3As$ , entre 300 y 450 °K
- Algo menor, pero con igual tendencia evolutiva para los materiales de BiTe considerados como Mp1, Mp2 y Mn, también entre 300 y 450 °K.
- Un valor mucho menor para los materiales  $CoSb_3$  y  $Zn_4Sb_3$ ; aunque creciente a partir de 450 °K.
- Una inflexión en el comportamiento a partir de 650 °K, lo que hace predecir un buen comportamiento del módulo termoeléctrico compuesto por  $CoSb_3$  y  $Zn_4Sb_3$  a temperaturas mayores a esta temperatura.

Se observa en la siguiente figura 6.78 un mejor coeficiente de Seebeck (S), en este rango de temperaturas, para el  $CoSb_3As$ , y en menor manera para los compuestos BiTe denominados en este trabajo Mp2 y Mn. Así mismo se observa para estos mismos materiales un decrecimiento creciente a partir de los 475°K, cosa que explica el comportamiento de estos módulos cuando estos materiales constituyen sus *pellet* y se les hace trabajar dentro o fuera de este rango.

Para los materiales  $CoSb_3$  y  $Zn_4Sb_3$  se observa un bajo valor del coeficiente S en este rango de temperaturas considerado; ahora bien, se observa al mismo tiempo que dicho coeficiente mejora para temperaturas mayores a 700 °K, mostrándose como elementos substitutivos de todos los anteriores que precisamente muestran un declive al entrar en estas altas temperaturas.

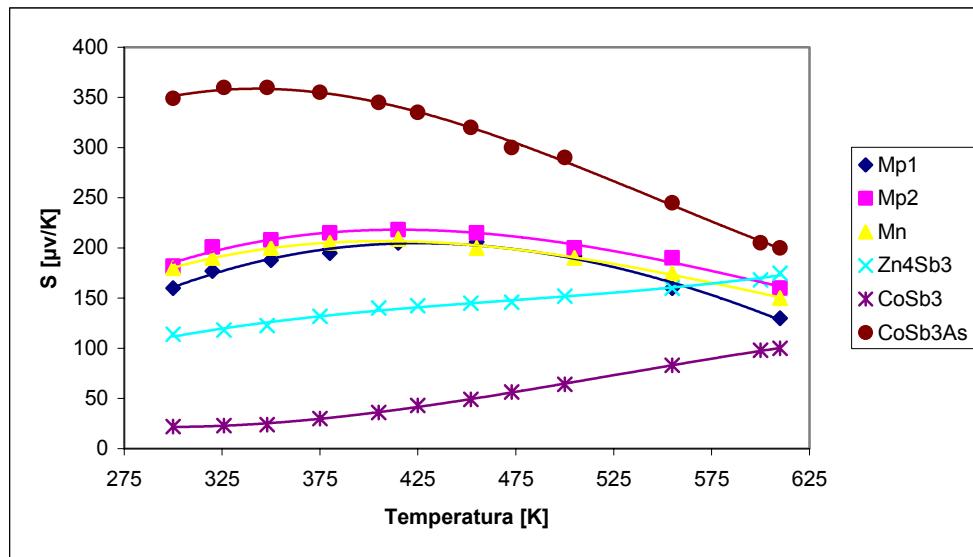


Figura 6.78. Medidas de la evolución de  $S$  en el rango de temperaturas de 300 a 610 K.

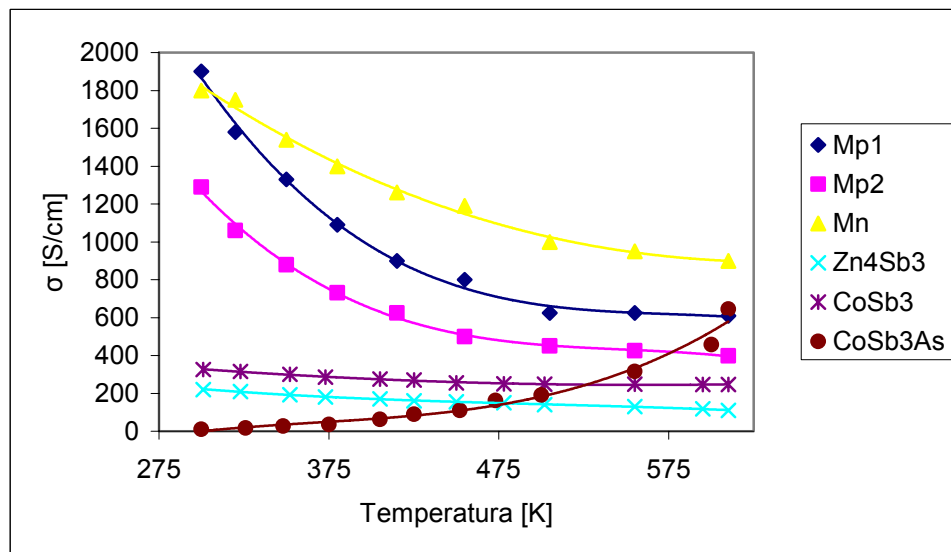


Figura 6.79. Medidas de la evolución de  $\sigma$  en el rango de temperaturas de 300 a 610 °K

Referente a la conductividad eléctrica, dentro de este rango de temperaturas considerado, se observa que:

- Los materiales Mp1, Mp2 y Mn, muestran un decrecimiento que se estabiliza en el límite de temperaturas considerado.
- Los materiales  $CoSb_3$  y  $Zn_4Sb_3$  muestran un comportamiento prácticamente constante.
- El  $CoSb_3As$ , muestra un crecimiento exponencial, prácticamente inverso a los materiales de Bi Te.

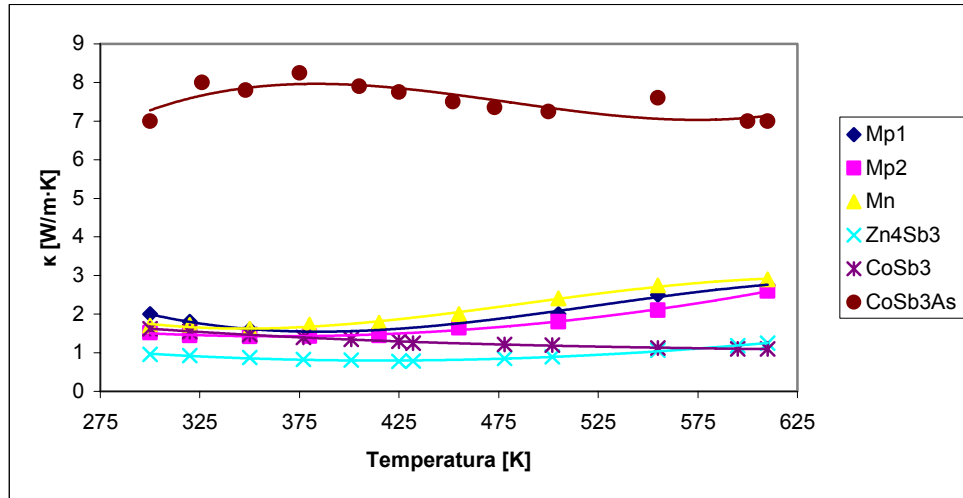


Figura 6.80. Medidas de la evolución de  $\kappa$  en el rango de temperaturas de 300 a 610 °K.

Por lo que se refiere a la  $\kappa$ , también se observa en este caso un comportamiento singular del  $CoSb_3As$ , respecto a los otros materiales en este rango de temperaturas considerado entre 300 y 610 °K.

Estas diferencias en las propiedades, seguro que afectan a los módulos desarrollados en el presente trabajo, es por ello que se dedica el siguiente apartado a comparar los parámetros termoeléctricos de los módulos desarrollados.

Ello nos permite acabar de caracterizar dichas células y al mismo tiempo comparar su comportamiento en el rango de temperaturas considerado y además intuir su comportamiento a mayores temperaturas que las consideradas en el presente trabajo de investigación.

## 6.9. COMPARATIVA DE LOS PARÁMETROS TERMOELÉCTRICOS DE TODOS LOS MÓDULOS Y LAS THERMO-COUPLES DE LOS MISMOS.

En los siguientes gráficos se muestran las propiedades termoeléctricas de las *thermo-couples* de los diferentes módulos construidos y analizados en el presente trabajo de investigación; así se determinan los valores del coeficiente de Seebeck (S), la conductancia eléctrica ( $\sigma$ ), la conductancia térmica ( $\kappa$ ) de cada una de las *thermo-couples* de los módulos termoeléctricos desarrollados en los capítulos 4 y el presente capítulo 6.

En todas las figuras se expresa esta comparativa indicando:

- Mp1 + Mn, para referirse el primer módulo termoeléctrico, desarrollado en el capítulo 4 y formado por *thermo-couples* constituidas por los materiales denominados precisamente como Mp1 y Mn en dicho capítulo.
- Mp2 + Mn, para referirse el segundo módulo termoeléctrico, desarrollado en el capítulo 4 y formado por *thermo-couples* constituidas por dichos materiales denominados precisamente como Mp2 y Mn en dicho capítulo.
- $Zn_4Sb_3 + CoSb_3$ , para referirse el primer módulo termoeléctrico, desarrollado en este capítulo 6 y formado por *thermo-couples* constituidas por estos materiales.
- $Zn_4Sb_3 + CoSb_3As$ , para referirse el segundo módulo termoeléctrico, desarrollado en este capítulo 6 y formado por *thermo-couples* constituidas por estos materiales.

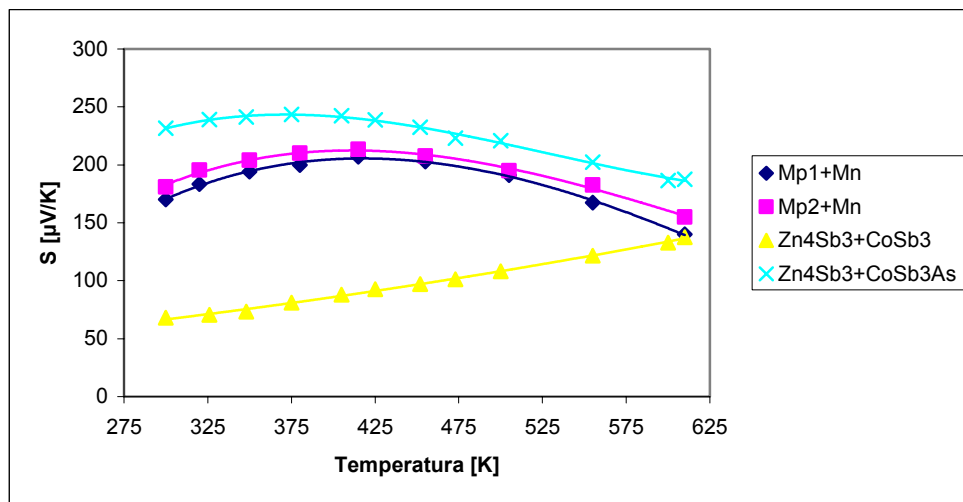


Figura 6.81. Medidas de la evolución de  $S$  en el rango de temperaturas de 300 a 610 K.

En la figura anterior se puede observar cómo la célula con *thermo-couples* de  $Zn_4Sb_3+CoSb_3$  es la única que al aumentar la temperatura tiene un coeficiente de Seebeck creciente, lo cual hace que sea idónea para trabajar a temperaturas por encima de los 600 K, que es donde conseguirá su mayor rendimiento.

Las estructuras termoeléctricas basadas en  $(Bi_2Te_3)_{1-x-y}(Sb_2Te_3)_x(Sb_2Se_3)_y$  (Mp1+Mn y Mp2+Mn) tienen un comportamiento parecido entre ellas, teniendo un coeficiente de Seebeck medio ligeramente superior la célula con *thermo-couples* del tipo Mp2+Mn que la formada por Mp1+Mn. El coeficiente de Seebeck va creciendo hasta los 400 K, y a partir de ahí empieza otra vez a decrecer.

La célula con *thermo-couples* de *skutterudites* del tipo  $Zn_4Sb_3+CoSb_{3-x}As_x$  presenta un comportamiento parecido a las basadas en  $(Bi_2Te_3)_{1-x-y}(Sb_2Te_3)_x(Sb_2Se_3)_y$  en función de la temperatura, pero con valores bastante superiores de coeficiente de Seebeck, alcanzando un máximo en los 350 K de 245  $\mu V/K$ , mientras que los tipos basados en  $(Bi_2Te_3)_{1-x-y}(Sb_2Te_3)_x(Sb_2Se_3)_y$  (Mp1+Mn y Mp2+Mn) se quedan en 225  $\mu V/K$  de valor máximo a 400 °K.

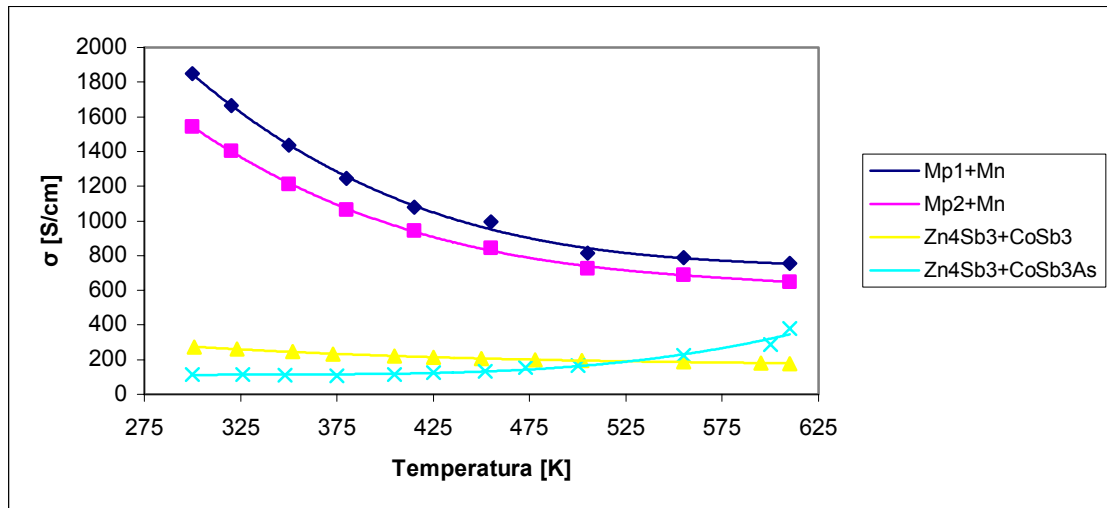


Figura 6.82. Evolución de  $\sigma$  en las *thermo-couples* en el rango de temperaturas de 300 a 610 K.

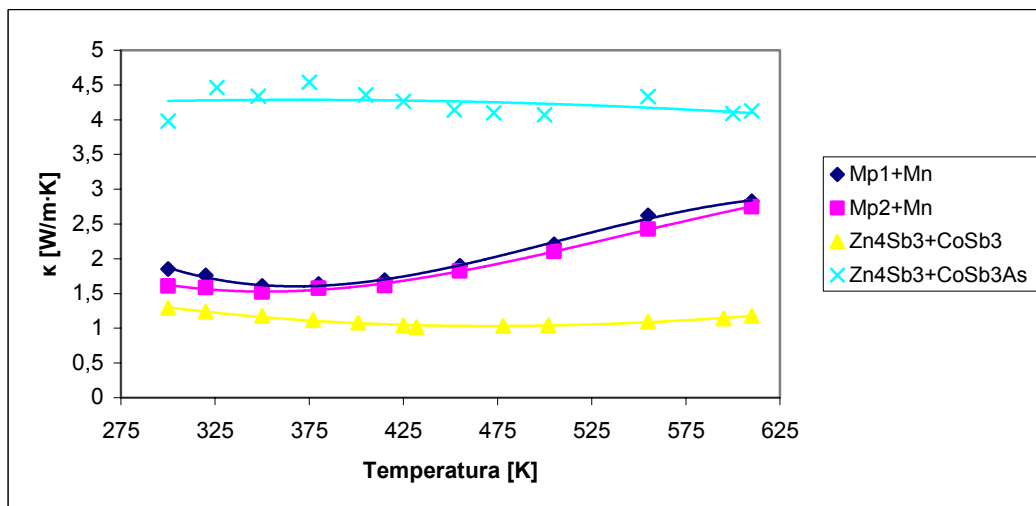


Figura 6.83. Medidas de la evolución de  $\kappa$  en el rango de temperaturas de 300 a 610 K.

De las células termoeléctricas basadas en *skutterudites* ( $Zn_4Sb_3+CoSb_3$  y  $Zn_4Sb_3+CoSb_{3-x}As_x$ ) hay que decir que la conductividad térmica de las *thermo-couples* tiene una débil dependencia con la temperatura, que es un hecho propio de los semiconductores fuertemente dopados.

## 6.10. COEFFICIENT OF PERFORMANCE (COP) DE LAS DIFERENTES PLACAS CONSTRUIDAS.

En este apartado, se obtienen los diferentes COP de todas las placas desarrolladas en el presente trabajo de investigación.

Para obtener el COP (*Coefficient of performance*) de una célula termoeléctrica funcionando como refrigerador debemos saber el calor que absorbe la estructura ( $Q_c$ ) y la potencia eléctrica de salida del sistema ( $P_e$ ).

$$COP = \frac{Q_c}{P_e}$$

Analíticamente se puede considerar la siguiente expresión:

$$COP = \frac{Q_c}{P_e} = \left( \frac{T_C}{T_H - T_C} \right) \cdot \left( \frac{m_{opt} - \frac{T_H}{T_C}}{m_{opt} + 1} \right) = COP_{Carnot} \cdot COP_{relativo} \quad (6.1)$$

donde,

$$COP_{Carnot} = \left( \frac{T_C}{T_H - T_C} \right) \text{ es la eficiencia de Carnot}$$

y

$$COP_{relativo} = \left( \frac{m_{opt} - \frac{T_H}{T_C}}{m_{opt} + 1} \right) \text{ con } m_{opt}, \text{ es la eficiencia relativa debida a las características}$$

del material termoeléctrico utilizado en la realización del termomódulo.

$Q_c$  es el flujo de calor en la parte fría.

$P_e$  es la potencia eléctrica de entrada.

$T_H$  y  $T_C$  son las temperaturas caliente y fría respectivamente.

También se puede definir el COP desde el punto de vista del flujo de calor en la parte caliente, es decir,  $Q_H$  cuya expresión vendría dada por,

$$COP = \frac{Q_H}{P_e} = \left( \frac{T_H}{T_H - T_C} \right) \cdot \left( \frac{m_{opt} - \frac{T_C}{T_H}}{m_{opt} + 1} \right) = COP_{Carnot} \cdot COP_{relativo} \quad (6.2)$$

### 6.10.1. COP EXPERIMENTAL DE LOS DIFERENTES MÓDULOS.

El cálculo de  $Q_c$  se hace de forma experimental, colocando una barra homogénea de un material conocido sobre la cara de la cual se quiere hallar el COP (en nuestro caso la cara fría), cubriendo totalmente la cerámica de la estructura termoeléctrica, tal y como muestra la imagen inferior. Aplicando temperaturas diferentes en ambos extremos de la barra generamos un flujo de calor que penetra en nuestra célula termoeléctrica, el cual conocemos, ya que:

$$Q_c = \kappa_{barra} \cdot L \cdot (T_1 - T_2)$$

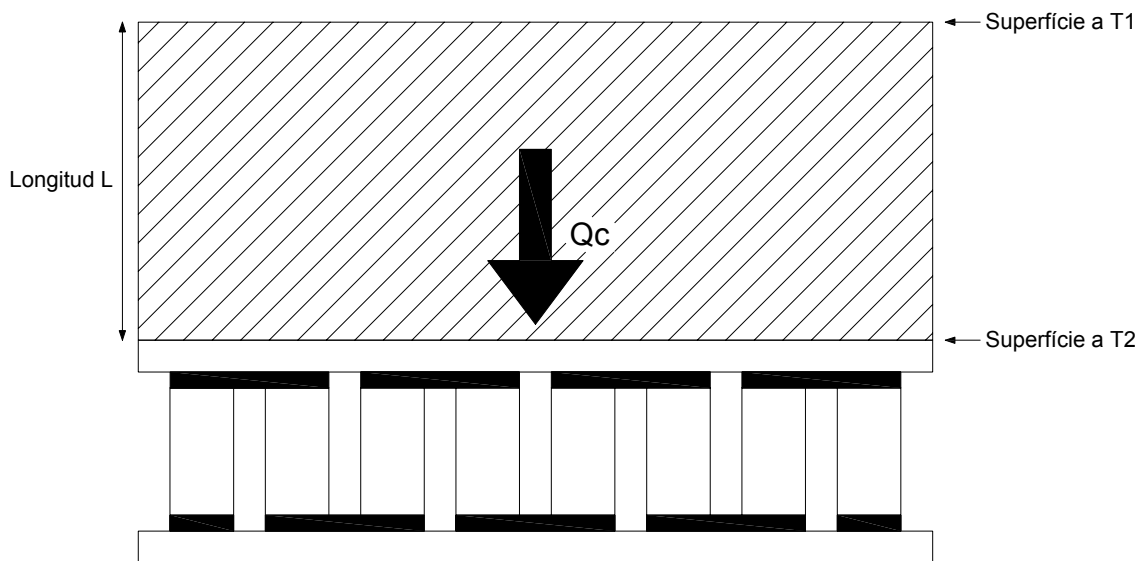


Figura 6.84. Medición práctica de  $Q_c$ .

En el caso de querer calcular el COP de la cara caliente se realizaría la misma operación pero en la cara caliente.



Por otro lado, la potencia eléctrica que consume la estructura termoeléctrica cuando está funcionando es la siguiente.

$$P_e = S \cdot \Delta T \cdot I - I^2 \cdot R$$

Por lo tanto tendremos que el COP es:

$$COP = \frac{Q_c}{P_e} = \frac{\kappa_{barra} \cdot L \cdot (T_1 - T_2)}{S \cdot (T_h - T_c) \cdot I - I^2 \cdot R}$$

El COP experimental que se obtiene cuando  $T_c$  es variable y  $T_h$  es constante se observa en los siguientes gráficos. Evidentemente cuanto más alto es el salto térmico que se desea menor es el COP del monomódulo estudiado.

### 6.10.1.1 COP módulo formado por materiales Mp1 y Mn.

El módulo termoeléctrico desarrollado en el capítulo 4 con *thermo-couples* de los materiales Mp1 y Mn, es el de la figura:

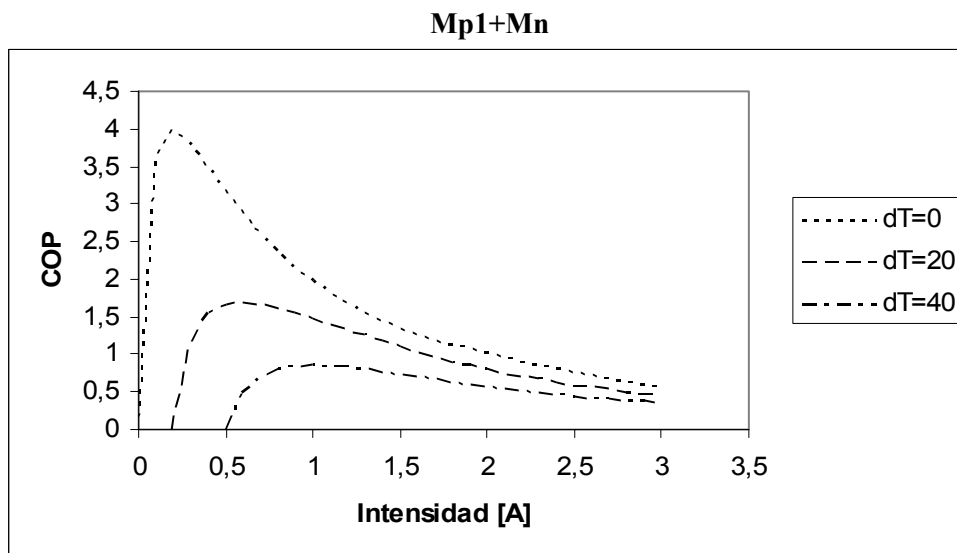


Figura 6.85. COP Mp1+Mn.

### 6.10.1.2. COP módulo formado por materiales $Mp_2$ y $Mn$ .

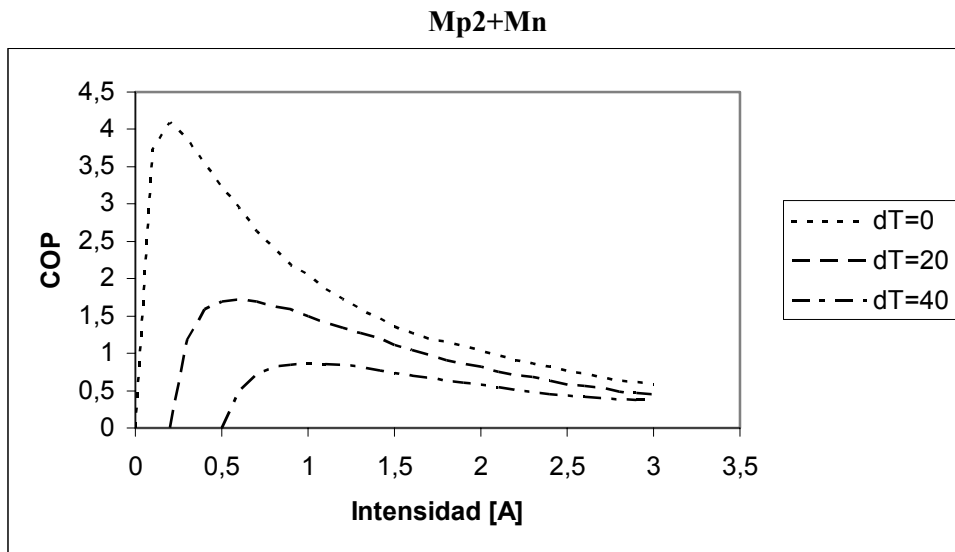


Figura 6.86. COP  $Mp_2+Mn$ .

### 6.10.1.3. COP módulo formado por materiales $Zn_4Sb_3+CoSb_3$ .

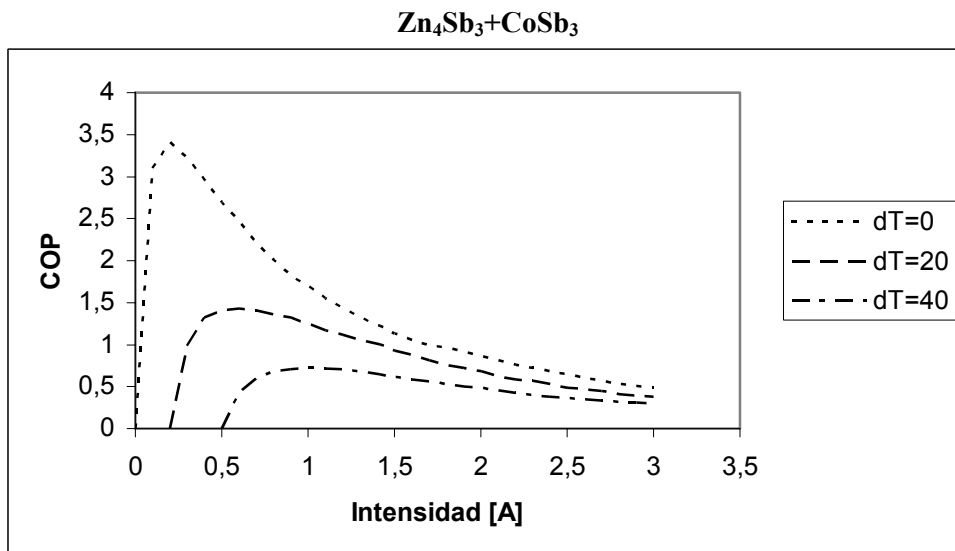


Figura 6.87. COP  $Zn_4Sb_3+CoSb_3$ .

#### 6.10.1.4. COP módulo formado por materiales $Zn_4Sb_3+CoSb_3As$ .

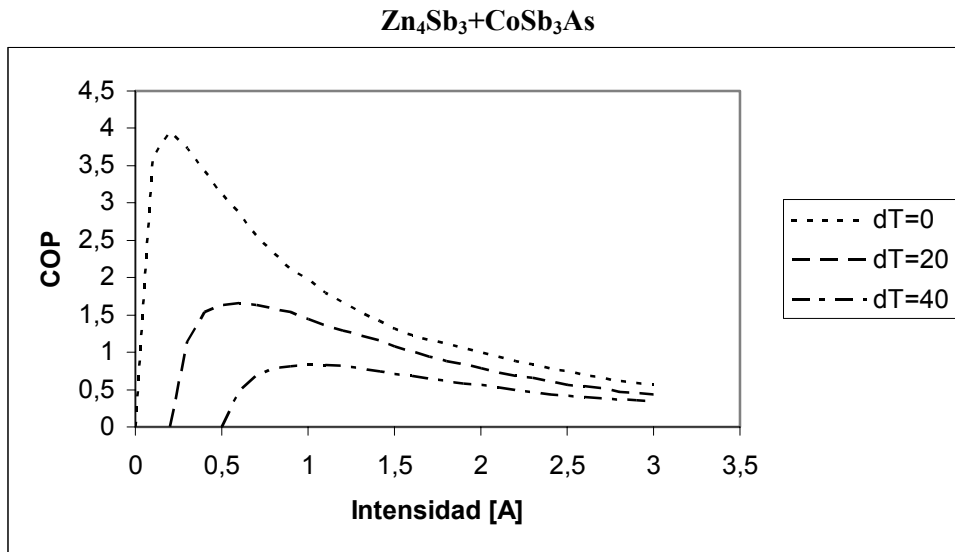


Figura 6.88. COP  $Zn_4Sb_3+CoSb_3As$ .

#### 6.10.1.5. COP módulo multietapa formado por materiales Mp2 y Mn.

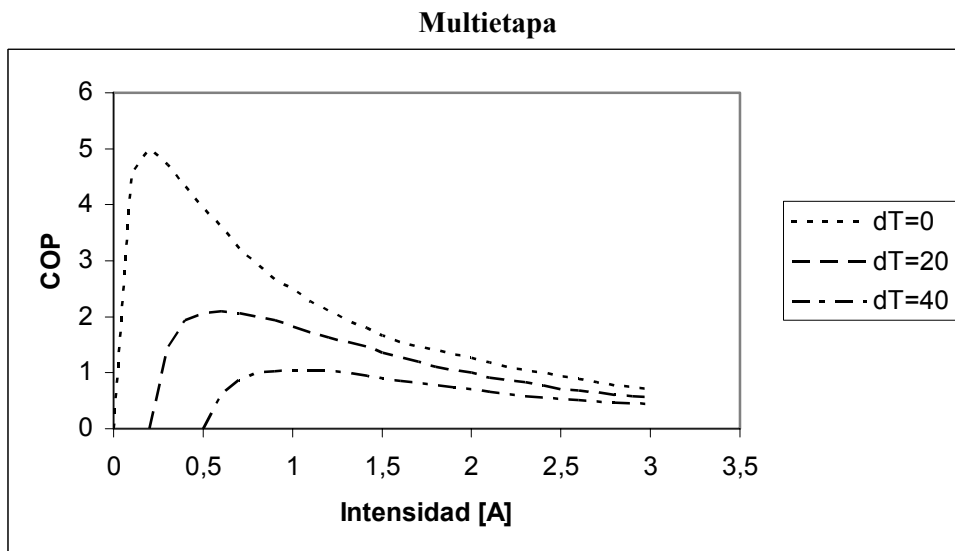


Figura 6.89. COP multietapa.

## 6.11. CONCLUSIONES.

Este capítulo de la tesis se ha dedicado al desarrollo y caracterización en el rango de 300 a 650 °K de módulos termoeléctricos con *thermo-couples* constituidas por materiales conseguidos mediante nanotecnología, y a una posterior comparativa de todos los módulos caracterizados en este trabajo de investigación.

Concretamente se han caracterizado dos módulos con comportamiento diverso dentro del rango de temperaturas considerado. El proceso de caracterización se ha desarrollado siguiendo el mismo modelo y método que en los capítulos 4 y 5 ya que nos ha dado buenos resultados; y cuya aplicación nos ha resultado suficientemente ajustada aún cuando, como es el caso del trabajo de este capítulo 6, se trabaja con *thermo-couples* con *pellet* de dimensión no estándar y de forma cilíndrica. Esto ha sido posible gracias a los estudios realizados en el capítulo 3 sobre la influencia de la geometría y el material de los *pellet* del sistema termoeléctrico, y también gracias a la posibilidad de introducir en el modelo aspectos como por ejemplo la convección.

Las comparaciones de los resultados de las simulaciones, los resultados experimentales y las soluciones obtenidas muestran una correlación muy buena. Por otro lado, cabe señalar pequeñas desviaciones en el voltaje debidas en gran medida a que no se conocen con precisión los valores de la conductividad real y el grosor de las uniones de cobre del termoelemento, en la fabricación del módulo.

Como resultado de dichas comparaciones, se puede afirmar que la célula que contiene  $CoSb_3As$  tiene mejores características termoeléctricas en la en todo el rango de temperaturas.

En este mismo capítulo se realiza un análisis comparativo entre los módulos caracterizados con materiales de BiTe (Mp1, Mp2 y Mn), y los basados en  $Zn_4Sb_3$  -  $CoSb_3$ ; constatando las influencias tanto del tamaño y geometría del material como de las propiedades de dichos materiales en el comportamiento del módulo en el rango de temperaturas considerado.

De las diferentes conclusiones realizadas en este capítulo cabe destacar:

Referente al parámetro Z de los materiales dentro del intervalo de temperaturas considerado, se observa:

- Un mejor factor Z para el  $CoSb_3As$ , entre 300 y 450 °K
- Un valor algo menor para los materiales de BiTe considerados como Mp1, Mp2 y Mn, también entre 300 y 450 °K.
- Un valor mucho menor para los materiales  $CoSb_3$  y  $Zn_4Sb_3$ ; aunque creciente a partir de 450 °K.
- Una inflexión en el comportamiento a partir de 650 °K, lo que hace predecir un buen comportamiento del módulo termoeléctrico compuesto por  $CoSb_3$  y  $Zn_4Sb_3$  a temperaturas mayores a esta temperatura.

Por lo que se refiere al coeficiente de Seebeck, en este rango de temperaturas, se observa:

- Unos valores más altos para el material  $CoSb_3As$ , y en menor manera para los compuestos  $BiTe$  denominados en este trabajo  $Mp2$  y  $Mn$ . Observando un decrecimiento creciente a partir de los 475°K, cosa que explica el comportamiento de los módulos cuando estos materiales constituyen los *pellet* de estos módulos y se les hace trabajar dentro o fuera de este rango.
- Unos valores menores para los materiales  $CoSb_3$  y  $Zn_4Sb_3$  en este rango de temperaturas considerado; ahora bien, se observa al mismo tiempo que dicho coeficiente mejora para temperaturas mayores a 700 °K, mostrándose como elementos substitutivos de todos los anteriores que precisamente muestran un declive al entrar en estas altas temperaturas.

Y finalmente, por lo que se refiere a los materiales, se observa un comportamiento singularmente bueno de los valores de  $k$  para el material  $CoSb_3As$ , respecto al resto de materiales en este rango de temperaturas comprendido entre 300 y 610 °K.

Pasando al comportamiento tanto de los módulos como de sus *thermo-couples*, hay que señalar:

- Que la célula con *thermo-couples* de  $Zn_4Sb_3+CoSb_3$  es la única que al aumentar la temperatura tiene un coeficiente de Seebeck creciente, lo cual hace que sea idónea para trabajar a temperaturas por encima de los 600 K, que es donde conseguirá su mayor rendimiento.
- Que las estructuras termoeléctricas basadas en los materiales  $(Bi_2Te_3)_{1-x-y}(Sb_2Te_3)_x(Sb_2Se_3)_y$  ( $Mp1+Mn$  y  $Mp2+Mn$ ) tienen un comportamiento parecido entre ellas, teniendo un coeficiente de Seebeck medio ligeramente superior la célula con *thermo-couples* del tipo  $Mp2+Mn$  que la formada por  $Mp1+Mn$ . El coeficiente de Seebeck va creciendo hasta los 400 K, y a partir de ahí empieza otra vez a decrecer, lo cual determina su rango de aplicación.

Se puede deducir una relación muy directa de las propiedades termoeléctricas del módulo con las del material constituyente de los *pellet* de las *thermo-couple*; confirmando las afirmaciones del capítulo 3 de esta misma memoria en el estudio y análisis de la influencia de las propiedades de los *pellet* en el módulo termoeléctrico.

## CAPÍTULO 7

### CONCLUSIONES

#### 7.1. CONCLUSIONES GENERALES.

El trabajo de investigación realizado en esta tesis doctoral ha tenido como objetivo principal la caracterización de nuevas células termoeléctricas a partir de la mejora de características físicas y eléctricas a nivel de módulo termoeléctrico; con el uso de *pellets* y estructuras con nueva geometría y contruidos con nuevos materiales  $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{1-x-y} (\text{Sb}_2\text{Te}_3)_x (\text{Sb}_2\text{Se}_3)_y$  crecidos con técnicas de cristalización de Bridgeman [88], y materiales  $\text{Zn}_4\text{Sb}_3$  -  $\text{CoSb}_3$  sintetizados con nanotecnología. Estos materiales han sido caracterizados en el seno de nuestro grupo de investigación europeo, caracterización en la cual este investigador ha participado de manera colateral trabajando en estrecha colaboración muy directamente con el DLR (*German Aerospace Centre*) y la empresa PANCO (Mülheim-Kärlicher – Germany); siendo encargado a este investigador la tarea de caracterización de módulos termoeléctricos con *thermo-couples* formadas por dichos materiales.

La línea adoptada por este trabajo de investigación diverge y converge a la vez de la que aparece de manera general en la bibliografía especializada, donde se muestran claramente dos tendencias, por un lado (la mayoría) los que trabajan en la búsqueda de nuevos materiales y por otro (una minoría) trabaja en la mejor aplicación de los fenómenos termoeléctricos.

Se puede afirmar que diverge; ya que en el presente trabajo de investigación se ha trabajado en la línea de buscar una mejor comprensión y aplicación de los principios físicos que rigen estos fenómenos [16], a diferencia de la mayor parte la comunidad científica que intenta aumentar el factor de mérito por medio de la búsqueda de nuevos materiales, incluidos los sistemas de baja dimensionalidad como puntos cuánticos y superredes.

Y también se puede afirmar que converge; ya que globaliza en una sola investigación la caracterización de nuevas células termoeléctricas a partir de la mejora de características físicas y eléctricas a nivel de módulo termoeléctrico; con el uso de *pellets* y estructuras con nueva geometría y contruidos con nuevos materiales.

Así mismo, se puede concluir que el presente trabajo de investigación ha contribuido a la validación de unos modelos que han sido aplicados en el diseño y simulación de estructuras termoeléctricas, que una vez contruidas han mostrado una buena aproximación a los resultados predichos por las simulaciones de estos modelos. Además la bondad de comportamiento de los modelos aplicados y la profundización en el estudio de los fenómenos termoeléctricos, como son inercia en la respuesta y el tratamiento en 3D, ha permitido la realización de un diseño de aplicación industrial de un sistema termoeléctrico para una empresa del grupo Fagor; diseño que en el momento de cierre de la presente memoria se encuentra sometido a las pruebas de estrés y robustez para determinar su definitiva adopción y su posterior fabricación industrial en serie.

## 7.2. CUMPLIMIENTO DE OBJETIVOS.

Uno de los objetivos de este trabajo de investigación ha sido **aportar un estudio de la posible mejora de características físicas y eléctricas a nivel de módulo termoeléctrico; con el uso de *pellets* y estructuras con nueva geometría y construidos con nuevo materiales caracterizados en el seno del grupo de investigación y dictaminar su buen comportamiento en un rango de temperaturas.** Este objetivo ha sido trabajado de manera sistemática en varios de los capítulos de la memoria; así en el capítulo 1 en un primer repaso del estado del arte y en mayor manera en el capítulo 2 se exponen y analizan diversos modelos de la estructura termoeléctrica.

El estudio de diversos modelos publicados por diferentes autores representa el punto de partida del presente trabajo de investigación. El comportamiento en frecuencia es muy poco tratado por los diversos investigadores en el modelado de las estructuras termoeléctricas, sin embargo hay aplicaciones que requieren un tratamiento en frecuencia y que están relacionadas con la miniaturización de la célula. Hacia este estudio del comportamiento en frecuencia se han dirigido parte de los esfuerzos de este trabajo de investigación y de este planteamiento aparece los artículos publicados en [95][96][105][112].

Estos aspectos de la inercia en la respuesta del sistema termoeléctrico han sido tratados en este trabajo de investigación en el capítulo 2 con el modelo eléctrico en frecuencia aportado y explicitado en el apartado 2.11. Este modelo en frecuencia junto con el estudio de la respuesta en frecuencia de la célula termoeléctrica en el control de bombeo desarrollado en el capítulo 5, apartado 5.3, han permitido el desarrollo del diseño de una estructura termoeléctrica funcionando como generador y con tiempo de inercia bajo que no cumple ningún módulo comercial hasta el momento. Este módulo ha sido desarrollado con materiales basados en  $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{1-x-y} (\text{Sb}_2\text{Te}_3)_x (\text{Sb}_2\text{Se}_3)_y$  para una aplicación industrial.

Referente a la influencia de la geometría, se ha centrado buena parte del esfuerzo de este trabajo de investigación en este sentido. Así en el apartado 2.12., se trata de la importancia de la geometría del semiconductor en la estructura termoeléctrica; profundizándose en el capítulo 3, (concretamente en al apartado 3.4.), donde se trabajan los aspectos de la importancia de la geometría de los *pellet* en el módulo termoeléctrico en los efectos Peltier e irreversible. La conclusión principal obtenida en este apartado es que el rendimiento máximo puede ser obtenido con cualquier geometría, la esbeltez de la cual se obtiene según (3.33).

Además se pone de manifiesto que cada geometría tendrá un volumen diferente para su rendimiento máximo, y se demuestra que el volumen mínimo correspondiente a secciones constantes. Estas secciones constantes son las que se han adoptado en los desarrollos de los diferentes módulos del presente trabajo. También se concluye en el mismo capítulo 3, que la relación entre el valor de la esbeltez (E) que optimiza la potencia de refrigeración y su correspondiente rendimiento es independiente de la corriente eléctrica, sólo es función de las propiedades termoeléctricas y de la temperatura en los extremos del *pellet*.

Estas conclusiones respecto de la geometría han sido de aplicación en los desarrollos de los módulos termoeléctricos expuestos en los capítulos 4, 5 y 6.

Por lo que se refiere al objetivo de **caracterización de módulos termoeléctricos construidos con nuevos materiales caracterizados en el grupo de investigación y con nuevas geometrías**, cabe reseñar que esta caracterización se ha realizado y se ha hecho con diversos materiales, con diferentes dimensionados y con diferentes geometrías (tanto a nivel de *thermo-couple* como de módulo termoeléctrico); realizándose dichas caracterizaciones en diferentes rangos de temperatura.

Trabajando en este sentido, en el capítulo 4 se han desarrollado, caracterizado, construido y testado dos estructuras termoeléctricas en el rango de 270 a 450 °K con materiales basados en  $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{1-x-y}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_x(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_y$  que en su caracterización nos presentan unas buenas propiedades en este rango de temperaturas. La caracterización comienza con un estudio de las propiedades termoeléctricas de los materiales semiconductores que van a constituir las *thermo-couple*, pasando seguidamente a la caracterización de los dos módulos termoeléctricos. Se han caracterizado dos módulos, uno con *thermo-couples* formadas por material tipo p  $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0,3}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{0,67}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0,03}$  con dopado 1 de  $(\text{SbI}_3, \text{Te})$  y material tipo n  $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0,8}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{0,1}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0,1}$  con dopado de  $(\text{SbI}_3)$ ; y en otro módulo termoeléctrico utilizando el mismo material tipo n, pero con material tipo p  $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0,3}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{0,67}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0,03}$  con dopado 2 de  $(\text{SbI}_3, \text{Te})$  para formar las diferentes *thermo-couples*.

La caracterización de ambos módulos termoeléctricos, continúa con la adopción de un modelo en elementos finitos en tres dimensiones y se considera el dimensionado así como las condiciones de contorno para pasar a la simulación tanto considerando su funcionamiento como bomba de calor y refrigerador como de generador, mostrando la simulación de ambas estructuras un buen comportamiento en el rango de temperaturas considerado. Se sigue la caracterización con la construcción real de dichos módulos termoeléctricos y se efectúan las medidas sobre los mismos, obteniéndose unos resultados suficientemente ajustados entre simulación y dispositivo real por lo cual se considera conseguida una buena caracterización de estos nuevos módulos.

De la caracterización se determinan unas mejores características termoeléctricas en el módulo con *thermo-couples* que contienen como material tipo p el  $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0,3}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{0,67}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0,03}$  con dopado 2 de  $(\text{SbI}_3, \text{Te})$ , resultado que era de esperar debido a las mejores características termoeléctricas que se obtuvieron en la caracterización de este material semiconductor respecto del otro material tipo p en este mismo rango de temperaturas de 270 a 450 °K; confirmando lo que ya se desprendía del estudio realizado en el capítulo 3, sobre la influencia de las propiedades de los materiales constituyentes de las *thermo-couples* en el comportamiento del módulo en un rango de temperaturas considerado.

Continuando con el trabajo de caracterización, en el capítulo 5, se desarrolla un sistema termoeléctrico para una aplicación industrial funcionando como generador y con unas exigencias de respuesta que no cumple ningún módulo comercial. En este capítulo usando el mismo modelo en elementos finitos se dimensiona, simula y construye un sistema termoeléctrico en dos niveles, debiéndose hacer un esfuerzo de profundización en el estudio de la inercia en la respuesta del sistema y de la respuesta en frecuencia de la célula termoeléctrica en el control de bombeo, como se detalla en el



apartado 5.3, de dicho capítulo. Los resultados obtenidos finalmente son un sistema termoeléctrico, con unos *pellet* de dimensiones no estándar, que ha sido bien caracterizado puesto que una vez construido cumple con todas las premisas de las especificaciones iniciales deseadas a nivel termoeléctrico, con lo cual se puede afirmar la bondad de la caracterización y que el modelo usado en la simulación se ha ajustado suficientemente a la realidad de los resultados obtenidos.

Finalmente era de mucho interés del grupo de investigación que el presente trabajo realizara la caracterización y desarrollo de estructuras termoeléctricas en el rango de 300 a 650 °K usando materiales crecidos con nanotecnología, donde las características termoeléctricas de los materiales semiconductores dependen del tamaño del grano en que queda constituido el material semiconductor. Con esta finalidad, el capítulo 6 de esta tesis se ha dedicado al desarrollo y caracterización de módulos termoeléctricos con *thermo-couples* constituidas con materiales conseguidos con nanotecnología. De hecho, como se expone en dicho capítulo, se han caracterizado dos módulos con comportamiento diverso dentro del rango de temperaturas considerado, desarrollándose el proceso de caracterización siguiendo el mismo modelo y método que en los capítulos 4 y 5 nos habían mostrado buenos resultados; y cuya aplicación nos ha vuelto ha resultar suficientemente ajustada aún cuando, como es el caso del trabajo de este capítulo 6, se trabaja con *thermo-couples* con *pellet* de dimensión no estándar y de forma cilíndrica.

La adopción de *pellet* cilíndricos ha venido determinada por necesidades de fabricación y han sido adoptados definitivamente una vez sacadas las conclusiones del capítulo 3; con las cuales se sabe que:

- El valor de la eficacia máxima es independiente de la forma de la sección transversal y su variación depende única y exclusivamente de la esbeltez total del termoelemento, de las temperaturas y de las propiedades de los materiales, considerando éstas constantes.
- El volumen mínimo para eficacia máxima se obtiene con termoelementos de sección transversal constante.

En este mismo capítulo 6 se realiza un análisis comparativo entre los módulos caracterizados con materiales de BiTe y los basados en  $Zn_4Sb_3 - CoSb_3$ ; constatando las influencias tanto del tamaño y geometría del material como de las propiedades de dichos materiales en el comportamiento del módulo en el rango de temperaturas considerado.

Por lo reseñado en los párrafos anteriores, referidos a trabajos de caracterización, creemos puede considerarse cumplido el objetivo principal de la presente tesis, como era la **caracterización de módulos termoeléctricos construidos con nuevos materiales caracterizados en el seno del grupo de investigación y con nuevas geometrías.**

Además, de manera colateral se ha conseguido la validación de modelos que una vez han mostrado su bondad de comportamiento de manera reiterada pueden ser utilizados por otros investigadores, creemos que con la suficiente fiabilidad. Así en el capítulo 3, se ha realizado un análisis comparativo de diferentes modelos sobre placas

termoeléctricas comerciales, constatando la bondad y la relación eficacia/esfuerzo en la aplicación del método. En el análisis se determina la bondad de los métodos en elementos finitos y se escoge para las caracterizaciones un modelo en tres dimensiones que aplicado en los capítulos 4, 5 y 6, ha dado buenos resultados y por consiguiente muestra una buena adaptación y fiabilidad para diferentes casuísticas y características de los sistemas termoeléctricos.

Además cabe resaltar que los resultados obtenidos con material del tipo  $\text{CoSb}_{3-x}\text{As}_x$ , son sorprendentemente buenos en un rango de temperaturas más propias del BiTe que no de este tipo de materiales conseguidos con nanotecnologías; y sin embargo los resultados de los módulos construidos con los otros materiales obtenidos con nanotecnología son bastante peores aún en el rango de temperaturas estudiado y se intuye una mejora de su comportamiento a mayores temperaturas que no han sido ensayadas en este trabajo de investigación.

Por otro lado; como ya se constata al inicio de la tesis, es de resaltar **la importancia de disponer de unas medidas lo más precisas posibles**, por esta razón a parte de disponer de los aparatos del Centro Aeroespacial Alemán, se han diseñado y construido herramientas para ese propósito y que figuran detalladas en anexos a esta memoria.

### **7.3. FUTURAS LÍNEAS DE TRABAJO.**

En este apartado se realizan algunas propuestas que darían continuidad, complementando y mejorando, las líneas de actuación seguidas en esta tesis doctoral en el sentido de avanzar en la caracterización y desarrollo de nuevas estructuras termoeléctricas.

#### **7.3.1. CARACTERIZACIÓN Y REALIZACIÓN DE PROTOTIPOS DE ESTRUCTURAS TERMOELÉCTRICAS A ALTAS TEMPERATURAS CON MATERIALES CRECIDOS EN NANOTECNOLOGÍA.**

A altas temperaturas están demostradas las buenas propiedades termoeléctricas de estos materiales. Concretamente los materiales  $\text{Zn}_4\text{Sb}_3$  -  $\text{CoSb}_3$ , utilizados en la presente investigación, y los módulos termoeléctricos caracterizados y desarrollados en la presente tesis en el rango de temperaturas 300 a 650 °K, muestran una tendencia a un muy buen comportamiento para temperaturas mayores a 650 °K. Tendencia que sería interesante constatar en un posterior trabajo que complemente y amplíe el actual.

Ahora bien, existen dificultades en obtener medidas de estas propiedades a altas temperaturas; sin embargo, es necesario y se debe seguir trabajando para poder caracterizar y desarrollar módulos óptimos a muy altas temperaturas puesto que tienen aplicación en el campo aeroespacial.

Además, para estas altas temperaturas, debe seguir trabajándose tanto en las técnicas como en los materiales de soldadura y a ser posible eliminar estas soldaduras de contacto. De hecho en la generación de las placas de  $Zn_4Sb_3$  -  $CoSb_3$ , para soldar éstos materiales al cobre que sirve de conductor entre ellos se ha utilizado un compuesto de  $PbSb$  como material de aporte. Además la soldadura se ha realizado libre de oxígeno para que no se produzca oxidación (en concreto se ha utilizado gas argón para crear el ambiente adecuado) y la temperatura de soldadura de unos 450 °C, lo cual es interesante desde el punto de vista de no degradar los materiales a soldar. Otra opción que no se ha contemplado, para no degradar el dopado de los materiales, en este experimento es la utilización de ultrasonidos para la soldadura.

Así pues, queda bastante camino por recorrer en la aplicación a altas temperaturas, pero es necesario obtener caracterizaciones y modelos fiables para optimizar y desarrollar módulos con un buen rendimiento a estas temperaturas.

### **7.3.2. CARACTERIZACIÓN Y REALIZACIÓN DE PROTOTIPOS DE ESTRUCTURAS TERMOELÉCTRICAS CON *PELLET* DE PERFIL NO CONSTANTE.**

En el presente trabajo de investigación, se ha analizado tanto la geometría como las propiedades de los *pellet*, y del estudio se deducen las enormes posibilidades que tiene utilizar geometrías diferentes a la sección transversal constante. Por ejemplo, el uso de la sección exponencial permite tener un 52. % más de área en los extremos del *pellet* usando nada más un 5.12 % más de material termoeléctrico que con una sección transversal constante. Este incremento de área en los extremos del *pellet* puede favorecer la transmisión de calor en las láminas cerámicas.

Al mismo tiempo, se ha observado la existencia de puentes eléctricos en los extremos de los *pellet*, los cuales producirán en algunas secciones, y en particular en las más cercanas a los extremos, modificaciones en la distribución de la corriente eléctrica y de la temperatura. Estas variaciones modificarán la relación entre longitud y sección del *pellet* y en consecuencia variaran los valores de intercambio de potencia térmica y los rendimientos asociados; valores que, en el caso de la presente investigación, no se han visto afectados ya que la esbeltez de los *pellet* se ha mantenido constante. Sería pues interesante investigar con profundidad dicho fenómeno.

Así mismo el estudio de la influencia del cambio de propiedades en el seno del *pellet* se ha realizado, en el presente trabajo, considerando un *pellet* infinitamente grande, no para uno real. Si la conductancia térmica de las uniones es finita entonces tendremos que  $\Delta T_i$  y  $T_{0i}$  son diferentes y no se cumple la ecuación (3.59). Los diferentes puntos de las uniones tendrán temperaturas diferentes. El análisis matemático de cada caso es muy complejo y los resultados no justifican el esfuerzo realizado. Pero existe un método que minimiza los efectos no deseados. Para ello es necesario disminuir el flujo térmico que va de un *pellet* a otro. En este caso, la distribución estadística dentro del *pellet* no sería correcta. La mejor opción sería distribuir los *pellets* de tal manera que uno de un tipo tuviera el mayor número de “vecinos” del otro tipo (tipos n y p). En este caso disminuirían las pérdidas por calor a lo largo de la unión. Además el construir

*pellet* con distinto dopado en su estructura presenta una gran dificultad; ya que es difícil dopar contactos muy cercanos entre sí.

Es por ello interesante profundizar en el estudio de estos fenómenos y seguir caracterizando estructuras con *thermo-couples* con *pellet* de perfil no constante teniendo en cuenta las observaciones anteriores y dictaminando sobre los resultados obtenidos.

### **7.3.3. DESARROLLO Y CARACTERIZACIÓN DE NUEVAS ESTRUCTURAS DEDICADAS A APLICACIONES INDUSTRIALES DISTINTAS A LA REFRIGERACIÓN.**

La mayoría de aplicaciones de las células termoeléctricas son en el campo de la refrigeración. Sin embargo; pueden ser de aplicación, previo diseños específicos, en muy diversos campos. En este sentido, ya se ha descrito en el capítulo 5 de esta memoria el desarrollo de una célula con unas características específicas para una aplicación industrial completa [95][96][105][112][113].

Así mismo, trabajando en este sentido han surgido diferentes publicaciones en el seno de nuestro grupo de investigación, en diferentes aplicaciones industriales [102][107][110][111][115].

### **7.3.4. CARACTERIZACIÓN Y REALIZACIÓN DE PROTOTIPOS DE ESTRUCTURAS TERMOELÉCTRICAS FLEXIBLES.**

Para algunas aplicaciones es interesante disponer de módulos termoeléctricos flexibles; ello obliga a construir placas termoeléctricas donde se sustituye la cerámica por un material denominado KAPTON y el cobre de contacto debe ser lo suficiente fino para permitir la flexibilidad pero sin permitir el agrietamiento de su superficie y los *pellet* con material en polvo deben ser pegados (no soldados) y luego efectuar un recocido para cristalizar dichos *pellet*.

Por necesidades del DLR, el grupo de investigación está trabajando con este tipo de células pero sin resultados definitivos hasta el momento por la gran dificultad que supone el pegado y posterior recocido (*annealing*) que no soporta el material de pegado.

Es pues necesario investigar tanto en materiales como en la caracterización, tanto de los *pellet*, como de los módulos termoeléctricos nacidos de esta tecnología.

### **7.3.5. MEJORA DE LOS SISTEMAS DE CONTROL DE LOS SISTEMAS TERMOELÉCTRICOS.**

Uno de los campos donde se puede seguir trabajando para conseguir un mejor rendimiento y eficacia de los sistemas termoeléctricos, es trabajar en la mejora del control de los mismos. En este sentido, nuestro grupo ha realizado trabajos publicados en [108][114][115][117].



## BIBLIOGRAFIA

- [1] Anatyshuk, Lukian, 1994, “Seebeck or Volta”, *Journal of Thermoelectricity*, 1, pp. 9-10.
- [2] Ioffe, Abraham, 1960, *Semiconductor Thermo-elements*, Moscú, Akademia Nauk.
- [3] Gurevich, Yuri; Logvinov, Georgiy; Titov, Oleg; Giraldo, Jairo; 2002, “New Physical Principles of Contact Thermoelectric Cooling”, *Surface Review and Letters*, vol. 9, pp. 1703-1708.
- [4] Gurevich, Yuri; Dobrovolsky, Vladimir; 1998, “Fenómenos termoeléctricos” en *Diccionario enciclopédico “Física del Estado Sólido”*, vol. 2, pp. 368- 369, Kiev, Naukova Dumka [en ruso].
- [5] Gurevich, Yuri; Logvinov, Georgiy; “Barrierless Electrothermal Effect”, *Applied Physycs Letters*, (enviado).
- [6] Keizer, J, 1987, *Statistical Thermodynamics of Nonequilibrium Processes*, New York, Springer-Verlag.
- [7] Volovichev, Igor; Logvinov, Georgiy; Titov, Oleg; Gurevich, Yuri; 2004, “Recombination and lifetimes of charge carriers in semiconductors”, *Journal of Applied Physycs*, vol. 95, pp. 4494-4496.
- [8] Gurevich, Yuri; Titov, Oleg; Logvinov, Georgiy; Lyubimov, Oleg; 1995, “Nature of the Thermopower in Bipolar Semiconductor”, *Physical Review B*, vol. 51, pp.6999-7004.
- [9] Gurevich, Yuri; Logvinov, Georgiy; Volovichev, Igor; Espejo, Gabino; Titov, Oleg; Meriuts, Andrei; 2002, “The Role of Non-Equilibrium Carriers in the Formation of Thermo-E.M.F. in Bipolar Semiconductors”, *Physica Status Solidi (b)*, vol. 231, pp. 278-293.
- [10] Gurevich, Yuri; Ortiz, Antonio; 2003, “Fuerza termoelectromotriz en semiconductores bipolares: nuevo punto de vista”, *Revista Mexicana de Física*, vol. 49, pp. 115-122.
- [11] Anatyshuk, Lukian, 1998, *Physics of Thermoelectricity*, Kiev, Institute of Thermoelectricity.
- [12] Gurevich, Yuri; Yurchenko, Vladimir; 1987, “Photovoltaic effect in hot current carriers”, *Bulgarian Journal of Physics*, vol.14, N. 1, pp. 52-58.
- [13] Gurevich, Yuri; Mashkevich, Oleg; 1989, “The Electron-Phonon Drag and Transport Phenomena in Semiconductors”, *Physics Reports*, vol. 181, pp. 327-394.

- [14] Mahan, Gerald; Sales, Brian; Sharp, Jeff; 1997, "Thermoelectric Materials: New Approaches to an Old Problem", *Physics Today*, marzo, pp. 42-47.
- [15] L.J. Anatyckuk, "Physics of Thermoelectricity", Institute of Thermoelectricity, (1998), ISBN 966-738-00-1.
- [16] Sears, F., Zemansky, M.W., (1981) *Física General*, Aguilar, pp 573-580.
- [17] T.C. Harman et al., "Quantum dot superlattice thermoelectric materials and devices", *Science*, Vol. 297 (2002), pp. 2229-2232.
- [18] J. Tobola, "Effect of disorder on Fermi surface and transport properties from ab initio calculations", 3<sup>rd</sup> European Conference on Thermoelectrics, Nancy, France 2005, (CD).
- [19] Ioeffe, A.F. "Semiconductor Thermoelements and Thermoelectric Cooling", InfoSearch Ltd., London, 1957.
- [20] Sochard, I.I. "Design of Construction of a Peltier Temperature-control Device". *Advanced Energy Conversion*, Vol.2, (1962),pp.255-263.
- [21] Goldsmid, H.J., "*Design and construction of modules*", in Electronic Refrigeration. 1986, Pion: London, UK,pp. 168-197.
- [22] Uemura, K.I. "Construction and Application of Peltier Modules. Part 1. Construction of Peltier Module". *Proc.9th Cimtec-World Forum on New Materials. Symposium VII-Innovative Materials in Advanced Energy Technologies*. 1999, pp. 701-712.
- [23] Goldsmid, H.J., "*Applications of Thermoelectric Refrigeration*", in Thermoelectric Refrigeration. 1964, Temple Press Books Ltd: New York, USA, pp. 211-224.
- [24] Goldsmid, H.J., "*Practical Applications*", in Electronic Refrigeration.1986, Pion: London, UK,pp. 198-218.
- [25] Goldsmid, H.J., "Thermoelectric Refrigeration", Temple Press Books LTD, New York, USA, 1964, p. 240.
- [26] Goldsmid, H.J., "Electronic Refrigeration", Pion, London, 1986, p.227.
- [27] Rowe, D.M., ed. *CRC Handbook of Thermoelectrics*. 1995, CRC Press: London, p. 701.
- [28] Uemura, K.I. "Construction and Application of Peltier Modules. Part 2. Application of Peltier Modules". *Proc. 9th Cimtec-World Forum on New Materials. Symposium VII-Innovative Materials in Advanced Energy Technologies*.1999,pp. 713-722.

- [29] Buist, R.J. "Thermoelectric Heat Sink Modeling and Optimization". [www.tetech.com,2000](http://www.tetech.com,2000).
- [30] González Vián, J.G., Astrain, D., Domínguez, M., Esarte, J., and Aguas, J.J. "Design of a Heat Dissipater Which Allows to Increase the Efficiency in the Thermoelectrics Refrigerators". *Proc. 19th International Conference on Thermoelectrics*. 2000, Cardiff, UK, pp. 336-339.
- [31] González Vián, J.G., Astrain, D., Esarte, J., Aguas, J.J., and Domínguez, M. "Optimisation of the Heat Dissipation in Thermoelectric Devices by Means of an Element with Phase Change". *Proc. 20th International Conference on Thermoelectrics*. 2001, Beijing, China, pp. 448-452.
- [32] Rowe, D.M., Williams, S.G.K., and Min, G. "The Effect of Heat Exchanger and Interface Materials on the Performance of a Hot Water Thermoelectric Generating System". *Proc. 2nd European Workshop on Thermoelectrics*. 1995, Nancy, France, pp. 98-102.
- [33] Ritzer, T.M., and Lau, P.G. "The Effect of Fan Orientation on Heat Sink Performance". *Proc 19th International Conference on Thermoelectrics*. 2000, Cardiff, UK, pp. 333-335.
- [34] Zheng, W.G., Xu. "Influence of Air Heat Sink Geometry on the Performance of Thermoelectrics Cooling Modules". *Proc. 15th International Conference on Thermoelectrics*. 1996, Pasadena CA, USA, pp. 311-314.
- [35] Goldsmid, H.J., "Conversion Efficiency and Figure-of-Merit", in CRC Handbook of Thermoelectrics, D.M.Rowe, Editor. 1995, CRC Press: New York, USA, pp. 19-25.
- [36] Nolas, G.S., Sharp, J., and Goldsmid, H.J., "Historical Development", in Thermoelectrics. Basic Principles and New Materials Developments. 2001, Springer: Australia, pp. 1-13.
- [37] Yu, G., and Chen, L. "Theoretical Revision on DT-I Formula for A.F. Ioffe's Thermoelectric Cooling". *Proc. 11th International Conference on Thermoelectrics*. 1992, Arlington, Texas, USA., pp. 282-284.
- [38] Buist, R.J., "Calculation of Peltier Device Performance", in CRC Handbook of Thermoelectrics, D.M. Rowe, Editor. 1995, CRC Press, pp. 143-155.
- [39] Lau, P.G., and Buist, R.J. "Temperature and Time Dependent Finite-Element Model of a Thermoelectric Couple". *Proc. 15th International Conference on Thermoelectrics*. 1996, pp. 227-233.
- [40] Lau, P.G., and Buist, R.J. "Calculation of Thermoelectric Power Generation Performance Using Finite Element Analysis". *Proc. 16th International Conference on Thermoelectrics*. 1997, Dresden, Germany, pp. 563-566.



- [41] Whitlow, L.W., Hirano, T., and Mijamiya, M. "Numerical Analysis of Efficiency Improvements in Functionally Gradient Thermoelectric Materials". *Proc. 11th International Conference on Thermoelectrics*. 1992, Arlington, Texas, USA, pp.244-248.
- [42] Müller, E., Karpinski, G., Seifert, W., and Ueltzen, M. "One-Dimensional Modeling of a Peltier Element: Validity of the Averaged Parameters Approximation in Dependence on the Carrier Density". *Proc. Sixth European Workshop on Thermoelectrics*. 2001, Fraunhofer, Germany, pp. 136-140.
- [43] Seifert, w., Ueltzen, M., Strümpel, C., Heiliger, W., and Müller, E. "One-Dimensional Modeling of a Peltier Element". *Proc. 20th International Conference on Thermoelectrics*. 2001, Beijing, China, pp. 439-443.
- [44] Stockholm, J.G., and Stockholm, D.W. "Thermoelectric Modeling of a Cooling Module with Heat Exchangers". *Proc. 12th International Conference on Thermoelectrics*.1992, pp. 140-146.
- [45] Arenas, A. Tesis doctoral: "Determinación de Nuevos Criterios que Permitan la Optimización de Parámetros de Diseño de una Bomba de Calor por Efecto Peltier", Departamento de fluidos y Calor. Universidad Pontificia Comillas, (Madrid, 1999).
- [46] Kondratiev, D., and Yershova, L. "TE Coolers Computer Simulation: Incremental Upgrading of Rate Equations Approach". *Proc. 6th European Workshop on Thermoelectrics*. 2001, Freiburg, Germany, pp.204-211.
- [47] González Vián, J.G., Domínguez, M., Esarte, J., Astrain, D., García, D., and Aguas, J.J. "Study of the Efficiency of the Thermoelectrics Modules by Electric Analogy and its Agreement with other Methods". *Proc. 5th European Workshop on Thermoelectrics*.1999, Pardubice, Check Republic, pp. 99-105.
- [48] González Vián, J.G., Domínguez, M., Astrain, D., Esarte,J., and Aguas, J.J. "Design and Optimisation of a Thermoelectric Dehumidifier". *Proc. 19th International Conference on Thermoelectrics*.2000, Cardiff, UK,pp. 469-473.
- [49] González Vián, J., Astrain, D., Esarte, J., and Aguas, J.J. "Application of the Thermoelectricity on th Development of a Test-Tube Holder and Wine Expositor with Temperatures Control". *Proc. 4th European Workshop on Thermoelectrics*. 1998, Madrid, Spain, pp. 19-27.
- [50] González Vián, J., Domínguez, M., Astrain, D., Esarte, J., García, D., and Aguas, J.J. "Simulation by Electric Analogy of a Thermoelectric. 1999, Pardubice, Check Republic, pp. 76-80.
- [51] D. M. Rowe, S. K. Williams, A. Kaliazin, G. Min, "Development of High Power Density Modules For Power Generation", 4<sup>th</sup> European Workshop on Thermoelectrics – 1998, p.p. 153 – 157.

- [52] Incropera, Frank P. y DeWitt, David P. *Fundamentals of Heat and Mass Transfer*. 4<sup>a</sup> edición. Jhon Wiley & Sons, 1996, ISBN: 0-471-30460-3
- [53] Anatyshuk, L. I. , Vikhor L. N. , “Functionally Graded Materials and New Prospects for Thermoelectricity Use”, ICT 97, p.p. 588 – 591.
- [54] Daniel Gavela , José L. Pérez – Aparicio, “Peltier Pellet Analysis with a Coupled non-linear, 3D Finite Element Model” , 4<sup>th</sup> European Workshop on Thermoelectrics, p.p. 145 – 152.
- [55] Daniel Gavela, “Proyecto de Análisis y Aplicación mediante Elementos Finitos del Efecto termoeléctrico , I.C.A.I.
- [56] Solomon M. Gorodetskiy, Richard J. Buist, Paul G. Lau, “Quality Testing of Two-Stage Thermoelectric Cascades”, ICT 98, p.p. 668 – 671.
- [57] Igor Drabkin, Oleg Jouranlev, “Rapid method of defining the quality of multistage thermoelectric cooler based on measurement of voltage from every stage”, ICT 97, p.p. 676 – 678.
- [58] G. N. Logvinov, Yu. V. Drogrubitskiy, “Unsteady – State Thermoelectric Respose For a Termal Pulse in semiconductors”, ICT 99, 749 – 752.
- [59] V. A. Kulbachinskii, Z. M. Dashevsky, “Phus. Rev.” V52 (1995), p.p. 10915 – 10922.
- [60] A. Yamamoto, K. Miki, K. Sakamoto, “Develoment of New Thermoelectric Mesurement System for Samples with Micrometer Dimensions”, ICT 2000, p.p. 439 – 442.
- [61] L. I. Anatyshuk, “Physics of Thermoelectricity”, Institute of Thermoelectricity Kyiv, Chernivtsi, 1998.
- [62] Lertsatitthanakorn, C., Sarachitti, R., Hirunlabh, J., Khedari, J., and Scherrer, H. “Numerical Investigation of the Performance of Free Convected Thermoelectric Air Conditioner”. *Proc. 19 th International Conference on Thermoelectrics*. 2000, pp. 481-485.
- [63] Chu, C.L. “Robust Thin film Thermoelectic Devices”. *Proc. 15<sup>th</sup> International Conference on Thermoelectrics*. 1996, Pasadena, USA ,pp. 274-278.
- [64] Tomita, K., Hara, R., Ishida, K., Aoyama, I., Kaibe, H., and Sano, S. “ Fabrication of Thermoelectric Generating Modules using n-CoSb<sub>3</sub> and p-MnSi1.73”. *Proc. 6<sup>th</sup> European Workshop on Thermoelectrics*. 2001, Freiburg, Germany, pp. 129-132.
- [65] Anatyshuk, L.I., and Luste, O.J. “Physical Principles of Microminiaturization in Thermoelectricity”. *Proc. 15<sup>th</sup> International Conference on Thermoelectrics*. 1996, Pasadena, CA. USA, pp. 279-287.

- [66] Okumura, H., Hasegawa, Y., Oike, T., Satoh, N., Takayama, S., and Yamaguchi, S. "Numerical Simulation of Thermoelectrics Power Generation under Magnetic Field". *Proc. 19<sup>th</sup> International Conference on Thermoelectrics*. 2000, Cardiff, UK, pp. 296-299.
- [67] Arenas, A., Vázquez, J., Sanz-Bobi, M.A., and Palacios, R. "Bidimensional Análisis of a Thermoelectric Module using Finite Element Techniques". *Proc. 19<sup>th</sup> International Conference on Thermoelectrics*. 2000, Cardiff, UK, pp.503-510.
- [68] Pérez-Aparicio, J.L., and Gavela, D. "3D, Non-Linear Coupled, Finite Element Model of Thermoelectricity". *Proc. 4<sup>th</sup> European Workshop on Thermoelectrics*. 1998, Madrid, Spain, pp. 43-51.
- [69] Gavela, D., and Pérez-Aparicio, J.L. "Peltier Pellet Analysis with a Coupled, Non-Linear, 3D Finite Element Model". *Proc. 4<sup>th</sup> European Workshop on Thermoelectrics*. 1998, Madrid, Spain, pp. 145-152.
- [70] Kondo, S., Hasaka, M., and Morimura, T. "Temperature Analysis of Thermoelectric Device of Cu<sub>4</sub>SnS with Two Dimensions by Boundary Element Method". *Proc. 15<sup>th</sup> International Conference on Thermoelectrics*. 1996, Pasadena, CA. USA, pp. 238-242.
- [71] Buist, R. J., "Design and Engineering of Thermoelectric Cooling Devices", Proceedings of the X Conference on Thermoelectrics, Cardiff, Wales, September 10-12, 1991.
- [72] Buist, R. J. "Calculation of Peltier Device Performance", CRC Handbook of Thermoelectrics, CRC Press, Inc., 1995.
- [73] Lau, P. G. and R. J. Buist, "Temperature and Time Dependent Finite Difference Model of a Thermoelectric Pellets and Couple", Proceedings of the XV Conference on Thermoelectrics, Pasadena, California, March 25-28, 1996.
- [74] Buist R. J. and P. G. Lau, "Theoretical Analysis of Thermoelectric Cooling Performance Enhancement via Thermal and Electrical Pulsing", Proceedings of the XV Conference on Thermoelectrics, Pasadena, California, March 25-28, 1996.
- [75] Cobble, M. H., "Calculations of Generator Performance", CRC Handbook of Thermoelectrics, CRC Press, Inc., 1995.
- [76] CNM-CSIC, "*Estudio de las Células Peltier como componentes Refrigerantes*". 1989, Centro nacional de microelectrónica, CSIC: Barcelona, Spain.
- [77] Ritzer, T.M. "A Critical Evaluation of Today's Thermoelectric Modules". *Proc. 16<sup>th</sup> International Conference on Thermoelectrics*. 1997, Dresden, Germany, pp. 619-623.

- [78] Thacher, E.F. "Shapes which Maximize Thermoelectric Generator Efficiency". *Proc. 4th International Conference on Thermoelectric Energy Conversion*. 1982, Arlington, Texas, USA, pp. 67-74.
- [79] Maday, C.J., and Huang, C. "Optimum Thermoelectric Heat Pumps with Convective Cooling and Non-Uniform Cross Section". *International Journal of Thermoelectricity*, Vol.5, n°1, (1998), pp. 2-4.
- [80] Chapman, A.J. "Heat transfer", 4th ed. Prentice Hall, (New York, 1984), pp. 608.
- [81] T.C. Harman, "Special Techniques for Measurement of Thermoelectrics Properties" *J. Appl. Phys.*, 30 (1958) 1351.
- [82] A.L. Vainer, ed. "Thermoelectric coolers", Moscow, Radio I Svjas, 1983.
- [83] A.L. Vainer, N.V. Kolomoets, E.M. Lukishker, V.M. Rgevskiy, "To Theory of the Composite Thermoelemente", *Fiz. Techn. Polupr.*, 11 (1977) 546
- [84] C.A. Ball, W.A. Jesser, J.R. Muddux, "The Distributed Peltier Effect and its Influence on Cooling Devices", *Proc. Of the XIV Int. Conf. on Thermoelectrics (ICT'95)*, St. Petersburg, Russia, 1995.
- [85] V.A. Semeniouk, T.E. Svechnikova, L.D. Ivanova, "Single Stage Thermoelectric Coolers with Temperature Difference of 80 K", *ibid.*
- [86] R.J. Buist, "The Extrinsic Thomson Effect (ETE)", *ibid.*
- [87] Fernandez Díez, Pedro. *Ingeniería Térmica y de Fluidos*. Universidad de Cantabria, Departamento de Ingeniería Eléctrica y Energética, 2003.
- [88] D.M. Rowe, V.L. Kuznetso, et al. "High Performance Functionally Graded and Segmented Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>- based Materials for Thermoelectric Power Generation", *J. Materials Science*, Vol. 37, No 14 (2002) pp. 2893-2897.
- [89] Svechnikova T.E., Konstantinov P.P., Alekseeva G.T. "Physical Properties of Bi<sub>2</sub>Te<sub>2.85</sub>Se<sub>0.15</sub> Doped with Cu, In, Ge, S or Se", *Inorganic Materials*, Vol. 36, N6 (2000) pp. 556-560.
- [90] C. Uher, "Thermoelectric property measurement", *Naval Research Reviews*, four/1996, vol. XLVIII Office of Naval Research, Dep. Of the Navy US p.p. 44-45
- [91] N. Gerovac, G.J. Snyder and T. Caillat, "Thermoelectric properties of n-type polycrystalline Bi<sub>x</sub>Sb<sub>2-x</sub>Te<sub>3</sub> alloys", *21th International Conference on Thermoelectric*, Long Beach, California (2002), pp. 31-34.
- [92] D.A. Polvani, J.F. Meng et al. "Large improvement in thermoelectric properties in pressure-tuned p-type Sb<sub>1.5</sub>Bi<sub>0.5</sub>Te<sub>3</sub>", *Chem. Mat.* Vol. 13, (2001), pp. 2068-2071.

- [93] D.A. Pshenay-Severin, Yu. I. Ravich, M.V. Vedernikov “Calculation of the Thermoelectric Figure of Merit in Layered Structures with Quantum Wells at Different Scattering Mechanisms” 2<sup>nd</sup> European Conference on Thermoelectrics, Poland 2004, pp. 102-106
- [94] G.A. Slack and M.S. Hussain, “The maximum possible conversion efficiency of silicon-germanium thermoelectric generators” , J. Appl. Phys., Vol. 70 , (1991), pp. 2694-2718 .
- [95] A.M. López., F.X. Villasevil. “Frequency response of peltier cell considering a lineal working parameter”, IEEE 18<sup>th</sup> International Conference on Thermoelectric” Baltimore USA. 1999. pp 105- 108
- [96] F.X. Villasevil A.M. López., “Development of a new experimental method and simulation to know the thermal and electric characteristics of a peltier cell” IEEE. 18<sup>th</sup> International Conference on Thermoelectric Baltimore –USA. 1999. pp 109 – 112
- [97] G.N. Logvinov , Yu V. Drogobitsky , Yu. G. Gurevich , A. F. Carbaló , O. Yu. Titov “Unsteady - State Thermoelectric Response For a Thermal Pulse in Semiconductors Proceeding”, XVI ICT 97 , Dresden, Germany,1997, pp. 749 – 752.
- [98] Vadim Galperin, “Fast Thermoelectric Microcoolers”,Proceeding, XVI ICT 97 , Dresden, Germany,1997, pp. 650 – 652
- [99] Kajikawa, “Innovate Development of Thermoelectric Materials for Power Generation”, The Institute of Electrical Engineers of Japan, 2004, pp. 303-306.
- [100] H. Nakagawa,H. Tanaka, A. Kasama, H. Anno, K. Matsubara, “Grain size effects on thermoelectric properties of hot-pressed CoSb<sub>3</sub>” , 16<sup>th</sup> International Conference on Thermoelectrics, Germany, , 1997, pp. 351-356.
- [101] F.X. Villasevil, A.M. López.,. “High Efficiency Solar Energy System, Thermoelectric-Generator Assisted”. 23<sup>rd</sup> International Conference on Thermoelectrics. Adelaide, Australia.2004 pp 389- 392.
- [102] A.M. López, F.J. Villasevil, D. Platzek and G. Noriega, “Macroscopic Determination Of The Heat Flux Over A Semiconductor Surface Layer”, 4<sup>th</sup> European Conference on Thermoelectrics, Cadiff, Wales, April 2006, En espera de ser publicado.
- [103] G. Nakamoto, N. Akai, M. Kurisu, “Thermoelectric Properties of Zn<sub>4+x</sub>Sb<sub>3-x</sub> Compounds”, IEEE 23<sup>rd</sup> International Conference on Thermoelectrics. Adelaide, Australia.2004 (CD).

- [104] J.B Park, S.W. You et alt. “Thermoelectric Properties of Rare-Metal-Doped CoSb<sub>3</sub>”, IEEE 23<sup>rd</sup> International Conference on Thermoelectrics. Adelaide, Australia.2004 (CD).
- [105] A.M. López., F.X. Villasevil. “Thermoelectric Low-Energy Generator for High Dynamic Applications” IEEE 23<sup>rd</sup> International Conference on Thermoelectrics. Adelaide, Australia.2004 (CD).
- [106] D. Platzek , P. Ziolkowski, C. Stiewe and E. Müller, “Study of Contact Resistance and Homogeneity on Thermoelectric Film Packages”, 4<sup>th</sup> European Conference on Thermoelectrics, Cardiff, Wales 2006, pendiente de publicación.
- [107] A.M. López., F.X. Villasevil. “Thermoelectric - laser detector of a dew point in industrial motor compressors”, Fifth European Workshop on Thermoelectrics” Pardubice - Czech Republic. 1999 pp 133-137.
- [108] F.X. Villasevil, A.M. López, “Thermoelectric portable system pad to cool and heats thermotherapy technology”, Pardubice - Czech Republic. 1999, pp 138-142.
- [109] Muhammet S. Toprak, Christian Stiewe, Dieter Platzek et al., “The Impact of Nanostructuring on the Thermal Conductivity of Thermoelectric CoSb<sub>3</sub>”, Adv. Funct. Mater. , 2004, No. 12, December, pp. 1189-1196
- [110] A.M. López., F.X. Villasevil. “Chaotic Signal Control Based in Thermoelectric Cells”. XIX International Conference on Thermoelectrics, Cardiff (Wales, U.K.). 2000 pp 301-305
- [111] F.X. Villasevil, A.M. López.. Array of thermoelectric cells behaviour which development is based in electric models. XIX International Conference on Thermoelectrics, Cardiff (Wales, U.K.). 2000 pp 306-400.
- [112] A.M. López., F.X. Villasevil. Mathematical model for a rapid thermoelectric cell in frequency. 7<sup>th</sup> European Workshop on Thermoelectrics” ; Pamplona - Spain. 2002 pp 99-103.
- [113] F.X. Villasevil, A.M. López.,. “High Efficiency Solar Energy System, Thermoelectric-Generator Assisted” IEEE, 23<sup>rd</sup> International Conference on Thermoelectrics. Adelaide, Australia.2004 pp 389- 392
- [114] A.M. López., F.X. Villasevil “Sliding Electronic Method to Control a Thermoelectric Device” 2<sup>nd</sup> European Conference on Thermoelectric. Poland , Krakow . 2004. pp 401- 405.
- [115] F.X. Villasevil , A.M. López., “A Novel concept of a Brick Energy Converter, applicable to Intelligent Building Construction.” IEEE 23<sup>rd</sup> International Conference on Thermoelectrics. Adelaide, Australia.2004 , (CD).

- [116] Z.He, C. Stiewe, D. Platzek, H.Y. Chen, G. Karpinski, E. Müller, B.L. Pedersen and B.B. Iversen, “Processing and Characterization of Nano-Ceramic-Dispersed Thermoelectric Materials”, 4<sup>th</sup> European Conference on Thermoelectrics, 2006, pendiente de publicación.
- [117] A.M. López, F.J. Villasevil and R. Pindado, “Thermoelectric device input load through a resonant converter”, 3<sup>rd</sup> European Conference on Thermoelectrics, 2005, pp. 103-107.

#### Referencias Anexos.

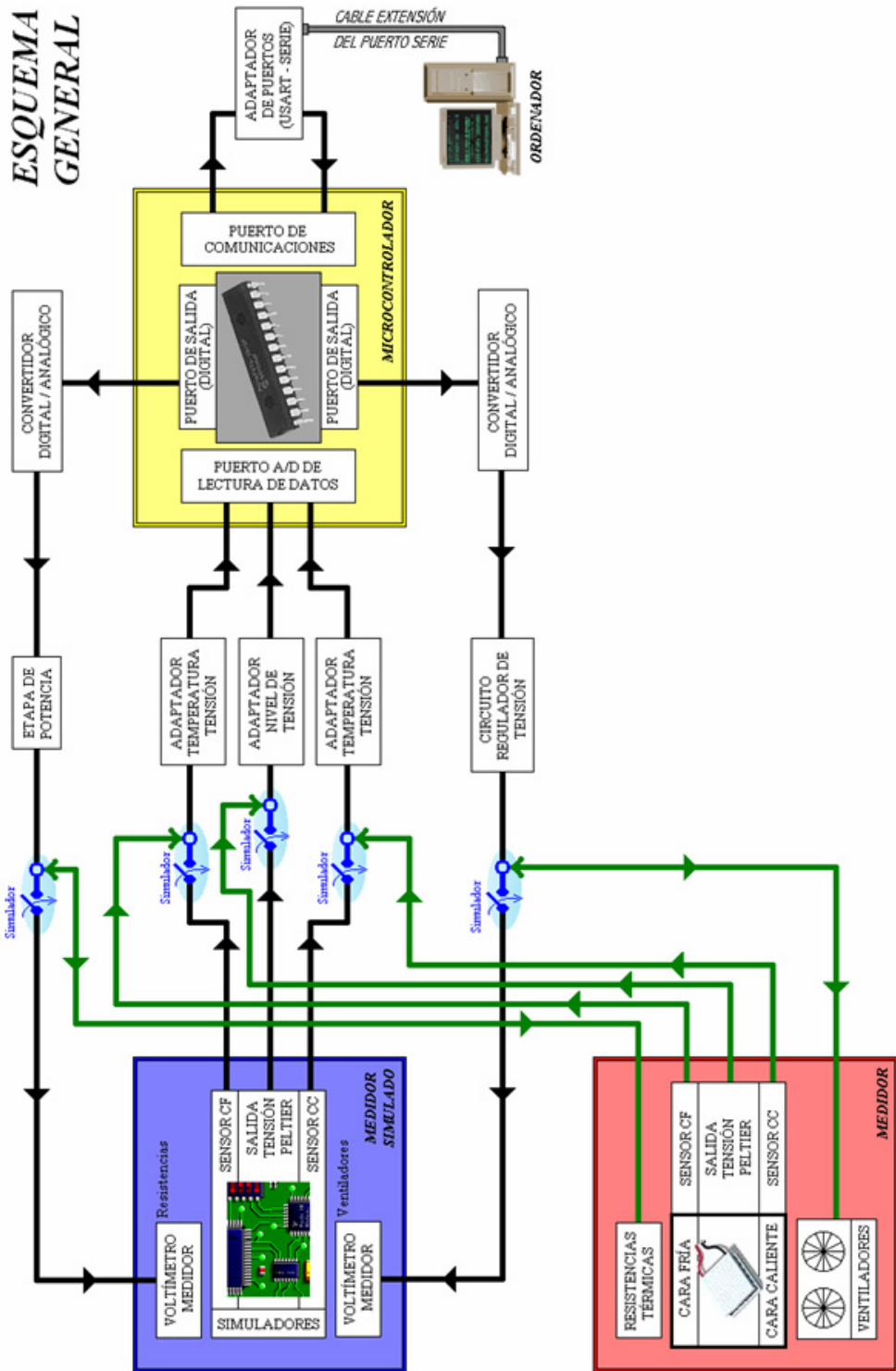
- [118] G. López, J. López, “Cálculo del coeficiente de Seebeck en una célula Peltier”, Proyecto Final de Carrera, UPC, 2002.
- [119] J. Molina, “Hardware y software para el análisis de células Peltier”, Proyecto Final de Carrera, UPC, 2003.
- [120] O. Sancho, R. Ros, “Diseño de Software para el estudio de T.E.C.”, Proyecto Final de Carrera, UPC, 2004.
- [121] C. Guirau, “Adquisició de dades en l’entorn termoelectric mitjançant PIC”, Proyecto Final de Carrera, UPC, 2005.

## **ANEXOS**

En este apartado se anexa información de *software* y de dispositivos de medida [118] [119] [120] [121], diseñados específicamente para el desarrollo del presente trabajo de investigación.

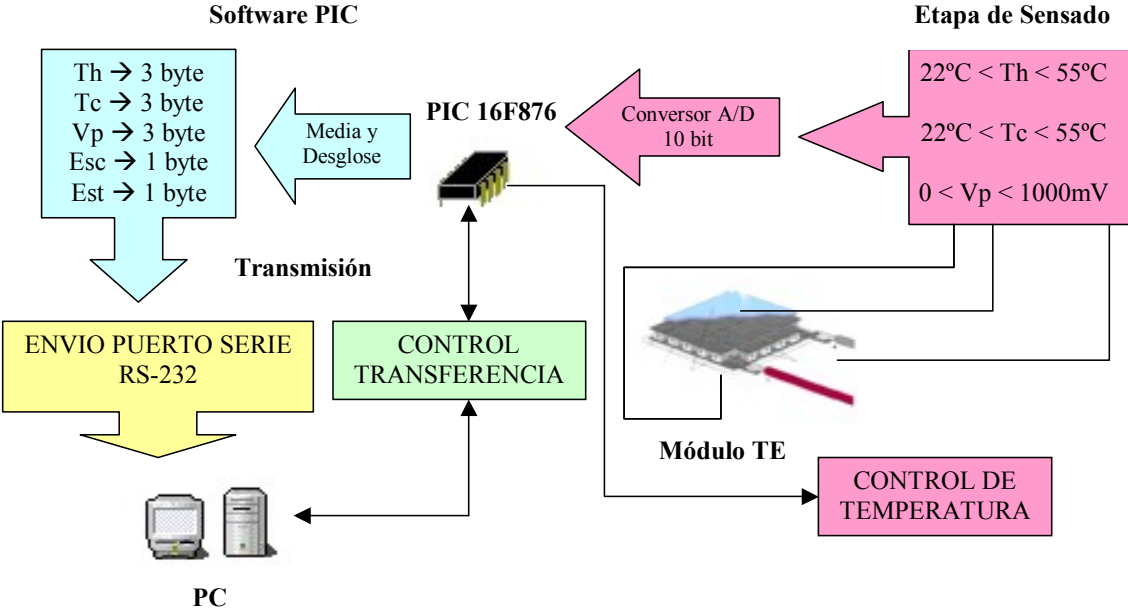
También se anexa información de la aplicación industrial diseñada y reseñada en el capítulo 5.





### Conexión del sistema completo

El conexionado de los diferentes elementos responde al siguiente esquema, en el que podemos observar los datos que han de ser adquiridos y enviados a la aplicación.

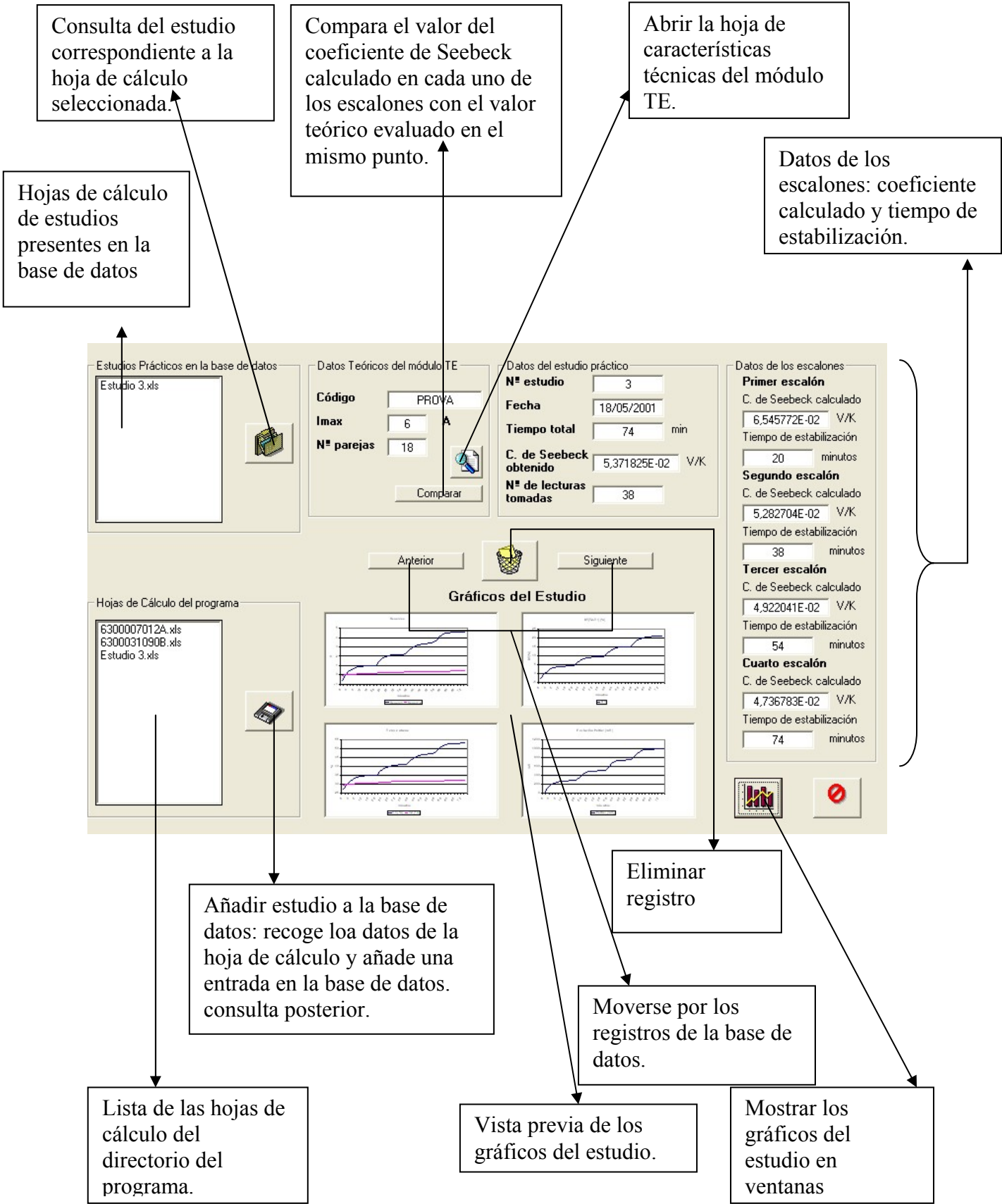


Esquema del sistema completo de adquisición.

Como se puede observar en el esquema, la etapa de sensado recoge los datos de los sensores ubicados en el módulo termoeléctrico. Estas lecturas pasan por el convertidor A/D y el PIC las recoge. La tensión  $V_p$  es proporcional a la diferencia de temperaturas en las caras del módulo, producida por el control de temperatura que el PIC lleva a cabo en el sistema.

El PIC realiza la media de los valores que va leyendo, para después desglosar la información como se muestra en el esquema. Los 11 byte que conformarán una lectura completa son enviados a través del puerto serie hacia el PC. Paralelamente a este envío de datos existe el control de transferencia, que nos permite asegurar la buena comunicación entre el PC y el PIC.

Una vez recuperados los valores, la aplicación ejecutada en el PC los interpreta y procesa para obtener el resultado final: un estudio completo donde se ha calculado el coeficiente de Seebeck del módulo termoeléctrico de forma práctica.



## ANEXO 2 (APLICACIÓN TEG)

### 1. OBJETO.

Estas especificaciones tienen por objeto, fijar las características que debe cumplir el dispositivo TEG citado en el campo de aplicación.

### 2. NORMAS APLICABLES.

El sistema deberá de cumplir a demás de las presentas especificaciones las siguientes normas:

**ANSI Z21.20** “Automatic Gas Ignition Systems And Components” en aquellos apartados que le afecten.

**EN 125** Dispositivos de vigilancia de llama para aparatos que utilizan gas como combustible.

**PrEN 509** Aparatos decorativos con efectos de combustibles ardiendo que utilizan combustibles gaseosos.

### 3. CLASIFICACIÓN Y CARACTERÍSTICAS.

La función de éste componente es garantizar la seguridad termoeléctrica y la alimentación eléctrica de las válvulas a gas.

Requerimientos eléctricos:

Nivel básico: Detección llama	$V \geq 9\text{mV}$ $I \geq 300\text{mA}$ para $30\text{m}\Omega$
Alim. Válvula gas	$V \geq 0,75\text{V}$ $I = 150\text{mA}$ para $3\Omega$

Nivel medio: Detección de llama	$V \geq 9\text{mV}$ $I \geq 300\text{mA}$ para $30\text{m}\Omega$
Alim. Válvula de gas	$V = 5\text{V}$ $I \geq 100\text{mA}$ para $50\Omega$

Se define como un sistema formado por:

- base de sujeción.
- piloto/ODS
- bujía de encendido
- autogenerador TEG (*Thermo Electric Generator*)

El detector de la llama “*heat pipe*” está casi perpendicular a la llama del piloto.

El TEG tendrá carácter de componente, es decir, ha de ser transportable y fácilmente montable (no admitido un proceso de soldadura para su incorporación). No ha de requerir de un reglaje una vez montado.

## **5. MARCADO.**

- **Marca del fabricante.**
- **Referencia única de tipo.**
- **Fecha de fabricación**
- **Sellos de homologación.**
- **Presión máxima de uso.**

Los marcados requeridos por la norma se grabarán bajo relieve sobre la base de sujeción.

## **6. CONSTRUCCIÓN.**

Generales:

El dispositivo no tiene que presentar ningún ángulo vivo o arista que pueden ser causantes de algún deterioro, herido o desperfecto de otras partes o dar lugar a un funcionamiento incorrecto. Todas las piezas deben estar limpias interior y exteriormente y no tienen que presentar ningún defecto.

### **6.1. MATERIALES.**

#### **6.1.1. Características generales de los materiales.**

La calidad de los materiales, dimensiones utilizadas y la forma de unión de las distintas piezas deben ser tales que aseguren la construcción y características de funcionamiento.

Las características de funcionamiento no deben alternarse de forma significativa durante el período de vida razonable cuando el dispositivo se instala y utiliza conforme a las instrucciones del constructor. En esas condiciones, todos los componentes deben

resistir las condiciones mecánicas, químicas y térmicas a las cuales puede estar sometido en utilización.

### **6.1.2. Aleaciones de Zinc.**

Solo se admite la utilización de aleaciones de Zinc en la calidad Zn Al<sub>4</sub> según UNE 37 302 primera revisión a condición, además, de que:

- La temperatura máxima declarada para las partes con ella realizada no sobrepasen los 80° C.
- Las piezas realizadas en aleación de Zinc no estén en contacto con el gas.

### **6.1.3. Condiciones de trabajo.**

Todas las piezas serán resistentes a la corrosión o estarán protegidas.

Los materiales utilizados o sus compuestos no deben figurar en el listado de las sustancias peligrosas elaborado por Cp (sustancias según legislación en uso, según requisitos cliente y según legislación futura).

Los cables de conexión deben ser blindados y aguantar altas temperaturas (200°C).

## **7. CARACTERÍSTICAS FUNCIONALES.**

- El dispositivo deberá asegurar el encendido correcto del piloto y deberá interrumpir totalmente la corriente gaseosa cuando por cualquier causa se apague el piloto.
- En el supuesto que el piloto funciona como ODS, el dispositivo debe interrumpir totalmente el flujo gaseoso cuando el nivel de CO<sub>2</sub> de la atmósfera alcance un valor de 1,5%.
- Los dispositivos de control atmosférico deberán ser fabricados de forma que se evite el intercambio de componentes que pudieran negar o cambiar la acción de corte por el usuario.
- En las condiciones de ensayo el encendido y el funcionamiento del piloto deberá realizarse sin desprendimiento, extinción ó retroceso de llama. La extinción controlada no debe de provocar retorno de llama.

## 7.2. Tensión y corriente.

Valores registrados en régimen continuo de funcionamiento, es decir, trascurridos más de 20 minutos desde su puesta en marcha.

Clasificación	Salida	Tensión en vacío	Corriente nominal	Carga
Básico TEG1	R= 30mΩ	9 mV	300 mA	30mΩ
	Tpila	0,75 V	110 mA	3Ω
Medio TEG2	R= 30mΩ	9 mV	300 mA	30mΩ
	Tpila	5 V	110 mA	50Ω

## 7.3. TIEMPO DE RESPUESTA.

El grupo magnético a de enganchar en menos de 5 seg. a partir del encendido de la llama del piloto/ODS, mientras permanezca encendida la llama el grupo se mantendrá activo, y se provocará el desenganche cuando transcurran menos de 10 seg. desde la desaparición de la llama.

Estas mediciones se realizarán antes y después del ensayo de fatiga del grupo magnético.

## 7.4. TIPOS DE GAS.

El sistema actuará correctamente cuando se utilicen los gases de la segunda familia (gas natural) y los de la tercera familia (propano, butano).

## 7.5. TEMPERATURAS.

- Temperatura de almacenamiento: -15°C a 60°C
- Temperatura de trabajo: -10°C a 110°C. No debe deteriorarse si durante su funcionamiento la temperatura límite de uso se sitúa en el mínimo de -15°C o en la máxima de 130°C en el soporte.

## 7.6. CONEXIONADO ELÉCTRICO.

Se realizará: mediante cable blindado resistente a 200°C.

## 7.7. RIGIDEZ DIELECTRICA.

Inmediatamente después de una permanencia de 48 horas en la cámara de humedad a una temperatura de  $40 \pm 2$  ° C y una humedad relativa del  $95 \pm 4\%$  deberán soportar los elementos aislantes una tensión superior a 500 volt, 60Hz durante un minuto.

## 7.8. DISTANCIAS SEGURIDAD

La distancia en aire y líneas de fuga entre terminales tiene que ser mayor que 6,4mm para evitar cortocircuitar las células.

## 8. ENSAYOS.

El dispositivo se instalará en el interior de la cámara estanca ( $> 0,76$  m<sup>3</sup>). Si se ensayan varios a la vez hay que separarlos más de 300 mm. y la toma de muestras de la atmósfera en el mismo plano y equidistante.

Los dispositivos operarán durante 13 minutos con la puerta abierta y la ventilación de la cámara en marcha, a continuación se cerrará la puerta y se parará la ventilación, durante el ensayo deberá mantenerse la temperatura ambiente entre 23 y 29° C.

La muestra de aire se va monitorizándose observándose el momento en el que se produce el corte del dispositivo.

Asimismo se verificará la estabilidad de la llama y la combustión durante el tiempo (15 minutos) que la permanezca abierta, comprobándose que la combustión es buena y la llama estable, no produciéndose ni desprendimiento ni retrocesos de la misma. Lo mismo deberá de comprobarse en el momento de extinción de la llama.

### 8.1. Esfuerzos Térmicos:

El STEG deberá soportar la fatiga de 100 choques de 1 hora a T 200°C y 1 hora a -10°C. Después del ensayo las muestras funcionarán conforme con las características de funcionamiento de apartado 7.

### 8.2. Resistencia a la Oxidación:

Se someten los componentes a un ensayo de 14 días de duración a una humedad relativa comprendida entre 93% y 97 % y a  $40^{\circ} C \pm 2^{\circ} C$ .



Después de haber secado las partes durante 10 min un horno a una temperatura de  $100^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ , sus superficies no deben mostrar corrosión que pueda impedir satisfacer los apartados de Rigidez dieléctrica.

Se ignoran las trazas de corrosión en aristas vivas y una película amarillenta que se elimine frotando.

### **8.3. Permanencia a temperatura:**

Los STEG deberán soportar 720 horas de funcionamiento a  $200^{\circ}\text{C}$ . Después del ensayo, las muestras funcionarán conforme con las características de funcionamiento y continuación se certificará su correcto funcionamiento.

### **8.4. Resistencia a la tracción de los cables de conexión en sentido axial:**

Fijado el STEG sobre una base, los cables de salida han de soportar sin roturas una fuerza de 100N, en el sentido del que salen, durante 1 minuto.

### **8.4. Resistencia a la tracción de los cables de conexión a $90^{\circ}$ :**

Fijado el STEG sobre una base, con los cables de salida a  $90^{\circ}$  han de soportar sin roturas una fuerza de 70N durante 1 minuto.

### **8.5. Resistencia al plegado de los cables de conexión:**

Los cables de conexión agarrados a 50mm desde su salida del TEG han de soportar sin roturas 10 operaciones de: plegado a  $90^{\circ}$  y retorno a la situación de origen.

## **9. DURACIÓN Y FATIGA.**

El componente a de soportar cualquiera de las condiciones extremas a continuación enunciadas:

- Horas de funcionamiento en continuo: 20.000 horas
- Ciclos consecutivos: 5.000 ciclos de 30 minutos con llama y 3 minutos a temperatura ambiente.
- En sobrecarga: 24h con ambas salidas en cortocircuito ( $R \leq 10\text{m}\Omega$ ) mientras el piloto/ODS se encuentra encendido.

Finalizado el ensayo correspondiente se verifica la potencia del STEG. El resultado se da por bueno si la pérdida de potencia de salida respecto a la nominal es inferior al 10%.