

# LA RECUPERACIÓN TERMOELÉCTRICA DEL CALOR RESIDUAL, UNA FUENTE DE ENERGÍA AMBIENTALMENTE AMIGABLE

## THERMOELECTRIC WASTE HEAT RECOVERY, AN ENVIRONMENTALLY FRIENDLY ENERGY SOURCE

**Julio E. Rodríguez<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> Grupo de Materiales Termoeléctricos, Departamento de Física, Universidad Nacional de Colombia

### Resumen

El incremento del precio de los combustibles fósiles acompañado por el deterioro medioambiental asociado al calentamiento global generó un incremento en la actividad científica dirigida a identificar y desarrollar fuentes de potencia eléctrica no contaminantes.

En este sentido, la conversión directa de energía térmica en eléctrica mediante dispositivos termoeléctricos utilizando calor residual como fuente de calentamiento, podría contribuir a solucionar los problemas energéticos de la sociedad moderna.

Un convertidor termoeléctrico es una máquina térmica de estado sólido, en la cual el fluido de trabajo es un gas de electrones, permitiendo la conversión de un flujo térmico en electricidad útil. Este tipo de dispositivos son atractivos desde el punto de vista tecnológico, puesto que no tienen partes móviles, son silenciosos, versátiles y altamente confiables. Durante los últimos años las investigaciones se han enfocado hacia el desarrollo de sistemas de generación termoeléctrica, mediante los cuales sea posible optimizar la recuperación del calor residual de baja temperatura producido por diferentes fuentes térmicas, tales como el cuerpo humano, los automotores y las industrias.

En la medida en que la evolución de los materiales termoeléctricos permita un mejoramiento en su rendimiento, estos dispositivos están llamados a reducir el uso de combustibles fósiles y como consecuencia a mitigar los efectos del calentamiento global.

**Palabras claves:** Materiales termoeléctricos, Generadores termoeléctricos, Figura de mérito.

### **Abstract**

The price of fossil fuel accompanied by an increasing awareness of environmental problems associated with global warming, resulted in an upsurge of scientific activity to identify and develop environmentally friendly sources of electrical power.

In this sense, direct energy conversion by thermoelectric devices using residual heat as heating source, could help to solve the energetic problems of the modern society.

A thermoelectric converter is a solid state heat engine, in which the charge carriers are the work fluid, allowing the direct conversion of a thermal flow in electric power. This kind of devices are technologically attractive taking in to account that they do not have mobile parts, are silent, versatile and very reliable.

Through last years the research of thermoelectric materials is focused on the development of thermoelectric generation systems, destined to optimize the low temperature waste heat recovery systems, which could generate useful electricity from different thermal sources as the human body, automobiles, and industrial plants.

If the evolution of thermoelectric materials allows to improve the thermoelectric performance, in the next future these devices will contribute to reduce the use of fossil fuel and as a consequence to reduce the effects of global warming.

**Keywords:** Thermoelectric materials, Thermoelectric generators, Figure of merit.

## **1. Introducción**

Las termocuplas basadas en alambres metálicos son baratas y confiables, razón por la cual se les utiliza ampliamente en la medición de la temperatura. Una termocupla es un circuito eléctrico simple formado por dos conductores diferentes unidos en uno de sus extremos. Esta genera una diferencia de potencial cuando la junta y los terminales libres están a diferente temperatura. Pero las termocuplas pueden hacer algo más que generar una diferencia de potencial. Ellas pueden operar como máquinas térmicas para convertir calor en energía eléctrica (efecto Seebeck), o electricidad en un enfriamiento (efecto Peltier)[1, 2].

Los dispositivos basados en estos efectos están llamados a formar una nueva generación de refrigeradores y generadores. Sin embargo, para ello es indispensable identificar materiales más eficientes, lo cual constituye un desafío para los investigadores en la ciencia de materiales termoeléctricos.

Un convertidor termoeléctrico es en esencia una máquina térmica de estado sólido, en la cual el gas de electrones es el fluido de trabajo, permitiendo la conversión directa de un flujo térmico en electricidad. Este tipo de dispositivos no tienen partes móviles, son silenciosos, versátiles y altamente confiables. Estas propiedades hacen que la termoelectricidad este hoy presente en modernas aplicaciones tecnológicas relacionadas con la generación de potencia eléctrica y la refrigeración de estado sólido[3].

En este trabajo se muestran los principios básicos de la generación termoeléctrica, junto con una revisión de los recientes avances en el desarrollo de nuevos materiales con propiedades termoeléctricas. Finalmente, se evalúa el potencial de la recuperación del calor residual mediante generadores termoeléctricos.

## **2. Efectos termoeléctricos**

Los electrones en un sólido son portadores tanto de carga como de energía térmica, por tanto es de esperarse que un efecto térmico de lugar a la aparición de efectos eléctricos y viceversa. Este hecho constituye el origen primario de los efectos termoeléctricos.

Así, cuando se establece un gradiente de temperatura a lo largo de un conductor, los portadores de carga libres del terminal caliente tienen en promedio mayor energía y en consecuencia tenderán a difundirse hacia el terminal frío. La acumulación de carga en los extremos da como resultado la aparición de una fuerza electromotriz (FEM), la cual se opone al flujo posterior de carga, a este fenómeno se le conoce como *efecto termoeléctrico*<sup>1</sup>[2, 4].

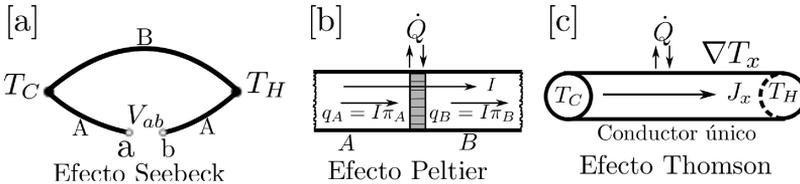


FIGURA 1. *Efectos termoeléctricos involucrados en procesos de conversión energética.*

Ahora, si dos conductores diferentes (A y B) forman un circuito como el esquematizado en la figura 1a, donde las juntas se mantienen a temperaturas diferentes  $T_H$  y  $T_C$ , siendo  $T_H > T_C$ ; un potencial de circuito abierto  $V_{ab}$  se desarrollará a través del circuito, esta diferencia de potencial, la cual es utilizada como parámetro termométrico en un termopar, está dada por:

$$V_{ab} = (S_A - S_B)(T_H - T_C) = \int_a^b S_{AB}dT \quad (1)$$

donde  $S_A$  y  $S_B$  son el coeficiente Seebeck absoluto de los materiales A y B, respectivamente<sup>2</sup>.

El origen primario del coeficiente Seebeck es entonces la asimetría de la difusión de electrones y huecos bajo la acción de un gradiente de temperatura, lo cual da como resultado una acumulación de carga en los extremos de la muestra, es decir es un resultado del efecto termoeléctrico. El mecanismo aquí descrito constituye solamente la contribución de difusión de portadores  $S_d$  al coeficiente

<sup>1</sup>Algunos autores le atribuyen a este fenómeno el carácter de un efecto termoeléctrico adicional. Sin embargo, se puede considerar que solo es la manifestación del transporte de energía térmica por los portadores de carga.

<sup>2</sup>Este efecto fue descubierto por Thomas Johann Seebeck en 1821, razón por la cual lleva su nombre.

Seebeck, la cual se expresa como<sup>3</sup>[5]:

$$S_d = \frac{\kappa_B}{q} \frac{\varepsilon_{av}}{\kappa_B T} \quad (2)$$

donde  $\varepsilon_{av}$  es la energía promedio de los portadores de carga (respecto de la energía de Fermi o más específicamente respecto del potencial químico),  $q$  es la carga electrónica, y  $\kappa_B$  es la constante de Boltzmann. Así,  $TS_d$  es la energía transportada por unidad de carga  $\varepsilon_{av}/q$ , (también llamado calor específico de transporte), por lo tanto,  $S_d$  representa la entropía transportada por unidad de carga.

Si la energía promedio de los portadores de carga  $\varepsilon_{av}$ , es igual a la energía térmica  $\kappa_B T$ , el coeficiente Seebeck es igual a  $\kappa_B/q$ , en estas condiciones el coeficiente Seebeck tiene un valor igual a  $86\mu V K^{-1}$ .

Cuando una corriente  $I$  atraviesa una junta formada por dos materiales diferentes  $A$  y  $B$ , como en la figura 1b, si la junta se mantiene a una temperatura uniforme, la corriente da lugar a un intercambio de calor entre la junta y el medio ambiente. Al medir este intercambio, se encuentra que es mayor o menor que el calentamiento producido por efecto Joule ( $I^2 R$ ), el cual se presenta en cualquier conductor. Esta diferencia con el calentamiento Joule depende de la magnitud y dirección de la corriente, de la temperatura y las propiedades de transporte de los materiales  $A$  y  $B$ . Este fenómeno se conoce como el *efecto Peltier*<sup>4</sup>, el cual se describe como la energía absorbida o liberada en la junta cuando los electrones o los huecos son forzados a cambiar su nivel energético a causa de la continuidad del nivel de Fermi a través de la junta.

Al lado izquierdo de la junta (figura 1b), la corriente transporta una cantidad de calor igual a  $Q_A = I\Pi_{T(A)}$ , mientras que, al lado derecho de la junta la corriente transporta una cantidad igual a  $Q_B = I\Pi_{T(B)}$ , donde  $\Pi$  se le conoce como coeficiente Peltier y representa el calor transportado por unidad de corriente. Si

<sup>3</sup>La interacción electrón-fonón da origen a otras contribuciones al coeficiente Seebeck las cuales pueden llegar a ser más importantes que la difusión primaria.

<sup>4</sup>Efecto descubierto por Jean Charles Peltier en 1834, es importante tecnológicamente puesto que permite el desarrollo de refrigeradores de estado sólido.

se asume que  $\dot{Q}_r$  representa la rata a la cual la energía debe ser removida de la juntura para mantener su temperatura constante, se tiene que:

$$\dot{Q}_r = I^2 R_r + I(\Pi_{T(A)} - \Pi_{T(B)}) \quad (3)$$

donde  $R_r$  es la resistencia de la juntura. Utilizando la relación existente entre los coeficientes  $S$  y  $\Pi$ ,  $\dot{Q}_r$  se expresa como:

$$\dot{Q}_r = I^2 R_r + IT(S_A - S_B) \quad (4)$$

es decir:

$$\dot{Q}_r = I^2 R_r + (\Pi_A - \Pi_B)I = I^2 R_r + \Pi_{AB}I \quad (5)$$

Así,  $\dot{Q}_j$  depende de la magnitud relativa de  $\Pi_A$  y  $\Pi_B$ , teniendo en cuenta que el calor Peltier es de carácter reversible, entonces,  $\Pi_{AB}$ , en la ecuación 5, puede ser positivo o negativo dependiendo de la dirección de la corriente.

Finalmente, si sobre un conductor homogéneo se aplica tanto un gradiente de temperatura,  $\nabla T_x$ , como un flujo de corriente,  $J_x$ , entonces, el conductor absorberá o emitirá calor<sup>5</sup>. La rata de producción o absorción de calor por unidad de volumen es dada por [2, 4]:

$$\dot{Q} = \rho J^2 - \mu J \nabla T \quad (6)$$

en esta ecuación  $\mu$  es el coeficiente de Thomson y  $\rho$  la resistividad eléctrica. El primer término de la derecha depende de la resistividad eléctrica y del cuadrado de la densidad de corriente, es independiente del gradiente de temperatura, este término representa el calor irreversible de Joule. Mientras que el segundo término es linealmente dependiente de la corriente y del gradiente de temperatura, este representa el calor termoeléctrico el cual depende de la dirección relativa de  $\nabla T_x$  y  $J_x$ .

En contraste con los efectos Seebeck y Peltier, el efecto Thomson involucra solamente un conductor y por lo tanto el coeficiente  $\mu$  puede ser determinado en forma independiente para cualquier conductor.

---

<sup>5</sup>Thomson postuló y demostró la existencia de este nuevo efecto, el cual lleva su nombre.

Kelvin (Thomson) encontró que los coeficientes  $\mu$ ,  $S$  y  $\Pi$  están relacionados entre sí mediante las siguientes relaciones, conocidas como las relaciones de Kelvin[2]:

$$\mu = T \frac{dS}{dT} \tag{7}$$

$$\Pi = TS \tag{8}$$

Esto implica que la integración de la primera relación de Kelvin permite determinar el coeficiente Seebeck absoluto de un conductor a partir de mediciones calorimétricas del calor de Thomson<sup>6</sup>:

$$S(T) - S(0) = \int_0^T \frac{\mu}{T} dT \tag{9}$$

### 3. El generador termoeléctrico

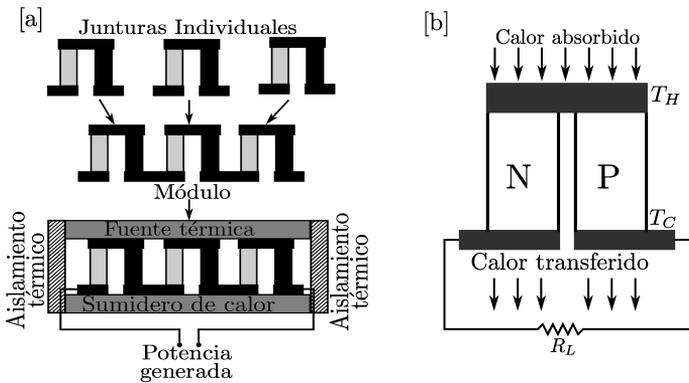


FIGURA 2. Representación esquemática [a] de la conformación de un módulo termoeléctrico y [b] de un generador termoeléctrico fundamental.

Un generador termoeléctrico es la única máquina térmica en la cual los portadores de carga sirven como fluido de trabajo. Estos dispositivos están conformados por muchas juntas elementales, donde una sola produce bajos niveles de potencia, de tal manera que

<sup>6</sup>De esta forma se determinó el coeficiente Seebeck absoluto para el plomo, el cual sirve como material de referencia en sistemas destinados la medición del coeficiente Seebeck.

para obtener potencias de utilidad práctica, es necesario conectar un número de estas juntas eléctricamente en serie y térmicamente en paralelo, para así formar un módulo, como se esquematiza en la figura 2a.

Para su funcionamiento se establece una diferencia de temperatura entre sus extremos (ver figuras 2a y 2b). De tal manera que el flujo térmico a través del dispositivo se puede escribir como:

$$\dot{Q} = K(T_H - T_C) \quad (10)$$

donde  $\dot{Q}$  es la tasa de absorción de calor en la junta caliente y  $K$  la conductancia térmica del acoplamiento.

En el caso de juntas fabricadas a base de materiales semiconductores, cada una está formada por un termoelemento tipo  $P$  y otro tipo  $N$ , unidos mediante un tercer elemento, el cual debe tener coeficiente Seebeck y resistividad eléctrica despreciables respecto a los termoelementos activos. Si  $l$  es la longitud de los termoelementos,  $A$  el área de su sección transversal y  $\kappa$  su conductividad térmica, entonces la conductancia térmica se puede expresar como:

$$K = \frac{1}{l(A_N\kappa_N + A_P\kappa_P)} \quad (11)$$

aquí, los subíndices  $N$  y  $P$  hacen referencia a los termoelementos  $N$  y  $P$ , respectivamente.

La diferencia de potencial desarrollada como resultado de la aplicación de la diferencia de temperatura entre los extremos del dispositivo, de acuerdo con la ecuación 1, puede escribirse como:

$$V = S_{PN}\Delta T \quad (12)$$

donde  $S_{PN}$  es el coeficiente Seebeck relativo de los dos termoelementos, es decir, es la diferencia entre el coeficiente Seebeck absoluto de cada termoelemento:

$$S_{PN} = S_P - S_N \quad (13)$$

Cuando una resistencia de carga  $R_L$  se conecta a los terminales de la junta, una corriente  $I$  circulará por el circuito exterior. Utilizando

la ecuación 12, la corriente que circula por la resistencia de carga es dada por la expresión:

$$I = \frac{S_{PN}\Delta T}{(R + R_L)} \quad (14)$$

donde  $R$  es la resistencia interna del dispositivo, la cual es una función de su longitud, su resistividad eléctrica y el área de su sección transversal, en consecuencia esta resistencia se puede escribir como:

$$R = l \left( \frac{\rho_N}{A_N} + \frac{\rho_P}{A_P} \right) \quad (15)$$

donde  $\rho_N$  y  $\rho_P$  son respectivamente, la resistividad eléctrica de los dos termoelementos.

Por otro lado, el paso de la corriente a través de la junta produce una generación o absorción de calor como resultado del efecto Peltier. La cantidad de calor Peltier generado (o absorbido), según se describió en la sección anterior, es dado por  $Q_p = \Pi I$ , siendo  $\Pi$  el coeficiente de Peltier. Igualmente, el calor producto del efecto Joule  $Q_J$ , debido al paso de la corriente a través del circuito es  $Q_J = I^2 R$ .

Por otra parte, se ha demostrado que aproximadamente la mitad del calor generado por efecto Joule es transportado por cada termoelemento. Así un balance de energía en el terminal caliente del generador puede escribirse como:

$$Q_H = Q_K + Q_p - \frac{1}{2}Q_J \quad (16)$$

siendo,  $Q_H$ ,  $Q_K$ ,  $Q_p$  y  $Q_J$  el calor absorbido en el terminal caliente, el calor transportado gracias a la conductancia térmica, el calor Peltier y el calor generado por efecto Joule, respectivamente.

Similarmente, el calor total transferido al sumidero de calor  $Q_C$ , puede ser expresado como:

$$Q_C = Q_K + (Q_p)_C + \frac{1}{2}Q_J \quad (17)$$

Entonces, aplicando la ley de conservación de energía se puede encontrar que:

$$Q_H = Q_C + I^2 R_L \quad (18)$$

### 3.1. Eficiencia de un generador termoeléctrico

Un convertidor termoeléctrico como toda máquina térmica obedece las leyes de la termodinámica; si se le considera operando idealmente, sin pérdidas de calor, su eficiencia se define como la razón entre la potencia eléctrica suministrada y el calor absorbido a través la junta caliente. Entonces, la eficiencia de un generador formado por una sola junta, estará dada por:

$$\eta = \frac{\text{Energía entregada a la carga}}{\text{Energía térmica absorbida en la junta caliente}} = \frac{E}{Q_H} \quad (19)$$

Utilizando la ecuación 16, la eficiencia  $\eta$  puede ser expresada como:

$$\eta = \frac{I^2 R_L}{K(T_H - T_C) + \pi I - \frac{1}{2} I^2} \quad (20)$$

Para una diferencia de temperatura fija ( $T_H - T_C$ ), la eficiencia máxima puede escribirse como [6, 7]:

$$\eta_{max} = \frac{(T_H - T_C)}{T_H} \left[ \frac{\sqrt{1 + Z\bar{T}} - 1}{\sqrt{1 + Z\bar{T}} + T_C/T_H} \right] \quad (21)$$

$$\eta_{max} = \eta_C \left[ \frac{\sqrt{1 + Z\bar{T}} - 1}{\sqrt{1 + Z\bar{T}} + T_C/T_H} \right] \quad (22)$$

donde  $\bar{T} = (T_H - T_C)/2$  y  $\eta_C$  son la diferencia promedio de temperatura y la eficiencia de Carnot para una máquina térmica, la cual es la máxima eficiencia alcanzable por una máquina térmica.

Como se puede ver, la eficiencia máxima es una función del parámetro  $Z$ , el cual se conoce como la figura de mérito del acoplamiento. Este parámetro de rendimiento depende de las propiedades de transporte de los materiales de los que están hechos los termoelementos que conforman el acoplamiento, y se define de la siguiente forma:

$$Z = \frac{\sigma S^2}{\kappa} \quad (23)$$

donde  $S$ ,  $\sigma$  y  $\kappa$  son el coeficiente Seebeck, la conductividad eléctrica y la conductividad térmica total, respectivamente.  $Z$  tiene como

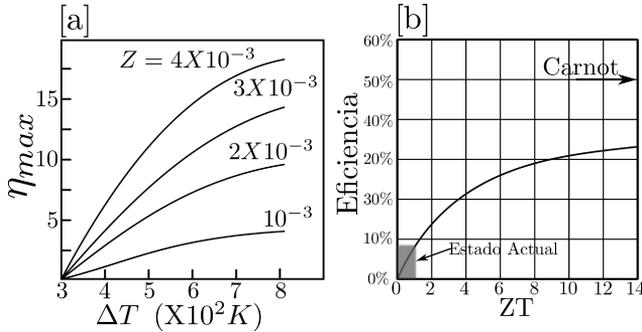


FIGURA 3. [a] Eficiencia máxima de un generador termoeléctrico en función de la diferencia de temperatura para diferentes valores de  $Z$ . [b] Eficiencia en función de la figura de mérito adimensional, cuando  $T_C/T_H$  es igual a 0.5.

unidades  $K^{-1}$ , sin embargo, es común expresarla como un parámetro adimensional de la siguiente manera:

$$ZT = \frac{S^2 \sigma T}{\kappa} \quad (24)$$

Conseguir materiales con altos valores para la magnitud de  $Z$  se logra a través de la reducción de su conductividad eléctrica, a fin de disminuir las pérdidas por efecto Joule; bajos valores para su conductividad térmica, con lo cual se mantiene la diferencia de temperatura en las juntas, y altos valores para el coeficiente Seebeck, a fin de incrementar la conversión energética.

La figura 3a muestra el comportamiento de la eficiencia máxima en función de la diferencia de temperatura para diferentes valores de  $Z$ , donde se hace evidente la influencia de la figura de mérito sobre la eficiencia máxima del convertidor; esto se muestra más explícitamente en la figura 3b, donde se presenta la eficiencia en función de  $ZT$ , aquí se muestra la eficiencia teórica de Carnot, cuando  $T_C/T_H = 0.5$ , junto con el estado actual del desarrollo de materiales termoeléctricos, se puede ver que para aproximarse a la mitad de la eficiencia teórica de Carnot es necesario alcanzar valores para  $ZT$  mayores que 14. Sin embargo, los materiales termoeléctricos convencionales hoy utilizados tienen valores para  $ZT$  cercanos a la unidad (región sombreada en la figura 3b), y los mejores logros con las nuevas estructuras muestran valores máximos de  $2.4^7$ .

<sup>7</sup>Este valor fue obtenido en superredes de  $Bi_2Te_3/Sb_2Te_3$  [8, 9].

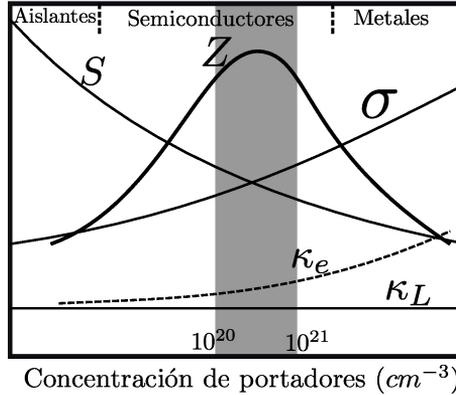


FIGURA 4. Dependencia de la conductividad térmica, el coeficiente Seebeck, la conductividad eléctrica y la figura de mérito con la concentración de portadores de carga.

Teniendo en cuenta que la conductividad térmica total se puede expresar como la suma de sus componentes electrónica y fonónica,  $\kappa = \kappa_e + \kappa_l$ , la figura de mérito puede escribirse en términos de  $\kappa_l$  y  $\kappa_e$ , así como de la movilidad de los portadores de carga ( $\mu$ ), para una densidad de portadores dada ( $p$ ), de la siguiente manera:

$$Z = \frac{S^2 \sigma}{\kappa_l + \kappa_e} \approx \frac{S^2}{\left(\frac{\kappa_l}{\mu p q}\right) + L_0 T} \quad (25)$$

aquí  $L_0$  es el número de Lorentz,  $q$  es la carga electrónica y  $\sigma$  la conductividad eléctrica.

Los coeficientes de transporte involucrados en la figura de mérito ( $S$ ,  $\kappa$  y  $\sigma$ ), son función de la concentración de portadores, ésta dependencia se muestra en la figura 4, según la cual la figura de mérito alcanza su máximo valor cuando la concentración de portadores muestra valores ente  $10^{20}$  y  $10^{21} \text{ cm}^{-3}$ . Este rango de valores corresponde a los semiconductores altamente dopados o degenerados. Pero es necesario notar que la concentración de portadores que maximiza la figura de mérito depende tanto de la temperatura como del semiconductor específico.

Teniendo en cuenta la interrelación entre  $S$ ,  $\kappa$  y  $\sigma$ , en metales y semiconductores convencionales resulta difícil incrementar la figura de mérito, puesto que al incrementar la conductividad eléctrica de-

crece  $S$  y aumenta  $\kappa$ . Sin embargo, en materiales donde es posible reducir la componente fonónica de la conductividad térmica, sin afectar significativamente el transporte eléctrico es posible incrementar los valores para  $Z$ , para la cual no se conoce límite teórico.

Por otra parte, la dependencia de la eficiencia de la conversión termoeléctrica con la diferencia de temperatura de operación (figura 3a), hace evidente que un incremento en la diferencia de temperatura provee un correspondiente aumento en el calor aprovechable para la conversión, como lo especifica la eficiencia de Carnot, por lo tanto, grandes diferencias de temperatura son siempre deseables. Como un ejemplo, una juntura fabricada con materiales con una figura de mérito promedio  $3 \cdot 10^{-3} K^{-1}$  debería tener una eficiencia al rededor del 20% cuando es operada bajo una diferencia de temperatura de  $500K$ .

## 4. Materiales termoeléctricos

Entre el vasto número de nuevos materiales actualmente conocidos, únicamente unos pocos son identificados como materiales termoeléctricos. Esto se debe a que si bien los efectos termoeléctricos están presentes en todos los materiales, en la mayoría de ellos son muy pequeños para que puedan ser de utilidad. Sin embargo, los materiales en los cuales estos efectos se manifiestan ampliamente pueden ser utilizados en la generación de potencia o en la refrigeración de estado sólido.

### 4.1. Materiales convencionales

Se pueden considerar como materiales convencionales aquellos que actualmente se utilizan en aplicaciones comerciales, estos se pueden clasificar según su rango de temperatura de operación. En la figura 5 se muestra la figura de mérito en función de la temperatura de operación para diferentes materiales convencionales. Esta dependencia con la temperatura es uno de los problemas existentes actualmente, pues cada material tiene un rango de temperatura angosto en el cual sus propiedades son óptimas.

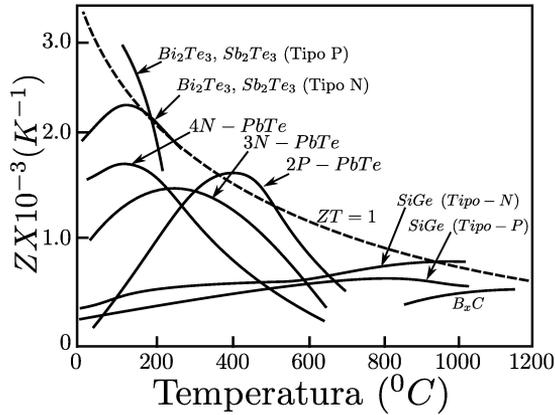


FIGURA 5. Figura de mérito ( $Z$ ), en función de la temperatura para varios materiales termoeléctricos convencionales. La línea segmentada representa los valores de  $Z$  cuando  $ZT = 1$ .

Las aleaciones de bismuto con telurio o selenio ( $Bi_2Te_3$  y  $Bi_2Se_3$ ), se les considera como materiales de baja temperatura y se utilizan principalmente a temperaturas inferiores a  $450K$  en la fabricación de refrigeradores de estado sólido. Los máximos valores alcanzados por su figura de mérito son cercanas a  $2.0 \cdot 10^{-3} K^{-1}$  [3, 10].

En el rango de las temperaturas intermedias, (hasta temperaturas cercanas a  $850K$ ), los dispositivos más utilizados son fabricados a partir de aleaciones de plomo ( $PbTe$  y  $PbTe_{1-x}Se_x$ ), mientras que los termoelementos empleados a altas temperaturas son fabricados a base de aleaciones de bismuto-germanio y silicio-germanio, estos tienen temperaturas máximas de operación cercanas a  $1300K$  [1, 3, 11].

Aunque los materiales arriba mencionados son empleados en aplicaciones prácticas de generación y refrigeración, significativos esfuerzos se realizan actualmente buscando la síntesis y caracterización de nuevos materiales, así, como la optimización de estructuras conductoras al mejoramiento de su desempeño termoeléctrico.

## 5. Nuevos materiales

Los intentos encaminados a mejorar la competitividad de los dispositivos termoeléctricos están dirigidos hacia el incremento de la figura de mérito, lo cual implica un incremento en su factor de

potencia,  $PF = S^2/\rho$ , y/o la reducción de la conductividad térmica, de la misma manera se intenta reducir los costos de producción, así como el desarrollo de materiales ambientalmente amigables.

La investigación en materiales termoeléctricos se guía fundamentalmente por dos propuestas: Por una parte, por la planteada por *Glen A. Slack*<sup>8</sup>[1, 12], según la cual se deben buscar materiales aislantes térmicos como un vidrio y que a la vez conduzcan la electricidad como un cristal (“Phonon Glass Electron Crystal”, PGEC). La aplicación de este criterio condujo al descubrimiento de importantes materiales tales como las skutteruditas llenas y los clathrates, entre otros [1, 3, 13]. Por otra parte, por la propuesta hecha por *Mildred S. Dresselhaus*<sup>9</sup>[14, 15], según la cual la reducción de la dimensionalidad de los materiales debe conducir a la obtención de altos valores para el rendimiento termoeléctrico; lo cual condujo al desarrollo de los trabajos de Venkatasubramanian y Ted Harman[8, 16, 17], acerca de las estructuras de baja dimensionalidad. En estos trabajos se plantea que la reducción de la dimensionalidad de lugar tanto a un incremento en la dispersión fonónica en las fronteras de las estructuras, con la consecuente reducción en la conductividad térmica de carácter fonónico, como a la manipulación de la densidad de estados en la proximidad del nivel de Fermi, lo cual permite optimizar las propiedades de transporte y así un incremento en la figura de merito<sup>10</sup>.

Aunque las estructuras de baja dimensionalidad podrían ser incorporadas fácilmente en la tecnología de microelectrónica, la fabricación de estos dispositivos es costosa y su aplicación en dispositivos en volumen aún tiene muchos problemas por ser resueltos.

El compuesto semiconductor  $Zn_4Sb_3$ , es un material prometedo como material termoeléctrico en el rango de temperatura entre 100 y 350<sup>0</sup>C, debido a los altos valores mostrados por su figura de merito[18, 19]. Estos valores son el resultado de su excepcionalmente baja conductividad térmica, la cual se puede atribuir por

---

<sup>8</sup>Resselaer Polytechnic Institute Troy, New York, U.S.A.

<sup>9</sup>Department of Physics and Department of electrical Engineering and Computer Science, MIT, Cambridge, MA.

<sup>10</sup>De manera muy especial, la magnitud del coeficiente Seebeck es una función de la densidad de estados (DOS) en la vecindad del nivel de Fermi.

una parte a los altos niveles de desorden estructural mostrados por los átomos de zinc, así como a la presencia espontánea de nanoestructuras de  $Zn$  en el rango de 5-10 nm, los cuales son fuente de dispersión fonónica. Estos compuestos representan una de las primeras estructuras descubiertas cuyas propiedades se aproximan al modelo de “Phonon Glass Electron Crystal” propuesta por Glen A. Slack.

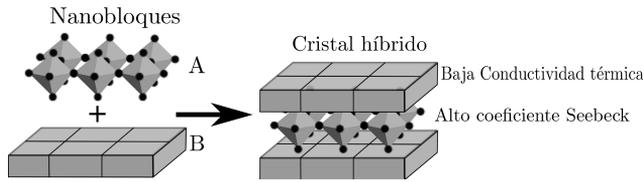


FIGURA 6. Diseño de nuevos óxidos funcionales de acuerdo con el concepto integración de nanobloques.

En este tipo de compuestos se han identificado tres modificaciones estructurales, las cuales se les conoce como:  $\alpha$ -,  $\beta$ - y  $\gamma$ -  $Zn_4Sb_3$ , estas son estables a temperaturas inferiores a 263 K, entre 263 y 765 K y sobre 765 K, respectivamente. Esto junto con la tendencia a la oxidación y a la segregación de  $Zn$ , son unas de las razones por las cuales su preparación no es un proceso simple[20].

El descubrimiento de altos valores para el coeficiente Seebeck en óxidos metálicos de  $Na_xCoO_2$  mostró el gran potencial los óxidos cerámicos como materiales termoeléctricos. Desde entonces numerosos estudios se han enfocado hacia la investigación de las propiedades termoeléctricas de diferentes familias de óxidos. En este sentido, compuestos tales como:  $LaCoO_3$ ,  $Ca_3Co_4O_9$ ,  $Bi_2Ca_2Co_2O_x$ , etc. son considerados como candidatos promisorios para convertirse en materiales termoeléctricos dadas sus propiedades de transporte y su estabilidad físico-química[21–25].

Estos óxidos poseen nanocapas de  $CoO_2$ , las cuales forman un sistema electrónico altamente correlacionado, a través del cual se lleva a cabo el transporte electrónico. Mientras que nanobloques de iones de sodio o calcio-cobalto sirven como regiones dispersoras de fonones, lo cual da como resultado una baja conductividad térmica (ver figura 6). La superposición de estos dos tipos de estructuras da como resultado la formación de superredes naturales

en las cuales el sistema electrónico y fonónico pueden ser controlados independientemente[26, 27].

Por otra parte, algunos siliciuros tienen interés como materiales termoeléctricos dadas sus propiedades semiconductoras y sus altos valores mostrados por su figura de mérito. Entre los más sobresalientes están las aleaciones  $SiGe$ ,  $Mg_2(Si, Sn)$  y  $MnSi_{1.75}$ . Sin embargo, su rendimiento termoeléctrico puede mejorarse aún mediante la optimización de los niveles de aleación[1].

## 6. Aplicaciones de los generadores termoeléctricos

Los generadores termoeléctricos pueden clasificarse según la fuente de energía empleada para su calentamiento, entre las fuentes térmicas de más frecuente utilización se pueden citar los combustibles fósiles, los isótopos radiactivos y el calor residual. La figura 7 esquematiza las principales fuentes de calentamiento, los niveles de potencia generados, así como las aplicaciones más relevantes[28, 29].

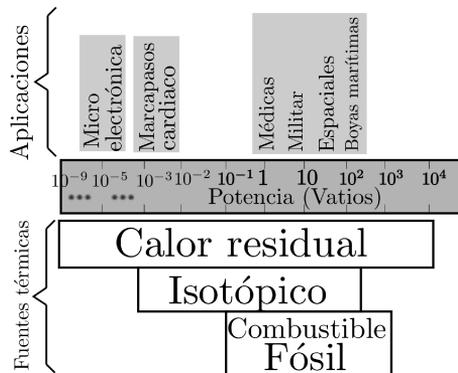


FIGURA 7. Esquema de las aplicaciones más relevantes de los generadores termoeléctricos, junto con los rangos de potencia suministrados y las principales fuentes de calentamiento.

### 6.1. Combustibles fósiles

Los primeros generadores termoeléctricos potenciados mediante combustibles fósiles se utilizaron como fuentes de alimentación para radorreceptores y radios de comunicación en regiones remotas.

Desde entonces, se han utilizado frecuentemente en la industria de las comunicaciones (radio, televisión, microondas y telefonía), en lugares donde su movilidad e independencia son claramente ventajoso frente a las líneas de transmisión eléctrica, plantas eléctricas móviles o generadores fotovoltaicos[1, 28].

## 6.2. Isótopos radiactivos

La larga vida útil de este tipo de fuentes térmicas junto con la confiabilidad de los dispositivos termoelectricos permite diseñar generadores de potencia eléctrica para largos periodos de operación, sin la necesidad de mantenimiento alguno<sup>11</sup>. Inicialmente se desarrollaron con el fin de proveer potencia eléctrica en vehículos espaciales, prueba de ello es su aplicación en programas de exploración espacial como Ranger, Surveyor, Luner Orbiter, Pioneer, Mariner, Apollo y Voyager entre otros. Sin embargo, también se les ha utilizado en una amplia variedad de aplicaciones terrestres, tales como estaciones climáticas, radioayudas para la navegación aérea y marítima, y operaciones submarinas [29, 30].

## 6.3. Calor residual

La actividad humana genera grandes cantidades de calor residual, las cuales son descargadas continuamente al medio ambiente. Sin embargo, la mayoría de estas fuentes térmicas se encuentran a bajas temperaturas (menores que  $150^{\circ}C$ ), lo cual impide su recuperación mediante generadores convencionales.

Por otro lado, también existen fuentes térmicas naturales como la energía geotérmica, y de manera muy especial es necesario destacar la radiación solar, pues su componente infrarroja puede ser de hasta del 42%, en consecuencia, bien podría ser utilizada como fuente de calentamiento para generadores termoelectricos.

Las ventajas de los módulos termoelectricos comparados con las celdas fotovoltaicas radica en que un módulo termoelectrico utiliza,

---

<sup>11</sup>A los dispositivos de este tipo se les conoce como RTGs *Radioisotope Thermoelectric Generators*

en principio, todo el espectro solar, mientras que las celdas fotovoltaicas únicamente utilizan la radiación violeta y ultravioleta.

Los generadores termoeléctricos potenciados por calor residual natural o artificial pueden ser clasificados en términos del nivel de potencia suministrada.

Así, de baja potencia se consideran aquellos que suministran potencias menores a un vatio, ejemplos de estos incluyen aplicaciones como el uso del calor del cuerpo humano a fin de potenciar generadores termoeléctricos para proporcionar energía eléctrica a pequeños dispositivos como relojes, marcapasos cardiacos y otras aplicaciones médicas.

El rango intermedio de potencia, típicamente entre decenas y centenas de vatios, cubre aplicaciones domésticas en donde se involucra un número de aplicaciones, donde los generadores termoeléctricos suministran electricidad a partir de fuentes térmicas como sistemas de calefacción, motores de combustión interna. Probablemente, el primer ejemplo de este tipo de aplicaciones es el uso del calor generado por la lámpara de kerosene a fin de potenciar radioreceptores. Los generadores de esta naturaleza también han sido utilizados para proveer pequeñas cantidades de energía eléctrica en regiones remotas como una alternativa frente a los generadores a base de motores a gasolina.

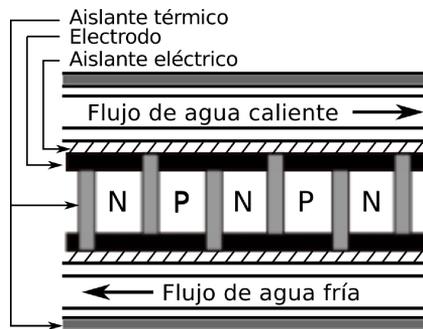


FIGURA 8. Esquema de un convertidor termoeléctrico típico.

Típicamente un automóvil convierte únicamente la cuarta parte de la energía contenida en el combustible en potencia útil para mover el vehículo. El resto de la energía se consume por una variedad de pérdidas irreversibles, las cuales se disipan a través del radiador

y el tubo de escape. Este uso ineficiente del combustible resulta costoso para el propietario y sobre todo para el medio ambiente. Un convertidor termoeléctrico permite transformar este calor residual en potencia eléctrica útil<sup>12</sup>[31].

Hacia 1994 se iniciaron varios proyectos de investigación de gran escala destinados a estudiar la posibilidad de convertir el calor residual de baja temperatura en potencia eléctrica. Entre ellos se destaca la ubicación de módulos termoeléctricos entre las líneas de transmisión de agua fría y caliente en sistemas de refrigeración industrial, permitiendo obtener una densidad de energía de aproximadamente  $80kW/m^3$ ; un arreglo típico de esta naturaleza se esquematiza en la figura 8. Igualmente, en las plantas productoras de acero, en las cuales grandes cantidades de agua utilizada en los sistemas de refrigeración pueden ser convertidas en electricidad útil mediante el uso de generadores termoeléctricos[32, 33].

Otra posibilidad considerada es la utilización del calor proveniente de los centros de incineración de residuos sólidos mediante la colocación de módulos termoeléctricos logrando una eficiencia de conversión cercana a 4.3 %.

En la medida en que estos esfuerzos investigativos permitan mejorar el rendimiento termoeléctrico, entonces los dispositivos termoeléctricos darán lugar a la aparición de una nueva generación de fuentes de energía eléctrica versátiles, altamente confiables y sobre todo ambientalmente amigables.

## 7. Conclusiones

La generación termoeléctrica es una tecnología ambientalmente amigable la cual puede convertir el calor no utilizado en electricidad. Esta tecnología ha sido exitosamente probada a escala de laboratorio y en algunos prototipos comerciales.

Las investigaciones encaminadas hacia la búsqueda de materiales con altos factores de conversión energética han alcanzado considerables éxitos en la síntesis de compuestos, particularmen-

---

<sup>12</sup>Actualmente las principales casas fabricantes de automóviles entre las que se destacan Nissan<sup>TM</sup>, Toyota<sup>TM</sup>, GMC<sup>TM</sup>, etc. realizan esfuerzos a fin de incorporar estas tecnologías en sus nuevos modelos.

te atractivos para la recuperación del calor residual. Sin embargo, el uso de fuentes térmicas de bajo costo o sin costo alguno, como en el caso del calor residual, hace que la eficiencia de conversión, la cual es determinada esencialmente por la figura de mérito de los materiales empleados, deja de ser un factor predominante, para ser reemplazado por la potencia eléctrica resultante.

De especial importancia es la recuperación de energía a partir de fuentes de baja temperatura, si se tiene en cuenta el creciente aumento del calor residual producto de la actividad humana, la mayoría del cual da lugar a fuentes térmicas cuya temperatura es inferior a  $150^{\circ}\text{C}$ .

En el futuro cercano se espera que la recuperación del calor residual mediante convertidores termoeléctricos haga una contribución significativa que permita la reducción del consumo de combustibles fósiles y como consecuencia contribuya a mitigar los efectos del calentamiento global.

## Agradecimientos

Este trabajo fue apoyado por “La división de Investigación de Universidad Nacional de Colombia, sede Bogotá, DIB”.

## Referencias

- [1] D. Rowe, *CRC Handbook of Thermoelectrics* (CRC Press, 1995).
- [2] D. MacDonald, *Thermoelectricity: An Introduction to the Principles*, Dover books on physics (Dover Publications, 2006).
- [3] G. Nolas, J. Sharp, and H. Goldsmid, *Thermoelectrics: Basic Principles and New Materials Developments*, Springer Series in Materials Science (Springer, 2001).
- [4] D. Pollock, *Thermoelectricity: Theory, Thermometry, Tool*, ASTM special technical publication No. no. 852 (ASTM, 1985).
- [5] B. Seeber, *Handbook of Applied Superconductivity: Applica-*

- tions, Handbook of Applied Superconductivity No. v. 2 (CRC Press, 1998).
- [6] S. Angrist, *Direct energy conversion*, Allyn and Bacon series in mechanical engineering and applied mechanics (Allyn and Bacon, 1982).
- [7] G. Jain and W. Berry, *Transport Properties of Solids and Solid State Energy Conversion* (Tata McGraw-Hill, 1972).
- [8] R. Venkatasubramanian, in *Proc. 1st Natl. Thermogenic Cooler Workshop* (1992) pp. 196–231.
- [9] R. Venkatasubramanian, *Naval Res. Rev.* **58**, 131 (1996).
- [10] Z. Dughaish, *Physica B* **322**, 205 (2002).
- [11] J. Rodríguez, *Rev. Acad. Colomb. Cienc.* **121**, 545 (2007).
- [12] G. A. Slack and V. G. Tsoukala, *J. Appl. Phys.* **76**, 1665 (1994).
- [13] G. Mahan, B. Sales, and J. Sharp, *Phys. Today* **50**, 42 (1997).
- [14] D. Mandrus, B. C. Sales, V. Keppens, B. C. Chakoumakos, P. Dai, L. A. Boatner, R. K. Williams, J. R. Thompson, T. W. Darling, A. Migliori, M. B. Maple, D. A. Gajewski, and E. J. Freeman, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **478**, 199 (1997).
- [15] L. D. Hicks and M. S. Dresselhaus, *Phys. Rev. B* **47**, 12727 (1993).
- [16] S.-M. Lee, D. G. Cahill, and R. Venkatasubramanian, *App. Phys. Lett.* **70**, 2957 (1997).
- [17] T. Harman, P. Taylor, D. Spears, and M. Walsh, in *Thermoelectrics, 1999. Eighteenth International Conference on* (1999) pp. 280–284.
- [18] T. Caillat, J.-P. Fleurial, and A. Borshchevsky, *J. Phys. Chem. Solids* **58**, 1119 (1997).
- [19] L. Moreno, D. Cadavid, and J. Rodríguez, *Microelectr. J.* **39**, 548 (2008).
- [20] D. Cadavid and J. Rodríguez, *Physica B* **403**, 3976 (2008).
- [21] J. Rodríguez and J. López, *Physica B* **387**, 143 (2007).
- [22] L. Moreno, D. Cadavid, and J. Rodríguez, *Microelectron. J.* **39**, 548 (2008).

- [23] J. Rodríguez and L. Moreno, *Mater. Lett.* **65**, 46 (2011).
- [24] J. E. Rodríguez, *Phys. Status Solidi A* **205**, 1173 (2008).
- [25] M. Señarís-Rodríguez and J. Goodenough, *J. Solid State Chem.* **116**, 224 (1995).
- [26] K. Koumoto, I. Terasaki, and R. Funahashi, *MRS Bulletin* **31**, 206 (2006).
- [27] H. Goldsmid, *Thermoelectric refrigeration*, International cryogenics monograph series (Plenum Press, 1964).
- [28] A. Ioffe, *Semiconductor thermoelements, and Thermoelectric cooling* (Infosearch, ltd., 1957).
- [29] D. Rowe, *Proc. Inst. Electr. Eng. UK* **125**, 1113 (1978).
- [30] D. Rowe and C. Bhandari, *Modern thermoelectrics* (Reston Publishing Co., 1983).
- [31] K. Matsubara and M. Matsuura, “Thermoelectrics handbook: Macro to nano,” (CRC/Taylor & Francis, 2006) Chap. 52.
- [32] D. Rowe, “An introduction to thermoelectric energy conversion and an assessment of its potential for the large scale recovery of waste heat,” (Pub. Babrow Press, 2009) Chap. 52, pp. 1–35.
- [33] T. Kajikawa, M. Ito, I. Katsube, and E. Shibuya, *AIP Conference Proceedings* **316**, 314 (1994).

(Recibido: 09/2010. Aceptado: 12/2010)