



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
POSGRADO EN INGENIERÍA MECÁNICA
FACULTAD DE INGENIERÍA
TERMOFLUIDOS

ANÁLISIS TERMODINÁMICO CON PARÁMETROS GEOMÉTRICOS PARA CONEXIONES DE MÓDULOS
TERMOELÉCTRICOS

TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE
DOCTOR EN INGENIERÍA MECÁNICA

PRESENTA:
ALEXANDER VARGAS ALMEIDA

TUTOR EXTERNO
DOCTOR MIGUEL ÁNGEL OLIVARES ROBLES
FACULTAD DE INGENIERÍA

CIUDAD UNIVERSITARIA, CD. MX, MARZO, 2020



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Análisis Termodinámico con Parámetros
Geométricos para Conexiones de Módulos
Termoeléctricos

2 de diciembre de 2019

Índice general

1. Introducción	1
1.0.1. Antecedentes	2
1.1. Termodinámica del Dispositivo Termoeléctrico y la Figura de Mérito	4
1.2. Interés del estudio de los sistemas termoeléctricos en el campo de termofluidos	7
1.2.1. Objetivo general	7
1.2.2. Objetivos específicos	7
1.3. Estructura de la tesis	7
2. Termodinámica lineal de procesos irreversibles	9
2.0.1. Termodinámica de Fuerzas y Flujos	10
2.1. Fuerzas y Flujos Termoeléctricos	11
2.1.1. Flujos Acoplados de Calor y de Carga Eléctrica	11
2.1.2. Coeficientes de Transporte Termoeléctrico	12
3. Generadores Termoeléctricos Compuestos: Figura de Mérito, Potencia y Eficiencia	14
3.1. Modelo Físico de una Termocupla	14
3.2. Generador Termoeléctrico Compuesto	15
3.3. Formulación de la Figura de Mérito Equivalente para un GTC	16
3.3.1. Máxima eficiencia	22
3.3.2. Máxima potencia de los GTCs	23
3.3.3. El criterio de la conductancia térmica para la selección de materiales de <i>GTCs</i>	27
3.3.4. Corolario sobre la máxima eficiencia para GTCs	30
4. Análisis con Parámetros Geométricos	31
4.1. Parámetros geométricos A, l	32
4.2. Propiedades dependientes de la temperatura	35
4.2.1. Propiedades promediadas	36
4.3. Potencia y Eficiencia	36
4.3.1. Efectos del contacto en la potencia y en la eficiencia	37
4.4. Generación de entropía	40
4.5. Termocupla Segmentada	42
4.6. Diseño de una Termocupla Segmentada (<i>TS</i>)	42
4.7. Potencia y Eficiencia de la Termocupla Segmentada	44
4.7.1. Entropía de la Termocupla Segmentada	46
4.8. Comparación entre la Termocupla Convencional y la Termocupla Segmentada	49

5. Nuevos Sistemas Termoeléctricos Compuestos con Parámetros Geométricos	51
5.1. Diseño del sistema SC	51
5.2. Diseño del sistema PSC	55
6. Conclusiones	60
6.1. Trabajo futuro	61
Bibliografía	63

Resumen

El presente trabajo muestra una metodología para el diseño de nuevos sistemas termoeléctricos, que están compuestos de termocuplas, cada una de un material distinto, conectadas térmicamente y eléctricamente; sobre la termodinámica lineal de procesos irreversibles y con una primera aproximación de propiedades termoeléctricas constantes, se establecen criterios que permiten seleccionar el diseño con el mejor rendimiento (mayores valores de: figura de mérito Z , potencia P y eficiencia η). Posteriormente con la aplicación del método de variables reducidas se obtienen los parámetros geométricos que permiten modelar al sistema, en esta etapa sí se toma en cuenta la variación con la temperatura de las propiedades (α, ρ, κ) , las cuales fueron promediadas. Finalmente se analizan las cantidades (Z, P, η, \dot{S}) como función del espesor de la placa del material cerámico y de la resistencia de carga R_{load} , con todas estas condiciones es posible determinar cuales son las restricciones de operación y parámetros geométricos que permiten obtener el sistema con mejor rendimiento.

Capítulo 1

Introducción

El incremento en la demanda energética, la búsqueda de energías limpias que no emitan gases tipo efecto invernadero y el alto costo de los hidrocarburos han generado la investigación de nuevas fuentes de energía y por consiguiente el desarrollo de nuevas tecnologías para aprovecharla[1][2].

Una alternativa energética es la recuperación de calor de desecho generado en la industria por procesos tales como la combustión, energía geotérmica, plantas de potencia o el calor de desecho de los automóviles, esta práctica se conoce como *energy harvesting*[4][5]. En estos procesos, las temperaturas varían dentro de un rango que va de los 360 a 1000 °K. Para atender esta propuesta una tecnología que se está aplicando es la de módulos termoelectricos, los cuales son dispositivos de estado sólido que tienen la propiedad de convertir el calor en una corriente eléctrica, con la ventaja de que no emiten gases contaminantes, y no producen ruido[6]. Debido a sus ventajas de estructura compacta, alta durabilidad, cero vibraciones y conversión directa de energía eléctrica, los módulos termoelectricos o *TEMs* han encontrado aplicaciones en sensores infrarrojos, chips de computadoras, satélites artificiales y sistemas de generación de potencia en sistemas aeroespaciales[7]. En la industria del petróleo son aplicados para sistemas de protección catódica de oleoductos o en plantas de gas. Son muy útiles en áreas remotas donde proveer de electricidad a ciertos sistemas sería imposible con métodos convencionales. Actualmente esta tecnología se está combinando con otros sistemas, por ejemplo un arreglo de colectores solares para tomar ventaja de la radiación solar y generar la corriente eléctrica para alimentar a un módulo termoelectrico[8][9].

Los *TEMs* funcionan en base a dos fenómenos principales, el primero consiste en la generación de una corriente eléctrica cuando una de las caras del módulo es sometida a una fuente de calor lo que se conoce como *Efecto Seebeck* fig.(1.1). El siguiente fenómeno es el *Efecto Peltier* fig.(1.1), el cual ocurre cuando por el módulo circula una corriente eléctrica, entonces se extrae el calor de una de sus caras. Debido a estos fenómenos que presentan; los dispositivos termoelectricos han encontrado aplicaciones para generación de potencia (Efecto Seebeck) y para enfriamiento o refrigeración (Efecto Peltier)[10]. Si bien hasta los años 1960, las aplicaciones solo estaban restringidas al campo militar y aeroespacial, debido a su alto costo de fabricación, el descubrimiento de nuevos materiales con altas Figuras de mérito, a

mediados de 1990, ha contribuido a extender su uso a otros muchos campos, sector sanitario, industrial, automotriz, etc. [1, 2]

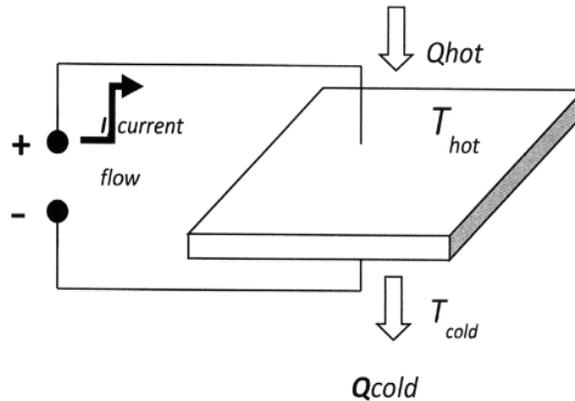


Figura 1.1: Diagrama de los efectos Seebeck y Peltier

1.0.1. Antecedentes

El primer descubrimiento de los fenómenos termoeléctricos ocurrió alrededor del siglo XIX a cargo de Thomas J. Seebeck, quien observó la desviación de la aguja de una brújula cuando se mantenía una diferencia de temperatura entre las dos uniones de dos metales diferentes[10]. Este efecto ilustra el acoplamiento de dos potenciales termodinámicos, el potencial electroquímico y la temperatura. Posteriormente en 1834, Jean C.A Peltier descubrió el efecto inverso[9] en el cual bajo condiciones isotérmicas una corriente eléctrica que se aplica a la unión de los dos metales diferentes, puede causar una diferencia de temperatura.

En 1851, William Thomson (Lord Kelvin) propuso una descripción unificada de los dos fenómenos en una sola expresión, utilizando argumentos termodinámicos, este análisis teórico le permitió demostrar la existencia de un tercer fenómeno el cual fue conocido como efecto Thomson, que consiste en la absorción o generación de calor a lo largo de un conductor que transporta una corriente eléctrica bajo un gradiente térmico.

El siguiente avance teórico fue conseguido por Lars Onsager [11, 12] quien propuso una descripción de procesos en el marco de la termodinámica lineal de no equilibrio, donde las fuerzas termodinámicas y los flujos fueron descritos en una forma general. Posteriormente la teoría de fenómenos termoeléctricos en medios isotrópicos fue primero realizado por H.B. Callen [13, 14], la cual es considerada la primera aproximación de la teoría de transporte termoeléctrico dando una descripción termodinámica coherente sobre bases fenomenológicas.

El uso de materiales semiconductores como materiales termoeléctricos contribuyó al progreso de termoeléctricos a finales de 1950. Una pauta para el uso de estos materiales fueron las investigaciones de Ioffe [15, 16],y Goldsmid, quienes usaron dos aproximaciones, una termodinámica y otra de estado sólido. La extensión de sus

resultados a la escala microscópica permitió el desarrollo de nuevo trabajo para la ingeniería de materiales y aplicaciones prácticas. Un parámetro importante dentro de la teoría de termoelectricos conocido como figura de mérito (Z)[17] fue introducido por Ioffe, tal cantidad mide la eficiencia de un sistema termoelectrico, ya sea un material o módulo.

El periodo entre los años 1950 y 1960 se caracterizó por la intensa investigación en el campo de sistemas termoelectricos, entre los que destacan los trabajos de Sherman, Heikes y Ure, en los cuales se aborda que las condiciones que maximizan la eficiencia de un generador termoelectrico son precisamente las que minimizan las irreversibilidades[18].

Sin embargo después de este periodo de activa investigación, el interés en termoelectricidad colapsó, debido a que no se lograron avances para mejorar la eficiencia de estos sistemas (figura de mérito). Entonces las investigaciones permanecieron estancadas por casi 30 años, mientras que algunas aplicaciones comerciales fueron desarrolladas. Actualmente el campo de termoelectricos se encuentra en una intensa actividad de investigación motivado por la necesidad de encontrar materiales eficientes para refrigeración y generación de potencia. Esto es confirmado por el crecimiento exponencial que ha experimentado el número de publicaciones en el campo de termoelectricos[19].

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[18, 6], las cuales incluyen las skutterudites, clathrates y las half Heusler. También existen varios compuestos estructurados por capas basados en sistemas de bismuto - telurio ($BiTe$). 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 como puntos cuánticos y super-lattice[20, 21], uniones moleculares, uso de nanoestructuras, lo cual mejora la calidad de transporte de electrones y fonones. En otros trabajos se ha propuesto que reduciendo la conductividad térmica de red del material, se mejoraría el valor de (Z).

Sin embargo un segundo aspecto con una relevancia de la misma magnitud que la búsqueda de nuevos materiales, es el diseño de los dispositivos o sistemas termoelectricos[22] y es la línea principal de investigación donde se desarrolla la mayor parte el trabajo de esta tesis. Los trabajos dentro de esta área incluyen el diseño del módulo bajo condiciones geométricas y dimensionales[23, 24, 25, 26], por ejemplo el área de sección transversal o longitud de las legs de las termocuplas de los módulos, desarrollo de legs de forma distinta a la convencional[27][28]. La otra línea incluye el diseño de sistemas compuestos por dos o más módulos termoelectricos, debido a que existen resultados que confirman que la combinación de dos mas termocuplas de distinto material pueden favorecer el rendimiento de un módulo termoelectrico. También se han realizado esfuerzos para mejorar su funcionamiento y se han 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[19].

Una de las propuestas más novedosas que combina ambos aspectos (nuevos materiales y diseño de módulos) es la de la termocupla segmentada[29], del cual se hace una breve revisión en el capítulo dos, y es uno de los elementos principales que intervienen en los sistemas que se estudian en este trabajo.

Todas estas vías de optimización, han posibilitado una mejora en la eficiencia de los módulos así como un abaratamiento de los costes de producción y han permitido a la tecnología termoeléctrica entrar en diferentes campos industriales comenzando a ser competitiva con respecto a otras tecnologías.

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[22]. 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 [27, 28] como los elementos finitos y condiciones de contorno que permiten tener en cuenta la mayor parte de las simplificaciones realizadas en los modelos analíticos.

Entre los estudios analíticos uno de los más recientes y novedosos para estudiar los sistemas termoeléctricos es el modelo propuesto por C. Goupil, Apertet, et. al. [30, 31, 32] en el cual estudiaron sistemas básicos de dos módulos termoeléctricos, proponiendo una teoría de circuitos, suponiendo una conexión térmica y otra eléctrica entre los elementos termoeléctricos. Una de las principales contribuciones de esta tesis es la aplicación de esta teoría a sistemas más complejos incluyendo conexiones de módulos convencionales y segmentados[33].

1.1. Termodinámica del Dispositivo Termoeléctrico y la Figura de Mérito

Un módulo termoeléctrico es una máquina térmica y como tal, se rige bajo las leyes de la termodinámica. Bajo la suposición de que este sistema se comporta como ideal, (sin pérdidas de calor), la eficiencia se define como el cociente entre la energía obtenida y el calor absorbido por el dispositivo.

Para derivar la ecuación de la figura de mérito dentro del marco de la termodinámica, recurrimos al ciclo ideal que limita teóricamente la eficiencia de toda máquina térmica, el cual es el Ciclo de Carnot[34], ver fig.(1.2).

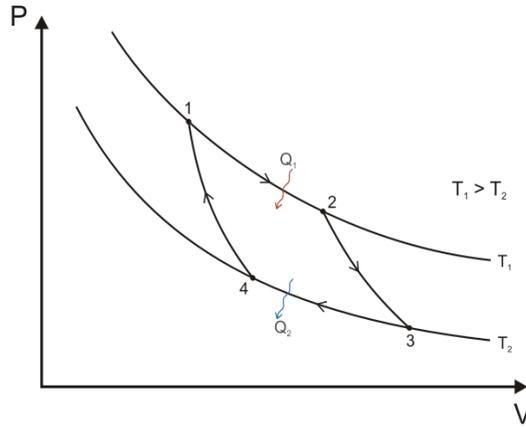


Figura 1.2: Diagrama correspondiente al ciclo de Carnot en función de la presión y el volumen

Este ciclo consta de cuatro etapas, dos isotérmicas (temperatura constante) en las cuales existe una transferencia de calor entre el sistema y el medio que lo rodea, dando como resultado la producción de trabajo W , de esta forma en el foco frío el módulo cede una cantidad de calor Q_2 al medio; mientras que en el foco caliente se absorbe una cantidad Q_1 . Las otras dos etapas del proceso son adiabáticas (sistema térmicamente aislado). La eficiencia de este ciclo es,

$$\eta_C = \frac{W}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_H - T_C}{T_H} \quad (1.1)$$

La expresión para obtener los parámetros importantes en generación termoeléctrica, se obtiene considerando un generador simple, formado por un termopar con dos elementos termoeléctricos. Uno de estos elementos es de tipo p y el otro de tipo n. Suponiendo que las propiedades α , ρ y κ son constantes, su eficiencia es:

$$\eta_{TE} = \frac{W_{entregado}}{Q_{consumido}} = \frac{I^2 R}{\alpha_{ab} I T_c} = \frac{I^2 R}{\kappa^* (T_H - T_C) - \frac{1}{2} I^2 R} \quad (1.2)$$

maximizando η_{TE} se obtiene:

$$\eta_{TE-Max} = \eta_C * \varphi \quad (1.3)$$

donde,

$$\begin{aligned}
\kappa^* &\equiv \text{conductividad térmica de a y de b en paralelo} \\
R &\equiv \text{resistencia eléctrica de a y de b en serie} \\
T_H &\equiv \text{temperatura del foco caliente} \\
T_C &\equiv \text{temperatura del foco frío} \\
\eta_C &\equiv \text{eficiencia de Carnot} \\
\eta_{TE} &\equiv \text{eficiencia del generador termoeléctrico}
\end{aligned} \tag{1.4}$$

Realizando las operaciones necesarias, se obtiene,

$$\varphi = \frac{\sqrt{1 + Z_C \bar{T}} - 1}{\sqrt{1 + Z_C \bar{T}} + \frac{T_C}{T_H}} \tag{1.5}$$

de esta ecuación es claro que el incremento de la cantidad Z_C conduce a un incremento en la eficiencia de la conversión de energía. La cantidad \bar{T} es la temperatura promedio.

$$\bar{T} = \frac{T_H - T_C}{2} \tag{1.6}$$

La cantidad Z_C está dada por la siguiente expresión,

$$Z_C = \frac{\alpha_{ab}^2}{\kappa^* R} \text{Figura de Mérito para ab} \tag{1.7}$$

La eficiencia máxima es entonces el producto del rendimiento de Carnot, el cual es menor de la unidad, y φ , que representa la eficiencia correspondiente a los elementos del generador termoeléctrico. En la práctica, los dos elementos termoeléctricos de los que se compone el generador tienen constantes similares, suelen ser del mismo material. En ese caso, el concepto de la figura de mérito para un material está dado por la siguiente ecuación.

$$Z = \frac{\alpha^2}{\rho \kappa} \tag{1.8}$$

Una forma más útil en la práctica es la figura de mérito adimensional, la cual es el producto $Z\bar{T}$. Obteniéndose,

$$Z\bar{T} = \frac{\alpha^2 \bar{T}}{\kappa \rho} \tag{1.9}$$

de esta última ecuación se deduce que para obtener valores altos de $Z\bar{T}$, se deben tener altos valores de α y de la diferencia de temperatura así como bajos valores de ρ y κ .

1.2. Interés del estudio de los sistemas termoeléctricos en el campo de termofluidos

Si bien los módulos termoeléctricos resultan ser un sistema termodinámico muy interesante, debido a la particularidad de funcionar como máquina térmica o como frigorífica, la presente investigación pretende concretar una metodología que permita diseñar sistemas que puedan operar en distintos rangos de temperatura con las dimensiones de tamaño adecuadas, para ser adaptados a sistemas de intercambiadores de calor y formar un sistema de generación de potencia que aproveche el calor de fluidos para convertirlo en electricidad.

Es así que en esta tesis se muestra el desarrollo de la primera parte de la investigación que consiste en la formulación de las guías de diseño de termocuplas manipulando sus parámetros geométricos, la segunda etapa pretende abordar los parámetros geométricos de intercambiadores de calor para posteriormente construir el modelo final que contenga todas las cantidades geométricas para el diseño de generadores termoeléctricos en diversas escalas de tamaño.

1.2.1. Objetivo general

Aportar resultados dentro del marco analítico de la termodinámica, que provean guías de diseño de nuevas conexiones de módulos termoeléctricos teniendo en cuenta la influencia de factores geométricos en el rendimiento de tales conexiones.

1.2.2. Objetivos específicos

- Enmarcar el estudio dentro de la termodinámica de procesos irreversibles.
- Estudiar el efecto de la combinación de dos o más materiales termoeléctricos en el desempeño de un módulo.
- Proponer nuevas conexiones térmicas y eléctricas de módulos termoeléctricos
- Realizar el estudio de las cantidades que miden el rendimiento de estos sistemas: figura de mérito, eficiencia y potencia.
- Incorporar a este estudio los parámetros geométricos y analizar su influencia en el rendimiento de un sistema compuesto.
- Extender el análisis incluyendo aspectos más cercanos a la realidad como dependencia de la temperatura y considerando la estructura real del módulo.

1.3. Estructura de la tesis

En el capítulo 2 se muestra la termodinámica lineal de procesos irreversibles para fenómenos acoplados, desarrollando la formulación de las ecuaciones de los flujos de calor y de portadores de carga en términos de los coeficientes cinéticos y de los potenciales de temperatura y electroquímico. En el capítulo 3 se presenta el modelado físico de una termocupla así como el concepto de generador termoeléctrico compuesto (*GTC*), para posteriormente dar a conocer los modelos de (*GTC*) planteados en

esta investigación, con el respectivo análisis de sus cantidades de rendimiento: figura de mérito (Z), potencia (P) y eficiencia (η). El capítulo 4 contiene la metodología del análisis para el diseño con parámetros geométricos, aplicando el método de variables reducidas, de una termocupla convencional y de una termocupla segmentada, además de obtener resultados para las cantidades de rendimiento (Z, P, η) también se analiza la entropía producida en estos sistemas. En el capítulo 5 son analizados los sistemas compuestos propuestos en este trabajo, con la metodología explicada en el capítulo 4. El capítulo 6 contiene las conclusiones obtenidas de los resultados previos así como un breve comentario sobre el trabajo futuro.

Capítulo 2

Termodinámica lineal de procesos irreversibles

Los fenómenos termoeléctricos son una clase de procesos de transporte acoplados[35],(transporte de calor y transporte de carga) e irreversibles que se encuentran fuera del estado del equilibrio, es importante tener presente que su naturaleza es microscópica, estas cualidades ponen de manifiesto que no es posible abordarlos de forma directa con la termodinámica clásica de la escala macroscópica. Una formulación muy recurrida para el entendimiento de este tipo de fenómenos es la desarrollada sobre los postulados de Onsager - Callen[11, 12, ?, 14]; la suposición principal propone que para cada conjunto de variables extensivas asociadas a un sistema termodinámico, debe existir un conjunto de variables intensivas, tales cantidades son utilizadas para derivar los potenciales termodinámicos. Un sistema macroscópico puede ser visualizado como un conjunto de varios subsistemas, los cuales pueden intercambiar materia y/o energía entre ellos mismos, entonces los valores tomados por las variables X_i corresponden a estos intercambios, los cuales se corresponden con constricciones impuestas y removibles. Cuando las constricciones son retiradas, ocurre un proceso de relajación el cual se prolonga hasta que el sistema alcanza el estado de equilibrio termodinámico, para este estado se define una función S , positiva y continua, la cual es diferenciable con respecto a las variables X_i ,

$$S : X_i \mapsto S(X_i) \tag{2.1}$$

esta función es la entropía, su valor máximo caracteriza el equilibrio cuando esta coincide con el valor de la variable X_i , finalmente después de la relajación de las constricciones. El tiempo de relajación hacia el equilibrio local τ_{relax} es más pequeño que el tiempo necesario para la evolución hacia el equilibrio macroscópico τ_{eq} . Entonces es posible definir una entropía instantánea $S(X_i)$, en cada paso del proceso de relajación de las variables X_i . La derivada de la función S se calcula como;

$$dS = \sum_i \frac{\partial S}{\partial X_i} dX_i = \sum_i F_i dX_i, \tag{2.2}$$

donde la cantidad F_i es la variable conjugada de la variable X_i .

2.0.1. Termodinámica de Fuerzas y Flujos

En la tabla 2.0.1 se muestran ejemplos de leyes de fenómenos lineales, que básicamente son relaciones de proporcionalidad entre las fuerzas que se derivan de los potenciales y flujos. Los factores de proporcionalidad que aparecen en estas ecuaciones son los coeficientes de transporte, debido a que los flujos son la manifestación de los fenómenos de transporte, y cuando son removidos, el sistema entra en proceso de relajación evolucionando hacia a un estado de equilibrio.

Cuadro 2.1: leyes fenomenológicas lineales y ejemplos ilustrativos de fuerzas y flujos.

variables	coeficiente de transporte	expresión y nombre
flujo de partículas y densidad	coeficiente de difusión	$\mathbf{J}_N = -D\nabla n$ Ley de Fick
flujo de energía y temperatura	conductividad térmica	$\mathbf{J}_E = -\kappa\nabla T$ Ley de Fourier
densidad de corriente eléctrica y campo eléctrico	conductividad eléctrica	$\mathbf{J} = \sigma\mathbf{E} \equiv -\sigma\nabla\varphi$ Ley de Ohm

aplicando la ecuación 2.2 se establece el siguiente resultado

$$\left. \frac{\partial S^{(0)}}{\partial X_i} \right|_{X_i^{(0)}} = \left. \frac{\partial(S + S')}{\partial X_i} \right|_{X_i^{(0)}} dX_i \Big|_{X_i^{(0)}} = \frac{\partial S}{\partial X_i} - \frac{\partial S'}{\partial X_i'} = F_i - F_i' = 0 \quad (2.3)$$

esta condición nos dice que el equilibrio se alcanza cuando la entropía se maximiza. Entonces, si la diferencia $\mathcal{F}_i = F_i - F_i'$ es igual a cero, el sistema se encuentra en equilibrio; de otra manera procesos irreversibles toman lugar y llevan al sistema al equilibrio. La cantidad \mathcal{F}_i es la afinidad o fuerza generalizada que permite (o impulsa) la evolución del sistema hacia el equilibrio. La respuesta del sistema a esta fuerza aplicada se define de la siguiente manera,

$$I_i = \frac{dX_i}{dt} \quad (2.4)$$

La relación entre afinidades y flujos caracteriza a los cambios debidos a procesos irreversibles.

En el equilibrio local, los flujos dependen sobre su afinidad conjugada, pero también dependen sobre otras afinidades, dicho de otra manera, existen efectos que son directos y otros que son indirectos. Entonces, la expresión matemática para el flujo I_i , en un punto dado en el espacio y tiempo (\mathbf{r}, t) , muestra una dependencia sobre la fuerza \mathcal{F}_i y también sobre la fuerza $\mathcal{F}_{j \neq i}$.

Cerca del equilibrio $I_i(\mathbf{r}, t)$ es desarrollado en serie de Taylor,

$$I_k(\mathbf{r}, t) = \sum_j \frac{\partial I_k}{\partial \mathcal{F}_j} \mathcal{F}_j + \frac{1}{2!} \sum_{i,j} \frac{\partial^2 I_k}{\partial \mathcal{F}_i \partial \mathcal{F}_j} \mathcal{F}_i \mathcal{F}_j + \dots = \sum_k L_{jk} \mathcal{F}_k + \frac{1}{2} \sum_{i,j} L_{ijk} \mathcal{F}_i \mathcal{F}_j + \dots \quad (2.5)$$

Las cantidades L_{jk} son los coeficientes cinéticos; ellos están dados por los valores en el equilibrio de las variables intensivas F_i . La matriz $[\mathcal{L}]$ de coeficientes cinéticos caracteriza a la respuesta lineal del sistema. Onsager aportó la idea de que existen relaciones de simetría y antisimetría entre los coeficientes cinéticos, estas relaciones recíprocas deben existir en todos los sistemas termodinámicos, en donde ocurren fenómenos de transporte y de relajación que pueden describirse leyes lineales.

2.1. Fuerzas y Flujos Termoeléctricos

2.1.1. Flujos Acoplados de Calor y de Carga Eléctrica

Los efectos termoeléctricos resultan de la interferencia de dos procesos irreversibles que ocurren simultáneamente en el sistema, los cuales son un transporte de calor y un transporte de portadores de carga. La derivación de flujos y fuerzas de Onsager es obtenida de las leyes de conservación de la energía y de la materia,

$$\mathbf{I}_E = \mathbf{I}_Q + \mu_e \mathbf{I}_N \quad (2.6)$$

donde \mathbf{I}_E es el flujo de energía, \mathbf{I}_Q es el flujo de calor, e \mathbf{I}_N es el flujo de partículas. Cada flujo es la variable conjugada de su gradiente de potencial. Considerando el gas de electrones, los potenciales correctos para energía y partículas son μ_e/T y $1/T$, y las fuerzas relacionadas son: $\mathbf{F}_E = \nabla(1/T)$ and $\mathbf{F}_N = \nabla(-\mu_e/T)$, donde μ_e es el potencial electroquímico. Entonces el acoplamiento lineal entre fuerzas y flujos puede ser descrito en forma simple por un conjunto de ecuaciones lineales acopladas que incluyen lo que se conoce como la matriz de coeficientes cinéticos $[\mathcal{L}]$:

$$\begin{pmatrix} \mathbf{I}_N \\ \mathbf{I}_E \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} L_{NN} & L_{NE} \\ L_{EN} & L_{EE} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \nabla(-\mu_e/T) \\ \nabla(1/T) \end{pmatrix} \quad (2.7)$$

donde $L_{NE} = L_{EN}$. Ahora, para tratar apropiadamente las corrientes de calor y corrientes electricas es mas conveniente considerar \mathbf{I}_Q en lugar de \mathbf{I}_E . Utilizando $\mathbf{I}_E = \mathbf{I}_Q + \mu_e \mathbf{I}_N$ se obtiene:

$$\begin{pmatrix} \mathbf{I}_N \\ \mathbf{I}_Q \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} L_{11} & L_{12} \\ L_{21} & L_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -\nabla(\mu_e/T) \\ \nabla(1/T) \end{pmatrix} \quad (2.8)$$

con $L_{12} = L_{21}$. Debido a que $\nabla(-\mu_e/T) = -\mu_e \nabla(1/T) - 1/T \nabla(\mu_e)$, el calor y la corriente eléctrica son:

$$\begin{pmatrix} \mathbf{I}_N \\ \mathbf{I}_Q \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} L_{NN} & L_{NE} - \mu_e L_{NN} \\ L_{NE} - \mu_e L_{NN} & -2L_{NE}\mu_e + L_{EE} + \mu_e^2 L_{NN} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \nabla(-\mu_e/T) \\ \nabla(1/T) \end{pmatrix} \quad (2.9)$$

con la siguiente relación entre coeficientes cinéticos:

$$L_{11} = L_{NN} \quad (2.10)$$

$$L_{12} = L_{NE} - \mu_e L_{NN} \quad (2.11)$$

$$L_{22} = L_{EE} - 2\mu_e L_{EN} + \mu_e^2 L_{NN} \quad (2.12)$$

el campo eléctrico se puede derivar del potencial electroquímico en la siguiente manera,

$$\mathcal{E} = -\frac{1}{e} \nabla \mu_e \quad (2.13)$$

2.1.2. Coeficientes de Transporte Termoeléctrico

Los coeficientes termoelectricos de transporte pueden derivarse de las expresiones de las densidades de flujo de calor y de electrones, dependiendo cuales sean las constricciones termodinámicas: isotérmicas, adiabáticas, condiciones de circuito eléctrico abierto o cerrado.

Bajo condiciones isotérmicas el flujo de corriente eléctrica puede ser escrito de la siguiente forma,

$$\mathbf{I}_N = \frac{-L_{11}}{T} \nabla(\mu_e) \quad (2.14)$$

Esta es una expresión de la ley de Ohm, dado que $\mathbf{I} = e\mathbf{I}_N$ se obtiene la siguiente relación entre la densidad de corriente eléctrica y el campo eléctrico,

$$e\mathbf{I}_N = \mathbf{I} = e \frac{-L_{11}}{T} \nabla(\mu_e) = \sigma_T \left(-\frac{\nabla(\mu_e)}{e} \right) = \sigma_T \mathcal{E}, \quad (2.15)$$

la cual contiene una definición para la conductividad eléctrica expresada como sigue:

$$\sigma_T = \frac{e^2}{T} L_{11} \quad (2.16)$$

Si únicamente se considera la densidad de flujo de calor sin la existencia de corriente eléctrica (transporte de partículas), se obtiene,

$$\mathbf{I}_N = \mathbf{0} = -L_{11} \left(\frac{1}{T} \nabla(\mu_e) \right) + L_{12} \nabla\left(\frac{1}{T}\right) \quad (2.17)$$

entonces la densidad de flujo de calor bajo corriente eléctrica cero, $\mathbf{I}_{Q_{I=0}}$, es:

$$\mathbf{I}_{Q_{I=0}} = \frac{1}{T^2} \left[\frac{L_{21}L_{12} - L_{11}L_{22}}{L_{11}} \right] \nabla(T) \quad (2.18)$$

esta es la ley de Fourier, con la conductividad térmica bajo corriente eléctrica cero,

$$\kappa_I = \frac{1}{T^2} \left[\frac{L_{11}L_{22} - L_{21}L_{12}}{L_{11}} \right] \quad (2.19)$$

la conductividad térmica $\kappa_{\mathcal{E}}$ bajo gradiente electroquímico cero, es decir, bajo condiciones de circuito cerrado,

$$\mathbf{I}_{Q_{\mathcal{E}=0}} = \frac{L_{22}}{T^2} \nabla(T) = \kappa_{\mathcal{E}} \nabla(T) \quad (2.20)$$

Las conductividades $\kappa_{\mathcal{E}}$ and κ_I quedan relacionadas de la siguiente manera:

$$\kappa_E = T\alpha^2\sigma_T + \kappa_I \quad (2.21)$$

los procesos térmicos y eléctricos están acoplados este acoplamiento está reflejado por el coeficiente Seebeck,

$$\alpha \equiv \frac{-\frac{1}{e} \nabla(\mu_e)}{\nabla(T)} = \frac{1}{eT} \frac{L_{12}}{L_{11}} \quad (2.22)$$

el cual está definido como el cociente de dos fuerzas, una que se deriva del potencial electroquímico y otra de la temperatura.

El análisis y cálculo desarrollados anteriormente permiten establecer la correspondencia completa entre los coeficientes cinéticos y los parámetros de transporte:

$$L_{11} = \frac{\sigma_T}{e^2} T \quad (2.23)$$

$$L_{12} = \frac{\sigma_T S_I T^2}{e^2} \quad (2.24)$$

$$L_{22} = \frac{T^3}{e^2} \sigma_T S_I^2 + T^2 \kappa_I \quad (2.25)$$

con estos resultados, las expresiones finales para la corriente eléctrica y el flujo de calor son,

$$\mathbf{I}_N = \frac{\sigma_T}{e^2} T \left(-\frac{\nabla(\mu_e)}{T} \right) + \frac{\sigma_T S_I T^2}{e^2} \left(\nabla\left(\frac{1}{T}\right) \right) \quad (2.26)$$

$$\mathbf{I}_Q = \frac{\sigma_T S_I}{e^2} T^2 \left(-\frac{\nabla(\mu_e)}{T} \right) + \left[\frac{T^3}{e^2} \sigma_T S_I^2 + T^2 \kappa_I \right] \left(\nabla\left(\frac{1}{T}\right) \right) \quad (2.27)$$

debido a que $\mathbf{I} = e\mathbf{I}_N$, , entonces,

$$\mathbf{I} = \sigma_T \mathbf{E} - \frac{\sigma_T S_I}{e} \nabla(T) \quad (2.28)$$

para el cual se obtiene,

$$\mathbf{E} = \rho_T \mathbf{I} + \alpha \nabla(T) \quad (2.29)$$

donde ρ_T es la conductividad isotérmica. Esta es la expresión general de la ley de Ohm.

Capítulo 3

Generadores Termoeléctricos Compuestos: Figura de Mérito, Potencia y Eficiencia

Tomando como trasfondo la teoría microscópica expuesta en el apartado anterior, ahora se expone la primera etapa de la aportación de la presente tesis, etapa que se conforma de los siguientes aspectos fundamentales:

- a) Un módulo termoeléctrico se compone de varias termocuplas conectadas entre si,
- b) La combinación de segmentos de dos o mas materiales termoeléctricos para formar una termocupla, puede contribuir de manera favorable a su rendimiento,

Es así que a continuación se desarrolla la física sobre la cual se contruye el modelo para el diseño de los nuevos sistemas.

3.1. Modelo Físico de una Termocupla

En el estudio de la termoelectricidad ha surgido una considerable variedad de modelos para el análisis de los módulos termoeléctricos, en este proyecto hemos elegido aplicar el modelo propuesto por [?, 36], el cual consiste en asociar un circuito térmico para el transporte de calor y un circuito eléctrico para el transporte de portadores de carga, ver fig.3.1

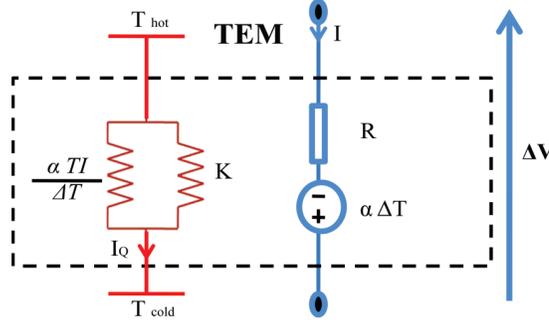


Figura 3.1: Circuito térmico (color rojo) - eléctrico (color azul) utilizado para modelar a una termocupla

La corriente eléctrica (I_i) y el flujo de calor (I_{Q_i}), son funciones de las fuerzas generalizadas [?], relacionadas a las diferencias de: voltaje ΔV_i y temperatura ΔT_i , que ocurren en el material termoeléctrico:

$$\begin{pmatrix} I_i \\ I_{Q_i} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1/R_i & \alpha_i(1/R_i) \\ \alpha_i(1/R_i)T & \alpha_i^2(1/R_i)T + K_i \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Delta V_i \\ \Delta T_i \end{pmatrix} \quad (3.1)$$

donde T es temperatura promedio.

En este modelo, la termocupla está caracterizado por su resistencia eléctrica interna, R , conductancia térmica bajo condición de circuito abierto, K , y coeficiente Seebeck, α . Las condiciones físicas para este modelo son las siguientes: (i) las propiedades termoeléctricas son dependientes de la temperatura pero para los fines de cálculo se han utilizado propiedades promediadas, (ii) la única resistencia tomada en cuenta es la de las legs, (iii) no existe contacto térmico entre los extremos de las legs y la fuente de calor, (iv) en este modelo no se ha considerado el dopaje de las legs (tipo n o tipo p), entonces la termocupla puede ser vista como una sola leg.

3.2. Generador Termoeléctrico Compuesto

En este trabajo consideramos a un generador termoeléctrico compuesto [?] (*GTC*) como aquel sistema que es el resultado de una conexión térmica y una conexión eléctrica de dos o mas termocuplas convencionales (simples). Los aspectos analizados en este apartado son: 1) el tipo de conexión (térmica y eléctrica) entre las termocuplas, 2) la combinación de termocuplas siendo cada una de un material distinto al de sus similares, 3) El ordenamiento de los materiales en el sistema compuesto fig.(3.2).

Los sistemas compuestos que analizamos son: (A) dos etapas conectadas térmicamente y eléctricamente en serie (TES-CTEG); (B) un TEG convencional y un TEG segmentado, conectados térmicamente y eléctricamente en paralelo (PSC-CTEG). Para cada uno de estos sistemas al aplicar las consideraciones 2) y 3) se obtienen las siguientes variantes:

(a) TEG 1 = material uno, TEG 2 = material dos, TEG 3 = material tres; (b) TEG 1 = material tres, TEG 2 = material uno, TEG 3 = material dos; (c) TEG 1 = material dos, TEG 2 = material tres, TEG 3 = material uno.

con los resultados obtenidos en este apartado pretendemos contribuir al desarrollo de nuevas guías de diseño para sistemas termoeléctricos con nuevas arquitecturas así como para proveer nuevos indicios en la búsqueda de nuevas condiciones físicas para el área de ciencia e ingeniería de materiales termoeléctricos.

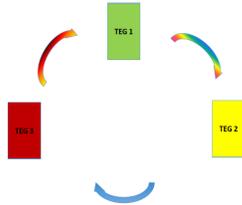


Figura 3.2: Generador Termoeléctrico Compuesto (GTC) (los componentes son tres termocuplas, cada una hecha de un material distinto.)

3.3. Formulación de la Figura de Mérito Equivalente para un GTC

Para analizar el rendimiento de un GTC , se definen cantidades equivalentes[36, 33], las cuales contienen en forma global todas las contribuciones de las propiedades de cada una de las termocuplas que lo componen. Estas cantidades globales son las siguientes: coeficiente Seebeck equivalente (α_{eq}), la resistencia eléctrica equivalente (R_{eq}) y la conductancia térmica equivalente (κ_{eq}), con estas cantidades se construye la figura de mérito equivalente (Z_{eq}). En esta sección se analiza el impacto de la configuración del sistema (de acuerdo a las consideraciones (1), (2), (3) del apartado 3.2), sobre (Z_{eq}) de cada uno de los sistemas (A,B). Finalmente utilizando la figura de mérito equivalente se calcula la eficiencia de cada uno de los sistemas compuestos.

Dos Etapas Conectadas Térmicamente y Eléctricamente en Serie

La fig.(3.3) muestra el esquema de este sistema, la primera etapa se compone de dos termocuplas, cada una de un distinto material, en tanto que la segunda etapa está compuesta únicamente de una sola termocupla (la cual está hecha de un tercer material diferente al de las otras dos termocuplas de la etapa uno. Cada uno de los tres materiales está caracterizado por su propiedades específicas (α_i, R_i, K_i).

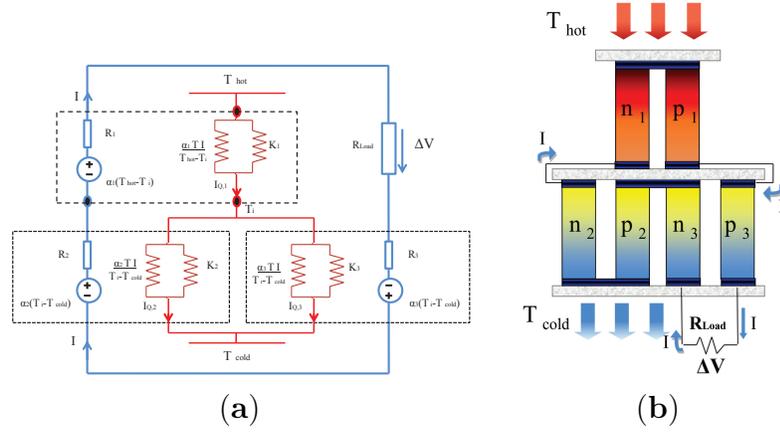


Figura 3.3: Representación esquemática del generador compuesto por dos etapas conectadas térmicamente y eléctricamente en serie. (SC). (a) circuito equivalente ; (b) Diseño de la estructura del sistema.

Usando la ecuación , el flujo de calor dentro de algún segmento en el *CTEG* está dado por:

$$I_{Q_i} = \alpha_i T I_i + K_i \Delta T_i \quad (3.2)$$

por la condición de continuidad del flujo de calor a través de la interface entre las etapas,

$$I_{Q1} = I_{Q2} + I_{Q3} \quad (3.3)$$

$$K_1(T_{hot} - T_i) + \alpha_1 T I = K_2(T_i - T_{cold}) + \alpha_2 T I + K_3(T_i - T_{cold}) + \alpha_3 T I \quad (3.4)$$

de la cual se obtiene la temperatura promedio en la interface entre las etapas, [36]:

$$T_i = \frac{K_1 T_{hot} + (K_2 + K_3) T_{cold} + (\alpha_1 - \alpha_2 - \alpha_3) T I}{K_1 + K_2 + K_3} \quad (3.5)$$

dado que todos los componentes están conectados eléctricamente en serie, el voltaje total está dado por:

$$\Delta V = -\alpha_1(T_{hot} - T_i) - \alpha_2(T_i - T_{cold}) - \alpha_3(T_i - T_{cold}) + (R_1 + R_2 + R_3)I \quad (3.6)$$

sustituyendo el valor de T_i en la última ecuación, se tiene:

$$\begin{aligned} \Delta V &= \left[\frac{-(\alpha_2 + \alpha_3)K_1 - \alpha_1 K_2 - \alpha_1 K_3}{K_1 + K_2 + K_3} \right] [T_{hot} - T_{cold}] \\ &+ \left[\frac{(\alpha_1 - \alpha_2 - \alpha_3)^2 T}{K_1 + K_2 + K_3} + (R_1 + R_2 + R_3) \right] I \end{aligned} \quad (3.7)$$

de la ec.(3.7), nosotros indentificamos el coeficiente Seebeck equivalente en serie, α_{eq-TES} y la resistencia eléctrica equivalente en serie, R_{eq-TES} , de la siguiente manera,

$$\alpha_{eq-TES} = \frac{-(\alpha_2 + \alpha_3)K_1 - \alpha_1 K_2 - \alpha_1 K_3}{K_1 + K_2 + K_3} \quad (3.8)$$

$$R_{eq-TES} = R_1 + R_2 + R_3 + R_{relax} \quad (3.9)$$

donde,

$$R_{relax} = \frac{(\alpha_1 - \alpha_2 - \alpha_3)^2 T}{K_1 + K_2 + K_3} \quad (3.10)$$

se debe notar la contribución R_{relax} la cual ha aparecido por el hecho de estar las dos etapas conectadas, mas adelante este resultado será discutido con mas detalle. considerando la condición de circuito abierto para el sistema, $I = 0$, nosotros encontramos la conductancia térmica para el sistema completo,

$$K_{eq-TES} = \frac{K_1(K_2 + K_3)}{K_1 + K_2 + K_3} \quad (3.11)$$

ahora se define la figura de mérito en términos de las cantidades equivalentes, [36]:

$$Z_{eq} = \frac{\alpha_{eq}^2}{R_{eq} K_{eq}} \quad (3.12)$$

reemplazando los resultados obtenidos en ecs.(3.8)–(3.11), se obtiene,

$$Z_{eq-TES} = \frac{\left[\frac{-(\alpha_2 + \alpha_3)K_1 - \alpha_1 K_2 - \alpha_1 K_3}{K_1 + K_2 + K_3} \right]^2}{\left[\frac{(\alpha_1 - \alpha_2 - \alpha_3)^2 T}{K_1 + K_2 + K_3} + (R_1 + R_2 + R_3) \right] \left[\frac{K_1(K_2 + K_3)}{K_1 + K_2 + K_3} \right]} \quad (3.13)$$

Termocupla Convencional y Termocupla Segmentada Conectadas Térmicamente y Eléctricamente en Paralelo

En esta sección, consideramos el sistema *PSC*, el cual está compuesto por una termocupla segmentada y una termocupla convencional, las cuales están conectadas térmicamente y eléctricamente en paralelo (*PSC-CTEG*), como es mostrado en la figura (3.4).

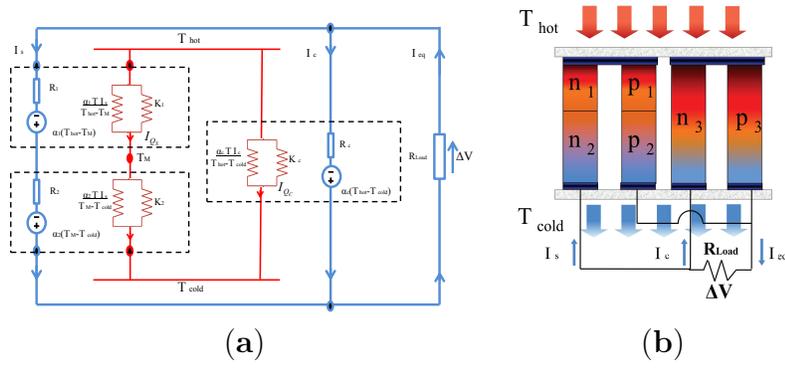


Figura 3.4: Representación esquemática del generador compuesto por una termocupla convencional conectada térmicamente y eléctricamente en paralelo con una Termocupla Segmentada. (PSC). (a)circuito equivalente ; (b) Diseño de la estructura del sistema.

En el sistema compuesto, hay dos corrientes, I_s para las termocuplas 1 y 2, I_c para la termocupla 3. Si la corriente eléctrica se conserva [?]:

$$I_{eq} = I_s + I_c \quad (3.14)$$

El flujo de calor a través del sistema completo es la suma del flujo de calor que fluye a través de la termocupla segmentada y del flujo de calor en la termocupla convencional. Entonces:

$$I_{Q-eg} = I_{Q_s} + I_{Q_c} \quad (3.15)$$

Para obtener la resistencia eléctrica equivalente, R_{eq-PSC} , se aplica la ec.(3.14 con la condición isotérmica $\Delta T = 0$. Bajo esta condición, se recupera la expresión usual de la resistencia eléctrica equivalente para un circuito de Ohm. Entonces se obtiene,

$$R_{eq-PSC} = \frac{R_s R_c}{R_s + R_c} \quad (3.16)$$

donde R_c es la resistencia eléctrica interna de la termocupla convencional y R_s es la resistencia eléctrica de la termocupla segmentada

$$R_s = R_1 + R_2 + R_{relax} \quad (3.17)$$

debe notarse que de nuevo aparece la contribución R_{relax} y

$$R_{relax} = \frac{(\alpha_1 - \alpha_2)^2 T}{K_1 + K_2} \quad (3.18)$$

asumiendo la condición de circuito cerrado, $\Delta V = 0$, y aplicando ec.(3.14), se obtiene el coeficiente Seebeck equivalente [?]:

$$\alpha_{eq-PSC} = \frac{R_c \alpha_s + R_s \alpha_c}{R_s + R_c} \quad (3.19)$$

donde:

$$\alpha_s = \frac{K_2\alpha_1 + K_1\alpha_2}{K_1 + K_2} \quad (3.20)$$

para determinar la conductancia térmica equivalente, K_{eq} , se aplica la condición de circuito abierto, $I_{eq} = 0$, la cual se cumple cuando $I_s = -I_c = I$, y, debido a la conservación del flujo de calor:

$$K_{eq-PSC} = K_s + K_c + \frac{(\alpha_s - \alpha_c)TI}{\Delta T} \quad (3.21)$$

where:

$$K_s = \frac{K_2K_1}{K_1 + K_2} \quad (3.22)$$

bajo condición de circuito abierto, $I_{eq} = 0$, entonces $\Delta V = -\alpha_{eq}\Delta T$. Aplicando este resultado, se tiene para I :

$$I = \frac{1}{R_s + R_c}(\alpha_s - \alpha_c)\Delta T \quad (3.23)$$

Usando este resultado en la ec. (3.22), se obtiene:

$$K_{eq-PSC} = K_s + K_c + (\alpha_s - \alpha_c)^2 T \frac{1}{R_s + R_c} \quad (3.24)$$

Ahora, es posible escribir la figura de mérito para el sistema $PSC - TEG$:

$$Z_{eq-PSC} = \frac{\alpha_{eq-PSC}^2}{R_{eq-PSC}K_{eq-PSC}} \quad (3.25)$$

Usando los resultados obtenidos en las ecuaciones. (3.16), (3.19) y (3.24), se tiene:

$$Z_{eq-PSC} = \frac{\left(\frac{R_c\alpha_s + R_s\alpha_c}{R_s + R_c}\right)^2}{\left[\frac{R_s R_c}{R_c + R_s}\right] \left[K_s + K_c + (\alpha_s - \alpha_c)^2 T \frac{1}{R_s + R_c}\right]} \quad (3.26)$$

Análisis de la figura de mérito equivalente para sistemas compuestos

En esta sección se estudia la figura de mérito equivalente (Z_{eq}) para los sistemas SC y PSC . Para la realización de los cálculos se han seleccionado los materiales termoeléctricos más utilizados en la fabricación de módulos termoeléctricos comerciales, los cuales son: $BiTe$, $PbTe$ y $SiGe$ (los datos experimentales han sido tomados de las referencias [?, ?, ?]). Estos valores también han sido utilizados para calcular la eficiencia máxima (η_{eq-max}).

Es importante enfatizar que en este estudio también ha sido analizado el comportamiento de Z_{eq} y η_{eq} cuando se modifica el ordenamiento de los materiales de las termocuplas en la estructura del generador termoeléctrico compuesto, (es decir si se cambia la posición de cada uno de los materiales). La tabla (3.3) muestra los cálculos de la figura de mérito y de la eficiencia de los sistemas SC y PSC con cada uno de estos ordenamientos posibles.

TEM 1	TEM 2	TEM 3	Z_{eq-SC}	Z_{eq-PSC}	η_{eq-SC}	η_{eq-PSC}
BiTe	PbTe	SiGe	0.000433	0.000463	0.079936	0.084392
PbTe	SiGe	BiTe	0.000508	0.001905	0.091045	0.224724
SiGe	BiTe	PbTe	0.000574	0.000622	0.100217	0.106658

Cuadro 3.1: Resultados numéricos de Z_{eq} y η_{eq} de cada uno de los dos sistemas compuestos (SC y PSC), para cada uno de los tres ordenamientos posibles de los materiales en la estructura.

Los resultados reflejan que el rendimiento del sistema compuesto sí es afectado por el tipo de conexión térmica y eléctrica así como por el ordenamiento de los materiales. Por ejemplo, el sistema PSC alcanza su valor más alto de Z_{eq} y η_{eq} con el ordenamiento $TEG 1 = PbTe$, $TEG 2 = SiGe$, $TEG 3 = BiTe$.

Al avanzar en el desarrollo de la investigación y tomando como guía el trabajo de [?, ?] se realizó el análisis del comportamiento del rendimiento de los dos modelos de GTC , mediante la generación de las gráficas de (Z_{eq}) y (η_{eq}), ambas como función del cociente de coeficientes Seebecks α_j/α_i , figs.(3.5(a), 3.5(b)).

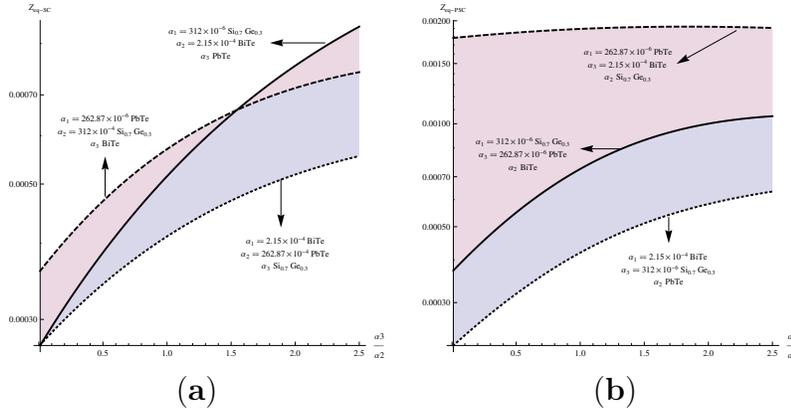


Figura 3.5: (a) Z_{eq-SC} como función del cociente α_3/α_2 , manteniendo constantes a α_1 y α_2 . (b) Z_{eq-PSC} como función del cociente α_2/α_1 , manteniendo constantes a α_1 y α_3 .

Las curvas obtenidas para cada uno de los GTC (SC y PSC) confirman los resultados de la tabla (3.3), para el sistema SC el arreglo que alcanza el mayor valor de Z_{eq-SC} es $\alpha_1 = SiGe$, $\alpha_2 = BiTe$, $\alpha_3 = PbTe$, mientras que para el sistema PSC es el arreglo $\alpha_1 = PbTe$, $\alpha_2 = SiGe$, $\alpha_3 = BiTe$ el que favorece el mayor valor de Z_{eq-PSC} ; aunque los autores (Apertet y C. Goupil), [?, ?] no lo mencionan, al obtener estas gráficas aplicando el cociente α_j/α_i , se puede establecer un criterio para la selección de los materiales termoeléctricos que contribuyan a obtener el mayor valor de figura de mérito para el sistema compuesto.

3.3.1. Máxima eficiencia

La figura de mérito mide el rendimiento de materiales termoeléctricos, pero no es suficiente para cuantificar el rendimiento de un dispositivo termoeléctrico cuando éste está operando bajo una diferencia de temperatura; una cantidad que permite medir la capacidad del *GTC* de su conversión de calor en electricidad, es la eficiencia térmica η .

De la termodinámica, es conocido que para un ciclo de Carnot la eficiencia se define como,

$$\eta_{Carnot} = \frac{T_{hot} - T_{cold}}{T_{hot}} \quad (3.27)$$

en términos de η_{Carnot} y Z_{eq} , la máxima eficiencia de un dispositivo termoeléctrico es definida por la siguiente ec. (con las propiedades termoeléctricas (α , R , κ) constantes con respecto a la temperatura)[?],

$$\eta_{max-j} = \frac{\Delta T}{T_{hot}} \cdot \frac{\sqrt{1 + Z_{eq-j}\bar{T}} - 1}{\sqrt{1 + Z_{eq-j}\bar{T}} + \frac{T_{cold}}{T_{hot}}} \quad (3.28)$$

donde Z_{eq-j} con $j = SC, PSC$ está dada por las ecuaciones (3.13), (3.26), respectivamente. Entonces *la máxima eficiencia del sistema SC*:

$$\eta_{eq-TES} = \frac{\Delta T}{T_{hot}} \cdot \frac{\sqrt{1 + Z_{eq-TES}\bar{T}} - 1}{\sqrt{1 + Z_{eq-TES}\bar{T}} + \frac{T_{cold}}{T_{hot}}} \quad (3.29)$$

en tanto que *la máxima eficiencia del sistema PSC*:

$$\eta_{eq-PSC} = \frac{\Delta T}{T_{hot}} \cdot \frac{\sqrt{1 + Z_{eq-PSC}\bar{T}} - 1}{\sqrt{1 + Z_{eq-PSC}\bar{T}} + \frac{T_{cold}}{T_{hot}}} \quad (3.30)$$

nuevamente remitimos a observar la tabla (3.3), para confirmar cuales son los ordenamientos de los materiales termoeléctricos que producen el mayor valor de η para cada uno de los generadores compuestos (*SC*, *PSC*), de nuevo se realiza un análisis con gráficas similar al de (Z_{eq}), en la fig. 3.3.1 mostramos el análisis de la variación de η como función del cociente ($\frac{\alpha_j}{\alpha_i}$).

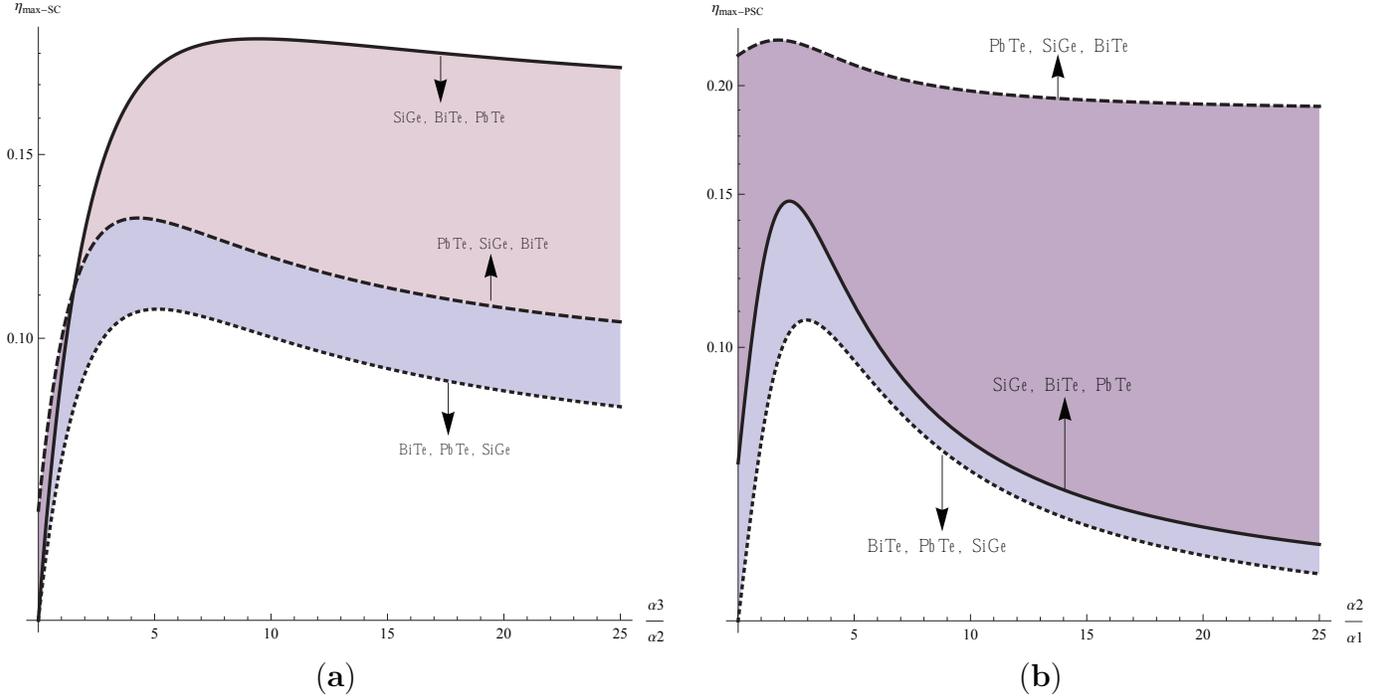


Figura 3.6: (a) η_{max-SC} como función del cociente α_3/α_2 . (b) $\eta_{max-PSC}$ como función del cociente α_2/α_1 .

las gráficas de la fig.(3.3.1)muestran dependecia de la eficiencia de los *GTCs* sobre las propiedades de los materiales componentes. Los resultados de la máxima eficiencia alcanzada por el dispositivo termoeléctrico se aproximan al límite establecido por el teorema de Bergman [19] para materiales compuestos, según el cual la eficiencia de un sistema termoeléctrico compuesto no puede superar a la del módulo componente mas eficiente. La máxima eficiencia conseguida por los *GTCs* estudiados, son similares en orden de magnitud a las de algunos sistemas *GTCs* analizados en otros trabajos , por ejemplo [40], quienes han reportado en sus resultados eficiencias de 17 a 20 %.

3.3.2. Máxima potencia de los GTCs

En la sección anterior se estudió a los *GTCs* como máquinas térmicas siendo la eficiencia térmica la cantidad que da cuenta de su capacidad para convertir el calor en electricidad, sin embargo, otro aspecto muy importante que se debe tomar en cuenta al momento del uso de un generador termoeléctrico para ser utilizado cómo la fuente de la energía eléctrica para alimentar a un sistema, fig.(3.3.2), es la potencia eléctrica (P_{out-m}). Para el análisis de esta cantidad nuevamente consideramos las configuraciones expuestas anteriormente así como las condiciones físicas (1, 2 y 3) mostradas en la sección 3.2. Los resultados obtenidos han sido comparados con algunos trabajos analíticos y simulaciones numéricas.

Para el caso de un generador termoeléctrico conectado a una resistencia de carga R_{load} , la potencia entregada a esta resistencia está dada por la siguiente ec.

$$P_{out-m} = \frac{[\alpha(T_H - T_C)]^2 m}{(m + 1)^2 R} \quad (3.31)$$

la estrategia consiste en la definir en primer lugar el cociente óptimo $m = R_{load}/R$, posteriormente se aplica el método de maximización de variables para obtener el valor de la resistencia de carga, con el cual se maximiza a la potencia. El método permite encontrar como resultado $R_{load} = R$, con este valor se obtiene que la máxima potencia es:

$$P^{max} = \frac{\alpha^2 (T_H - T_C)^2}{4R} \quad (3.32)$$

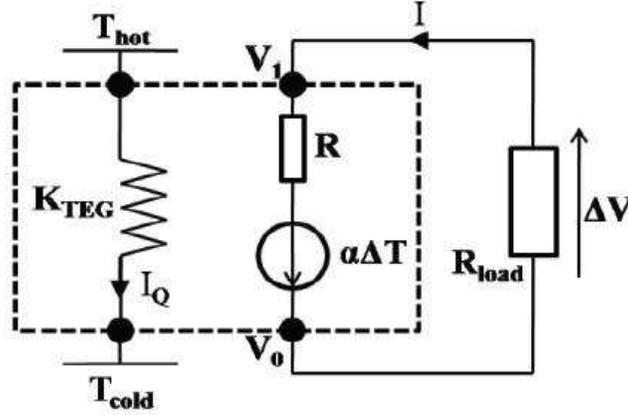


Figura 3.7:

Formulación de la potencia de salida de un *GTC*

La metodología anterior ahora es desarrollada para la formulación de la potencia de salida de un *GTC*, la cual es nombrada potencia equivalente ($P_{out-eqm}$), para tal propósito recurrimos a las cantidades equivalentes ver sub-secciones (6.1.1, 6.1.2); de la ref. [?]. Entonces aplicando las ecs. (3.31,3.32) en términos de α_{eq} y R_{eq} , se puede obtener el siguiente resultado,

$$P_{out-eq-m} = \frac{[\alpha_{eq}(T_H - T_C)]^2 m}{R_{eq} (m + 1)^2} \quad (3.33)$$

$$P_{eq}^{max} = \frac{\alpha_{eq}^2 (T_H - T_C)^2}{4R_{eq}}. \quad (3.34)$$

aplicando los resultados anteriores (ver secc.3.3) para los *GTC*s analizados, se obtienen las expresiones de la potencia eléctrica de cada uno de estos,

Dos etapas conectadas en serie (SC)

$$P_{out-eg-(SC)-m} = \frac{\left(\left[\frac{-(\alpha_2 + \alpha_3)K_1 - \alpha_1 K_2 - \alpha_1 K_3}{K_1 + K_2 + K_3} \right] (T_H - T_C) \right)^2}{\left[R_1 + R_2 + R_3 + \frac{(\alpha_1 - \alpha_2 - \alpha_3)^2 \bar{T}}{K_1 + K_2 + K_3} \right]} \frac{m}{(m+1)^2} \quad (3.35)$$

la maxima potencia es,

$$P_{eq-(SC)}^{max} = \frac{\left(\left[\frac{-(\alpha_2 + \alpha_3)K_1 - \alpha_1 K_2 - \alpha_1 K_3}{K_1 + K_2 + K_3} \right] (T_H - T_C) \right)^2}{4 \left[R_1 + R_2 + R_3 + \frac{(\alpha_1 - \alpha_2 - \alpha_3)^2 \bar{T}}{K_1 + K_2 + K_3} \right]} \quad (3.36)$$

Termocupla segmentada y termocupla convencional conectadas en paralelo (PSC)

$$P_{out-eg-(PSC)-m} = \frac{\left(R_c \left[\frac{K_2 \alpha_1 + K_1 \alpha_2}{K_1 + K_2} \right] + \left[R_1 + R_2 + \left[\frac{(\alpha_1 - \alpha_2)^2 \bar{T}}{K_1 + K_2} \right] \right] \alpha_c \right)^2 (T_H - T_C)^2}{\left[\left[R_1 + R_2 + \frac{(\alpha_1 - \alpha_2)^2 \bar{T}}{K_1 + K_2} \right] R_c (R_s + R_c) \right]} \frac{m}{(m+1)^2} \quad (3.37)$$

aplicando las ecs.(3.19,3.16) y ec.(3.34), su potencia máxima es:

$$P_{eq-(PSC)}^{max} = \frac{1}{4} \frac{\left(R_c \left[\frac{K_2 \alpha_1 + K_1 \alpha_2}{K_1 + K_2} \right] + \left[R_1 + R_2 + \left[\frac{(\alpha_1 - \alpha_2)^2 \bar{T}}{K_1 + K_2} \right] \right] \alpha_c \right)^2 (T_H - T_C)^2}{\left[\left[R_1 + R_2 + \frac{(\alpha_1 - \alpha_2)^2 \bar{T}}{K_1 + K_2} \right] R_c (R_s + R_c) \right]} \quad (3.38)$$

Análisis de la potencia de salida

El comportamiento de la potencia eléctrica entregada (P_{out-eg}) por cada uno de los sistemas compuestos estudiados en este trabajo, se muestra en las curvas 3.8(a) y 3.8(b), obtenidas para la potencia como función del cociente entre la resistencia de carga, R_{load} y la resistencia eléctrica interna R del *GTC*.

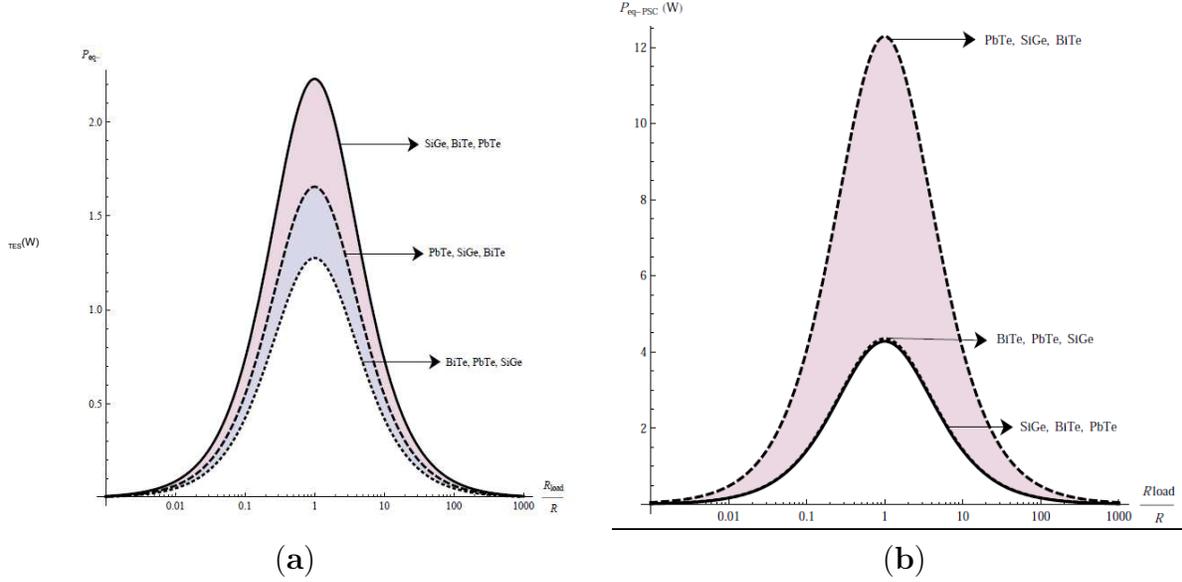


Figura 3.8: Gráficas de la potencia de salida como función del cociente R_{load}/R , (a) sistema SC , (b) sistema PSC

las gráficas anteriores muestran, en manera similar a las curvas de Z_{eq} y η_{eq} (secciones 3.3.2,3.3), que P_{out} de un sistema compuesto también se encuentra influenciada por el tipo de conexión térmica y eléctrica entre los módulos componentes y por el ordenamiento de los materiales; de nuevo el sistema PSC es el que alcanza el rendimiento más alto, cuantificado ahora por su potencia. Los resultados obtenidos para P_{out-eq} son consistentes con los resultados de Apertet et. al.[35].

La tabla (3.3.2) muestra la comparación de la máxima potencia de los sistemas SC y PSC con los diferentes ordenamientos de los materiales,

TEM 1	TEM 2	TEM 3	$P_{max-eq-SC}$	$P_{max-eq-PSC}$
BiTe	PbTe	SiGe	1.27618	4.34854
PbTe	SiGe	BiTe	1.65563	12.2877
SiGe	BiTe	PbTe	2.22968	4.28067

Cuadro 3.2: potencia máxima entregada de cada uno de los sistemas compuestos (SC y PSC), con cada uno de los diferentes ordenamientos de los materiales termoléctricos que conforman a las termocoplas

para confirmar la validez de los resultados obtenidos en este apartado, se contruyó la curva de la potencia entregada por el sistema PSC utilizando el valor de ΔT de ciertos trabajos consultados: [41] (experimental) y [42, 43] (analíticos). Las curvas de la figura (3.3.2) fueron obtenidas utilizando la diferencia de temperaturas de la referencia [41].

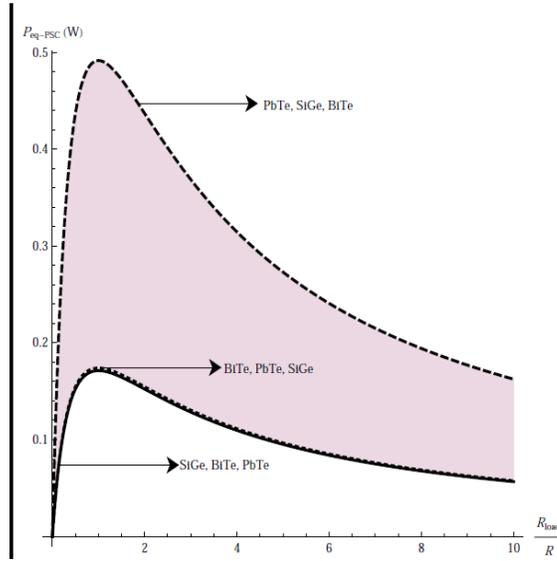


Figura 3.9: Potencia de salida $P_{Out-eg-PSC}$ como función del cociente R_{load}/R , con diferencia de temperaturas $\Delta T = 20 K$

3.3.3. El criterio de la conductancia térmica para la selección de materiales de $GTCs$

En esta sección se analiza el rendimiento del GTC imponiendo dos condiciones de validación que permiten comprobar el sentido de proponer nuevas conexiones entre termocuplas individuales, para formar sistemas compuestos, la cantidad clave en esta parte del análisis es la conductancia térmica de los materiales; entonces se combinan las condiciones físicas impuestas en la sección (3.2) con las siguientes opciones: (A) el sistema compuesto está formado del mismo material termoeléctrico ($\alpha_1, K_1, R_1 = \alpha_2, K_2, R_2 = \alpha_3, K_3, R_3$); (B) el sistema compuesto está formado únicamente por dos materiales diferentes ($\alpha_i, K_i, R_i = \alpha_j, K_j, R_j \neq \alpha_l, K_l, R_l$), donde i, j, l pueden ser $BiTe = 1, SiBGe = 2, PbTe = 3$, [44].

Caso A: Caso homogéneo

En esta condición se cumple, $(\alpha_1, K_1, R_1) = (\alpha_2, K_2, R_2) = (\alpha_3, K_3, R_3)$, al que se le ha denominado caso homogéneo, formulándose la figura de mérito equivalente homogénea Z_{eq}^h :

SC Homogéneo :

$$Z_{eq-SC}^h = \frac{\left(\frac{-4\alpha_i}{3}\right)^2}{\left(\frac{(-\alpha_i)^2 T}{3K_i} + 3R_i\right) \left(\frac{2K_i}{3}\right)} \quad (3.39)$$

PSC Homogéneo:

$$Z_{eq-PSC}^h = \frac{(\alpha_i)^2}{R_i K_i} \quad (3.40)$$

donde $i = (BiTe, PbTe o SiGe)$. La tabla (3.3) muestra valores numéricos Z_{eq}^h con cada uno de los materiales,

Cuadro 3.3: Valores numéricos de Z_{eq}^h , para cada uno de los tres materiales.

Material	Z_{eq-SC}^h	Z_{eq-PSC}^h
BiTe	0.00212133	0.00305269
PbTe	0.00055109	0.000657238
SiGe	0.000287562	0.00033337

la tabla hacer notar que la condición $TEM1 = TEM2 = TEM3$ produce diferentes rendimientos con cada una de los $GTCs$, siendo el material *BiTe* el que alcanza el mayor valor de (Z_{eq}^h) con el sistema *PSC*.

Case B: Caso inhomogéneo

En este caso se considera que el sistema está compuesto de dos termocuplas del mismo material mientras que la tercera está hecha de un material distinto, denominado caso inhomogéneo. La figura de mérito que se formula para este sistema es (Z_{eq}^{Inh}): Para un *SC* inhomogéneo:

$$Z_{eq-SC}^{Inh} = \frac{\left(\frac{-(\alpha_j + \alpha_l)K_i - \alpha_i(K_j + K_l)}{K_i + K_j + K_l} \right)^2}{\left(\frac{(\alpha_i - \alpha_j - \alpha_l)^2 T}{K_i + K_j + K_l} + R_i + R_j + R_l \right) \left(\frac{K_i(K_j + K_l)}{K_i + K_j + K_l} \right)} \quad (3.41)$$

Para un *PSC* inhomogéneo:

$$Z_{eq-PSC}^{Inh} = \frac{\left(\frac{R_l \left(\frac{K_j \alpha_i + K_i \alpha_j}{K_i + K_j} \right) + \left(R_i + R_j + \frac{(\alpha_i - \alpha_j)^2 T}{K_i + K_j} \right) \alpha_l}{R_i + R_j + R_l + \frac{(\alpha_i - \alpha_j)^2 T}{K_i + K_j}} \right)^2}{\left(\frac{R_l \left(R_i + R_j + \frac{(\alpha_i - \alpha_j)^2 T}{K_i + K_j} \right)}{R_i + R_l + R_j + \frac{(\alpha_i - \alpha_j)^2 T}{K_i + K_j}} \right) \left(\frac{K_j K_i}{K_i + K_j} + K_l + \left(\frac{K_j \alpha_i + K_i \alpha_j}{K_i + K_j} - \alpha_l \right)^2 \frac{T}{R_i + R_j + R_l + \frac{(\alpha_i - \alpha_j)^2 T}{K_i + K_j}} \right)} \quad (3.42)$$

Las ecs(3.41, 3.42) son aplicadas con la condición $TEM_i = TEM_j$, esto es, dos termocuplas están hechas del mismo material termoeléctrico, mientras que un tercero está hecho de un material diferente. Entonces, se tienen tres posibilidades ($TEM_1 = TEM_2 \neq TEM_3$, $TEM_1 = TEM_3 \neq TEM_2$, $TEM_2 = TEM_3 \neq TEM_1$) para *SC* y *PSC* respectivamente; además si se toma en cuenta el orden cíclico de los materiales, entonces cada uno de los arreglos tiene seis diferentes combinaciones.

Anteriormente los cocientes (α_j/α_i) y (R_{load}/R) fueron utilizandos en el análisis de la figura de mérito, eficiencia y potencia, ahora en este apartado se recurre al cociente de conductividades térmicas ($\frac{K_{i=j}}{K_l}$) para estudiar el comportamiento de

(Z_{eq}^{Inh}), debido a que también puede ser utilizada como una cantidad clave en la selección de materiales termoeléctricos, candidatos a formar a un GTC , en la figura (3.10) se muestran las gráficas de (Z_{eq-SC}^{Inh}) y (Z_{eq-PSC}^{Inh}), cada una como función del cociente ($\frac{K_{i=j}}{K_l}$).

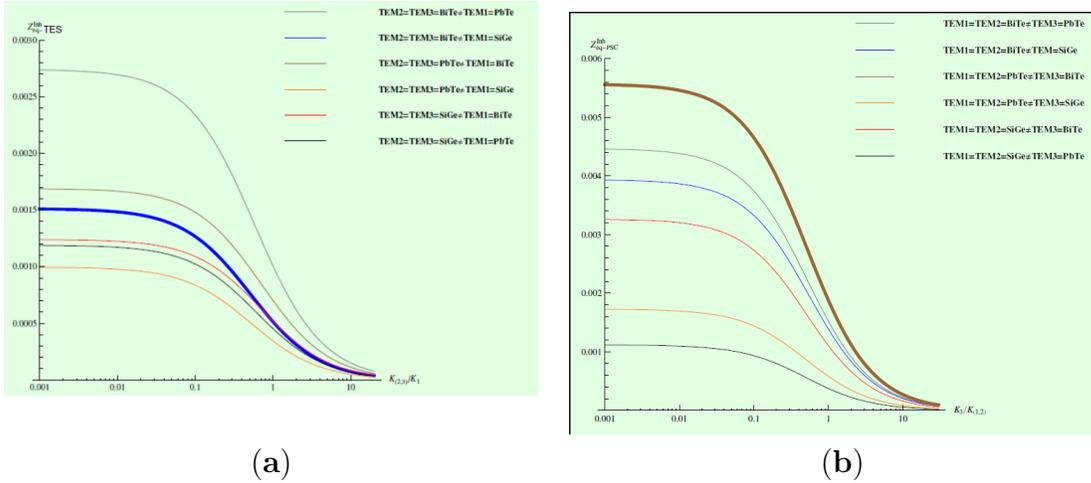


Figura 3.10: (a) La figura de mérito equivalente del sistema inhomogéneo SC , (Z_{eq-SC}^{Inh}) como función del cociente ($\frac{K_{i=j}}{K_l}$), con la condición $TEM_2 = TEM_3 \neq TEM_1$, su valor numérico más alto lo alcanza con la condición $TEM_2 = TEM_3 = BiTe \neq TEM_1 = PbTe$. (b) Figura de mérito equivalente correspondiente al sistema inhomogéneo PSC , (Z_{eq-PSC}^{Inh}) como función de ($\frac{K_{i=j}}{K_l}$), con la condición $TEM_1 = TEM_2 \neq TEM_3$, su valor más alto lo alcanza con la condición $TEM_1 = TEM_2 = PbTe \neq TEM_3 = BiTe$.

La tabla 3.4 muestra los valores de la figura de mérito equivalente del caso inhomogéneo (Z_{eq}^{Inh}), de los sistemas SC , PSC con cada uno de todos los ordenamientos posibles, cuando $TEM_i = TEM_j \neq TEM_l$. Los resultados muestran de nuevo que el sistema con mayor valor de figura de mérito equivalente es el PSC con el correspondiente arreglo de materiales, $TEM_1 = TEM_2 = PbTe \neq TEM_3 = BiTe$. De nuevo, es importante notar que este resultado prueba que el rendimiento del sistema compuesto está influenciado tanto por la combinación de materiales como por la posición de estos en la estructura del sistema.

TEM_1	$TEM_2 = TEM_3$	$Z_{eq-SC-max}^{Inh}$
BiTe	PbTe	0.00168734
	SiGe	0.0012388
PbTe	BiTe	0.00273649
	SiGe	0.00118802
SiGe	BiTe	0.00150947
	PbTe	0.000994534
TEM_3	$TEM_1 = TEM_2$	$Z_{eq-PSC-max}^{Inh}$
BiTe	PbTe	0.0055567
	SiGe	0.00325841
PbTe	BiTe	0.00445846
	SiGe	0.0011157
SiGe	BiTe	0.00392902
	PbTe	0.00172358

Cuadro 3.4: Valores numéricos de $Z_{eq-SC-max}^{Inh}$ y de $Z_{eq-PSC-max}^{Inh}$, con las condiciones $TEM_i = TEM_j \neq TEM_l$.

<i>Sistema</i>	<i>Ordenamiento</i>
TES	$TEM_2 = TEM_3 = BiTe \neq TEM_1 = PbTe$
PSC	$TEM_1 = TEM_2 = PbTe \neq TEM_3 = BiTe$

Cuadro 3.5: Ordenamiento de los materiales con la $TEM_i = TEM_j \neq TEM_l$, que producen los valores más altos de $Z_{eq-SC-max}^{Inh}$ y de $Z_{eq-PSC-max}^{Inh}$, respectivamente.

3.3.4. Corolario sobre la máxima eficiencia para GTCs

Basados sobre los avances de este capítulo, se ha formulado un corolario que proporciona las primeras guías de diseño que se deben cumplir para asegurar el máximo valor de Z_{eq} , η_{eq} y P_{eq} de un *GTC*.

- La combinación de dos o mas materiales para formar un *GTC*, puede contribuir de manera favorable para obtener valores aceptables de Z_{eq} , η_{eq} y P_{eq} .
- El tipo de conexión térmica y eléctrica también influye en el desempeño del *GTC*.
- Si el material es el mismo en todos los componentes, el *GTC* alcanza el máximo valor de Z_{eq} con un tipo específico de conexión térmica y eléctrica.
- Dependiendo del ordenamiento de los materiales en la estructura del *GTC* será el valor de Z_{eq} , puede favorecer un aumento o bien disminuirla.

El trabajo [45] contiene más información sobre los resultados mostrados en esta sección.

Capítulo 4

Análisis con Parámetros Geométricos

En el capítulo anterior se mostró la propuesta y los resultados obtenidos para nuevas conexiones de módulos termoeléctricos que componen a un sistema generador, todo el análisis fue enfocado al tipo de conexión térmica y eléctrica entre los componentes. Se encontró que este aspecto sí influye en el rendimiento del sistema, agregado a este hallazgo; también se determinó que el ordenamiento de los materiales en el sistema afecta su desempeño. En este capítulo el objetivo es analizar la geometría de un módulo termoeléctrico convencional y determinar nuevas condiciones respecto a los parámetros geométricos que tengan influencia en el rendimiento del sistema.

En este capítulo se realiza el dimensionamiento de un generador termoeléctrico aplicando el esquema de cálculo de las variables reducidas[46], las cuales son la densidad de corriente reducida (U), la eficiencia reducida (η). La cantidad clave para calcular los parámetros geométricos, los cuales son: área de sección transversal A y longitud l de las legs fue el producto uk . Posteriormente se utilizaron valores experimentales los cuales fueron utilizados para calcular las propiedades termoeléctricas promedio, es decir: coeficiente Seebeck promedio $\bar{\alpha}$, conductividad térmica promedio $\bar{\kappa}$ y resistividad eléctrica promedio $\bar{\rho}$, debido a que en la realidad estas propiedades dependen de la temperatura. Las cantidades promedio y los parámetros dimensionales se utilizaron para calcular y analizar la potencia y la eficiencia del generador, en nuestro análisis se incluye también la influencia de la placa cerámica y del puente metálico tomando en cuenta su longitud o espesor ($l_{ceramic}, l_{metal}$), resistencia eléctrica ($R_{ceramic}, R_{metal}$) y conductancia térmica ($\kappa_{ceramic}$), el trabajo finaliza con un análisis de generación de entropía en función de los parámetros $l_{ceramic}$ y R_{load} . Actualmente la generación de potencia eléctrica por medio de sistemas termoeléctricos se está consolidando como una tecnología viable para el aprovechamiento del calor de desecho, y representa una gran contribución al desarrollo de las energías limpias. El principal componente que realiza la conversión de calor en electricidad en un módulo termoeléctrico es la termocupla. Uno de los principales aspectos a trabajar para desarrollar sistemas termoeléctricos eficientes es el diseño de los componentes. Un formalismo que puede resultar de gran utilidad para lograr este objetivo es el de variables reducidas La base principal de este método es la separación

de las variables intensivas de aquellas que son extensivas. En este esquema se define la densidad de corriente reducida U como:

$$U = \frac{J}{\kappa \nabla T} \quad (4.1)$$

donde J es la densidad de corriente dada por:

$$J = \frac{I}{A} \quad (4.2)$$

y la eficiencia reducida como:

$$\eta_r = \frac{1 - u \frac{\alpha}{z}}{1 + \frac{1}{u \alpha T}} \quad (4.3)$$

estas son las cantidades fundamentales del esquema de cálculo que se aplica para el estudio de este trabajo. El cual tiene ventajas sobre otros métodos que requieren cierto poder de cómputo o de un software mas especializado, para obtener los resultados numéricos en este esquema se puede recurrir a una hoja de cálculo.

En este trabajo se presenta en forma detallada la aplicación para una sola termocupla convencional y para una sola termocupla segmentada, sin embargo es suficiente con modificar los valores de las temperaturas T_H y T_C para obtener otras termocuplas con otras dimensiones geométricas.

4.1. Parametros geométricos A , l

Los principales parámetros de dimensionamiento para el diseño de una termocupla son el área de sección transversal A y la longitud l de las legs. Si la ecuación (4.2) es sometida a la condición de que las legs tengan la misma longitud ($l_p = l_n$), se obtiene:

$$I = J_p A_p = J_n A_n \quad (4.4)$$

una definición de la densidad de corriente (J) considerando al material como un medio continuo es:

$$Jl = \int_{T_c}^{T_h} \kappa u dT \quad (4.5)$$

donde: κ es la conductancia térmica, u es la densidad de corriente reducida. entonces combinando las ecs. (4.4) y (4.5) se obtiene la siguiente relación

$$\frac{A_p}{A_n} = \frac{-J_n}{J_p} = \frac{-\int_{T_c}^{T_h} u_n \kappa_n dT}{\int_{T_c}^{T_h} u_p \kappa_p dT} \quad (4.6)$$

el primer paso consiste entonces en calcular las integrales que aparecen en este cociente, para este fin se cuenta con los valores de la cantidad uk , dados por Snyder

y colaboradores [46], el material termoeléctrico seleccionado fué el Bi_2Te_3 , ver tabla (4,1) :

$T(K)$	$u_p k_p dT (A/cm)$	$u_n k_n dT (A/cm)$
$T_0 = 298$	$u_p k_p(T_0) = 0 \cdot 8132$	$u_n k_n(T_0) = -0 \cdot 4966$
$T_1 = 323$	$u_p k_p(T_1) = 0 \cdot 8350$	$u_n k_n(T_1) = -0 \cdot 5206$
$T_2 = 348$	$u_p k_p(T_2) = 0 \cdot 8424$	$u_n k_n(T_2) = -0 \cdot 5679$
$T_3 = 373$	$u_p k_p(T_3) = 0 \cdot 8435$	$u_n k_n(T_3) = -0 \cdot 6312$
$T_4 = 398$	$u_p k_p(T_4) = 0 \cdot 8466$	$u_n k_n(T_4) = -0 \cdot 6933$
$T_5 = 423$	$u_p k_p(T_5) = 0 \cdot 8603$	$u_n k_n(T_5) = -0 \cdot 4454$

Cuadro 4.1: Datos numericos del producto uk del material Bi_2Te_3 .

las integrales $-\int_{T_c}^{T_h} u_n k_n dT$ y $\int_{T_c}^{T_h} u_p k_p dT$ son calculadas mediante la aplicación del método de Newton - Cotes a cuarto orden,

$$\int_{x_0}^{x_4} f(x)dx \approx \frac{2h}{45}[7f(x_0) + 32f(x_1) + 12f(x_2) + 32f(x_3) + 7f(x_4)] \quad (4.7)$$

para este caso h esta dado como:

$$h = \frac{T_4 - T_0}{4} \quad (4.8)$$

entonces la integral para el material Bi_2Te_3 tipo p o n está dada de la siguiente manera

$$\int_{T_0}^{T_4} u_{(p,n)} k_p(T) dT \approx \frac{2h}{45} [7u_{(p,n)} k_{(p,n)}(T_0) + 32u_{(p,n)} k_{(p,n)}(T_1) + 12u_{(p,n)} k_{(p,n)}(T_2) + 32u_{(p,n)} k_{(p,n)}(T_3) + 7u_{(p,n)} k_p(T_4)] \quad (4.9)$$

$$+ 32u_{(p,n)} k_{(p,n)}(T_3) + 7u_{(p,n)} k_p(T_4) \quad (4.10)$$

al aplicar la ec.(4.10) para el cálculo del cociente (4.6) y utilizando los valores numéricos de la tabla (4,1) se obtiene:

$$\frac{A_p}{A_n} = \frac{-(-57 \cdot 779666666666667^{'})}{83 \cdot 821555555555556^{'}} = 0 \cdot 689318 \quad (4.11)$$

Conociendo el cociente de áreas es posible calcular las densidades de corriente en las legs por medio de la siguiente ecuación,

$$J_p = \frac{U_{total-h}}{A_{total}} \frac{1 + \frac{A_n}{A_p}}{\Phi_{p-h} - \Phi_{n-h}} \quad (4.12)$$

en donde la cantidad $\frac{U_{total-h}}{A_{total}}$ es el flujo de calor por unidad de area y es un valor dado por el diseñador, de acuerdo a las condiciones del funcionamiento que debe cumplir la termocupla, Φ_{p-h} y Φ_{n-h} , son los potenciales termoeléctricos de las legs a la temperatura T_h .

Para el valor de T_h que se ha seleccionado los valores correspondientes son:

$$\begin{aligned}\frac{U_{total-h}}{A_{total}} &= 20(W/cm^2) \\ \Phi_{ph} &= 0 \cdot 36846(V) \\ \Phi_{nh} &= -0 \cdot 48657(V)\end{aligned}\tag{4.13}$$

con estos valores se obtiene que el valor de la densidad de corriente en la leg tipo p es:

$$J_p = 57 \cdot 3245A\tag{4.14}$$

para obtener el valor de la corriente en la leg tipo n se usa el valor obtenido de J_p y el cociente (4.5), con lo cual se encuentra el siguiente valor,

$$J_n = 39 \cdot 5148A\tag{4.15}$$

con los valores encontrados anteriormente ahora es posible calcular la longitud de las legs, para lo cual se aplica la siguiente ecuación,

$$\int_{T_c}^{T_h} k_{n,p} u_{n,p} dT = J_{n,p} l_{n,p}\tag{4.16}$$

y se obtiene el siguiente valor de l ,

$$l = 1 \cdot 46223(mm)\tag{4.17}$$

para calcular las áreas de sección transversal de las legs A_p y A_n llamaremos A_{total} al área total, para fines de cálculo hemos propuesto un valor de $A_{total} = 1cm^2$, entonces tenemos el siguiente sistema de ecuaciones lineales,

$$\begin{aligned}A_p + A_n &= 1 \\ \frac{A_p}{A_n} &= 0 \cdot 689318\end{aligned}\tag{4.18}$$

los resultados obtenidos son:

$$\begin{aligned}A_p &= 0 \cdot 408045cm^2 \\ A_n &= 0 \cdot 591955cm^2\end{aligned}\tag{4.19}$$

con los valores obtenidos de los parámetros geométricos: A_n , A_p , l_n y l_p , se han obtenido las dimensiones de las legs, tomando en cuenta el tipo de material (tipo p y tipo n) así como la dependencia de sus propiedades termoeléctricas en función de

la temperatura, ahora el siguiente paso consiste en incorporar al presente análisis el espesor de la placa de material cerámico ($l_{ceramic}$) y el espesor del puente metálico (l_{metal}). Utilizando estos parámetros, se obtiene el diseño de una termocupla como el que se muestra en la fig.(4.6)

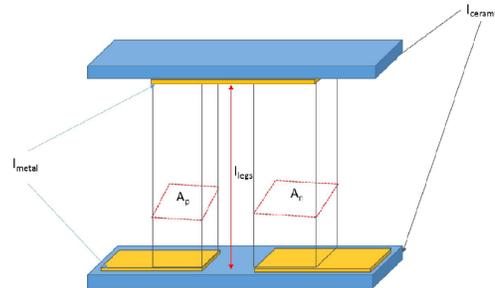


Figura 4.1: diseño obtenido de la termocupla

Este diseño obtenido tiene la característica de tener una estructura realista ya que la placa cerámica y el puente metálico son componentes esenciales de la estructura de una termocupla e inducen efectos en su rendimiento, en las siguientes secciones se obtiene el promedio de las propiedades termoeléctricas y estos resultados en conjunto con los parámetros geométricos ya obtenidos se utilizan para el análisis de la potencia y la eficiencia de este sistema.

4.2. Propiedades dependientes de la temperatura

La tabla (4.2) contiene los valores de: coeficiente Seebeck (α), resistividad eléctrica (ρ) y conductividad térmica (κ), dependientes de la temperatura, del material Bi_2Te_3 , tipo n y tipo p

$T(K)$	$\alpha_p(\mu V/K)$	$\rho_p(10^{-3}\Omega cm)$	$\kappa_p(mW/cmK)$
$T_0 = 298$	173	0.927	9.63
$T_1 = 323$	185	1.015	9.85
$T_2 = 348$	194	1.198	9.87
$T_3 = 373$	200	1.415	9.79
$T_4 = 398$	203	1.632	9.70
$T_5 = 423$	204	1.834	9.71
	$\alpha_n(\mu V/K)$	$\rho_n(mW/cmK)$	$\kappa_n(mW/cmK)$
	-209	2.38	8
	-213	2.61	8.23
	-210	2.79	8.72
	-201	2.90	9.8
	-187	2.94	10.92
	-171	2.92	12.07

Cuadro 4.2: Datos numéricos de las propiedades termoeléctricas del Bi_2Te_3 .

4.2.1. Propiedades promediadas

Usando los datos de la tabla (4.2) se calculan las propiedades promedio utilizando la definición de integral promedio, para una cantidad A ,

$$\bar{A} = \frac{\int_{T_c}^{T_h} A dT}{T_h - T_c} \quad (4.20)$$

en donde la integral se ha calculado utilizando de nuevo la integral numérica (4,7), los valores promedio de las propiedades termoeléctricas, $\bar{\alpha}_{n,p}$, $\bar{\rho}_{n,p}$, $\bar{\kappa}_{n,p}$, que se han obtenido se muestran en la siguiente tabla,

$Bi_2Te_3(tipo p)$	$Bi_2Te_3(tipo n)$
$\bar{\alpha}_p(\mu V/K) = 0.000192$	$\bar{\alpha}_n(\mu V/K) = -0.000206$
$\bar{\rho}_p(10^{-3}\Omega cm) = 0.00122$	$\bar{\rho}_n(10^{-3}\Omega cm) = 0.00274$
$\bar{\kappa}_p = 0.00980(mW/cmK)$	$\bar{\kappa}_n = 0.00904(mW/cmK)$

Cuadro 4.3: propiedades termoeléctricas promediadas del Bi_2Te_3 .

con estos valores promediados y con los parametros dimensionales obtenidos, se hace un análisis de la potencia y la eficiencia producidas por la termocupla, en la siguiente sección estas cantidades son analizadas como función del espesor de la placa cerámica y de la resistencia de carga unida al generador.

4.3. Potencia y Eficiencia

Como es conocido la potencia y la eficiencia de conversión son las cantidades que miden el rendimiento de un generador termoeléctrico, el cual en la realidad es pon-

derado cuando su potencia producida es utilizada para alimentar a una resistencia de carga R_{load} . En este análisis incorporamos el efecto de la placa cerámica y del puente metálico en el rendimiento de la termocupla, para lo cual se introducen sus propiedades: $R_{ceramic}$, $K_{ceramic}$, R_{metal} , K_{metal} y como parámetros geométricos sus longitudes $l_{ceramic}$ y l_{metal} .

4.3.1. Efectos del contacto en la potencia y en la eficiencia

Hasta el momento se han obtenido las dimensiones geométricas de las legs de las termocuplas, sin embargo aun es necesario agregar al presente análisis los componentes que conforman al contacto entre ambas legs, los cuales son el puente metálico y la placa cerámica, estos elementos introducen afectaciones en el rendimiento de la termocupla, existe un elemento externo que es determinante para el funcionamiento apropiado de la termocupla, la cual es la resistencia de carga R_{load} .

Entonces para proceder con el análisis, las conocidas ecuaciones del voltaje y de la corriente eléctrica son escritas ahora en términos de las propiedades termoeléctricas de los materiales de las legs y de los parámetros geométricos.

$$V = \frac{(\alpha_p - \alpha_n)R_{load}}{R_n + R_p + R_{met} + 2R_{cer} + R_{metn} + R_{metp} + R_{load}}(T_H - T_C) \quad (4.21)$$

$$I = \frac{(\alpha_p - \alpha_n)}{R_n + R_p + R_{met} + 2R_{cer} + R_{metn} + R_{metp} + R_{load}}(T_H - T_C) \quad (4.22)$$

las propiedades del material cerámico y del metal son dadas en la siguiente tabla, cabe mencionar que para fines de cálculo se ha seleccionado un espesor del puente metálico de $0 \cdot 01cm$.

Componente	Resistencia(R)	Conductancia(κ)
Ceramico	$\frac{10(l_{ceramico})}{A_{ceramico}}$	$\frac{0.00000107(A_{ceramico})}{l_{ceramico}}$
Metal	$\frac{0.00002(0.01)}{A_{metal}}$	$\frac{0.536(A_{metal})}{0.01}$

Cuadro 4.4: propiedades termoeléctricas de la placa cerámica y del puente metálico

Recurriendo a la definición de potencia eléctrica:

$$P = VI \quad (4.23)$$

y utilizando las ecs.(4.21,4.22), se obtienen la potencia P de la termocupla,

$$P = \left(\frac{(\alpha_p - \alpha_n)R_{load}}{R_n + R_p + R_{met} + 2R_{cer} + R_{metn} + R_{metp} + R_{load}}(T_H - T_C) \right) \quad (4.24)$$

$$\times \left(\frac{(\alpha_p - \alpha_n)}{R_n + R_p + R_{met} + 2R_{cer} + R_{metn} + R_{metp} + R_{load}}(T_H - T_C) \right) \quad (4.25)$$

para obtener la ecuación de la eficiencia térmica, se utiliza la definición:

$$\eta = \frac{P}{Q_{in}} \quad (4.26)$$

y el calor de entrada, dado por:

$$Q_{in} = (\alpha_n + \alpha_p)IT_h - \frac{1}{2}(R_n + R_p + R_{cer} + R_{metal})I^2 \quad (4.27)$$

$$+ \left(K_p + K_n + \left(\frac{K_{ceramico}K_{metal}}{K_{ceramico}K_{metal}} \right) K_{ceramico} \left(\frac{K_{metal}}{K_{ceramico} + K_{metal}} \right) (T_h - T_c) \right) \quad (4.28)$$

A continuación se muestran las gráficas de la potencia y de la eficiencia, cada una como función del espesor de la placa cerámica l_c y de la resistencia de carga R_{load}

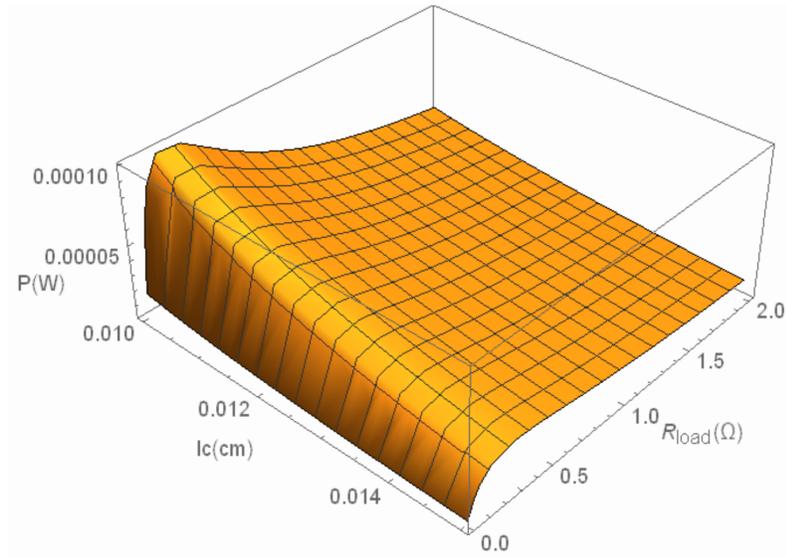


Figura 4.2: Gráfica de la potencia producida por la termocupla, como función del espesor de la placa de material cerámico y de la resistencia de carga R_{load} , para un valor de $l_{metal} = 0.01$ cm

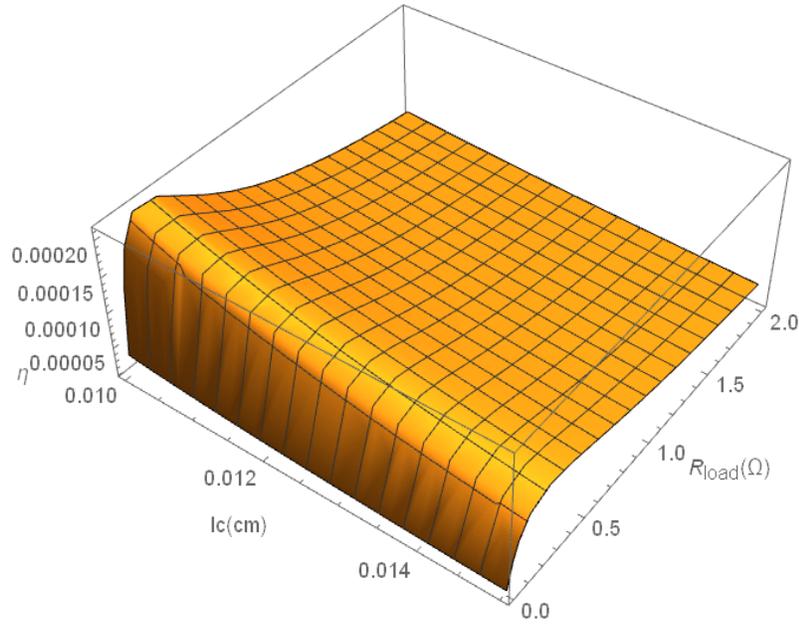


Figura 4.3: Gráfica de la eficiencia de la termocupla, como función del espesor de la placa cerámica y de la resistencia de carga R_{load} , para un valor de $l_{metal} = 0 \cdot 01$ cm

las gráficas (4.3.1 ,4.3.1) demuestran que la potencia y la eficiencia aumentan para valores pequeños del espesor del material cerámico l_c y que existe un valor específico de R_{load} en el cual alcanzan su valor máximo. Para el sistema que se ha estudiado en este trabajo, los valores que generan a esos valores máximos están dados en la siguiente tabla,

<i>Cantidades de rendimiento</i>	$l_{c-max}(cm)$	$R_{load-max}(\Omega)$
$P_{max} = 0 \cdot 0131514(W)$	0 · 15	3 · 01117
$P_{min} = 2 \cdot 8765 * 10^{-7}(W)$	0 · 336056	0 · 00825062
$\eta_{max} = 0 \cdot 0205268$	0 · 15	3 · 01547
$\eta_{min} = 5 \cdot 10416 * 10^{-7}$	0 · 331706	0 · 00913954

Cuadro 4.5: valores maximos de la potencia y eficiencia alcanzadas y los correspondientes valores de l_{c-max} y de $R_{load-max}$, para una termocupla con las características dadas en la seccion (4.1),

como puede notarse en la tabla (4.5) el valor de l_{c-max} para P_{max} y η_{max} es el mismo, sin embargo para el caso de $R_{load-max}$ existe una ligera variación. Este modelo permite entonces seleccionar el valor específico de resistencia de carga (R_{load}) de acuerdo al espesor del puente metálico y del espesor del material cerámico que se establezcan y con los cuales la termocupla alcanzará la máxima potencia y máxima eficiencia.

4.4. Generación de entropía

La entropía es definida en física estadística como una cantidad termodinámica que indica el grado de desorden molecular de un sistema, tomando en cuenta el aspecto microscópico de los materiales termoelectricos es claro que esta definición de entropía es totalmente aplicable, sin embargo debido al tipo de análisis realizado en este trabajo, es necesario acotar la definición, y entonces se considera que la entropía es la parte de la energía de un sistema que no se puede utilizar para producir un trabajo, esto nos lleva a concluir de forma específica para una termocupla (y por supuesto para un *GTC*), que deben existir factores que afectan su rendimiento; en otras palabras de todo el calor que entra a una termocupla existe una porción que se degrada. En esta sección se busca cuantificar por medio de la entropía de la termocupla, el grado de afectación de factores como el espesor del material cerámico (l_c) y la resistencia de carga (R_{load}).

Se establece la ecuación de la entropía

$$\dot{S} = \frac{\dot{Q}}{T} \quad (4.29)$$

en donde: \dot{S} es la variación de entropía, \dot{Q} es el flujo de calor y T la temperatura absoluta.

dado que el sistema que se está estudiando es asumido en la condición de flujo estacionario, la ec.(4.29) se escribe de la siguiente manera,

$$\dot{S} = \frac{Q_C}{T_C} - \frac{Q_H}{T_H} \quad (4.30)$$

de donde,

$$Q_H = (\alpha_p - \alpha_n)T_H I - \frac{1}{2}(R_n + R_p + R_{met} + 2R_{cer} + R_{metn} + R_{metp})I^2 + \left(K_p + K_n + \left(\frac{K_{cer}K_{met}}{K_{cer} + K_{met}} \right) K_{cer} \left(\frac{K_{metn} + K_{metp}}{K_{cer} + K_{metn} + K_{metp}} \right) \right) (T_H - T_C) \quad (4.31)$$

$$Q_C = (\alpha_p - \alpha_n)T_C I + \frac{1}{2}(R_n + R_p + R_{met} + 2R_{cer} + R_{metn} + R_{metp})I^2 + \left(K_p + K_n + \left(\frac{K_{cer}K_{met}}{K_{cer} + K_{met}} \right) K_{cer} \left(\frac{K_{metn} + K_{metp}}{K_{cer} + K_{metn} + K_{metp}} \right) \right) (T_H - T_C) \quad (4.32)$$

sustituyendo las ecs.(4.31, 4.32) en la ec.(??) se obtiene la entropía generada por la termocupla diseñada en este trabajo, la característica principal de este modelo planteado es que tal magnitud, incluye las propiedades térmicas y eléctricas de los materiales termoelectricos asi como del puente metálico y de la placa cerámica, debido a que estas propiedades contienen a los parámetros geométricos, entonces hemos obtenido a la entropía en términos geométricos. En la siguiente gráfica se muestra la generación de entropía como función de R_{load} y de l_c .

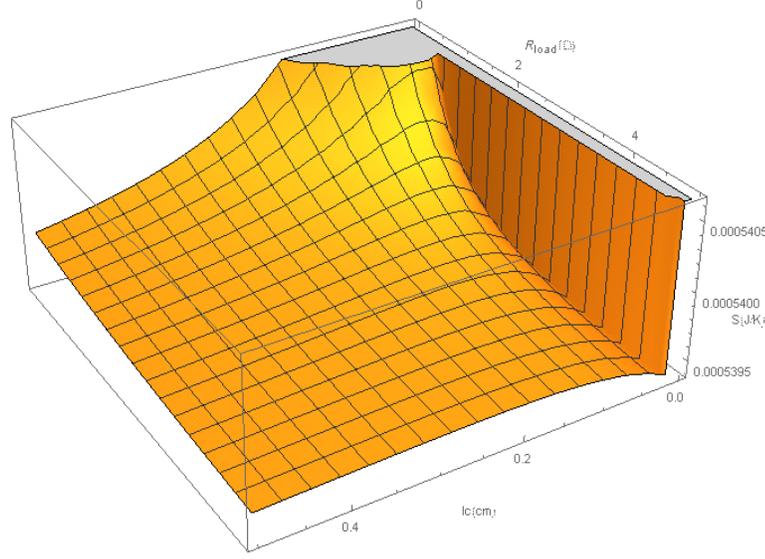


Figura 4.4: Gráfica de la entropía generada por la termocupla, como función del espesor del material cerámico l_c y de la resistencia de carga R_{load}

la gráfica 4.4 muestra el comportamiento de la entropía manteniendo fijas las cantidades $l_{metal} = 0 \cdot 01(mm)$ y $l_{leg} = 1 \cdot 46(mm)$, mientras varían R_{load} y l_c , el dato importante para el estudio es determinar los valores que minimizan a la entropía, y aquellos que la maximizan, para tal propósito se ha aplicado un método de puntos críticos; en la tabla (4,6) se muestran los resultados obtenidos,

$\dot{S}_{max}(J/K)$	$l_{c-max}(cm)$	$R_{load-max}(\Omega)$
0 · 000539937	0 · 333028	0 · 71314
$\dot{S}_{min}(J/K)$	$l_{c-min}(cm)$	$R_{load-min}(\Omega)$
0 · 000539861	0 · 367186	0 · 97156

Cuadro 4.6: valores máximo y mínimo de la entropía generada y los correspondientes valores de l_{c-max} , $R_{load-max}$, l_{c-min} , y $R_{load-min}$, para una termocupla convencional con las características dadas en la sección (4.1).

en la siguiente sección se aplicará la metodología mostrada para el diseño de una termocupla segmentada, posteriormente se hará la comparación de ambos modelos.

4.5. Termocupla Segmentada

Una de las condiciones de operación que determinan la eficiencia de los generadores termoeléctricos es el gradiente de temperatura, hasta el día de hoy no ha sido posible desarrollar un material termoeléctrico que funcione por sí solo en rangos amplios de temperatura ($300 - 1000K$), como resultado de los esfuerzos para poder aprovechar el calor en un amplio intervalo de temperatura, se ha desarrollado la técnica de segmentación, que consiste en unir segmentos de diversos materiales termoeléctricos, permitiendo contacto térmico y eléctrico entre ellos, su principio está sustentado en el hecho de que cada uno de los segmentos estará sometido al rango de temperatura en el cual alcanza su mayor valor de figura de mérito. Físicamente este tipo de termocuplas han sido desarrolladas por Snyder, Caillat y Fleurial en el Jet Propulsion Laboratory (*JPL*), aunque ya existen resultados que han demostrado buenos resultados para su eficiencia $\eta \approx 15$; aun no existen en forma comercial, debido a que su manufactura es de alto costo, por lo cual aun es necesario continuar las investigaciones en este tema, y es el punto a abordar en esta sección.

4.6. Diseño de una Termocupla Segmentada (TS)

En este apartado se muestra la metodología y los resultados obtenidos para el diseño de una termocupla segmentada por medio de la aplicación del formalismo de variables reducidas. Los materiales que se han seleccionado son: (tipo P) Bi_2Te_3 , Zn_4Sb_3 ; (tipo N) Bi_2Te_3 , $CoSb_3$. Las temperaturas de operación que se han seleccionado son: $T_C = 398K$ y $T_H = 573$.

En las tablas(4.33, 4.34)se muestran los valores del producto uk de los materiales Bi_2Te_3 , Zn_4Sb_3 (tipo P) respectivamente;

$T(k)$	$U\kappa_{Bi_2Te_3}(1/V)$
T1 = 398	a1 = 0 · 8466
T2 = 423	a2 = 0 · 8603
T3 = 448	a3 = 0 · 8932
T4 = 473	a4 = 0 · 3339
T5 = 482	a5 = 0

(4.33)

$T(k)$	$U\kappa_{Zn_4Sb_3}(1/V)$
T1 = 482	b1 = 0 · 3167
T2 = 498	b2 = 0 · 4999
T3 = 523	b3 = 0 · 5107
T4 = 548	b4 = 0 · 5257
T5 = 573	b5 = 0 · 5430

(4.34)

En las tablas(4.35, 4.36)se muestran los valores del producto uk de los materiales Bi_2Te_3 , $CoSb_3$ (tipo N) respectivamente;

$T(k)$	$U\kappa_{\text{Bi}_2\text{Te}_3}(1/V)$
T1 = 398	c1 = -0.6933
T2 = 423	c2 = -0.4454
T3 = 438	c3 = 0
□	□
□	□

(4.35)

$T(k)$	$U\kappa_{\text{CoSb}_3}(1/V)$
T1 = 440	d1 = -0.7948
T2 = 448	d2 = -2.4649
T3 = 473	d3 = -2.4387
T4 = 498	d4 = -2.4164
T5 = 523	d5 = -2.3984
T6 = 548	d6 = -2.3855
T7 = 573	d7 = -2.3783

(4.36)

Nuevamente el primer calculo es el cociente A_p/A_n , para tal proposito se aplica nuevamente la ec.(??) (sección del capítulo), sin embargo dado que ahora cada una de las legs esta segmentada, la ecuacion adquiere la siguiente forma,

$$\frac{A_p}{A_n} = \frac{-\int_{T_c}^{T_{i_n}} u_{n1}k_{n1}dT - \int_{T_{i_n}}^{T_h} u_{n2}k_{n2}dT}{\int_{T_c}^{T_{i_p}} u_{p1}k_{p1}dT + \int_{T_{i_p}}^{T_h} u_{p2}k_{p2}dT} \quad (4.37)$$

se debe notar que en el lado derecho de la ec.(4.37) se tienen sumas de integrales, en donde los límites T_{i_n} y T_{i_p} son las temperaturas intermedias en las interfaces de unión entre los segmentos que conforman a las legs tipo n y tipo p, en el caso abordado los valores de T_{i_n} y T_{i_p} son 482 K y 438 K respectivamente.

el valor obtenido del cociente es:

$$\frac{A_p}{A_n} = 3.32 \quad (4.38)$$

aplicando el tratamiento de las secciones (4.14.2)se obtuvieron los siguientes parámetros del termocupla segmentada,

Parametro	$\text{Bi}_2\text{Te}_3(P)$	$\text{Zn}_4\text{Sb}_3(P)$	$\text{Bi}_2\text{Te}_3(N)$	$\text{CoSb}_3(N)$
$J(A/cm^2)$	29.1654	29.1654	96.9622	96.9622
$l(mm)$	1.75556	1.55887	0.104654	3.20978
$A(cm^2)$	0.768763	0.768763	0.231237	0.231237
$\alpha(V/K)$	0.0002009	0.00017307	0.000172	0.0001675
$\kappa(J/m)$	0.010071	0.005961	0.011996	0.0400063
$\rho(\Omega)$	0.0019938	0.00275966	0.002916	0.000844

Cuadro 4.7: Densidad de corriente, parámetros dimensionales y propiedades termoeléctricas promediadas de los segmentos.

La tabla 4.6 contiene toda la información respecto a las dimensiones de cada uno de los segmentos que conforman a las legs de las termocuplas, en la fig.(4.5) se muestra un bosquejo del diseño, se debe notar que existe diferencia de áreas y de longitud entre los segmentos, aunque sean del mismo material, como es el caso del Bi_2Te_3 .

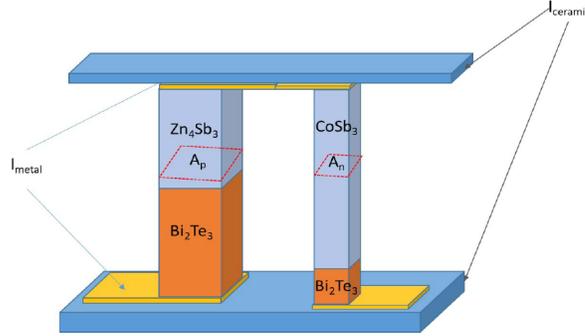


Figura 4.5: Diseño obtenido de la termocupla segmentada

4.7. Potencia y Eficiencia de la Termocupla Segmentada

De manera similar a la sección (4.1) ahora se analizan las cantidades de rendimiento P y η , lo primero es obtener las ecuaciones de la corriente y del voltaje producidos por la termocupla,

$$I = \frac{(\alpha_{p-efectivo} - \alpha_{n-efectivo})}{R_{n1} + R_{n2} + R_{p1} + R_{p2} + R_{met} + 2R_{cer} + R_{metn} + R_{metp} + R_{load}} \quad (573 - 398) \quad (4.39)$$

$$V = \frac{(\alpha_{p-efectivo} - \alpha_{n-efectivo})R_{load}}{R_{n1} + R_{n2} + R_{p1} + R_{p2} + R_{met} + 2R_{cer} + R_{metn} + R_{metp} + R_{load}} \quad (573 - 398) \quad (4.40)$$

donde,

$$\alpha_{p-efectivo} = \frac{\kappa_{p1}\alpha_{p2} + \kappa_{p2}\alpha_{p1}}{\kappa_{p1} + \kappa_{p2}} \quad (4.41)$$

$$\alpha_{n-efectivo} = \frac{\kappa_{n1}\alpha_{n2} + \kappa_{n2}\alpha_{n1}}{\kappa_{n1} + \kappa_{n2}} \quad (4.42)$$

puede notarse en las ecuaciones anteriores que nuevamente aparecen las contribuciones de la placa cerámica y del puente metálico, también es importante mencionar

que se debe formular un coeficiente Seebeck efectivo que contiene las contribuciones de los segmentos termoeléctricos.
el comportamiento de la potencia ($P = VI$) producida por la TS se muestra en la siguiente superficie,

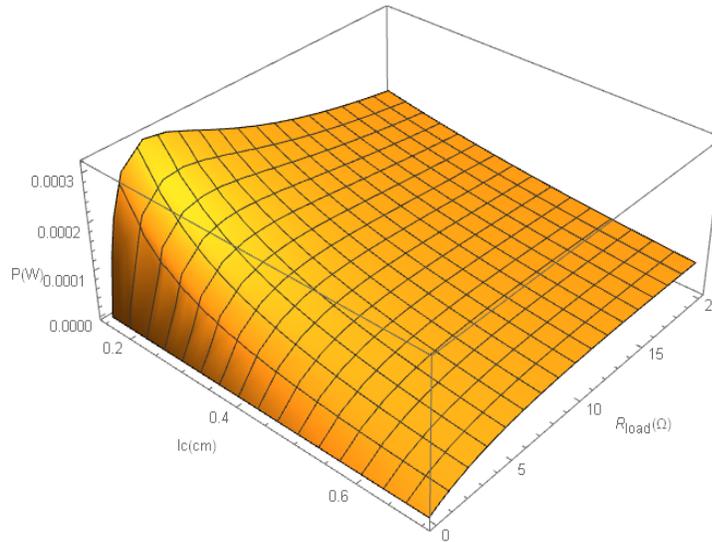


Figura 4.6: Potencia generada por la termocupla compuesta de legs segmentadas, como función de la resistencia de carga R_{load} y del espesor del material cerámico

posteriormente la eficiencia de la termocupla segmentada es analizada, utilizando los valores de las propiedades termoeléctricas de los materiales se ha obtenido la gráfica(4.7),

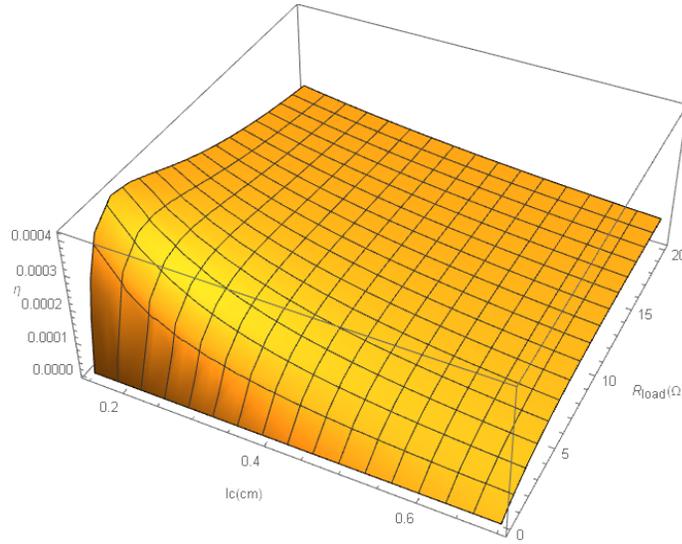


Figura 4.7: Eficiencia de la termocupla de legs segmentadas, como funcion de la resistencia de carga R_{load} y del espesor del material ceramico

se observa nuevamente que la potencia P_{seg} y la eficiencia η_{seg} , crecen conforme el valor de l_c disminuye y que existe un valor específico con el cual cada una alcanza su valor máximo. La tabla (4.8) muestra los valores máximos de P_{seg} y η_{seg} así como las cantidades (l_c) y (R_{load}) correspondientes.

<i>Cantidades de rendimiento</i>	$l_{ceramic-max}(cm)$	$R_{load-max}(\Omega)$
$P_{max-segmentado} = 0 \cdot 000318043(W)$	0 · 15	3 · 02326
$\eta_{max-segmentado} = 0 \cdot 000415561$	0 · 15	3 · 02951

Cuadro 4.8: valores máximos de la potencia y eficiencia alcanzados por la termocupla segmentada y los correspondientes valores de l_{c-max} y de $R_{load-max}$,

4.7.1. Entropía de la Termocupla Segmentada

Para el análisis de la entropía de la termocupla segmentada, se definen las ecuaciones de los calores de entrada (Q_H) y de salida (Q_C), así que nuevamente son aplicadas las cuaciones (4.31) y (4.32),

$$Q_H = (\alpha_{p-efectivo} + \alpha_{n-efectivo})T_H I - \frac{1}{2}(R_{n1} + R_{n2} + R_{p1} + R_{p2} + R_{met} + 2R_{cer} + R_{metn} + R_{metp})I^2 + (k_{eq-p} + k_{eq-n})(T_H - T_C) \quad (4.43)$$

$$Q_C = (\alpha_{p-efectivo} + \alpha_{n-efectivo})IT_c + \frac{1}{2}(R_{n1} + R_{n2} + R_{p1} + R_{p2} + R_{met} + 2R_{cer} + R_{metn} + R_{metp})I^2 + (k_{eq-p} + k_{eq-n})(T_H - T_C) \quad (4.44)$$

se deben notar las cantidades ($\alpha_{n/p-efectivo}$) y ($k_{eq-n/p}$) las cuales son el coeficiente Seebeck efectivo y la conductancia térmica equivalente respectivamente; ambas cantidades aparecen como el resultado de la combinación de dos materiales para formar las legs de una termocupla, cada una de estas nuevas cantidades están definidas de la siguiente manera:

$$\alpha_{p-efectivo} = \frac{\kappa_{p1}\alpha_{p2} + \kappa_{p2}\alpha_{p1}}{\kappa_{p1} + \kappa_{p2}} \quad (4.45)$$

$$\alpha_{n-efectivo} = \frac{\kappa_{n1}\alpha_{n2} + \kappa_{n2}\alpha_{n1}}{\kappa_{n1} + \kappa_{p2}} \quad (4.46)$$

$$k_{eqp} = \frac{K_{p1}K_{p2}K_{metp}K_{cer}}{(K_{p1} + K_{p2})(K_{metp}K_{cer}) + (K_{p1}K_{p2})(2K_{cer} + 2K_{metp})} \quad (4.47)$$

$$k_{eqn} = \frac{K_{n1}K_{n2}K_{metn}K_{cer}}{(K_{n1} + K_{n2})(K_{metn}K_{cer}) + (K_{n1}K_{n2})(2K_{cer} + 2K_{metn})} \quad (4.48)$$

combinando las ecs.(4.43,4.44) con la ec.(4.29), se formula la entropía de la termocupla segmentada, de nuevo es importante mencionar que en esta formulación se incluyen parámetros dimensionales (geométricos) de la termocupla, los cuales son: espesor de la placa cerámica y del puente metálico, área de sección transversal de las legs tipo N y tipo P , así como las longitudes de cada uno de los segmentos que las componen. Este resultado pone de manifiesto la relación que existe entre la entropía y la geometría de un sistema en donde existe un flujo de energía. La fig.(4.8) muestra el comportamiento de la entropía de la termocupla segmentada como función del espesor de la placa cerámica (l_c) y de la resistencia de carga (R_{load}).

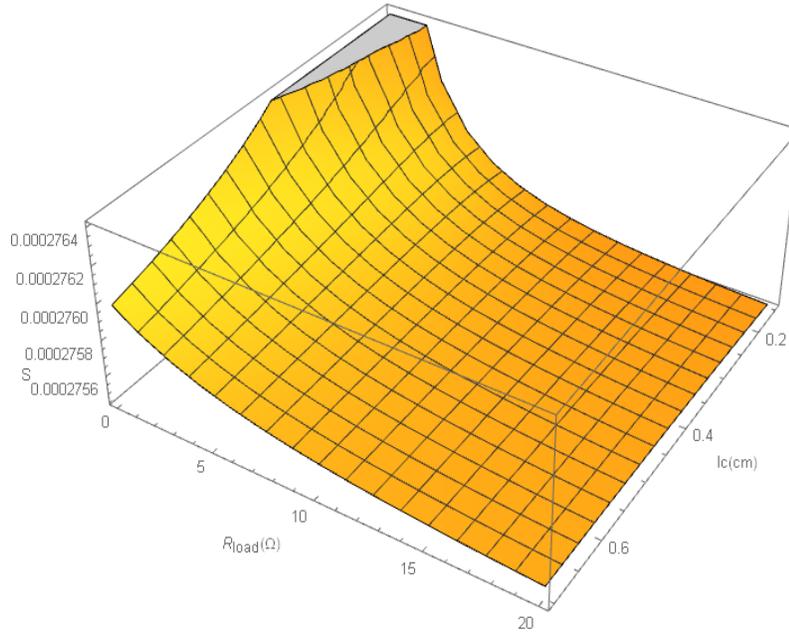


Figura 4.8: Gráfica de la entropía generada en la termocupla segmentada como función de l_c y R_{load}

nuevamente la gráfica muestra que existe un valor mínimo de la entropía, así que de manera similar como se realizó para la termocupla convencional, se han obtenido los valores máximo y mínimo de la entropía generado por la termocupla segmentada y por supuesto los valores de los parametros l_c y R_{load} que generan a estos puntos extremos, ver tabla (*ref maximize entropy segmen*)

$\dot{S}_{max-segmentado}(J/K)$	$l_{ceramic-max}(cm)$	$R_{load-max}(\Omega)$
0 · 000275988	0 · 532151	1 · 55207
$\dot{S}_{min-segmentado}(J/K)$	$l_{ceramic-min}(cm)$	$R_{load-min}(\Omega)$
0 · 000275642	0 · 514516	8 · 71606

Cuadro 4.9: valores máximo y mínimo de la entropía generada y los correspondientes valores de l_{c-max} , $R_{load-max}$, l_{c-min} , y $R_{load-min}$, para el caso de la termocupla segmentada.

Viabilidad de la termocupla segmentada mediante el factor de compatibilidad

Un aspecto importante a tener en cuenta en el diseño de termocuplas segmentadas es que no cualquier combinación de materiales se apropiada, ya que si no se toma en cuenta este punto, entonces existe el riesgo de construir una termocupla que tenga una baja eficiencia incluso aún mas baja que la de una termocupla convencional. Un recurso muy útil para evaluar una combinación de materiales es el factor de compatibilidad (S), el cual está definido como:

$$S = \frac{\sqrt{1 + Z\bar{T}} - 1}{\alpha\bar{T}} \quad (4.49)$$

aplicando la ecuación (4.49) se puede confirmar que los materiales seleccionados en el sistema estudiado en este trabajo son correctos para la segmentación, ver tabla (4.10), se puede observar que los valores de S entre los materiales del tipo p y los del tipo n difieren en un factor no mayor a 2, tal como lo indica la regla,

Material	S
$Bi_2Te_3(P)$	4 · 21673
Zn_4Sb_3	4 · 38333
$Bi_2Te_3(N)$	2 · 27283
$CoSb_3$	2 · 2631

Cuadro 4.10: Valores del factor de compatibilidad S para cada uno de los materiales seleccionados para segmentación

4.8. Comparacion entre la Termocupla Convencional y la Termocupla Segmentada

De la fig.(4.6) puede observarse que nuevamente existe un valor de R_{load} que maximiza la potencia, mientras que el espesor de la placa cerámica debe ser lo mas pequeño posible. Si comparamos este resultado con la superficie de potencia de la termocupla convencional se puede observar que la potencia aumenta en un factor de tres, lo cual muestra que los materiales utilizados en los segmentos están funcionando en el rango de temperatura apropiado, entendiéndose por apropiado como aquel en el cual los materiales alcanzan su máximo desempeño. Es notable que este incremento de la potencia se ha alcanzado al aumentar el rango de temperatura en $75K$, (la termocupla convencional funciona en un rango de temperatura de $100K$, mientras que la termocupla segmentada funciona en un rango de temperatura de $175K$), entonces se hace evidente la ventaja de este tipo de termocuplas en rangos de temperatura amplios. Además es importante mencionar que otro aspecto por el cual es necesario recurrir a la técnica de segmentación se debe a que los materiales son limitados por el punto de fundición. Por ejemplo el $BiTe$ funciona en un rango de $300 - 500(K)$ y su punto de fundición es en $859K$, el $PbTe$ tiene su mejor rendimiento en el rango de $500 - 900(K)$ y su punto de fundición es en $1197K$.

De las figs. (4.3.1) y (4.7) es notable que $\eta_{segmentado} \approx 2\eta_{convencional}$, entonces de acuerdo con resultados reportados en otros trabajos, el nuevo sistema obtenido cumple con el objetivo de incrementar la eficiencia de los materiales cuando son combinados con otros, ya que de forma individual tales materiales no podrían alcanzar un valor mayor de eficiencia [?]. Con la termocupla segmentada se podría construir un TEG con eficiencia de entre 2 y 4 %, para un número de termocuplas de 70 y 100 respectivamente, operando con temperaturas de $T_c = 398K$ y $T_h = 573K$. Cabe mencionar que una eficiencia de 4 % ya es aceptable a nivel comercial.

De la tabla (4.9) se observa que la entropía generada por este nuevo sistema es menor en comparación que la entropía generada por la termocupla convencional obtenida en la sección anterior, ($\dot{S}_{segmentado}$ aproximadamente 370 veces menor que $\dot{S}_{convencional}$), este resultado muestra que esta termocupla de legs segmentadas tiene un mejor aprovechamiento de la energía que una termocupla convencional, este resultado está relacionado con el hecho de que los materiales del sistema segmentado están trabajando en el rango de temperatura más apropiado y hay un indicio de que el sistema ha sido diseñado de manera correcta (es decir que el sistema cuenta con un buen rendimiento).

Al analizar los resultados de las tablas (4.5, 4.8) se puede determinar que: para el caso de R_{load} ésta variable maximiza a la entropía de los sistemas convencional y segmentado en valores de $R_{load-convencional} = 1 \cdot 32633$ y $R_{load-segmentado} = 1 \cdot 29733$, respectivamente, mientras que estos valores se minimizan en $R_{load-convencional} = 0 \cdot 71314$ y $R_{load-segmentado} = 1 \cdot 55207$, la potencia y la eficiencia de cada uno de estos sistemas se maximizan en valores de $R_{load-convencional} = 3 \cdot 01$ y $R_{load-segmentado} = 3 \cdot 02$ respectivamente; entonces estos resultados indican que para los valores de rangos de temperatura que se están manejando en este trabajo, ambos sistemas alcanzarán su

mejor desempeño en un rango de $1.3 \leq R_{load} \leq 3.02$. Respecto al parámetro $l_{ceramic}$, se observa que la potencia y eficiencia de la termocupla convencional se maximizan en el valor mínimo $l_{ceramic} = 0.15cm$, mientras que la entropía se minimiza en $l_{ceramic} = 0.36cm$, en el caso de la termocupla segmentada los valores correspondientes son $l_{ceramic-seg} = 0.15$ (máximas potencia y eficiencia) y $l_{ceramic-seg} = 0.51$ (mínima entropía).

Capítulo 5

Nuevos Sistemas Termoeléctricos Compuestos con Parámetros Geométricos

En el capítulo 3 se mostró el análisis de : la figura de mérito, potencia y eficiencia de dos diseños de sistemas termoeléctricos compuestos, los cuales demostraron los mejores resultados dentro de un conjunto de diversos modelos físicos planteados, estos modelos fueron: a) dos etapas conectadas térmicamente y eléctricamente en serie, b) termocupla convencional y termocupla segmentada conectadas térmicamente y eléctricamente en paralelo. En este nuevo apartado aplicaremos la metodología y resultados expuesto en los capítulos tres y cuatro, para analizar estos sistemas compuestos, con la finalidad de obtener el mejor diseño posible para cada caso. Lo que en esta sección se expone mostrará el aporte del presente trabajo al diseño de nuevos sistemas termoeléctricos compuestos, los cuales podrían ser útiles para aplicaciones a amplios rangos de temperatura,

5.1. Diseño del sistema SC

Las tablas muestran los valores de la cantidad (uk) de cada uno de los materiales $BiTe$, $PbTe$, $SiGe$ para el rango de temperaturas establecido de cada uno, únicamente se contaba con los datos experimentales de coeficiente Seebeck, resistividad eléctrica y conductividad térmica, así que los valores de la cantidad uk fueron calculados mediante una fórmula de iteración de diferencias finitas.

$T(C)$	$u_p k_p dT (A/cm)$	$u_n k_n dT (A/cm)$
$T_0 = 25$	$u_p k_p(T_0) = 0 \cdot 821434067$	$u_n k_n(T_0) = -0 \cdot 477815956$
$T_1 = 50$	$u_p k_p(T_1) = 0 \cdot 840125052$	$u_n k_n(T_1) = -0 \cdot 500499432$
$T_2 = 75$	$u_p k_p(T_2) = 0 \cdot 842033485$	$u_n k_n(T_2) = -0 \cdot 548119092$
$T_3 = 100$	$u_p k_p(T_3) = 0 \cdot 842033485$	$u_n k_n(T_3) = -0 \cdot 613923072$

Cuadro 5.1: Datos numericos del producto uk del material $BiTe$ tipo p y tipo n, en el rango de temperatura de 25 - 100 C, para la termocupla SC

$T(C)$	$u_p k_p dT (A/cm)$	$u_n k_n dT (A/cm)$
$T_0 = 25$	$u_p k_p(T_0) = 1 \cdot 330544467$	$u_n k_n(T_0) = -3 \cdot 065501454$
$T_1 = 50$	$u_p k_p(T_1) = 1 \cdot 222212751$	$u_n k_n(T_1) = -2 \cdot 739664648$
$T_2 = 75$	$u_p k_p(T_2) = 1 \cdot 102654335$	$u_n k_n(T_2) = -2 \cdot 538692239$
$T_3 = 100$	$u_p k_p(T_3) = 1 \cdot 133327394$	$u_n k_n(T_3) = -2 \cdot 425389804$

Cuadro 5.2: Datos numericos del producto uk del material $PbTe$ tipo p y tipo n, en el rango de temperatura de 25 - 100 C, para la termocupla SC

$T(C)$	$u_p k_p dT (A/cm)$	$u_n k_n dT (A/cm)$
$T_0 = 100$	$u_p k_p(T_0) = 4 \cdot 449271592$	$u_n k_n(T_0) = -3 \cdot 874812768$
$T_1 = 125$	$u_p k_p(T_1) = 4 \cdot 453389404$	$u_n k_n(T_1) = -3 \cdot 866965617$
$T_2 = 150$	$u_p k_p(T_2) = 4 \cdot 467470414$	$u_n k_n(T_2) = -3 \cdot 869370488$
$T_3 = 175$	$u_p k_p(T_3) = 4 \cdot 491163931$	$u_n k_n(T_3) = -3 \cdot 882051001$

Cuadro 5.3: Datos numericos del producto uk del material $SiGe$ tipo p y tipo n, en el rango de temperatura de 100 - 175 C, para la termocupla SC

nuevamente la ecuaciones (4.6), (4.12), (??) y (4.18) de la sección (4.1) son aplicadas para calcular los parámetros geométricos de cada uno de los materiales,

$$\frac{A_p}{A_n} = \frac{-J_n}{J_p} = \frac{-\int_{T_c}^{T_h} u_n \kappa_n dT}{\int_{T_c}^{T_h} u_p \kappa_p dT} \quad (5.1)$$

$$J_p = \frac{U_{total-h}}{A_{total}} \frac{1 + \frac{A_n}{A_p}}{\Phi_{p-h} - \Phi_{n-h}} \quad (5.2)$$

$$\int_{T_c}^{T_h} k_{n,p} u_{n,p} dT = J_{n,p} l_{n,p} \quad (5.3)$$

$$\begin{aligned} A_p + A_n &= 1 \\ \frac{A_p}{A_n} &= 0 \cdot 689318 \end{aligned} \quad (5.4)$$

de igual forma la ecuación (4.20) fué utilizada para promediar a las propiedades termoeléctricas de cada uno de los materiales

$$\bar{A} = \frac{\int_{T_c}^{T_h} A dT}{T_h - T_c} \quad (5.5)$$

dado que la metodología de cálculo ha sido explicada con el mayor detalle posible en el capítulo 4, tanto para termocupla convencional como para termocupla segmentada, de forma inmediata se presentan los resultados obtenidos para el sistema (*SC*),

<i>Propiedad/parametro</i>	$\bar{\alpha}$	$\bar{\rho}$	$\bar{\kappa}$	<i>L</i>	<i>A</i>
<i>BiTe(N)</i> (25 – 100 <i>C</i>)	–0,000209	0,0000231	0,0085812	1,05032511	0,612988
<i>BiTe(P)</i> (25 – 100 <i>C</i>)	0,00018875	0,0000741	0,00979	1,050325111	0,38701137
<i>PbTe(N)</i> (25 – 100)	–0,000185	0,001600	0,0243375	1,0316115	0,30679819
<i>PbTe(P)</i> (25 – 100)	0,000289375	0,0095625	0,0228875	1,03161154	0,69320180
<i>SiGe(N)</i> (100 – 175 <i>C</i>)	–0,000175	0,0000741	0,0480875	2,0019807	0,53552738
<i>SiGe(P)</i> (100 – 175 <i>C</i>)	0,000158	0,0000706845	0,050675	2,0019807	0,46447261

Cuadro 5.4: resultados obtenidos, por la metodología de variables reducidas, de las propiedades termoeléctricas promediadas y parámetros geométricos de cada uno de los materiales *BiTe*, *PbTe* y *SiGe* en sus respectivos rangos de temperatura, para la termocupla *SC*

con todos los valores de la tabla (5.1) se obtuvieron las ecuaciones de la potencia (P_{SC}) y de la eficiencia (η_{SC}) para posteriormente obtener las correspondientes superficies de cada una de estas cantidades en función de (l_c) y (R_{load}),

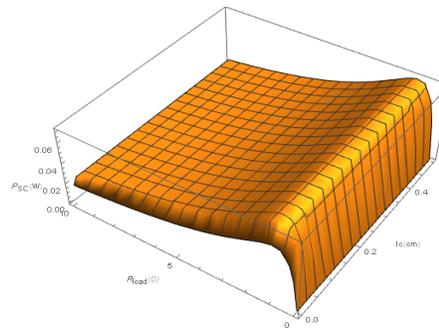


Figura 5.1: Potencia de la termocupla *SC* como función del espesor de la placa cerámica l_c y de la resistencia de carga R_{load} , con un espesor del puente metálico $l_{metal} = 0,01cm$

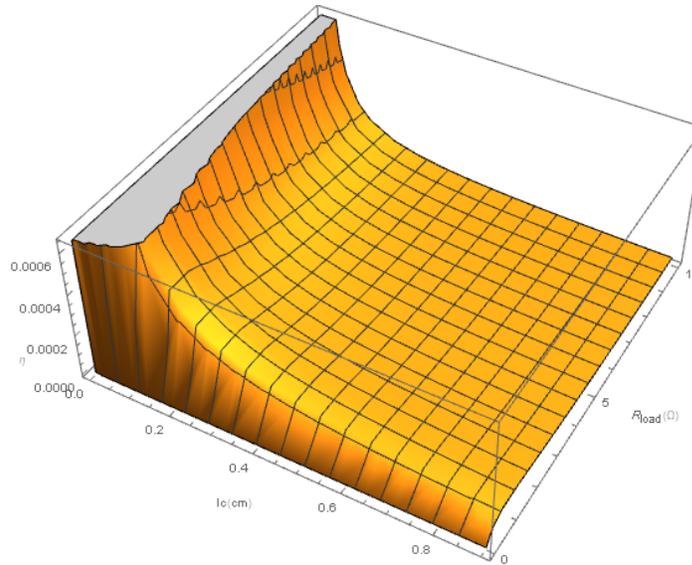


Figura 5.2: Eficiencia de la termocupla SC como funcion del espesor de la placa ceramica l_c y de la resistencia de carga R_{load} , con un espesor del puente metalico $l_{metal} = 0,01cm$

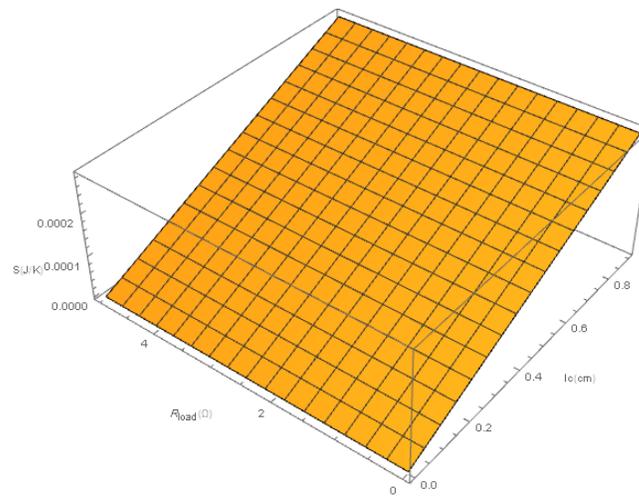


Figura 5.3: Entropia de la termocupla SC como funcion del espesor de la placa ceramica l_c y de la resistencia de carga R_{load} , con un espesor del puente metalico $l_{metal} = 0,01cm$

Las gráficas muestran que la potencia y la eficiencia de este sistema son mayores respecto a las potencias y eficiencias de los sistemas estudiados anteriormente (termocupla convencional y termocupla segmentada), se observa que respecto a (l_c), la cantidad (P_{SC}) alcanza un único valor máximo, antes del cual decae y después del cual se mantiene constante, mientras que respecto a (R_{load}) igual alcanza un valor máximo antes y después del cual su valor decae; la cantidad (η_{SC}) aumenta si (l_c)

disminuye y alcanza un único valor máximo respecto a (R_{load}); en el caso de la entropía (S_{SC}) ésta presenta un comportamiento lineal respecto a ambos parámetros, disminuyendo su valor conforme (l_c) se acerca a 0, y se comporta de forma constante respecto a (R_{load}) para cada punto (l_c).

La tabla (5,5) muestra los valores máximos y mínimos de P_{SC} , η_{SC} y S_{SC} con sus respectivos valores de (l_c) y (R_{load}).

Cantidades de rendimiento	$l_c(cm)$	$R_{load}(\Omega)$
$P_{max} = 0 \cdot 0725336(W)$	0 · 418881	1 · 0
$P_{min} = 0 \cdot 0235394(W)$	0 · 00100021	9 · 99995
$\eta_{max} = 0 \cdot 0720677$	0 · 001	1 · 0
$\eta_{min} = 0 \cdot 0000288061$	0 · 893455	9 · 96129
$S_{max} = 0 \cdot 000160123(J/K)$	0 · 49966	2 · 00666
$S_{min} = 4 \cdot 27313 \times 10^{-7}(J/K)$	0 · 00127629	1 · 8224

Cuadro 5.5: valores maximos y mínimos de la potencia, eficiencia y entropía alcanzadas y los correspondientes valores de l_c y de R_{load} , de la termocupla SC

en la tabla (5,5) se observa que los correspondientes valores de (l_c) para (P_{SC-max}) y (η_{SC-max}) son diferentes entre sí, mientras que sí coinciden en el valor de (R_{load}). De forma similar ocurre cuando se comparan los valores de P_{SC-min} y η_{SC-min} . Mientras que el valor de l_c que minimiza a la entropía es muy aproximado al valor de l_c que maximiza a la eficiencia.

5.2. Diseño del sistema PSC

De forma similar al sistema anterior, ahora se muestran las tablas del parámetro uk de cada uno de los materiales en el rango de temperatura de 25 - 175C, es importante recordar que esta estructura se conforma de una termocupla convencional de $BiTe$ que funciona en el intervalo completo de (25 – 175C) y de una termocupla segmentada compuesta de los materiales $SiGe$ (25 – 100C) y $PbTe$ (100 – 175C),

$T(C)$	$u_p k_p dT(A/cm)$	$u_n k_n dT(A/cm)$
$T_0 = 25$	$u_p k_p(T_0) = 4 \cdot 086485148$	$u_n k_n(T_0) = -2 \cdot 81661213$
$T_1 = 50$	$u_p k_p(T_1) = 4 \cdot 0480588$	$u_n k_n(T_1) = -2 \cdot 797444447$
$T_2 = 75$	$u_p k_p(T_2) = 4 \cdot 079911668$	$u_n k_n(T_2) = -2 \cdot 783670349$
$T_3 = 100$	$u_p k_p(T_3) = 4 \cdot 125919432$	$u_n k_n(T_3) = -2 \cdot 22805723$

Cuadro 5.6: Datos numericos del producto uk del material $SiGe$ tipo p y tipo n, en el rango de temperatura de 25 - 100 C, para la termocupla PSC

$T(C)$	$u_p k_p dT(A/cm)$	$u_n k_n dT(A/cm)$
$T_0 = 100$	$u_p k_p(T_0) = 1 \cdot 102654335$	$u_n k_n(T_0) = -2 \cdot 538692239$
$T_1 = 125$	$u_p k_p(T_1) = 1 \cdot 133327394$	$u_n k_n(T_1) = -2 \cdot 425389804$
$T_2 = 150$	$u_p k_p(T_2) = 1 \cdot 26675495$	$u_n k_n(T_2) = -2 \cdot 328343899$
$T_3 = 175$	$u_p k_p(T_3) = 1 \cdot 323111943$	$u_n k_n(T_3) = -2 \cdot 22805723$

Cuadro 5.7: Datos numericos del producto uk del material $PbTe$ tipo p y tipo n, en el rango de temperatura de 100 - 175 C, para la termocupla PSC

$T(C)$	$u_p k_p dT(A/cm)$	$u_n k_n dT(A/cm)$
$T_0 = 25$	$u_p k_p(T_0) = 0 \cdot 82605089$	$u_n k_n(T_0) = -0 \cdot 477815956$
$T_1 = 50$	$u_p k_p(T_1) = 0 \cdot 840125052$	$u_n k_n(T_1) = -0 \cdot 500499432$
$T_2 = 75$	$u_p k_p(T_2) = 0 \cdot 842033485$	$u_n k_n(T_2) = -0 \cdot 548119092$
$T_3 = 100$	$u_p k_p(T_0) = 0 \cdot 839414006$	$u_n k_n(T_0) = -0 \cdot 613923072$
$T_4 = 125$	$u_p k_p(T_1) = 0 \cdot 840631067$	$u_n k_n(T_1) = -0 \cdot 681168424$
$T_5 = 150$	$u_p k_p(T_2) = 0 \cdot 854490955$	$u_n k_n(T_2) = -0 \cdot 736559252$
$T_6 = 175$	$u_p k_p(T_3) = 0 \cdot 889620732$	$u_n k_n(T_3) = -0 \cdot 787559252$

Cuadro 5.8: Datos numericos del producto uk del material $BiTe$ tipo p y tipo n, en el rango de temperatura de 25 - 175 C, para la termocupla PSC

aplicando de nuevo las ecuaciones (5.15.35.4) se obtuvieron los parámetros que permiten realizar el diseño del sistema (PSC), los cuales se muestran en la tabla (5.2)

Propiedad/parametro	$\bar{\alpha}$	$\bar{\rho}$	$\bar{\kappa}$	L	A
$SiGe(N)(25 - 100C)$	-0,000148	0,001397	0,0522625	1,0858	0,50509
$SiGe(P)(25 - 100C)$	0,000132	0,00132	0,0522625	1,552189	0,494908
$PbTe(N)(100 - 175)$	-0,000217	$4,5625 * 10^{-6}$	0,0195	0,92472	0,50509
$PbTe(P)(100 - 175)$	0,000233	0,030375	0,0177500	0,45837	0,4949084
$BiTe(N)(25 - 175C)$	-0,000194	0,00292	0,01036	1,99828	0,577661
$BiTe(P)(25 - 175C)$	0,000197	0,0015235	0,009745	1,99828	0,422338

Cuadro 5.9: resultados obtenidos, por la metodología de variables reducidas, de las propiedades termoeléctricas promediadas y parámetros geométricos de cada uno de los materiales $BiTe$, $PbTe$ y $SiGe$ en sus respectivos rangos de temperatura, para la termocupla PSC

con los resultados de la tabla (5.2) se obtuvieron las ecuaciones de la potencia (P_{PSC}) y de la eficiencia (η_{PSC}), para luego generar las gráficas del rendimiento del sistema (PSC) respecto a los parámetros (l_c) y (R_{load}),

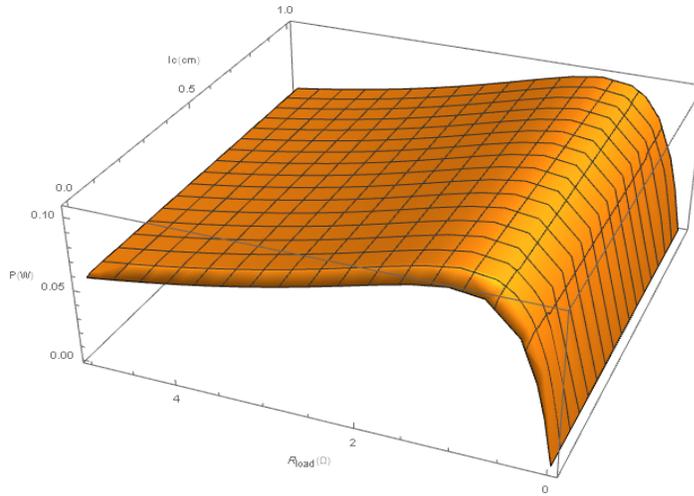


Figura 5.4: Potencia de la termocupla PSC como función del espesor de la placa cerámica l_c y de la resistencia de carga R_{load} , con un espesor del puente metálico $l_{metal} = 0,01cm$

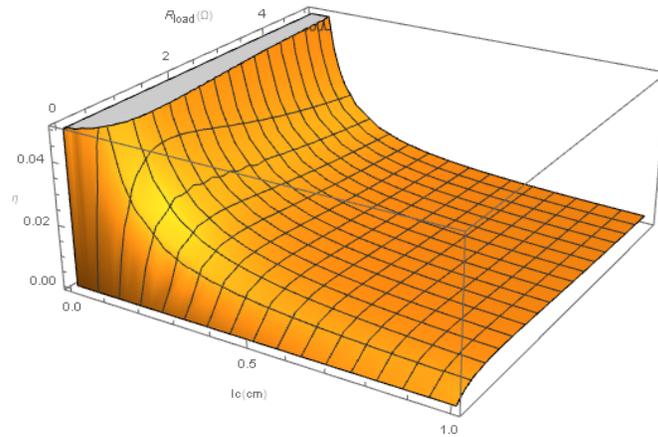


Figura 5.5: Eficiencia de la termocupla PSC como función del espesor de la placa cerámica l_c y de la resistencia de carga R_{load} , con un espesor del puente metálico $l_{metal} = 0,01cm$

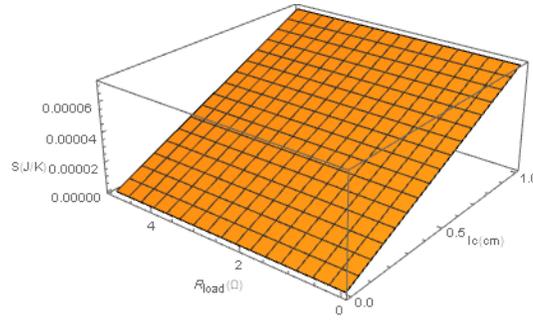


Figura 5.6: Entropía de la termocupla PSC como función del espesor de la placa cerámica l_c y de la resistencia de carga R_{load} , con un espesor del puente metálico $l_{metal} = 0,01cm$

las gráficas (5.2), (??) muestran que la potencia y eficiencia de la termocupla (PSC) son mayores que las de la termocupla (SC), la potencia (P_{PSC}) igual alcanza su máximo en un valor específico de (l_c), después del cual se mantiene constante, y respecto a R_{load} alcanza por única vez su valor máximo, decayendo antes y después de ese valor ($R_{load-max}$), en el caso de la eficiencia (η_{PSC}) esta cantidad aumenta conforme (l_c) se acerca a cero, y al igual que P_{PSC} , alcanza su valor máximo una sola vez respecto a R_{load} . La entropía (??) presenta un comportamiento lineal respecto a (l_c) y respecto a (R_{load}); se observa nuevamente que sus valores mínimos son favorecidos cuando (l_c) disminuye, y se mantiene constante en todo valor de (R_{load}) una vez que se ha seleccionado el valor de (l_c).

La tabla (5,10) muestra los valores máximos y mínimos de P_{SC} , η_{SC} y S_{SC} con sus respectivos valores de (l_c) y (R_{load}).

Cantidades de rendimiento	$l_c(cm)$	$R_{load}(\Omega)$
$P_{max} = 0 \cdot 105768(W)$	0.519488	1.0
$P_{min} = 8 \cdot 66527 \times 10^{-8}(W)$	0.411892	$2 \cdot 04819 \times 10^{-7}$
$\eta_{max} = 0 \cdot 0502219$	0.1	1.0
$\eta_{min} = 9 \cdot 01039 \times 10^{-8}$	0.666578	$2 \cdot 9859510^{-6}$
$S_{max} = 0 \cdot 0000720364(J/K)$	0.99902	0.781806
$S_{min} = 1 \cdot 10785 \times 10^{-7}(J/K)$	0.00138517	2.5

Cuadro 5.10: valores maximos y mínimos de la potencia, eficiencia y entropía alcanzadas y los correspondientes valores de l_c y de R_{load} , de la termocupla PSC

de la tabla (5,10) se observa que el valor de (l_c) que maximiza a P_{PSC} y a (η_{PSC}) es diferente para cada una de estas cantidades, mientras que sí coinciden en su valor de R_{load} , en lo que respecta a los mínimos de estas cantidades, estos son alcanzados en l_c y R_{load} similares, mientras que en el caso de la entropía, los valores de (l_c) que la maximizan y minimizan confirman que lo que conviene para el rendimiento de la termocupla es que el espesor de la placa de material cerámico sea lo mas pequeño

posible, finalmente, si se observan los números de R_{load} que la minimizan y que la maximizan, estos se ubican antes y después respecto al valor de $R_{load} = 1$ que maximiza a la potencia (P_{PSC}) y a la eficiencia (η_{PSC}).

Capítulo 6

Conclusiones

Mediante este trabajo se ha logrado concretar un avance dentro del campo de investigación de los sistemas termoelectricos, cumpliendo con el objetivo primordial de: *aportar resultados dentro del marco analítico de la termodinámica, que provean guías de diseño de nuevas conexiones de módulos termoelectricos teniendo en cuenta la influencia de factores geométricos en el rendimiento de tales conexiones*. La metodología desarrollada ha sido establecida sobre la termodinámica lineal de procesos irreversibles mostrada en el capítulo (2), en donde los resultados mas importantes fueron las ecuaciones (2 · 7 – 2 · 9), las cuales contienen los flujos de calor y de carga eléctrica, debido a que sobre estas ecuaciones se realizó la formulación del modelo físico de una termocupla en el capítulo (3), que posteriormente fué aplicada para analizar los dos diseños propuestos en esta investigación: *sistema SC y sistema PSC*, y se descubrieron los siguientes aspectos que influyen de forma determinante en el rendimiento de la termocupla:

- El tipo de conexión térmica y el tipo de conexión eléctrica: en este trabajo (A) dos etapas conectadas térmicamente y eléctricamente en serie (*SC*), (B) una termocupla convencional y otra termocupla segmentada conectadas térmicamente y eléctricamente en paralelo (*PSC*).
- La combinación de diversos materiales termoelectricos: en este estudio se propusieron los materiales *SiGe*, *BiTe*, *PbTe*.
- El ordenamiento de los materiales en la estructura de la termocupla: $TEM_i = \text{Material } 1$, $TEM_j = \text{Material } 2$, $TEM_k = \text{Material } 3$

Cabe mencionar que los aspectos anteriores fueron determinados suponiendo propiedades termoelectricas constantes, trabajar con esta condición fué apropiada por que permitió realizar los cálculos de una manera relativamente sencilla para identificar cual de los dos sistemas (*SC o PSC*) es el que alcanza los valores más altos de: figura de mérito (Z), potencia (P) y eficiencia (η).

Al hacer el análisis de la variación de las cantidades (Z), (P) y (η) como función de los cocientes: $\frac{\alpha_j}{\alpha_i}$, $\frac{\kappa_j}{\kappa_i}$, $\frac{R_{load}}{R}$, se encontraron condiciones que permiten determinar cuales características deben cumplir los materiales conforme a sus propiedades termoelectricas y ser actos para combinarse con otros materiales en la formación de generadores termoelectricos compuestos (*GTC*).

En el proceso del diseño de las termocuplas con parámetros geométricos el método

de variables reducidas resultó ser una herramienta de gran alcance al permitir determinar los parámetros geométricos l (longitud de las legs) y A (área de sección transversal de las legs) de una forma analítica recurriendo a algunos métodos numéricos de cálculo sin la necesidad de usar un software especializado, otra característica sobresaliente de este método es que todas las cantidades están directamente relacionadas a las propiedades termoelectricas (α , ρ y κ), las cuales fueron promediadas para los fines de cálculo de este trabajo, sin embargo es importante mencionar que es posible aplicar otras aproximaciones que pueden conducir a resultados de mayor precisión, como por ejemplo el uso de expresiones polinomiales para (α , ρ y κ).

Además de la longitud de las legs y de su área de sección transversal, otros parámetros estudiados es los diseños propuestos fueron el espesor del material cerámico manteniendo fijo el espesor del puente metálico así como la resistencia de carga (R_{load}), comprobándose mediante el análisis de las gráficas de potencia y eficiencia que éstas aumentan conforme l_c se aproxima a cero, mientras que la entropía (\dot{S}) decae. Entonces cabe decir que la condición geométrica que maximiza a la potencia también maximiza a la eficiencia, pero minimiza a la entropía; en lo que respecta a R_{load} se concluye que es el mismo valor el que maximiza a la potencia y a la eficiencia, y difiere del que minimiza a la entropía.

Finalmente cabe destacar que hasta esta fase del estudio, el sistema PSC ha demostrado ser el que alcanza un mejor rendimiento, sin embargo no se descarta que puedan diseñarse nuevos tipos de termocuplas compuestas que alcanzan mayores valores de potencia y eficiencia.

6.1. Trabajo futuro

Hasta este momento la metodología de cálculo, permite obtener un diseño completo de la termocupla capturando parámetros geométricos de la estructura de las legs, del puente metálico y del material cerámico, además de tomar en cuenta la variación con la temperatura de las propiedades termoelectricas. El siguiente avance que se pretende alcanzar es agregar al modelo los parámetros de los intercambiadores de calor con la finalidad de diseñar un sistema de generación de potencia, formado por generadores termoelectricos e intercambiadores de calor, que aproveche el calor de fluidos como aceites, agua líquida caliente o vapor de agua. Para cumplir este nuevo objetivo se pretende aplicar la formulación alternativa de la máxima potencia de Boronowsky, dada por la siguiente ecuación:

$$P_{max} = \frac{\Delta T \eta_{reducida}}{4} T_h \Theta_{intercambiador} \quad (6.1)$$

en donde: ΔT es la diferencia de temperatura, $\eta_{reducida}$ es la eficiencia reducida, T_h es la temperatura del lado caliente y $\Theta_{intercambiador}$ es la resistencia térmica del intercambiador de calor.

además de las ecuaciones de la potencia de bombeo,

$$P_{bombeo} = \frac{\left(\dot{V}_{fC} \rho_{fC} g (H_{pC} + H_{fC}) + \dot{V}_{fF} \rho_{fF} g (H_{pF} + H_{fF}) \right)}{\eta_{bombeo}} \quad (6.2)$$

de donde: $H_{pC} = H_{pF}$ es la presión requerida con la que circulan los fluidos caliente y frío, respectivamente, H_{fC} y H_{fF} son las caídas de presión en los tubos de transferencia de calor, debidas al factor fricción y η_{bombeo} es la eficiencia de bombeo.

Bibliografía

- [1] S.B. Riffat, Xiaoli Ma, *Thermoelectrics: a Review of Present and Potential Applications*, Applied Thermal Engineering, Vol. 23 (2003).
- [2] SUNKOOK KIM, BYEONGCHEOL WON, SEOKHO RHI, SHIHO KIM, JEONGHO YOO, JUCHAN JANG, *Thermoelectric Power Generation System for Future Hybrid Vehicles Using Hot Exhaust Gas*, J. of Electron. Mat., Vol. 40, (2011).
- [3] C.S. JUNIOR, N.C. STRUPP, N.C. LEMKE, and J. KOEHLER, *Modeling a Thermoelectric HVAC System for Automobiles*, J. of Electron. Mat., Vol. 38, (2009).
- [4] www.mouser.mx/applications/energy_harvesting
- [5] *Energy Harvesting, A Sagentia white paper*
- [6] T.M. Tritt, *Thermoelectric Materials: Principles, Structure, Properties, and Applications*, Encyclopedia of Materials: Science and Technology.
- [7] *Thermoelectric Module (Peltier Module) Specifications*, TE Technology, INC. USA. (2010).
- [8] *The Science of Thermoelectric Materials*. (2013).
- [9] Terry M.Tritt and M.A. Subramanian, *Thermoelectric Materials, Phenomena, and Applications: A Bird's Eye View*, MRS BULLETIN Vol. 31, (2006)
- [10] T.J, Seebeck, *Ueber den Magnetismus der galvanischen Kette*, Technical report for the Royal Prussian Academy of Science: Berlin, Germany, (1821). .
- [11] Onsager, L. *Reciprocal Relations in Irreversible Processes I*, Phys. Rev., Vol.(37), (1931).
- [12] Onsager, L., *Reciprocal Relations in Irreversible Processes. II*, Vol. (38), Phys. Rev. (1931).
- [13] Callen, H.B., *The Application of Onsager's Reciprocal Relations to Thermoelectric, Thermomagnetic, and Galvanomagnetic Effects*, Phys. Rev., Vol. 73, (1948).

- [14] Callen, H.B, *On the theory of irreversible processes*, PhD thesis, Massachusetts Institute of Technology (M.I.T.), Cambridge, MA, USA, (1947).
- [15] Ioffe, A Infosearch, ltd, *Semiconductor Thermoelements and Thermoelectric Cooling*, London, UK, (1957).
- [16] Ioffe, A.F.; Stil'bins, L.S Rep.*Physical problems of thermoelectricity*. Prog. Phys. (1959).
- [17] M. Apostol, *Generalized Theory of Thermoelectric Figure of Merit*, J. App. Phys. Vol. 104,(2008).
- [18] J.-C. Zheng, *Recent advances on thermoelectric materials*, Front. Phys. China, (2008).
- [19] Ali Shakouri. Recent Developments in Semiconductor Thermoelectric Physics and Materials. *Annual Review of Materials Research* **2011.**, 41.
- [20] T. C. Harman, P. J. Taylor, M. P. Walsh, B. E. LaForge *Quantum Dot Superlattice Thermoelectric Materials and Devices*, SCIENCE, VOL 297, SEPTEMBER (2002).
- [21] Nicholas A. Heinz, Sarah Howell, Heng Wang, Teruyuki Ikeda, and G. Jeffrey Snyder, *Hot pressing and nanostructuring of Bi₉₀Sb₁₀ alloys to concurrently improve mechanical and thermoelectric properties*, Phys. Status Solidi A 209, Vol.(2012).
- [22] Christophe Goupil, Wolfgang Seifert, Knud Zabrocki, Eckhard Muller and G. Jeffrey Snyder, *Thermodynamics of Thermoelectric Phenomena and Applications*, Entropy (2011), Vol.(13).
- [23] G. Savelli, M. Plissonnier. *New Methodology of thermoelectric modules design to an increase of performances*. *Power MEMS.*, pp. 288 291, (2009).
- [24] Y. Zhang, Z. Bian, A. Shahouri *Improved maximum cooling by optimizing the geometry of thermoelectric leg elements.*, International Conference on Thermoelectrics, pp. 233 , 236,(2005).
- [25] GaoMin, D.M.Rowe, *Optimisation of thermoelectric module geometry for waste heat electric power generation*, Journal of Power Sources
- [26] Naveen K. Karri, Changki Mo, *Geometry optimization for structural reliability and performance of a thermoelectric generator*, SN Applied Sciences.
- [27] J.G. Vián, D. Astrain, A. Rodríguez, and A. Martínez *Computational Optimization of a Thermoelectric IceMaker as a Function of the Geometric Parameters of a Peltier Module*, J. of Electron. Mat., Vol. 39, (2010).

- [28] Jordan Chase, Dr. Jean-Pierre Fleurial, Dr. Thierry Calliat, Samad Firdosy, Dr. Vilapanur Ravi, Bill Nesmith *Analytical Modeling and Simulation of Thermoelectric Devices*, Thermoelectric Applications Workshop.
- [29] Anatyshuk L.I., Vikhor L.N., Ludchak I.Yu., Termena I.S. *Design and Technology of Generator Modules of Segmented Thermocouples Based on BiTe*, J.of Thermoelectricity No. 1, (2010).
- [30] Y. Apertet, H. Ouerdane, C. Goupil *Efficiency at maximum power of thermally coupled heat engines*, Ph. Lecoeur, Phys. Rev. E 85,(2012).
- [31] Y. Apertet, H. Ouerdane, C. Goupil, Ph. Lecoeur *Irreversibilities and efficiency at maximum power of heat engines: The illustrative case of a thermoelectric generator*, Phys. Rev. E 85, (2012).
- [32] Y. Apertet, H. Ouerdane, O. Glavatskaya, C. Goupil and P. Lecoeur *Optimal working conditions for thermoelectric generators, with realistic thermal coupling*, EPL, Vol. 97 (2012).
- [33] Alexander Vargas Almeida, Miguel Angel Olivares Robles and Pablo Camacho Medina *Thermoelectric System in Different Thermal and Electrical Configurations: Its Impact in the Figure of Merit, Vol.15, Entropy 2013*.
- [34] H.J. Goldsmith. *Thermoelectric Refrigeration.*, Temple Press Books LTD. London. pp 5 ,11, (1964).
- [35] Apertet, Y.; Ouerdane, H.; Goupil, C.; Lecoeur, Ph. Internal convection in thermoelectric generator models. *J. Phys.: Conf. Series* **2012**, 395, 012103.
- [36] Apertet, Y.; Ouerdane, H.; Goupil, C.; Lecoeur, Ph. Equivalent parameters for series thermoelectrics. *Energy Conversion and Management* **93**, 160 (2015).
- [37] Hsu, C.T.; Huang, G.Y.; Chu, H.S.; Yu, B.; Yao, D.J. *An effective seebeck coefficient obtained by experimental results of a thermoelectric generator module.*, Appl. Energy (2011)
- [38] Barron, K.C. *Experimental Studies of the Thermoelectric Properties of Microstructured and Nanostructured Lead Salts.*, Bachelors Thesis, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, MA , USA, (2005); p. 28.
- [39] Hurwitz, E.N.; Asghar, M.; Melton, A.; Kucukgok, B.; Su, L.; Oroc, M.; Jamil, M.; Lu, N.; Ferguson, I.T. *Thermopower study of GaN-based materials for next-generation thermoelectric devices and applications.*, J. Electron. Mater. Vol. 40, (2011).
- [40] Ouyang, Z. and Li, D. Modelling of segmented high-performance thermoelectric generators with effects of thermal radiation, electrical and thermal contact resistances. Sci. Rep. 6, 24123; doi: 10.1038/srep24123 **2016**.

- [41] Nemir, D.; and Beck, J. On the Significance of the Thermoelectric Figure of Merit *Z. J. Electron. Mat.* **2010**, *39*, 1897.
- [42] Abdelkefi, A.; Alothman, A.; and Hajj, M. R. Performance analysis and validation of thermoelectric energy harvesters. *Smart Mater. Struct.* **2013**, *22*, 095014.
- [43] Apertet, Y.; Ouerdane, H.; Glavatskaya, O.; Goupil, C.; Lecoœur, P. Optimal working conditions for thermoelectric generators with realistic thermal coupling. *EPL* **2012**, *97*, 28001.
- [44] Alexander Vargas-Almeida ;Miguel Angel Olivares-Robles ; F. Mendez Lavielle *Performance of Composite Thermoelectric Generator with Different Arrangements of SiGe, BiTe and PbTe under Different Configurations*, ENTROPY 2015
- [45] Alexander Vargas Almeida, Miguel Angel Olivares Robles and Henni Ouerdane, *Performance Analysis of Composite Thermoelectric Generators*,INTECH
- [46] G. Jeffrey Snyder *Thermoelectric Power Generation: Efficiency and Compatibility*, Chapter 9