

MÓDULOS TERMOELÉCTRICOS FLEXIBLES

Autor: Edson Johan Uribe Garavito

Tutores: Andreu Cabot Codina,
Silvia Ortega Torres

Curso académico: 2013-2014

Màster en Energies Renovables i
Sostenibilitat Energètica

Dos Campus d'Excel·lència Internacional:

 **B:KC** Barcelona
Knowledge
Campus

 **HUB^c** Health Universitat
de Barcelona
Campus

ÍNDICE

1. Objetivos y alcance	0
2. Introducción.....	1
2.1. Termoelectricidad.....	2
2.1.1. Efecto Seebeck y Peltier.....	3
2.1.2. Generación TE y figura de mérito	4
2.1.3. Mejora de la ZT	6
2.2. Materiales termoeléctricos críticos	9
2.3. Aplicaciones	11
2.3.1. Aplicación a vehículos	11
2.3.2. Aplicaciones espaciales.....	12
2.3.3. Refrigeración TE de componentes electroópticos	12
2.3.4. Aplicaciones TE solares	13
2.3.5. Aplicaciones a módulos flexibles	14
3. Experimentación	16
3.1. Materiales.....	16
3.1.1. Materiales TE	16
3.1.2. Sustrato.....	18
3.1.3. Máscaras de deposición.....	20
3.2. Procedimiento experimental.....	20
3.2.1. Pulverización del material	20
3.2.2. Caracterización TE del material pulverizado	24
3.2.3. Obtención de las tintas TE.....	25
3.2.4. Deposición del material TE.....	26
3.3. Resultados	27
3.4. Problemas y mejoras futuras	28
4. Conclusiones.....	28
5. Bibliografía.....	30
6. Abstract	33

1. OBJETIVOS Y ALCANCE

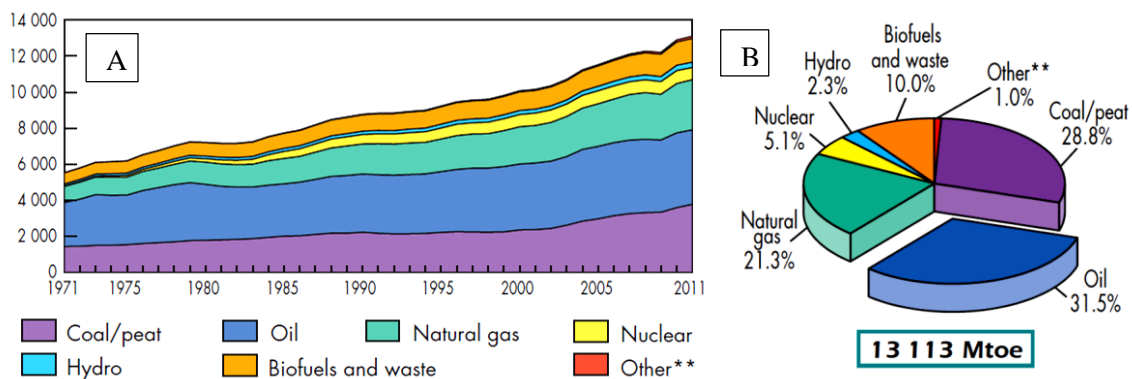
Una producción de electricidad más eficiente y menos basada en los combustibles fósiles es necesaria para afrontar la creciente demanda de energía en nuestra sociedad, no solamente por la escasez de los recursos sino también por sus efectos nocivos en el medioambiente. Además, actualmente la producción de energía es un proceso altamente ineficiente, estimándose que más de la mitad de la energía producida es disipada en forma de calor. En este escenario, la conversión de energía termoeléctrica constituye una solución alternativa para mejorar la eficiencia de muchos de los procesos industriales y domésticos actuales.

Durante esta tesis se ha hecho un estudio profundo en la tecnología termoeléctrica, comprendiendo su importancia para una generación de energía más eficiente y sostenible, así como sus posibles aplicaciones. Además, se han desarrollado las capacidades para la elaboración de un módulo flexible novedoso, partiendo desde cero en su proceso de obtención. Esta parte más experimental combina la puesta en práctica de los conocimientos teóricos y prácticos de la termoelectricidad, así como la familiarización de la rutina de trabajo en el laboratorio y el uso de equipos de medición y caracterización de materiales.

Ha sido objetivo aprender del proceso de elaboración, así como de los inconvenientes que puedan surgir durante el proceso, y poderlos sufragar. Aprender de los errores, es el gran maestro y aliado cuando se parte de cero en un proceso. Pero no por ello desalentador, todo lo contrario, insta a seguir investigando en posibles soluciones o mejoras que hacen que cada día se apueste por este tipo de tecnologías.

2. INTRODUCCIÓN

El crecimiento de la población mundial es cada vez mayor, con unas perspectivas para el año 2020 de 7.5 billones de personas [1], presentando una relación directa con respecto a la demanda de energía. Como se puede observar en la Figura 1, el suministro energético mundial ha tenido un aumento a lo largo del tiempo presentando en su mayoría fuentes de energía de origen fósil (carbón, petróleo y gas natural). Este mix energético está siendo compensado con otro tipo de energías, como la energía nuclear, la hidráulica, los biocombustibles, y con gran auge, las energías renovables.



Debido a la gran demanda y dependencia de la sociedad respecto de los recursos fósiles, éstos se están agotando y hacen que las acciones de explotación y prospección sean cada vez más costosas, repercutiendo en el precio final en el mercado energético [2]. A esto hay que añadir que las reservas de petróleo, carbón y gas natural no están distribuidas equitativamente en el mundo [3].

Esta dependencia en los combustibles fósiles tendrá que ser atenuada en los siguientes años para cumplir con los objetivos relacionados con [4]:

- El ajuste en cuanto a disminución de las reservas de petróleo y gas.
- Reducción del flujo de dióxido de carbono y otros gases de efecto invernadero en la atmósfera.
- Reducción de la dependencia en las importaciones de los combustibles fósiles y las tensiones que esta dependencia crea (seguridad de suministro).

La única manera para sufragar estos asuntos medioambientales, de seguridad y escasez de los recursos, es cambiar el mix energético mundial por otro que incluya tecnologías energéticas de siguiente generación [5], [6]. En este contexto energético toda acción para combatir los tres

objetivos mencionados anteriormente, es bienvenida para hacer frente a la lucha por un mundo más sostenible y respetable con el medioambiente. En este marco encajan las energías renovables y el desarrollo sostenible, así como otro tipo de tecnologías que puedan aprovechar la pérdida de energía en forma de calor (que representa el 57% de la energía generada mundial, Figura 2) haciendo los procesos más eficientes.

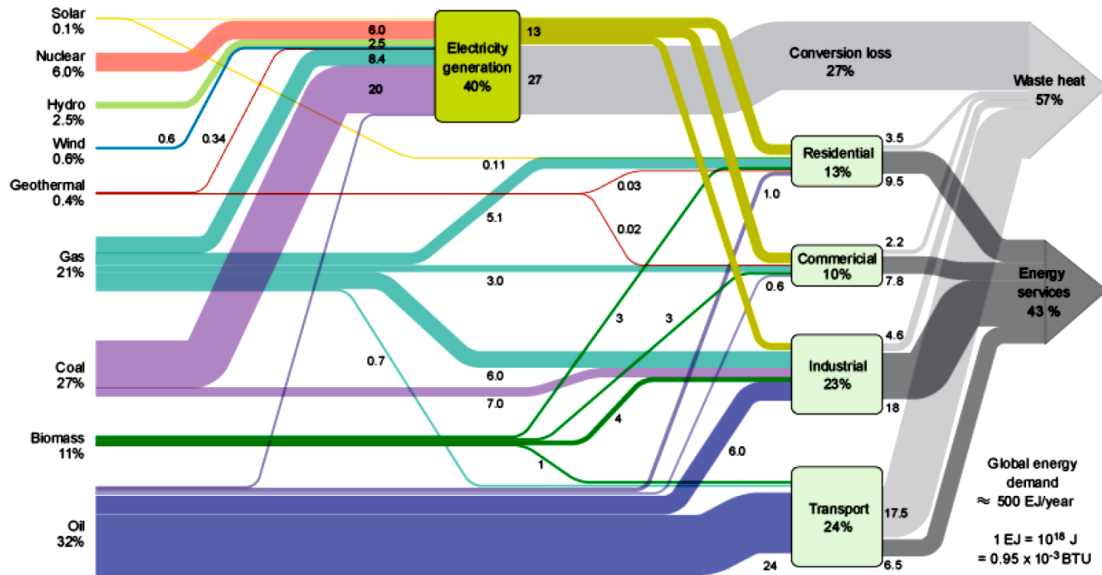


Figura 2. Flujos energéticos en el sistema global para el año 2009. Los números muestran el % de la energía de entrada en cada camino. Fuente IEA

2.1. TERMOELECTRICIDAD

En esta situación en que más de la mitad de la energía generada se pierde en forma de calor, los generadores termoeléctricos (TEG), dispositivos que convierten calor en electricidad sin ningún movimiento mecánico, se presentan como una solución para mejorar el rendimiento energético muchos procesos tanto domésticos como industriales y de generación de energía. Este tipo de dispositivos, se conocen desde principios del siglo XIX.

Hay muchos dispositivos que irradian calor residual, como por ejemplo los tubos de escape en motocicletas o coches. De hecho muchos sistemas mecánicos presentan sistemas de refrigeración internos, diseñados con el propósito específico de disipar el calor proveniente del sistema, normalmente a la atmósfera. Así mismo, las centrales hidroeléctricas presentan grandes torres de refrigeración, los edificios presentan en sus fachadas unidades de aire acondicionado, y los automóviles radiadores y ventiladores que mantienen frío el motor. Todos estos elementos desperdician energía, proveniente, en su mayoría, de combustibles fósiles. Capturar este calor, que de otra manera sería perdido, de una manera eficiente sería un avance importante.

De ninguna manera se espera que la conversión de energía de los materiales termoeléctricos resuelvan los problemas energéticos mundiales. Sin embargo, se espera y se prevé que juegue un papel cada vez mayor, y sea una de las tecnologías que trabajan juntas para abordar problemas de eficiencia energética.

Aparte de las múltiples aplicaciones en que los termoeléctricos (TE) podrían recuperar parte del calor perdido, estos dispositivos de estado sólido presentan otras muchas ventajas: no tienen partes móviles, son altamente fiables, acústicamente silenciosos, pequeños, ligeros y no requieren mantenimiento.

2.1.1. Efecto Seebeck y Peltier

En 1821, el físico alemán Thomas Seebeck, descubrió que algunos materiales presentaban un fenómeno, tal que, cuando uno de sus lados es calentado se produce electricidad.

Este efecto puede ser explicado convenientemente con la referencia del esquema de un termopar mostrado en la Figura 3. Se puede considerar como un circuito formado a partir de dos conductores distintos, a y b, que están conectados eléctricamente

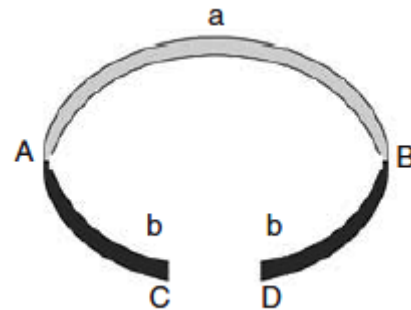


Figura 3 Esquema básico de un termopar

en serie pero térmicamente en paralelo. Si las uniones en A y B, se mantienen a diferente temperatura T_1 y T_2 , y $T_1 > T_2$, una fuerza electromotriz de circuito abierto (*fem*) y por lo tanto un voltaje V se desarrolla entre C y D, dado por la Ecuación 1.

$$V = \alpha(T_1 - T_2); \alpha = \frac{V}{\Delta T} \quad [1]$$

Esta ecuación define el coeficiente Seebeck entre los materiales a y b. Para pequeñas diferencias de temperaturas la relación es lineal. El símbolo α es el símbolo para el coeficiente Seebeck, aunque también se conoce por S , haciendo referencia a la fuerza electromecánica térmica *fem* o termoeléctrica [8].

El efecto contrario, la aparición de un gradiente de temperatura a partir de un voltaje que atraviesa un material, es el llamado efecto Peltier.

El fenómeno TE también se puede entender intuitivamente si se considera un modelo simple, como se puede ver en la Figura 4. Si el material está en equilibrio térmico ($\Delta T=0$), la probabilidad de la difusión de los electrones en cualquier dirección es la misma. Por lo tanto, el

flujo de electrones es cero. Sin embargo, si una parte del material está a una temperatura mayor que la otra, los electrones de la parte caliente tendrán más energía para moverse, por lo tanto, se establecerá una carga neta desde la parte caliente a la fría. Este proceso continuará hasta que el flujo de carga alcance un estado estacionario en el cual una acumulación de carga en cada lado esté presente, y por tanto se genera un voltaje. La razón entre este voltaje y la diferencia de temperatura está definida como el coeficiente Seebeck del material S (Ecuación 1).

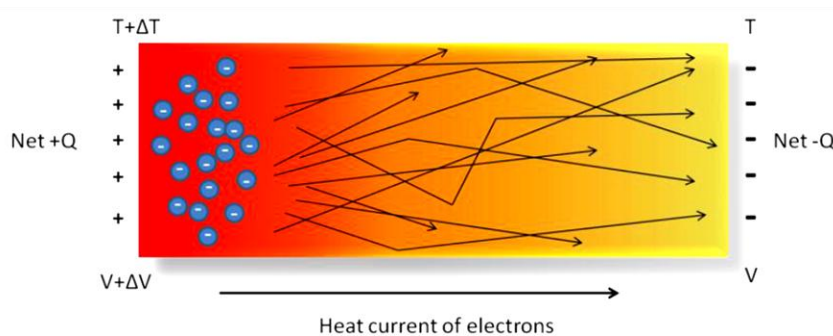


Figura 4 Difusión electrónica debida al gradiente de temperatura

El efecto Peltier proviene del hecho de que los portadores de carga también pueden transportar calor o energía térmica, cuando fluyen. Si el material está en equilibrio, y se impone un flujo de electrones (por aplicación de un voltaje), no sólo habrá una corriente eléctrica, sino también un flujo de calor. El efecto Peltier se puede observar cuando hay una corriente a través de una unión entre dos materiales. Esta corriente produce, o bien calor, o frío en la unión dependiendo de su dirección.

2.1.2. Generación TE y figura de mérito

Se puede tener dos tipos diferentes de funcionamiento en dispositivos TE. El primero de ellos, la generación TE (Figura 5). Consiste en dos ramificaciones, una de tipo material semiconductor tipo-n y otro semiconductor tipo-p, unidos por un tercer elemento de contacto, normalmente un metal (níquel). Las terminaciones de las dos ramificaciones se conectan a

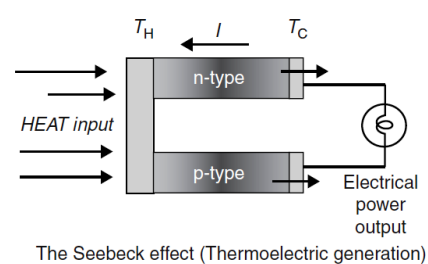


Figura 5. Generador TE

una resistencia a una temperatura fija, mientras que por el lado contrario se mantienen a otra temperatura por medio de una fuente de calor. De esta manera, se establece una diferencia de térmica que provoca que los portadores de carga se difundan desde la unión de la parte caliente hacia la parte fría, a lo largo de cada rama del dispositivo (semiconductor tipo-n y tipo-p, respectivamente). Como resultado de la difusión de la carga, habrá una acumulación de la misma en cada terminación, y por lo tanto una diferencia de voltaje en cada rama que da lugar a una corriente neta.

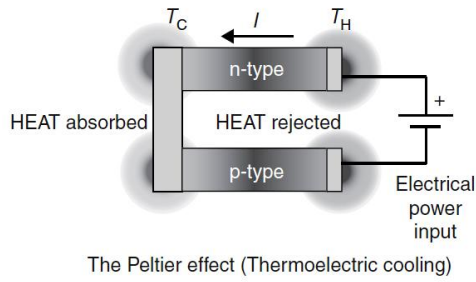


Figura 6. Refrigerador TE

El segundo tipo de funcionamiento, similar al generador, (Figura 6) consiste también en dos ramificaciones, semiconductores tipo-n y tipo-p, y un elemento de contacto. Los dos elementos TE se conectan a una fuente de energía, la cual inyecta corriente al circuito. Un flujo neto de portadores cruza en la misma dirección física las dos ramificaciones, ya que los portadores de carga transportan energía térmica del material de contacto hacia las terminaciones del termopar. Como resultado, la unión con la temperatura T_c absorbe calor (refrigeración) y la unión con la temperatura T_H libera calor (calefacción).

El rendimiento de los dispositivos TE, dependen directamente del gradiente de temperatura y de un parámetro intrínseco del material, la *figura de mérito* del material TE, que es adimensional, Ecuación 2.

$$ZT = \left(\frac{S^2 \sigma}{\kappa} \right) T \quad [2]$$

Donde ZT es la *figura de mérito*, T es la temperatura, S es el coeficiente Seebeck, σ es la conductividad eléctrica, y κ es la conductividad térmica. La cantidad $S^2 \sigma$, se conoce como *factor de potencia* y es la clave para conseguir grandes rendimientos. Un gran factor de potencia quiere decir que un gran voltaje y una gran corriente son generados durante la generación de energía. La conductividad térmica a su vez es el sumatorio de dos términos, Ecuación 3, donde κ_{latt} y κ_{el} se corresponden a la conductividad de la red cristalina y la conductividad térmica de los portadores respectivamente [9].

$$\kappa = \kappa_{latt} + \kappa_{el} \quad [3]$$

La eficiencia de un TEG que produce electricidad a partir de un gradiente de temperatura se define según la Ecuación 4.

$$\eta = \frac{\Delta T}{T_{hot}} \frac{\sqrt{1 + ZT_{avg}} - 1}{\sqrt{1 + ZT_{avg}} + \frac{T_{cold}}{T_{hot}}} \quad [4]$$

Donde T_{hot} y T_{cold} son las temperaturas de calor y frío finales en el módulo termoeléctrico y ΔT su diferencia. Esta ecuación indica que incrementar la eficiencia, requiere tanto valores altos de ZT como un gradiente de temperatura grande a lo largo de los materiales termoeléctricos [9]. La

Figura 7 muestra la eficiencia de conversión en función de la diferencia de temperatura de operación para un rango de valores de la ZT del material.

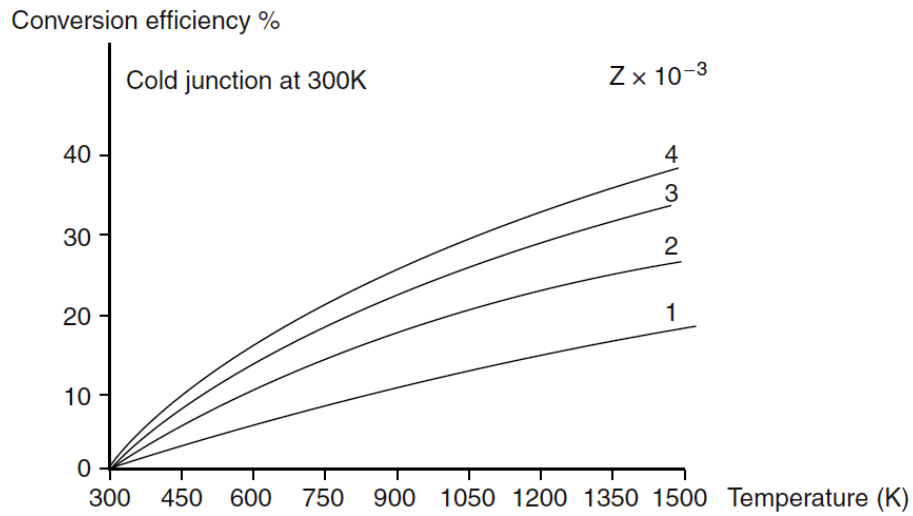


Figura 7. Generación de eficiencia en función de la temperatura y la figura de mérito del material

Como valor de referencia, un termopar fabricado a partir de materiales TE con una ZT media de 0.9 podría tener una eficiencia del 20% cuando opera sobre una diferencia temperatura de 500 K.

2.1.3. Mejora de la ZT

A pesar del extraordinario potencial de los dispositivos TE, la baja eficiencia que presentan hasta ahora, no ha permitido su total introducción en muchos mercados potenciales.

De acuerdo con la definición de la ZT , los materiales usados para la construcción de un dispositivo termoeléctrico, deberían tener altos coeficientes Seebeck y conductividades eléctricas, y bajos valores de conductividad térmica. Así, normalmente la maximización de la ZT , está basada en el incremento del factor de potencia mediante la optimización de la concentración de portadores, y en la disminución de κ_{latt} a través del bloqueo de fonones. Sin embargo, como se aprecia en la Figura 8, la mejora de ZT se dificulta a causa de la interconexión de los parámetros que ésta relaciona [10]. Por ejemplo, S y σ están acoplados mediante la concentración de portadores (n). Un incremento en n hace que disminuya S , pero σ aumenta con n . También están relacionados directamente σ y κ_{el} , por lo que un incremento de σ hace aumentar κ_{el} [11].

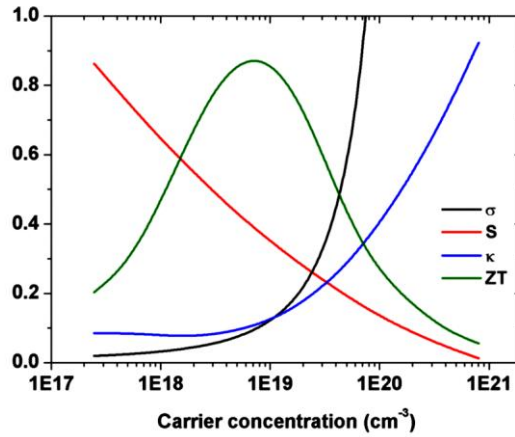


Figura 8. Dependencia de las diferentes propiedades de transporte con la concentración de portadores y el resultado de ZT

El gran reto en la investigación de materiales TE es desacoplar estas tres propiedades correlacionadas. Hay muchos estudios basados en la reducción de la conductividad térmica y otros basados en el incremento del factor de potencia. Los mejores materiales que optimizan ZT de acuerdo a las condiciones descritas anteriormente, son los semiconductores altamente dopados [12]. Aún y así, los materiales actuales incluyen también semimetales, semiconductores y sistemas cerámicos con una variedad de formas cristalinas, cristales simples, policristalinos y materiales nanocompuestos [13], [14].

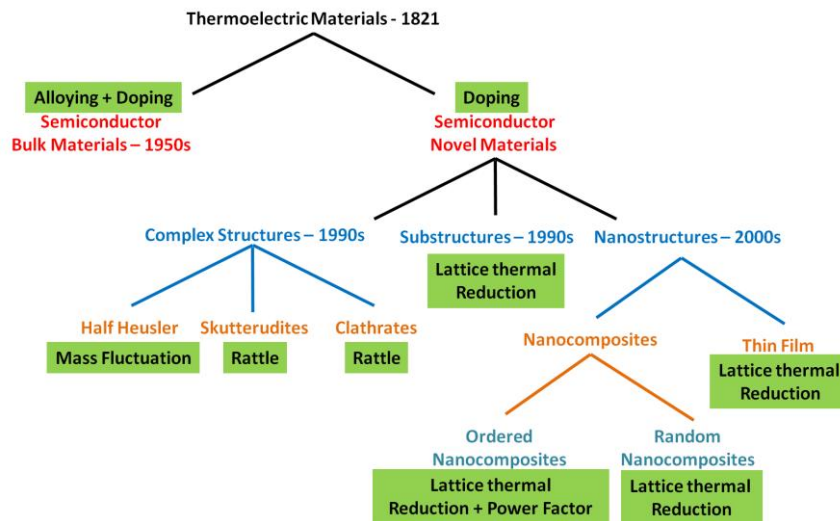


Figura 9. Esfuerzos en la mejora de ZT a lo largo de la historia

A lo largo de la historia, la termoelectricidad ha tenido diferentes etapas de progreso, como se puede ver en la Figura 9. Empieza en la primera mitad del siglo XIX, cuando los efectos TE fueron descubiertos y entendidos. En una segunda etapa, entre 1940 y 1960, se estudiaron los efectos TE microscópicos y fueron descubiertos una gran cantidad de nuevos materiales TE,

mayormente semiconductores [15]. Los valores de ZT permanecieron constantes, alrededor de 1, por varias décadas.

Desde los años 1990s, el campo de la termoelectricidad ha estado avanzando rápidamente, debido a nuevas ideas científicas, junto con inversiones provenientes de gobiernos y de compañías privadas. Desde entonces y durante las dos décadas pasadas, se ha presenciado un progreso importante en este campo, asociado con dos estrategias principales para la mejora en el valor de la ZT : el desarrollo de materiales tipo *bulk* con características “*phonon-glass electron-crystal*” y la nanoestructuración [16].

La primera estrategia se basa en el desarrollo de materiales tipo *bulk* con estructuras cristalinas complejas. Proviene de la idea que un material termoeléctrico ideal podría combinar la baja conductividad térmica de un vidrio con las propiedades electrónicas de un cristal simple. Esta idea se conoce como “*phonon-glass electron-crystal*” (PGEC) [8]. En este tipo de materiales, la presencia de espacios vacíos, y átomos masivos que pueden vibrar en el interior de la estructura cristalina, permiten la reducción de la conductividad térmica de la red. Basado en esta idea, se desarrollaron nuevos materiales como, escuterudita, clatratos, y fases Zintl [17], [18]. Debido a su baja conductividad térmica para este tipo de materiales, se ha logrado una mejora en ZT con valores que llegan hasta 1.5 [19].

Por otra parte, la segunda estrategia se basa en las predicciones teóricas que sugieren que los materiales de bajas dimensiones podrían mejorar la ZT , a través del incremento de S debido a los efectos de confinamiento cuántico, y mediante la reducción de la conductividad térmica de la red a causa de nanoestructuras que aumentan la difusión de los fonones [20], [21].

Experimentalmente, los materiales nanoestructurados tipo *bulk*, ya han mostrado un desacople de las propiedades de transporte consiguiendo una mejora de ZT [22]–[26]. La nanoestructuración se ha convertido en una estrategia de éxito para incrementar ZT , consiguiendo además, una reducción importante en la conductividad térmica.

Los valores mayores de ZT reportados hasta ahora han sido para estructuras multicapa de crecimiento de cristales en un sustrato cristalino (*epitaxial multilayer structures*) basados en $\text{Sb}_2\text{Te}_3/\text{Bi}_2\text{Te}_3$ [27] y super-redículas de puntos cuánticos (*quantum dot superlattices*) basados en inclusiones de PbTeSe sobre una matriz de PbTe [28], los cuales presentaron valores de 2.4 y 1.6 a temperatura ambiente respectivamente. Más recientemente, diferentes grupos de investigación demostraron que, la nanoestructuración y microestructuración junto con un dopaje óptimo, permite obtener valores de ZT hasta 2.2 a 915 K para PbTe tipo- p [22], 1.3 a 923 K para PbSe tipo p [23], 1.1 a 923 K para PbS tipo- n [26], y 1.2-1.3 a 900 K para nanoestructuras de PbSe-PbS [29].

Con valores de ZT atravesando la barrera de la unidad y cada vez más próximos a 3, junto el constante desarrollo de nuevas técnicas para producir materiales y dispositivos, y los nuevos modelos teóricos, la termoelectricidad se ha convertido en una tecnología con un amplio rango de aplicaciones en la recuperación de energía residual, refrigeración, y numerosas aplicaciones.

2.2. MATERIALES TERMOELÉCTRICOS CRÍTICOS

Los materiales termoeléctricos más eficientes conocidos hoy día y con presencia en aplicaciones reales son los calcogenuros de telurio de bismuto (BiTe) y telurio de plomo (PbTe), LAST (AgPb₁₈SbTe₂₀), y aleaciones de germaniuro de silicio (SiGe). Muchos de los elementos que forman estos materiales presentan pocas reservas y se encuentran en fuentes localizadas, haciendo problemático el despliegue a gran escala de la generación TE.

Existe un estudio de 2010, sobre el estado de los materiales críticos [30]. En este se presentan: el despliegue de diferentes tecnologías en energías renovables con un horizonte de 15 años, el uso de materiales menos comunes y el incremento de su demanda global, y escenarios basados en la política de uso para estimaciones plausibles del consumo de materiales a corto y mediano plazo. Los materiales seleccionados en el estudio se representan en la Figura 10. Este estudio está basado en factores que contribuyen al riesgo en la interrupción de suministro, incluyendo un mercado global, falta de diversidad en el suministro, y la complejidad del mercado causada por la coproducción y el riesgo geopolítico.

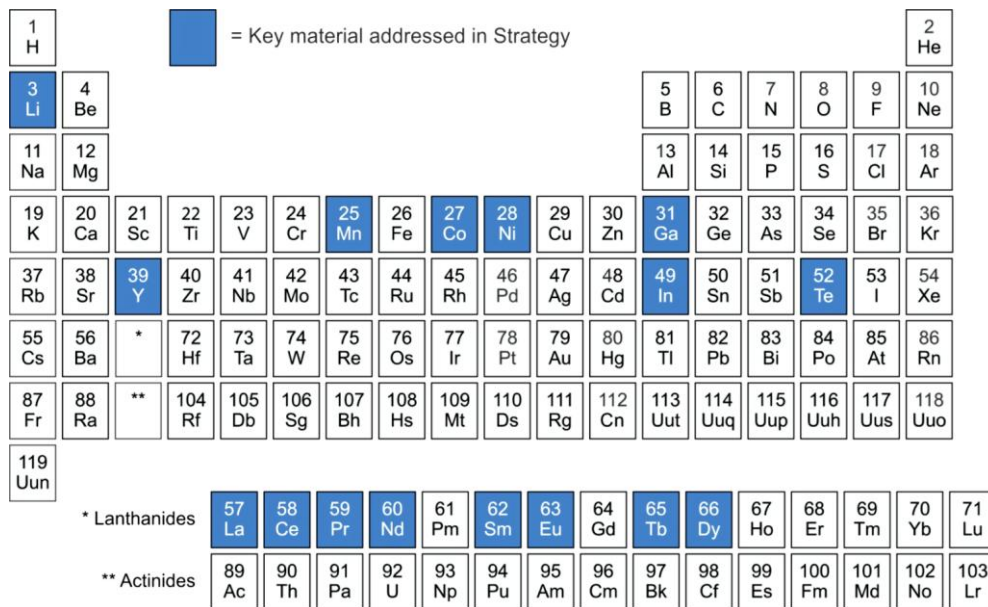


Figura 10. Materiales clave dentro de la tabla periódica de los elementos

Mientras estos materiales críticos son usados generalmente en volúmenes relativamente bajos, el despliegue anticipado de tecnologías energéticas limpias, podría incrementar sustancialmente la demanda mundial. Algunos materiales claves, tienen su producción concentrada en un solo país, así por ejemplo, más del 95% de los elementos de tierras raras actualmente son producidos en China. Se representa en la Figura 11, los materiales críticos en cuanto a energía limpia se refiere, así como al riesgo de suministro.

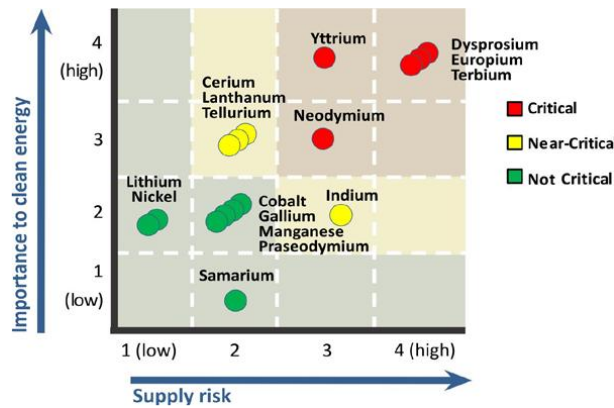


Figura 11. Matriz de corto plazo para materiales clave

Los materiales críticos suponen un punto importante a tener en cuenta para este trabajo ya que, como se puede observar, el telurio de bismuto (Bi_2Te_3) y telurio de antimonio (Sb_2Te_3) se encuentran dentro del grupo de materiales críticos y son los materiales con los cuales se ha trabajado durante la parte experimental de esta tesis.

Las mayores reservas de telurio se encuentran en países como: Australia, Bélgica, China, Alemania o Rusia, con un 73% del global [30].

La Figura 12, muestra los precios históricos del telurio de acuerdo con USGS (Servicio Geológicos de los Estados Unidos). A principios de los años 1990s, el precio del telurio creció ligeramente hasta 1993 debido a una creciente demanda por parte de los aceros mecanizables junto con una disminución de inventarios. Una constante disminución en los precios empezó en 1994, y duró hasta 1998 debido a una caída en el consumo que fue más grande que la disminución de la oferta [31]. Entre 2004 y 2005, los incrementos en el consumo por parte de los fabricantes electrónicos derivaron en un incremento en el precio de telurio. El precio cayó en 2006, pero en 2007 reanudó su tendencia al alza debido al aumento de la producción de paneles solares de telurio de cadmio (CdTe). Es por tanto que la energía solar, y en especial los paneles basados en capa fina de telurio de cadmio, es un competidor en el mercado energético del material para la producción en masa de módulos termoelectrónicos basados en este material. También hay que tener en cuenta otras aplicaciones principales del telurio como: el procesado de caucho, aleaciones, y las fibras sintéticas [32].

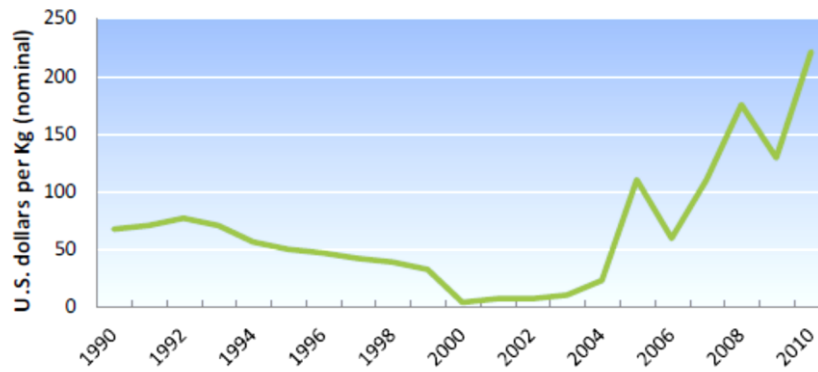


Figura 12. Precio del telurio entre 1990-2010. Fuente Metal-Pages.com 2011

El reciclado es un buen método para aumentar la oferta y reducir el estado crítico de los materiales clave, siempre y cuando sea viable (factores que hacen viable el reciclado son: disponibilidad del material; tecnología, infraestructura, logística; y la economía). La tasa histórica de reciclaje para los materiales críticos es menos del 1% [33]. Esto presenta una oportunidad significativa para avanzar en los esfuerzos de reciclaje y lograr un suministro secundario de materiales clave. Otros beneficios del reciclaje incluyen, la reducción de los impactos medioambientales del aumento de la minería y la minimización de los impactos de residuos y toxinas que acaban en vertederos.

2.3. APLICACIONES

Como se ha comentado anteriormente, un sistema de generación TE tiene muchas propiedades deseables tales como:

- No presenta partes móviles.
- Configuración simple.
- Largos periodos de funcionamiento de operación sin supervisión durante miles de horas.
- Adaptabilidad para cualquier nivel energético de rango de temperatura.

Estas características únicas han permitido la introducción de estos dispositivos en muchas aplicaciones reales. A continuación se muestran algunas de ellas.

2.3.1. Aplicación a vehículos

La aplicación TE para vehículos es de interés actual en la industria automovilística para la generación de energía a partir, por ejemplo, del calor del tubo de escape, provocado por los gases de combustión. El generador termoeléctrico puede ser usado para convertir energía térmica residual del tubo de escape, directamente en energía eléctrica, por lo que disminuye el consumo de gasolina. La característica específica del generador termoeléctrico es su facilidad

para producir una gran corriente de salida (5 a 10 A), lo que es adecuado para cargar la batería de un coche. El generador, por lo tanto, podría reemplazar el actual uso del alternador del eje de transmisión mediante la conversión de una parte de la energía térmica residual de los gases de salida del motor, directamente en electricidad.

Muchas empresas del sector termoelectrico, como Marlow Industries (<http://www.marlow.com/>) o Gentherm (<http://www.gentherm.com/>) ya trabajan en el desarrollo de módulos termoelectricos aplicados al sector automovilístico, tanto como para recuperar calor perdido en el tubo de escape como diseñando sistemas de refrigeración de bajo coste basados en módulos TE.

2.3.2. Aplicaciones espaciales

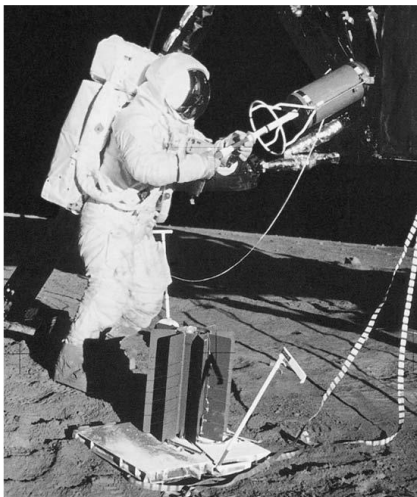


Figura 13 Paquete de experimentos de la superficie lunar del Apollo (ALSEP) usado en Apollo 12

Los sistemas energéticos de radioisótopos generan electricidad mediante la conversión del calor liberado de la desintegración nuclear de isótopos radiactivos en electricidad, a través de uno de muchos procesos de conversión que incluyen convertidores TE. El proceso físico fundamental que interviene en la conversión TE es el efecto Seebeck. Las ventajas clave de los generadores termoelectricos de radioisótopos, RTG por sus siglas en inglés, son su larga vida, robustez, tamaño compacto y su alta fiabilidad [34]. Los RTG son capaces de operar continuamente, independientemente del aislamiento solar, y son relativamente insensibles a la radiación y a otros efectos ambientales. No producen ruido, vibración, o torsión durante su operación. Estas propiedades han hecho que los RTG sean adecuados idealmente para misiones autónomas en ambientes extremos del espacio o en superficies planetarias.

2.3.3. Refrigeración TE de componentes electroópticos

Los minirefrigeradores termoelectricos (TEC) encuentran un amplio rango de aplicación en el control térmico de diodos semiconductores y láseres, amplificadores de potencia, detectores IR, y otros instrumentos electroópticos (EO) que son usados en una variedad de aplicaciones de ciencia y tecnología [35]. El rendimiento de estos dispositivos incrementa en gran medida cuando se combina con TECs, que proporcionan una refrigeración rápida y segura a un coste relativamente bajo.

Como fuentes de calor, los componentes EO pueden ser divididos en tres grupos diferentes. Cada uno requiere un enfoque diferente para su refrigeración [36]. Así el primer grupo, que presentan baja potencia y pequeño tamaño, no requieren de soluciones térmicas especiales. Tales son semiconductores de baja potencia, diodos y láseres de baja potencia. Las configuraciones tradicionales resuelven con éxito el problema de control térmico. Sin embargo, los otros dos grupos requieren una consideración especial. En estos últimos, se emplean refrigeradores tipo Peltier para mantener constante la temperatura, normalmente alrededor de 25 °C. El buen control térmico depende en última instancia de la densidad de calor liberada junto con una dependencia fuerte de la temperatura de operación. Para garantizar un funcionamiento fiable, se requieren TECs con intensidades de capacidad de enfriamiento equiparables.

2.3.4. Aplicaciones TE solares

La radiación solar puede ser modelada como un radiador de cuerpo negro de 6000 K. Mientras que los paneles fotovoltaicos (PV) pueden convertir parte del espectro solar en energía eléctrica, sobre un 40% del espectro, es decir, el rango infrarrojo (IR), es perdido en forma de calor. En los sistemas TE solares, la energía térmica que proviene del rango infrarrojo es convertida directamente en electricidad. Por lo tanto, un sistema solar híbrido TE tendría acceso a todo el espectro solar (Figura 14).

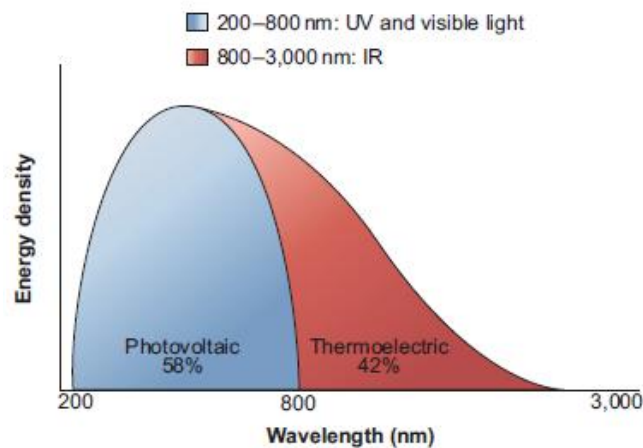


Figura 14 El sol irradia energía como un radiador de cuerpo negro, donde parte de la energía es en el espectro visible UV y parte en el espectro IR.

En una sistema híbrido solar termoelectrico, un colector solar de alta eficiencia transformaría la luz solar (del espectro IR) en calor, que posteriormente sería transformado en electricidad

mediante dispositivos termoeléctricos. Tales sistemas termoeléctricos necesitarían operar alrededor de 1000 K, y los materiales necesitarían presentar altos valores de ZT alrededor de esta temperatura. También hay una variante del sistema que consiste en el uso de los dispositivos de refrigeración de estado sólido, basado en el efecto Peltier, que permiten el acoplamiento a sistemas fotovoltaicos para la refrigeración de los paneles y de esta manera aumentar su eficiencia [37], [38].

Un equipo de investigación en China, espera finalmente producir un sistema híbrido PV-termoeléctrico, que sería capaz de producir varios kilovatios. En la Figura 24, se muestra el primer sistema de generación PV-TE que fue desarrollado conjuntamente entre China y Japón [39].



Figura 15 Primer sistema de generación híbrida PV-TE

2.3.5. Aplicaciones a módulos flexibles

Los módulos flexibles presentan una novedad en cuanto a sus aplicaciones, así como una gran oportunidad de negocio a mediano plazo. El hecho de que sean adaptables a cualquier superficie, sin necesidad de que esta sea plana, abre un gran abanico de nuevas posibilidades de aplicación de los TE. Además, contrario a los sustratos rígidos convencionales, como el vidrio o el silicio, los módulos flexibles añaden al dispositivo un peso más ligero, menor rigidez, libertad de forma, compactación, portabilidad, ponibles, y de bajo coste.

Por ejemplo, el uso de estos dispositivos supondría la introducción de esta tecnología en aparatos de uso doméstico, e incluso como fuente de energía que alimente algún tipo de medidor vital como un pulsímetro o “smartwatch” a partir del calor corporal [40].

Por esta razón se están llevando a cabo una gran investigación en módulos flexibles, en lugar de los típicos módulos termoeléctricos de placas, que son más pesados y cuya aplicabilidad es limitada si la comparamos con éstos. En módulos flexibles, resulta de gran interés la forma en la que se deposita el material termoeléctrico sobre el sustrato. Dependiendo de la forma de deposición, se podrá realizar un escalado adecuado que pueda ser aplicado de forma industrial y

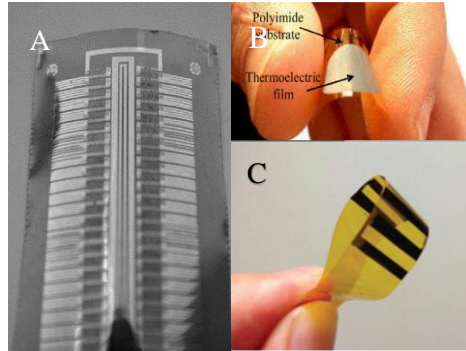


Figura 16 a) Generador TE para sensor biométrico portátil b) Microrefrigerador TE flexible c) Generador termoeléctrico flexible sobre poliamida

consecuentemente comercial. Por ejemplo, las deposiciones que utilizan impresión por tinta, son atractivas para la producción a gran escala ya que son totalmente automatizables [41]. Resulta conveniente que se disponga de los materiales y procesos adecuados para la producción de tinta de impresión TE. Es por ello que la correcta elección del disolvente, y la forma de aplicación en el sustrato resultan ser las etapas claves.

Actualmente las técnicas de deposición utilizadas, tales como fotolitografía, litografía suave y litografía de nanoimpresión, pueden ser capaces de modelar grandes áreas, pero la preparación de una máscara adecuada es un paso difícil y económicamente costoso. Por lo tanto, resulta un desafío la impresión a gran escala con un alto rendimiento y una resolución óptima [42].

El estado del arte de esta tecnología es un dispositivo flexible portátil y ponible capaz de aprovechar la energía térmica de la piel humana [40]. Sin necesidad de la utilización de sustratos en la parte superior e inferior, con una estructura autosostenible por sí misma, ya sea de fibra de vidrio o de elastómero.



Figura 17 a-b) Demostración de generador TE de banda flexible para recolectar el calor de la piel. c) módulo flexible de fibra de vidrio de 196 puntos de Bi_2Te_3 y Sb_2Te_3 [40]

3. EXPERIMENTACIÓN

Como se ha visto, los módulos TE flexibles suponen un gran reto y paso adelante en esta tecnología. Es por esto que en este proyecto, se ha optado por el desarrollo de este tipo de módulos. En este caso se ha decidido diseñar un módulo capaz de trabajar a baja temperatura, construido utilizando técnicas de bajo coste, haciéndolo así capaz de competir en el mercado, frente a dispositivos TE más grandes y pesados [43].

3.1. MATERIALES

Para la elaboración del módulo flexible, el primer paso es comprender las necesidades de la aplicación en las que será utilizado. La elección del material TE a utilizar y el sustrato sobre el que se depositarán, resulta un paso clave en la elaboración del módulo.

3.1.1. *Materiales TE*

Existen multitud de materiales TE. Cada uno presenta la máxima eficiencia a diferente temperatura, pudiéndose dividir entre materiales de alta, media y baja temperatura. En este trabajo se quiere desarrollar un módulo capaz de trabajar a temperatura ambiente, es por ello que se ha elegido el telurio de bismuto (Bi_2Te_3) como material tipo n y el telurio de antimonio (Sb_2Te_3) como material tipo p. Estos semiconductores presentan el pico de eficiencia a temperatura ambiente [44].

Estos dos materiales son los más utilizados en el mundo de la termoelectricidad, siendo los típicamente empleados en el ensamblaje de los módulos rígidos convencionales. La forma más común de producir estos semiconductores es en forma de lingote (*bulk*), que son crecidos a partir de los elementos básicos, introduciéndolos al vacío en un horno a alta temperatura.



Figura 18 Lingote tipo bulk de Bi_2Te_3 y Sb_2Te_3

Por su estructura cristalina, tanto el Bi_2Te_3 como el Sb_2Te_3 son materiales anisotrópicos; la resistividad eléctrica es hasta cuatro veces más grande perpendicularmente al eje de crecimiento del cristal que paralelamente al mismo. Así pues, la mejor ZT se obtendrá cuando la corriente fluya paralelamente a la dirección de crecimiento del cristal. Es por ello, que en los módulos

convencionales, los bloques de semiconductor se ensamblan en la dirección de crecimiento del cristal perpendicular a las placas cerámicas [8] [45].

En esta tesis, se ha decidido partir de estos materiales en *bulk* para más tarde conseguir tintas termoeléctricas. Sin embargo, antes de empezar a trabajar con el material se han caracterizado sus propiedades termoeléctricas: coeficiente de Seebeck, conductividad eléctrica y térmica y ZT , medidas en la dirección paralela al crecimiento del cristal (Figura 19 y 20).

El Seebeck se midió utilizando un método DC estático. Los datos de resistividad eléctrica fueron obtenidos mediante el método estándar de las cuatro puntas. Ambos, Seebeck y resistividad eléctrica, fueron medidos simultáneamente en el sistema LSR-3 LINSEIS en el rango entre temperatura ambiente y 500 K, en atmósfera de helio. La difusividad térmica fue obtenida mediante el sistema XFA 300/600 XenonFlash de LINSEIS en vacío. A partir de esta, se calculó la conductividad térmica haciendo uso de la capacidad calorífica tabulada en [46].

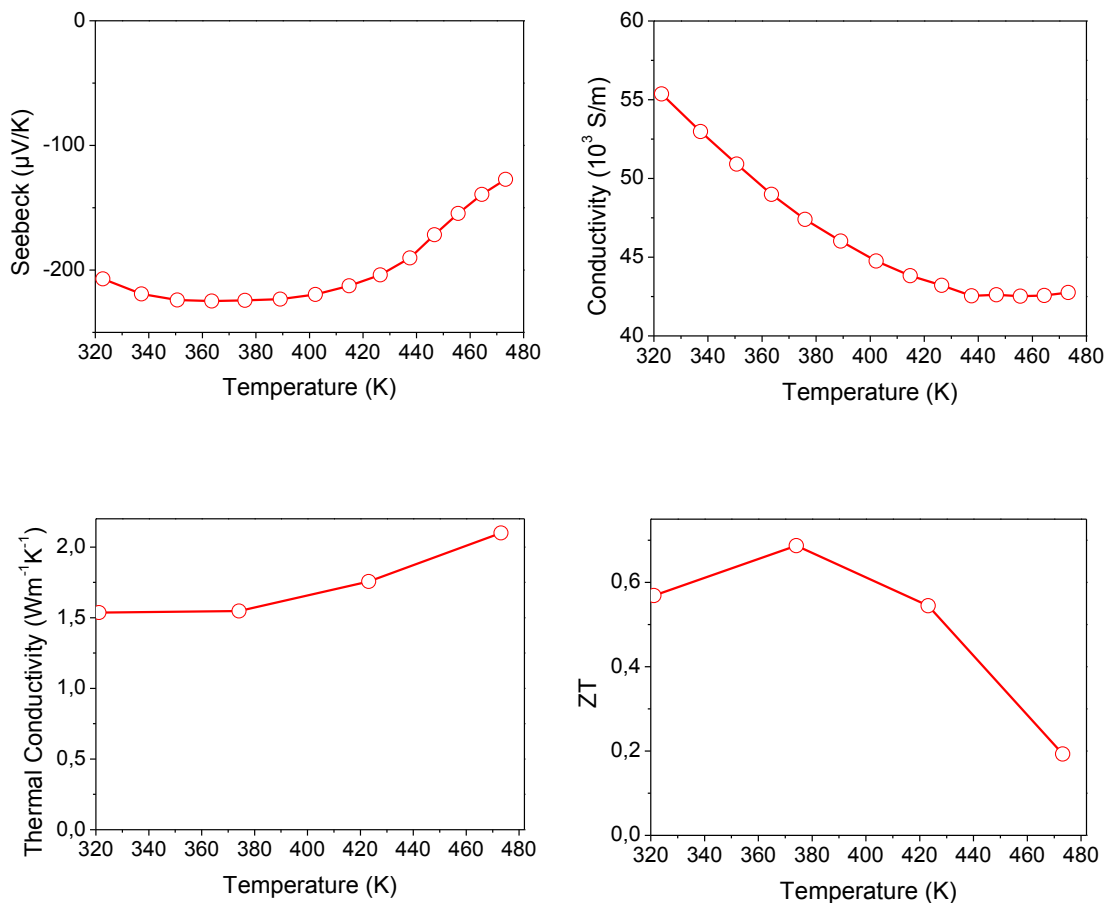


Figura 19 Medidas del Coeficiente Seebeck, Conductividad eléctrica, conductividad térmica, y ZT para el Bi_2Te_3

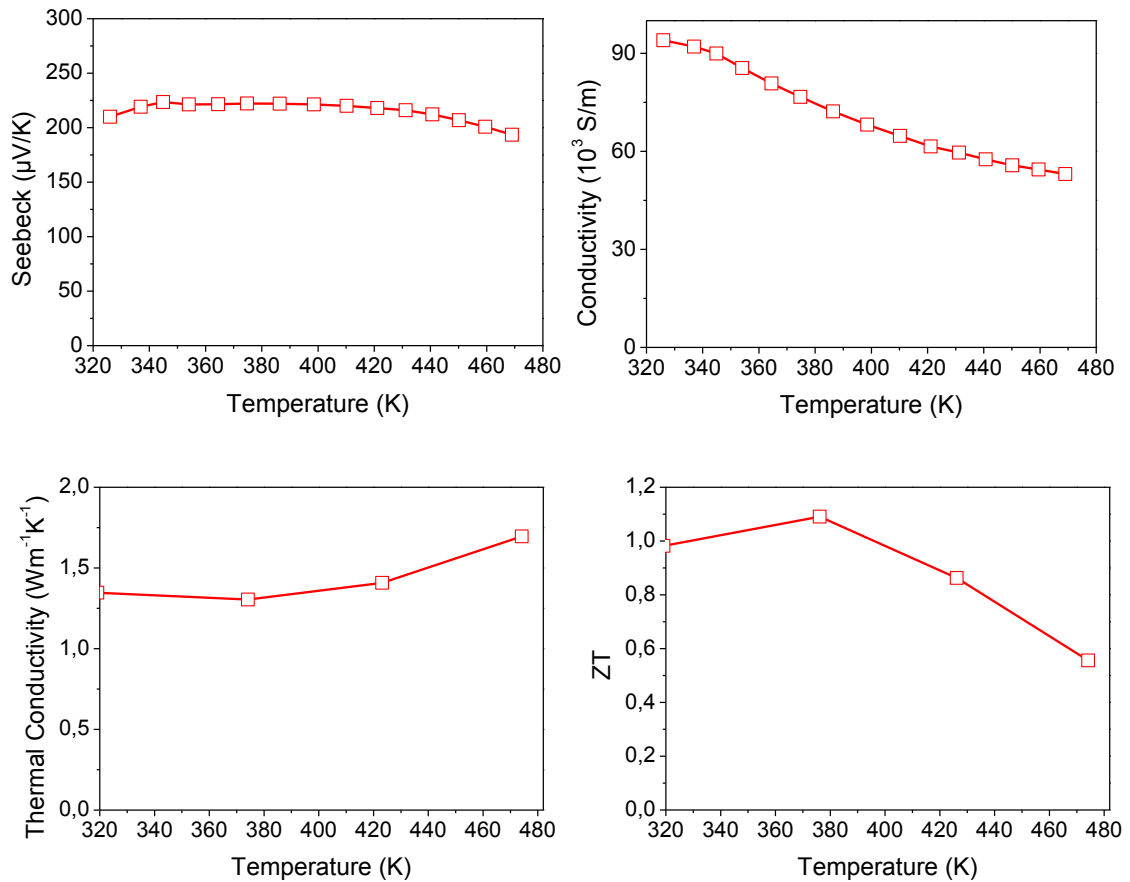


Figura 20 Medidas del Coeficiente Seebeck, Conductividad eléctrica, conductividad térmica, y ZT para el Sb_2Te_3

3.1.2. Sustrato

El material elegido para el sustrato es el Kapton. El Kapton como film resistente de poliamida aromática que presenta un equilibrio excelente de propiedades físicas, químicas y eléctricas sobre un amplio rango de temperaturas (4-673 K), es ideal para el módulo flexible de baja temperatura ya que, además de estas propiedades, le confiere al módulo libertad de forma, flexibilidad, menor peso, y su coste es más barato que otros tipos de sustratos.

El sustrato debe contener los contactos metálicos para la conexión eléctrica del módulo. El metal escogido para la formación de los electrodos es el níquel (Ni), ya que presenta una buena difusión, de algunos micrómetros, en Bi_2Te_3 y Sb_2Te_3 , durante el proceso de soldado [47].

Durante esta tesis se trabajó en el diseño de las pistas de Ni sobre Kapton, que fueron elaboradas por una empresa externa especializada en este tipo de circuitos impresos. Para la elaboración del conjunto sustrato-electrodo, se siguió un procedimiento en el cual se necesita del recubrimiento de una lámina de Cu sobre el kapton, en la que se aplica una tinta *etch-resist* en negativo dejando libres los *pads* (que constituyen los espacios de electrodos de Ni y donde irá el material termoeléctrico) donde se ubicará Ni. Una vez niquelados por electrólisis [48] se elimina la tinta que deja al descubierto el Cu del laminado, y posteriormente se procede a grabar el cobre con solución cupro-amoniaca utilizando el Ni en este caso como *etch-resist*.

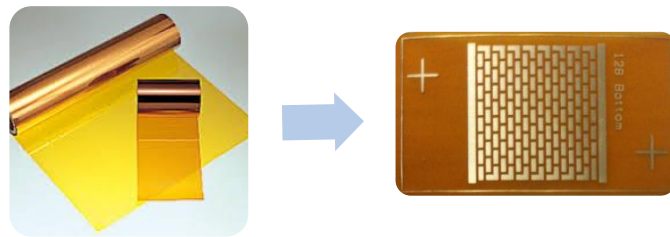


Figura 21 Lámina de kapton y su acabado posterior para la obtención de las pistas de electrodos de Ni.

Se diseñaron hasta tres tamaños diferentes de módulo: 128, 241 y 512 pares. Para la construcción de un solo módulo es necesario disponer de dos circuitos impresos, que harán la conexión en serie de las partes TE. Sobre uno de los diseños (*Bottom*, Figura 22A), se depositará el material. Es por esto que esta parte dispone unas marcas en forma de cruz que permitirán alinear correctamente el sustrato a la máscara de deposición. Una vez depositado el material TE, se unirán las dos láminas para cerrar completamente el circuito eléctrico (*mirror*, Figura 22B).

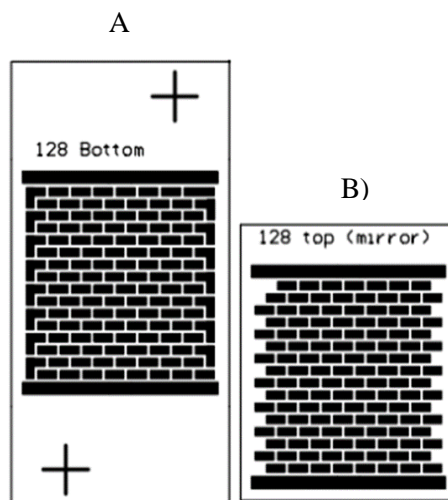


Figura 22 Diseño de las marcas de electrodos

3.1.3. Máscaras de deposición

Para la deposición del material, se precisa de la ayuda de máscaras que permiten delimitar las formas de los espacios donde se depositarán los materiales de Bi_2Te_3 y Sb_2Te_3 . Tales máscaras se pueden apreciar en la Figura 23.

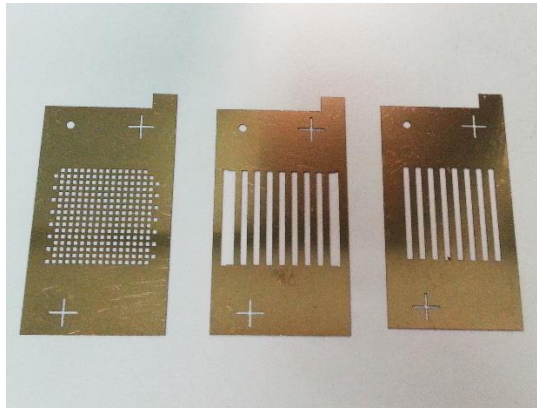


Figura 23 Máscaras de acero inoxidable para la deposición del material TE

Estas máscaras se diseñaron a medida para los circuitos de Ni sobre Kapton diseñados anteriormente y fueron fabricadas por otra empresa especializada. Están hechas de acero inoxidable de alta resistencia, con un espesor de 200 micras. Disponen también de cruces de alineamiento para depositar con precisión los materiales semiconductores tipo n y tipo p. Su delgado grosor permite además que el material se deposite evitando sombra entre materiales.

3.2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

3.2.1. Pulverización del material

Como se ha explicado anteriormente, partimos de materiales en *bulk*. Sin embargo, para la construcción del módulo TE propuesto, es necesario disponer de tintas TE. Es por ello que es necesario pulverizar el material hasta obtener micro-nano partículas que finalmente serán disueltas para formar la tinta. Además, como también se ha comentado en el punto 2.1.3, la reducción del tamaño de los cristales hasta la nanoescala se traduce en una mejora de las propiedades termoeléctricas.

Para la pulverización del material, se utiliza un método *top-down*, que consiste en la obtención de partículas más pequeñas, micro-nano partículas, por procedimientos mecánicos de descomposición estructural. Para ello se ha utilizado un molino de bolas (*ball milling*), que consiste en la trituración mecánica de un material. Este método ha sido ampliamente estudiado y utilizado en muchos estudios, y es un muy interesante ya que es fácilmente escalable para la

producción industrial de materiales a gran escala [49]. El tamaño de partícula mínimo que se puede conseguir depende de un número de variables de proceso, así como de las propiedades del elemento. El tamaño de partícula mínimo obtenido por *ball milling*, se atribuye a un balance entre estructuras de defectos/dislocaciones, introducidas por deformaciones plásticas del *milling* y su recuperación por procesos térmicos [50].

La pulverización del material se hizo utilizando la máquina de *ball milling* FRITSCH Pulverisette, introduciendo el material en bulk dentro de un bote de zirconia con una capacidad de 15 mL, junto con bolas de zirconia con diámetros de 6 mm.



Figura 24 Bote y bolas de zirconia, junto con una muestra de material pulverizado

Para conseguir las condiciones más adecuadas del proceso de *ball milling*, se realizaron experimentos previos para diferentes entornos en el que se realizaba la pulverización, tiempos y de proporción material/bolas. Estos experimentos se realizaron utilizando Bi_2Te_3 .

Para evitar una oxidación del material, y por lo tanto sus características físicas, es importante escoger correctamente el entorno en el que se realiza la pulverización. Se realizaron pruebas en diferentes entornos: atmósfera de aire, argón o en medio líquido con hexano. La atmósfera de Ar se consiguió sellando el bote de zirconia con el material y las bolas dentro de una *glovebox* llena de este elemento.

Como se observa en la Figura 25, en atmósfera de aire aparecen picos de óxido. Durante el proceso de pulverización la temperatura aumenta, facilitando así la oxidación del material. En atmósferas de argón y hexano no se produce este hecho. Es por esto que se ha elegido el hexano como medio para el proceso de *ball milling*, ya que aparte de prevenir la aparición de picos de óxido, evita el uso de equipos de atmósferas controladas, facilitando el proceso. Además, es

una sustancia que no disuelve ninguno de los materiales y que evita un aumento excesivo de temperatura.

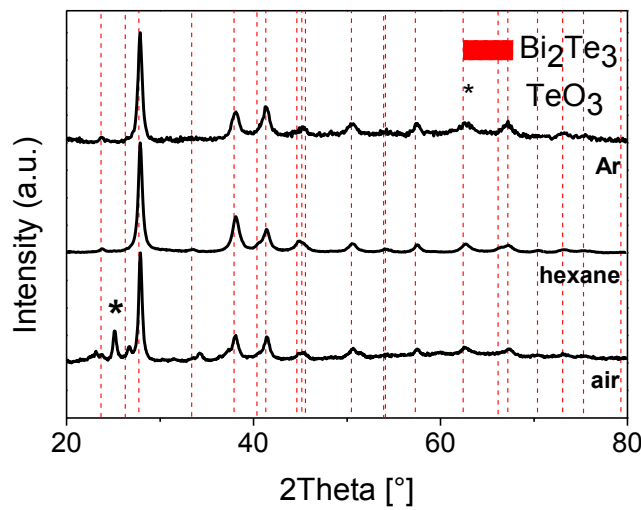


Figura 25 Difracción de rayos X, para el material Bi_2Te_3 en diferentes tipos de atmósferas

Una vez escogido el medio para la pulverización, es necesario obtener el menor diámetro posible de las partículas del material. Primeramente se buscó la relación óptima de bolas/material. Después de varios experimentos, se determinó que esta relación debía ser 15:1 [51]. Además de este parámetro, en el tamaño final del material también influyen las condiciones de rotación de la máquina. Los experimentos que se llevaron a cabo para conocer los tiempos de pulverización así como la velocidad de rotación, idóneos en la obtención del material particulado, demuestran que el tiempo que debería permanecer es de 6 horas a una velocidad de 600 rpm (Figura 26).

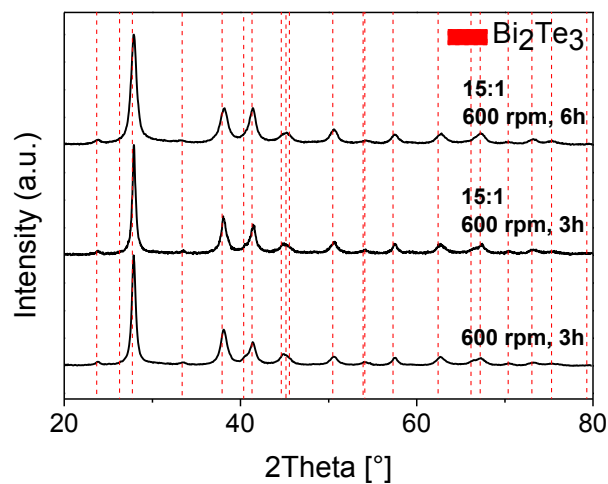


Figura 26 Difracción de rayos X, para el material de Bi_2Te_3 según diferentes tiempos de pulverización y ratios de proporción. El número de bolas utilizadas en el pulverizado a 600rpm y 3 h (tercer caso) es tres.

Como se puede observar en la Figura 26, bajo una velocidad de rotación de 600 rpm, una proporción de 15:1 y tiempos de 6 horas, el ancho de los picos, que están relacionados con el tamaño de los cristales, es mayor. Por lo tanto, el tamaño de los cristales es más pequeño. En la Figura 27, se puede apreciar el tamaño promedio de la partícula (~ 300 nm) que se obtiene después de la pulverización mediante *ball milling*.

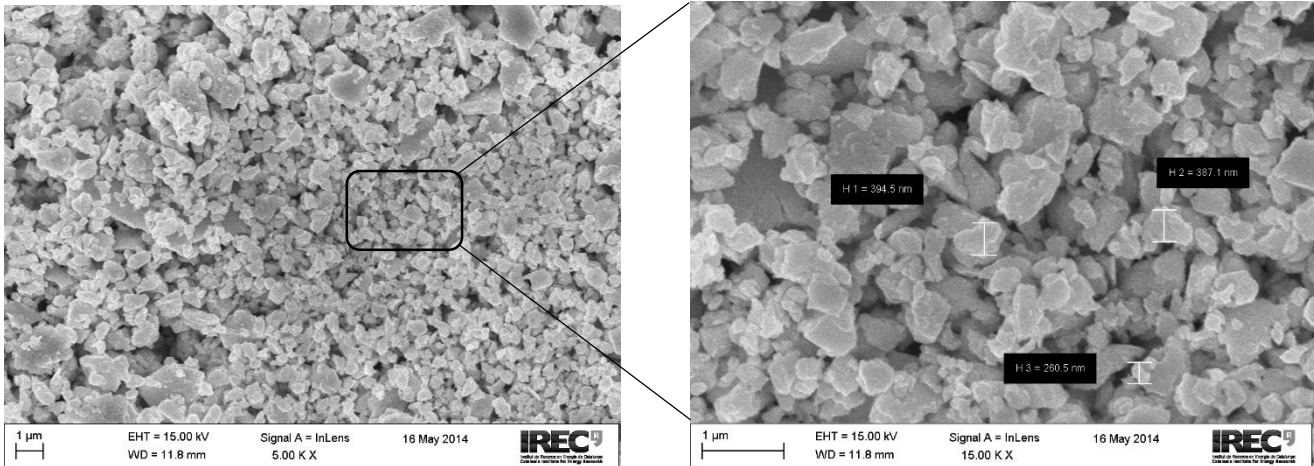


Figura 27 Gráficas del SEM para el Bi_2Te_3 después del proceso de *ball milling*

El procedimiento final para la pulverización del material es el siguiente: partiendo de trozos del *bulk*, se machaca el material para que sea más fácil el tratamiento posterior en el *ball milling*. Según el ratio que se tiene que cumplir para obtener un tamaño de partícula pequeño, se pesan 0,283 g de muestra, que se introduce en el bote de zirconia, junto con 10 bolas. Dada la distribución de los botes dentro del dispositivo, éstos se deben disponer en equilibrio, ya que un desnivel durante el movimiento rotacional de la maquina provocaría la rotura del equipo.

Aunque el estudio previo de los parámetros óptimos para la obtención del material se ha realizado únicamente con Bi_2Te_3 , durante la tesis se trabajará con los dos materiales comentados anteriormente: Bi_2Te_3 y Sb_2Te_3 . A continuación se muestran, en la Figura 28, la estructura cristalina estudiada por XRD de ambos.

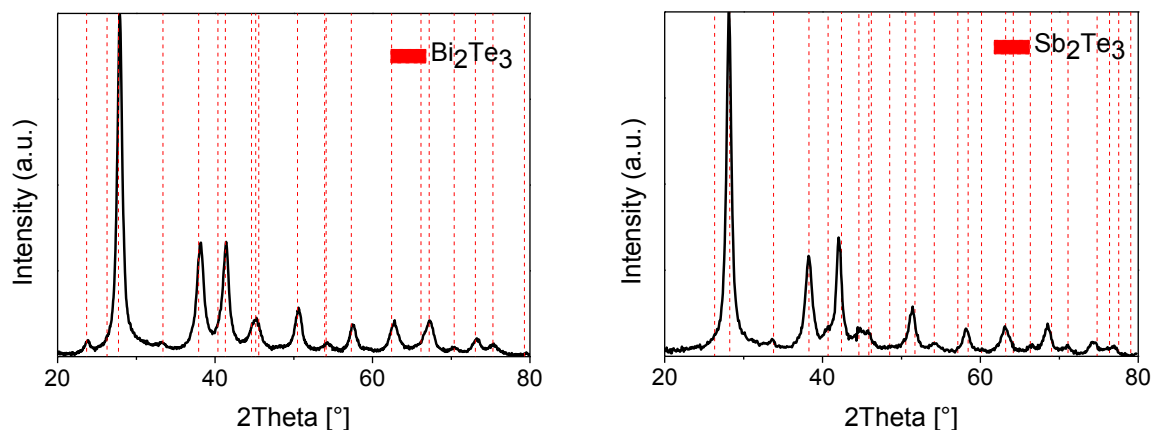


Figura 28 Difracción de rayos X, para los materiales de Bi_2Te_3 y Sb_2Te_3 después del *ball milling*.

3.2.2. Caracterización TE del material pulverizado

Una vez conseguido el material pulverizado de Bi_2Te_3 y antes de proceder a su disolución para la obtención de la tinta semiconductor, se midieron sus propiedades TE. Para ello, primeramente, las partículas fueron secadas en vacío hasta obtener un polvo. Este polvo se introdujo después dentro de un molde de grafito. Finalmente, utilizando una máquina de prensado en caliente (*hot-press*) con un calefactor de inducción acoplado a una prensa hidráulica, se prensó el material en atmósfera de argón, para formar una *pellet* rígida apta para ser medida en los sistemas de caracterización TE. Gracias a un termopar en contacto con el grafito, es posible monitorizar la temperatura de prensado del material, prensando a 320 °C durante 1.5 minutos bajo 0.8 toneladas, obteniéndose finalmente una pastilla en forma de disco de aproximadamente 2 mm de grosor. La *pellet* producida presenta una densidad del 90%, medida por el método de Arquímedes.



Figura 29 Pellet de Bi_2Te_3 obtenida por *hot-press*

A continuación, según la Figura 30, se muestran los resultados de las propiedades TE, comparadas con las del mismo material en *bulk*.

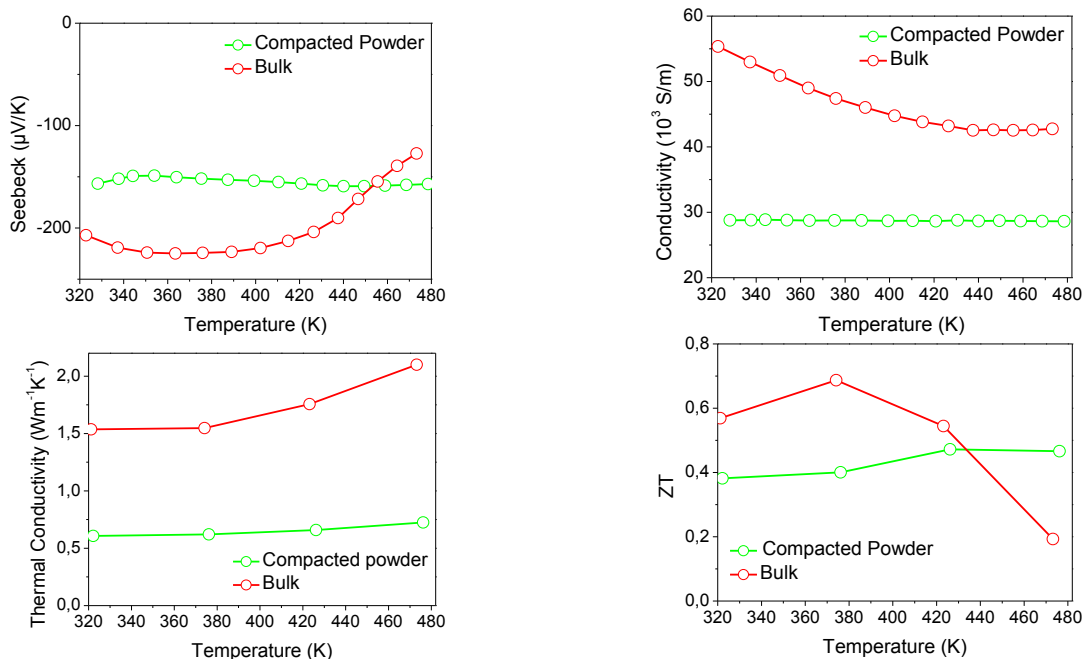


Figura 30 Propiedades TE: Coeficiente Seebeck, conductividad eléctrica, conductividad térmica, y ZT para pellet y bulk de Bi_2Te_3

Como se puede observar en la Figura anterior, los resultados del coeficiente de Seebeck y la conductividad eléctrica son más bajos en el caso del material compactado que para el material en *bulk*. Este hecho es debido a una combinación de factores: i) en el material compactado no se mantiene la dirección preferencial que maximiza las propiedades TE, ii) la densidad del material compactado no es del 100% y iii) una posible oxidación del material, no detectable en las medidas de XRD. En el caso de la conductividad térmica, se puede observar claramente que disminuye para el caso del micro-nanomaterial compactado, como era de esperar, debido mayormente a la disminución del tamaño de las partículas que interfieren en el movimiento de los fonones y a la densidad de la *pellet*. Finalmente, y como consecuencia de todos los parámetros anteriores, la *ZT* del Bi_2Te_3 compactado es ligeramente más baja que la obtenida para el material inicial en *bulk*.

3.2.3. Obtención de las tintas TE

Una vez pulverizado el material (Bi_2Te_3 y Sb_2Te_3), las partículas fueron secadas en vacío hasta obtener un polvo y se procede a su disolución para conseguir una tinta. Después de probar diferentes solventes (N,N-dimetilformamida y etanol entre otros), se decidió utilizar dimetilsulfóxido (DMSO), ya que se conseguía una buena dispersión en la tinta, tiene un punto de evaporación relativamente bajo y, además, no es tóxico.



Figura 31 Tinta termoeléctrica de Bi_2Te_3

Esta tinta se utilizará posteriormente para ser esprayada sobre el sustrato de Kapton que contiene los electrodos de Ni. La concentración que se utiliza debe ser la adecuada para que no haya obstrucción en la boquilla del equipo de esprayado, así como para asegurar una correcta deposición sobre el sustrato. Tras varias pruebas, se llegó a la conclusión de que tal concentración debía ser de 1,5 M.

3.2.4. Deposición del material TE

En un inicio, se intentó conseguir la deposición de Bi_2Te_3 y Sb_2Te_3 mediante *drop casting*. Este método consiste en la utilización de tintas espesas que se dejan caer en la superficie, para que posteriormente se extienda, con la ayuda de un objeto plano, sobre las máscaras superpuestas en el sustrato que se encuentra a una temperatura alrededor de $180\text{ }^\circ\text{C}$ (cerca de la temperatura de ebullición del DMSO). Sin embargo, este método no tuvo éxito como procedimiento a seguir. Los problemas que se encontraron fueron debidos a la formación de grietas en las capas de material, así como poca precisión en la deposición de los materiales, que resultaba en la mezcla sobre el sustrato del material p y n.

Finalmente, la deposición de las tintas de cada tipo de material se llevó a cabo mediante un sistema a medida de esprayado controlado por ordenador. Este proceso genera capas finas (micras) de Bi_2Te_3 y Sb_2Te_3 en la superficie del sustrato.

Antes del esprayado se disponen las máscaras sobre el sustrato para depositar el material semiconductor tipo n y p. Para el esprayado de cada tipo de material, son necesarias tres máscaras, superpuestas una sobre la otra.

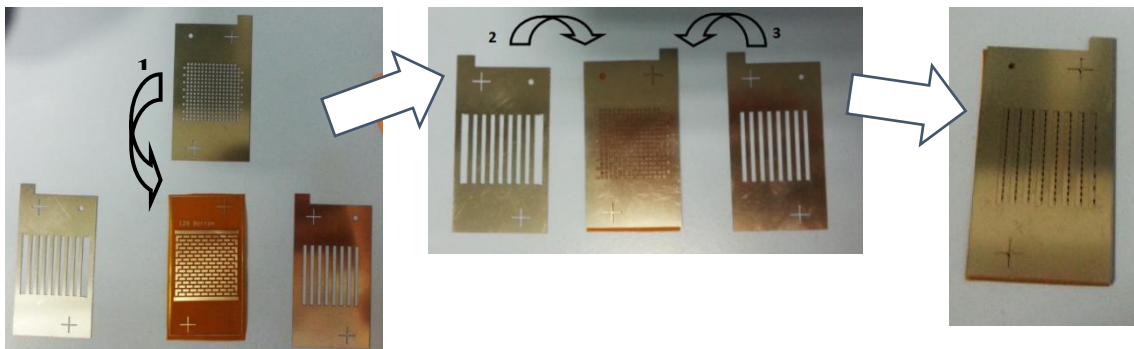


Figura 32 Superposición de las máscaras para el posterior proceso de esprayado

Para la fijación de éstas sobre el sustrato, se utiliza una sujeción de cintas de poliamida, para que pueda resistir las altas temperaturas al calentar el sustrato y evitar su desprendimiento. El sustrato debe estar a cierta temperatura para así conseguir que se evapore el disolvente que forma la tinta y quede impregnado el material TE en la superficie del sustrato. Además, para que no queden bolsas de aire y conseguir una correcta homogeneización de temperatura y de material cuando se proceda al esprayado, se fija la parte del módulo en una superficie plana metálica.

El spray está completamente automatizado mediante un software que permite controlar las

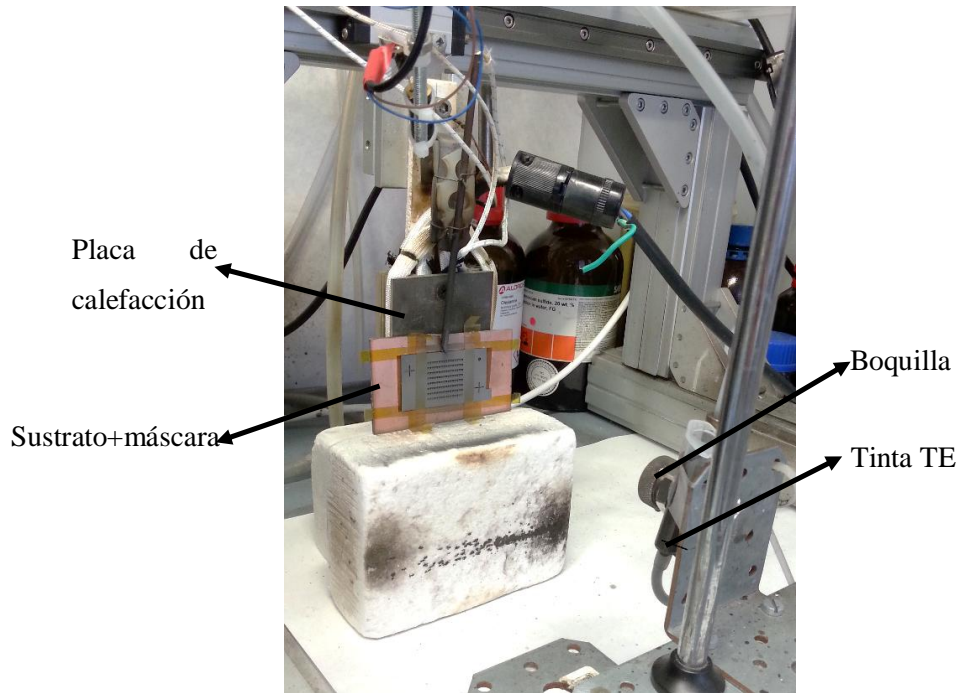


Figura 33 Partes que componen el sistema de esprayado

condiciones a las que se realiza la deposición. Este permite controlar los tiempos de pulso de esprayado, el número de pulsos, el tiempo entre pulsos y la temperatura de la superficie del sustrato. Después de varias pruebas, las condiciones óptimas halladas fueron:

- Número de pulsos: 10 pulsos en función de la zona del módulo flexible
- Tiempo entre pulsos: 40.000 ms
- Tiempo de pulso: 5.000 ms
- Temperatura: 180 °C

3.3. RESULTADOS

Después de seguir cuidadosamente cada paso, se obtuvo la deposición correcta de ambos

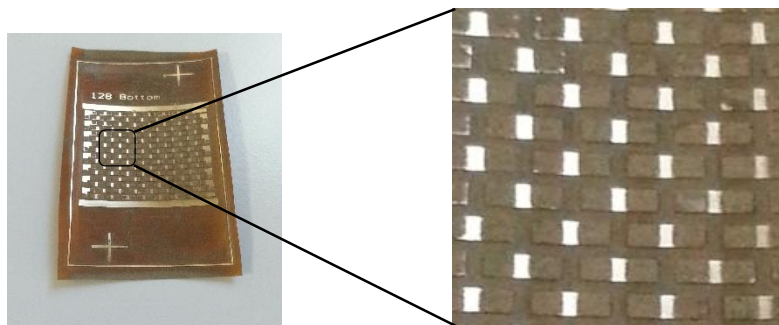


Figura 34 Módulo TE flexible con los pares de materiales semiconductores tipo n (Bi_2Te_3) y tipo p (Sb_2Te_3)

materiales TE sobre las pistas de Ni sobre el sustrato de Kapton.

3.4. PROBLEMAS Y MEJORAS FUTURAS

Durante esta tesis se ha colaborado y trabajado desde el inicio de la elaboración de un dispositivo novedoso, partiendo de cero. Es un proceso largo en el que han aparecido todo tipo de problemas. Algunos de estos, se han conseguido resolver cambiando métodos o parámetros a lo largo del proceso. Otros, sin embargo, continúan siendo una piedra en el camino, que se deben solucionar.

Aunque era la meta fijada, a la finalización de esta tesis, no se consiguió disponer de un módulo TE flexible funcional. Sin embargo, se han detectado los problemas que han aparecido durante el proceso y los posibles problemas que aparecerán en el futuro.

En el caso de los materiales después de la pulverización, se cree que existe una oxidación que disminuye la eficiencia de los materiales utilizados. Para evitarla totalmente, sería necesario probar con otros medios líquidos (solventes anhídridos por ejemplo) o sellar el bote de zirconia.

Siguiendo con los materiales, sería interesante conseguir partículas más pequeñas (decenas de nanómetros). Experimentos realizados para diferentes compuestos [52], [53] demuestran que el tiempo de pulverización, al cual se obtiene un determinado tamaño de partícula, es función de la temperatura de milling. Se ha demostrado que se obtienen tamaños más pequeños, con bajas temperaturas [54]. Otra opción sería crecer las nanopartículas mediante técnicas bottom-up como la síntesis coloidal, que permite un gran control en la nanoescala sobre el tamaño, la forma y la composición de los materiales [55].

Sobre el ensamblaje del módulo, hay dos cuestiones básicas por resolver. La primera tiene que ver con la cristalización óptima del material TE sobre el sustrato y la segunda sobre la soldadura de éste con el metal del electrodo. Ambas son pasos críticos para conseguir una baja resistencia eléctrica, que se vea traducida en un funcionamiento correcto del módulo TE. Es necesaria una buena cristalización del material TE para obtener una buena conductividad eléctrica dentro del módulo. De igual forma, el contacto entre el semiconductor y el metal debe ser tal que la resistencia eléctrica sea mínima.

Estos son pasos futuros dentro de un largo camino.

4. CONCLUSIONES

Siguiendo los objetivos marcados al inicio de esta tesis, se ha trabajado en el desarrollo de un módulo TE flexible capaz de funcionar a temperatura ambiente desde el inicio, diseñando el proceso paso a paso. Se ha construido y diseñado la estructura del módulo (sustrato de Kapton y electrodos de Ni), se han escogido los materiales idóneos para este tipo de dispositivo (Bi_2Te_3 y

Sb₂Te₃) y se ha trabajado en la ruta para la deposición de estos materiales sobre el sustrato, siguiendo un proceso de pulverización mediante *ball milling* para conseguir tintas TE que finalmente fueron depositadas mediante spray, utilizando máscaras, sobre el sustrato, consiguiendo resultados satisfactorios.

5. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Internacional Energy Agency, «Renewable energy outlook. World energy outlook 2013». 2013.
- [2] M. T. Costa Campi y N. Alonso-Borrego, «La formación de los precios en los mercados energéticos», *Economía*, vol. 7, pp. 1-17, 2012.
- [3] P. British, «BP Statistical Review of World Energy». 2013.
- [4] M. Ashby, J. Attwood, y F. Lord, «Materials for Low-Carbon Power—A White Paper». 2012.
- [5] A. J. Bradbrook y J. Gail Gardam, «Placing Access to Energy Services within a Human Rights Framework», *Humans Rights Quarterly*, vol. 28, n.º 2, pp. 389-415, 2006.
- [6] World Energy Assesment, «United Nations Development Programme, World Energy Assessment». 2004.
- [8] D. M. Rowe, Ed., *Thermoelectrics handbook: macro to nano*. Boca Raton: CRC/Taylor & Francis, 2006.
- [9] J. R. Sootsman, D. Y. Chung, y M. G. Kanatzidis, «New and Old Concepts in Thermoelectric Materials», *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 48, n.º 46, pp. 8616-8639, 2009.
- [10] W. Liu, X. Yan, G. Chen, y Z. Ren, «Recent advances in thermoelectric nanocomposites», *Nano Energy*, vol. 1, n.º 1, pp. 42-56, ene. 2012.
- [11] Z. Fan, H.-Q. Wang, y J.-C. Zheng, «Searching for the best thermoelectrics through the optimization of transport distribution function», *J. Appl. Phys.*, vol. 109, n.º 7, pp. 73713, 2011.
- [12] G. Mahan, B. Sales, y J. Sharp, «Thermoelectric Materials: New Approaches to an Old Problem», *Phys. Today*, vol. 50, n.º 3, pp. 42-47, 2008.
- [13] M.-R. Gao, Y.-F. Xu, J. Jiang, y S.-H. Yu, «Nanostructured metal chalcogenides: synthesis, modification, and applications in energy conversion and storage devices», *Chem. Soc. Rev.*, vol. 42, n.º 7, pp. 2986-3017, 2013.
- [14] C. Wood, «Materials for thermoelectric energy conversion», *Rep. Prog. Phys.*, vol. 51, n.º 4, pp. 459, 1988.
- [15] Terry M. Tritt, Ed., *Recent Trends in Thermoelectric Materials Research III*, vol. 71. Elsevier, 2001.
- [16] L. D. Hicks y M. S. Dresselhaus, «Effect of quantum-well structures on the thermoelectric figure of merit», *Phys. Rev. B*, vol. 47, n.º 19, pp. 12727-12731, 1993.
- [17] G. S. Nolas, J. Poon, y M. Kanatzidis, «Recent Developments in Bulk Thermoelectric Materials», *MRS Bull.*, vol. 31, n.º 03, pp. 199-205, 2006.
- [18] G. J. Snyder y E. S. Toberer, «Complex thermoelectric materials», *Nat. Mater.*, vol. 7, n.º 2, pp. 105-114, 2008.
- [19] H. Kleinke, «New bulk Materials for Thermoelectric Power Generation: Clathrates and Complex Antimonides†», *Chem. Mater.*, vol. 22, n.º 3, pp. 604-611, 2010.
- [20] H. Alam y S. Ramakrishna, «A review on the enhancement of figure of merit from bulk to nano-thermoelectric materials», *Nano Energy*, vol. 2, n.º 2, pp. 190-212, 2013.
- [21] C. J. Vineis, A. Shakouri, A. Majumdar, y M. G. Kanatzidis, «Nanostructured Thermoelectrics: Big Efficiency Gains from Small Features», *Adv. Mater.*, vol. 22, n.º 36, pp. 3970-3980, 2010.

- [22] K. Biswas, J. He, I. D. Blum, C.-I. Wu, T. P. Hogan, D. N. Seidman, V. P. Dravid, y M. G. Kanatzidis, «High-performance bulk thermoelectrics with all-scale hierarchical architectures», *Nature*, vol. 489, n.º 7416, pp. 414-418, 2012.
- [23] Y. Lee, S.-H. Lo, J. Androulakis, C.-I. Wu, L.-D. Zhao, D.-Y. Chung, T. P. Hogan, V. P. Dravid, y M. G. Kanatzidis, «High-Performance Tellurium-Free Thermoelectrics: All-Scale Hierarchical Structuring of p-Type PbSe–MSe Systems (M = Ca, Sr, Ba)», *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 135, n.º 13, pp. 5152-5160, 2013.
- [24] M. Martín-González, O. Caballero-Calero, y P. Díaz-Chao, «Nanoengineering thermoelectrics for 21st century: Energy harvesting and other trends in the field», *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 24, pp. 288-305, 2013.
- [25] B. Poudel, Q. Hao, Y. Ma, Y. Lan, A. Minnich, B. Yu, X. Yan, D. Wang, A. Muto, D. Vashaee, X. Chen, J. Liu, M. S. Dresselhaus, G. Chen, y Z. Ren, «High-Thermoelectric Performance of Nanostructured Bismuth Antimony Telluride Bulk Alloys», *Science*, vol. 320, n.º 5876, pp. 634-638, 2008.
- [26] L.-D. Zhao, S.-H. Lo, J. He, H. Li, K. Biswas, J. Androulakis, C.-I. Wu, T. P. Hogan, D.-Y. Chung, V. P. Dravid, y M. G. Kanatzidis, «High Performance Thermoelectrics from Earth-Abundant Materials: Enhanced Figure of Merit in PbS by Second Phase Nanostructures», *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 133, n.º 50, pp. 20476-20487, 2011.
- [27] R. Venkatasubramanian, E. Siivola, T. Colpitts, y B. O’Quinn, «Thin-film thermoelectric devices with high room-temperature figures of merit», *Nature*, vol. 413, n.º 6856, pp. 597-602, 2001.
- [28] T. C. Harman, P. J. Taylor, M. P. Walsh, y B. E. LaForge, «Quantum Dot Superlattice Thermoelectric Materials and Devices», *Science*, vol. 297, n.º 5590, pp. 2229-2232, 2002.
- [29] J. Androulakis, I. Todorov, J. He, D.-Y. Chung, V. Dravid, y M. Kanatzidis, «Thermoelectrics from Abundant Chemical Elements: High-Performance Nanostructured PbSe–PbS», *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 133, n.º 28, pp. 10920-10927, 2011.
- [30] U.S. Department of Energy, «Critical Materials Strategy». 2011.
- [31] R. J. Brown, «Tellurium». U.S. Geological Survey, 1998.
- [32] A. Lasnikov, «The Outlook for Gallium and Indium in the Electronics Sector», presentado en The International Minor Metals Conference (MMTA), Philadelphia, pp. 4-6, 2011.
- [33] UNEP, «Recycling Rates of Metals: A Status Report», United Nations Environment Programme, 2011.
- [34] G. R. Schmidt, «NASA’s Program for Radioisotope Power System Research and Development.», *Sol. Syst. Explor. Div. Off. Space Sci.*, 2004.
- [35] J. P. Fleurial, «Thick-film thermoelectric microdevices», presentado en Proceedings of the 18th International Conference on Thermoelectrics (ICT’99), Baltimore, MD, pp. 294-300, 1999.
- [36] V. A. Semenyuk, «Solid-State power generation and cooling micro/nanodevices for distributed system architectures», presentado en Proceedings of the 20th International Conference on Thermoelectric (ICT’01), Beijing, China, pp. 24-29, 2001.
- [37] Y. J. Dai, R. Z. Wang, y L. Ni, «Experimental investigation on a thermoelectric refrigerator driven by solar cells», *Renew. Energy*, vol. 28, n.º 6, pp. 949-959, 2003.
- [38] D. S. Kim y C. A. Infante Ferreira, «Solar refrigeration options – a state-of-the-art review», *Int. J. Refrig.*, vol. 31, n.º 1, pp. 3-15, 2008.

- [39] D. S. Ginley y D. Cahen, *Fundamentals of Materials for Energy and Environmental Sustainability*. Cambridge University Press, 2011.
- [40] S. J. Kim, J. H. We, y B. J. Cho, «Wearable Thermoelectric Generator Fabricated on Glass Fabric», *Energy Environ. Sci.*, 2014.
- [41] Z. Lu, M. Layani, X. Zhao, L. P. Tan, T. Sun, S. Fan, Q. Yan, S. Magdassi, y H. Hng, «Fabrication of Flexible Thermoelectric Thin Film Devices by Inkjet Printing», *Small*, 2014.
- [42] R. Gupta, S. Walia, M. Hösel, J. Jensen, D. Angmo, F. C. Krebs, y G. U. Kulkarni, «Solution processed large area fabrication of Ag patterns as electrodes for flexible heaters, electrochromics and organic solar cells», *J. Mater. Chem. A*, 2014.
- [43] L. Francioso, C. De Pascali, R. Bartali, E. Morganti, L. Lorenzelli, P. Siciliano, y N. Laidani, «PDMS/Kapton interface plasma treatment effects on the polymeric package for a wearable thermoelectric generator», *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 5, n.º 14, pp. 6586-6590, 2013.
- [44] M. Zebarjadi, K. Esfarjani, M. S. Dresselhaus, Z. F. Ren, y G. Chen, «Perspectives on thermoelectrics: from fundamentals to device applications», *Energy Environ. Sci.*, vol. 5, n.º 1, pp. 5147, 2012.
- [45] J. Y. Yang, X. A. Fan, R. G. Chen, W. Zhu, S. Q. Bao, y X. K. Duan, «Consolidation and thermoelectric properties of n-type bismuth telluride based materials by mechanical alloying and hot pressing», *J. Alloys Compd.*, vol. 416, n.º 1-2, pp. 270-273, 2006.
- [46] A. Miller, «Landolt-Bornstein: Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology», *Opt. Acta Int. J. Opt.*, vol. 32, n.º 5, pp. 507-508, 1985.
- [47] W. P. Lin, D. E. Wesolowski, y C. C. Lee, «Barrier/bonding layers on bismuth telluride (Bi₂Te₃) for high temperature thermoelectric modules», *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 22, n.º 9, pp. 1313-1320, 2011.
- [48] O. Sadiku-Agboola, E. R. Sadiku, O. I. Ojo, O. L. Akanji, y O. F. Biotidara, «Influence of Operation Parameters on Metal Deposition in Bright Nickel-plating Process», *Port. Electrochimica Acta*, vol. 29, n.º 2, pp. 91-100, 2011.
- [49] R. W. Cahn, B. R. T. Frost, P. Haasen, y E. J. Kramer, *Materials science and technology: a comprehensive treatment*. VCH, 1994.
- [50] J. Eckert, J. C. Holzer, C. E. Krill, y W. L. Johnson, «structural and thermodynamic properties of nanocrystalline fcc metals prepared by mechanical attrition», *J. Mater. Res.*, vol. 7, pp. 1751, 1992.
- [51] J. Yang, R. Chen, X. Fan, S. Bao, y W. Zhu, «Thermoelectric properties of silver-doped n-type Bi₂Te₃-based material prepared by mechanical alloying and subsequent hot pressing», *J. Alloys Compd.*, vol. 407, n.º 1-2, pp. 330-333, 2006.
- [52] T. D. Shen y C. C. Koch, «The influence of dislocation structure on formation of nanocrystals by mechanical attrition», *Mater. Sci. Forum*, vol. 17, pp. 179-181, 1995.
- [53] K. Yamada y C. C. Koch, «The Influence of Mill Energy and Temperature on the Structure of the TiNi Intermetallic after Mechanical Attrition», *J. Mater. Res.*, vol. 8, pp. 1317-1326, 1993.
- [54] C. C. Koch, «Top-Down Synthesis Of Nanostructured Materials: Mechanical And Thermal Processing Methods», *Rev. Adv. Mater. Sci.*, vol. 5, pp. 91-99, 2003.
- [55] M. Scheele, N. Oeschler, K. Meier, A. Kornowski, C. Klinke, y H. Weller, «Synthesis and Thermoelectric Characterization of Bi₂Te₃ Nanoparticles», *Adv. Funct. Mater.*, vol. 19, n.º 21, pp. 3476-3483, 2009.

6. ABSTRACT

It is estimated that more than half of the energy generated is dissipated as heat. In this scenario, the conversion of thermal energy is an alternative to improve the efficiency of many of today's industrial and domestic processes solution. During this thesis has made a deep study on the thermoelectric technology, understanding its importance to a generation of more efficient and sustainable energy, and the potential applications. In addition, we have developed the capacity to develop a novel flexible module, starting from scratch in its production process. It was aimed at learning the process of drawing, as well as the problems that may arise during the process, and be able to afford them.