

<https://doi.org/10.47460/athenea.v3i10.48>

Respuesta natural de los materiales y dispositivos termoeléctricos

Pirela Ronald
<https://orcid.org/0000-0002-1411-6333>
repirelalc@estudiante.unexpo.edu.ve
IEEE Membership
Alstom Ferroviaria, S.p.A.
Savigliano-Italia

Velásquez Sergio
<https://orcid.org/0000-0002-3516-4430>
svelasquez@unexpo.edu.ve
UNEXPO Vicerrectorado Puerto Ordaz
Estado Bolívar-Venezuela

Recibido (13/07/2022), Aceptado (09/10/2022)

Resumen

La presente investigación tiene como objetivo introducir la teoría de la respuesta natural de los circuitos eléctricos al estudio de la termoelectricidad y la caracterización de dispositivos y materiales termoeléctricos. Se encontraron nuevas ecuaciones para calcular la resistencia térmica de los contactos R_{cold} y R_{hot} , la conductancia térmica K_0 y la figura de mérito ZT . Además, permite determinar las constantes de tiempo características τ_0 , τ_1 , τ_{th} y los tiempos de relajación; así como calcular las capacitancias termoeléctricas relacionadas con el dispositivo, el material y los contactos térmicos. También, se predicen las frecuencias angulares características ω_0 , ω_1 y ω_{th} . La nueva teoría descrita satisface la ley de enfriamiento de Newton, la teoría de los coeficientes de transporte térmico de Luttinger y el comportamiento del circuito eléctrico de primer y segundo orden. Adicionalmente, pone a disposición la predicción de los coeficientes de transporte y la caracterización in situ. Al igual que el método de Harman, estos parámetros se pueden medir simultáneamente en la misma muestra.

Palabras clave: Figura de mérito, frecuencias angulares termoeléctricas, caracterización termoeléctrica, constantes de tiempo termoeléctricas.

Natural response of thermoelectric materials and devices

Abstract

The research aims to introduce the theory of the natural response of electrical circuits to the study of thermoelectricity and the characterization of thermoelectric devices and materials. New equations were found to calculate the thermal resistance of the contacts R_{cold} and R_{hot} , the thermal conductance K_0 , and the figure of merit ZT . Furthermore, permits determine characteristic time constants τ_0 , τ_1 , τ_{th} and relaxation times, as well as calculate the thermoelectric capacitances related to the device, material, and thermal contacts. Also, the characteristic angular frequencies are predicted ω_0 , ω_1 and ω_{th} . The described theory satisfies the Newton's law of cooling, the Luttinger's thermal transport coefficients theory, and the first and second-order electric circuit's behavior. Additionally, it makes available the prediction of the transport coefficients and the characterization in situ. Like Harman' method, these parameters can be measured simultaneously on the same device or sample.

Keywords: figure of merit, thermoelectric angular frequencies, thermoelectric characterization, thermoelectric time constants.

I. INTRODUCCIÓN

Los materiales y módulos termoeléctricos TEM, por sus siglas en inglés (Thermoelectric Modules and Thermoelectric Materials), son convertidores de energía de estado sólido que normalmente consisten en arreglos de material semiconductor de tipo (p y n), conectados térmicamente en paralelo y eléctricamente en serie. Los TEM se comercializan para aplicaciones en las áreas de refrigeración y calefacción; así como también, para la generación de energía eléctrica [1], [2], [3], [4]. El nuevo conocimiento de los fenómenos termoeléctricos y sus aplicaciones prácticas se extiende a una variedad de pequeñas publicaciones, principalmente artículos de revistas, presentaciones de conferencias y actas, pero también algunos capítulos de libros que pueden ser consultados en [4], [5]. Uno de los arduos trabajos que se deben realizar en el campo de la termoeléctrica es la caracterización de materiales y módulos termoeléctricos. Es fundamental obtener mediciones fiables de la eficiencia global para evaluar su interés tecnológico y económico [6]. El rendimiento termoeléctrico se reduce a la determinación de una sola cantidad llamada figura de mérito ZT y una forma de expresarla se presenta en (1), donde \bar{T} es la temperatura promedio de trabajo del sistema, R_m es la resistencia eléctrica del módulo, K_0 es la conductancia térmica a la corriente eléctrica que se desvanece, y α es el coeficiente de Seebeck global que caracteriza el acoplamiento termoeléctrico entre la corriente eléctrica y el flujo de calor a través de los terminales del TEM [7].

$$ZT = \frac{\alpha^2 \bar{T}}{R_m K_0} \quad (1)$$

La evaluación precisa de ZT , está lejos de ser sencilla, y se pueden aplicar varios enfoques, por ejemplo: medir α , K_0 y R_m por separado y luego calcular ZT empleando (1). Sin embargo, este método resulta bastante inexacto sin un gran cuidado experimental, ya que cada error de medición para cada parámetro contribuye al error global acumulado en el valor resultante de ZT [8]. Los métodos más famosos utilizados para caracterizar los materiales y módulos termoeléctrico sobre una pequeña diferencia de temperatura son dos: el primero es el método Harman y el segundo es que las tres propiedades intrínsecas se miden de forma independiente sobre pequeñas diferencias de temperatura [9], [10]. El método original de Harman se utiliza para medir la resistividad eléctrica

$\rho = 1/\sigma$ y ZT sobre pequeñas diferencias de temperatura. Esta técnica tiene muchas variaciones y se ha aplicado tanto a módulos a granel (*bulk modules*) como a películas delgadas (*thin films*). Los inconvenientes son que solo funciona con pequeñas diferencias de temperatura y requiere condiciones de frontera adiabáticas que pueden ser difíciles de satisfacer [11]. El segundo método utiliza diferentes sistemas de medición para cada propiedad individual [12]. A menudo, las tres propiedades principales no se miden en la misma muestra o en la misma dirección. El segundo método consume mucho tiempo y ambos métodos pueden generar grandes incertidumbres en ZT [13].

En 2007 se introdujo el análisis con la capacitancia y una resistencia, ambas termoeléctricas [14].

El análisis proporcionó un modelo teórico para interpretar los resultados de baja frecuencia. En 2011 y en 2014 se introdujeron nuevos conceptos para definir la capacitancia termoeléctrica C_{TE} y la resistencia termoeléctrica R_{TE} que da cuenta del semicírculo de baja frecuencia [15], [16]. Tanto C_{TE} como R_{TE} están relacionados con los coeficientes de Seebeck y Peltier [1], [2]. La constante de tiempo definida por el producto de ambos elementos proporciona directamente la difusividad térmica. En 2017, se mostró cómo el análisis de pequeña señal se puede aplicar a la medición del desempeño de los TEM extendiendo un modelo en corriente continua al régimen dinámico, recuperando la forma de la impedancia eléctrica equivalente del sistema [17]. En el presente artículo se profundiza en el estudio de los dispositivos termoeléctricos en el dominio del tiempo y se demuestra que tanto la respuesta natural como la respuesta forzada de los TEM se relacionan con los modelos de pequeña señal para el análisis en frecuencia y con los modelos existente en corriente directa para generadores termoeléctricos empleados para interpretar las mediciones de espectroscopia de impedancia de los TEM [16], [17]. Esto con la finalidad de plantear las bases teóricas para el desarrollo de nuevos métodos de caracterización, a partir de la teoría de la respuesta forzada (perturbación rápida y lenta) y respuesta natural (ausencia de perturbación externa) de los materiales y dispositivos termoeléctrico [5], [18], [19]. La presente investigación está enmarcada dentro de la agenda 2015-2030 de la UNESCO para el desarrollo sostenible, específicamente el objetivo número 7, titulado Energía Asequible y No Contaminantes, la cual tiene como objetivo mejorar el acceso a energías limpias mediante sistemas CTI inclusivos (ODS 7) [20].

II. DESARROLLO

Para abordar la respuesta natural o transitoria de los dispositivos termoeléctrico, es necesario hacer referencia al modelo que representa un convertidor termoeléctrico, el cual incluye los contactos térmicos no ideales [17], [19]. Para dicho modelo se pueden considerar dos escenarios principales, en el primer escenario se asume que para $t < 0$ un módulo termoeléctrico ha estado conectado a través de contactos térmicos a dos reservorios térmicos a temperaturas constantes, uno a temperatura caliente T_h y otro a temperatura fría T_c , donde $T_c < T_h$; y en el segundo escenario se asume que para $t < 0$ un módulo termoeléctrico ha estado conectado a una fuente de voltaje de corriente continua. Por lo tanto, el primer escenario corresponde a la respuesta natural para una fuerza térmica y el segundo escenario corresponde a la respuesta natural para una fuerza eléctrica. Los contactos son caracterizados para una conductancia térmica finita y son definidas como: $K_{hot} = 1/R_{hot}$ (conductancia térmica del contacto del lado caliente) y $K_{cold} = 1/R_{cold}$ (conductancia térmica del contacto del lado frío), y $K_0 = 1/R_0$ (conductancia térmica relacionada al material termoeléctrico). También como complemento, son definidas las capacitancias como: C_{th} (capacitancia del generador termoeléctrico), y C_{hot} y C_{cold} (las capacitancias térmicas de los contactos de los lados caliente y frío, respectivamente) [19].

A. Circuito termoeléctrico sin fuentes independientes

Considérese el circuito termoeléctrico de la Fig. 1 (a) como un circuito termoeléctrico en cascada, análogo a un circuito eléctrico $RCRCRC$ en cascada, el cual pertenece a un convertidor

termoeléctrico. Donde se asume que, $R_0 = 1/K_0$ es la resistencia térmica del material termoeléctrico, los contactos son caracterizados para una resistencia térmica finita y son definidas como: $R_{hot} = 1/K_{hot}$ (resistencia térmica del contacto del lado caliente) y $R_{cold} = 1/K_{cold}$ (resistencia térmica del contacto del lado frío). El circuito termoeléctrico se excita con la energía inicialmente almacenada en el capacitor termoeléctrico C_{th} y los capacitores térmicos C_{hot} y C_{cold} . Tal energía está representada por la suma de la temperatura inicial del capacitor térmico del lado caliente $\Delta T_{C_{hot}}$, la temperatura inicial del capacitor térmico del lado frío $\Delta T_{C_{cold}}$ y la temperatura del capacitor termoeléctrico $\Delta T_{C_{th}}$. En $t = 0$, se abre el interruptor sw que interconecta la fuente de voltaje de corriente directa $V_S u(t)$ con el circuito termoeléctrico, por lo tanto, $T_{C_{th}}(0) = \frac{1}{C_{th}} \int_{-\infty}^0 I_{Q_{C_{th}}} dt = \Delta T_{C_{th}} = \Delta T'$, $T_{C_{th}}(0) = \frac{1}{C_{th}} \int_{-\infty}^0 I_{Q_{C_{th}}} dt = \Delta T_{C_{th}} = \Delta T'$ y $T_{C_{cold}}(0) = \frac{1}{C_{cold}} \int_{-\infty}^0 I_{Q_{C_{cold}}} dt = \Delta T_{C_{cold}}$. Donde el diferencial de temperatura que aportan los contactos del módulo termoeléctrico está dado por $\Delta T_C = T_{C_{hot}} - T_{C_{cold}}$, el diferencial de temperatura al interno del módulo termoeléctrico o a través del capacitor del termogenerador es igual a $\Delta T_{C_{th}} = \Delta T' = T_{hM} - T_{cM}$ y las corrientes térmicas tanto a través en el capacitor del generador termoeléctrico como a través de los capacitores térmicos son $I_{Q_{C_{th}}}$, $I_{Q_{C_{hot}}}$ e $I_{Q_{C_{cold}}}$, respectivamente. De acuerdo con la ley de Fourier, las corrientes térmicas a través de la resistencia termoeléctrica y las resistencias de los contactos térmicos del módulo termoeléctrico en función del tiempo son: $I_{Q_{R_0}}(t) = \Delta T_{R_0}(t)/R_0$, $I_{Q_{R_{hot}}}(t) = \Delta T_{R_{hot}}(t)/R_{hot}$ y $I_{Q_{R_{cold}}}(t) = \Delta T_{R_{cold}}(t)/R_{cold}$, respectivamente. Del circuito termoeléctrico equivalente en cascada $R_0 C_{th} R_C C_C$ de la Fig. 1 (b), se obtiene la corriente térmica a través del dispositivo I_Q , donde $R_C = 1/K_C$ y $K_C = K_{hot} K_{cold} / (K_{hot} + K_{cold}) = R_{hot} + R_{cold}$. Por lo tanto, la corriente térmica I_Q a través del TEM se puede representar como $I_Q(t) = I_{Q_{R_C}}(t) = \Delta T_C(t)/R_C$. Las corrientes térmicas a través de cada uno de los capacitores están dadas por $I_{Q_{C_{hot}}}(t) = C_{hot} d[T_{C_{hot}}(t)]/dt$, $I_{Q_{C_{cold}}}(t) = C_{cold} d[T_{C_{cold}}(t)]/dt$ y $I_{Q_{C_{th}}}(t) = C_{th} d[\Delta T_{C_{th}}(t)]/dt$. La corriente térmica a través del capacitor equivalente de los contactos térmicos $I_{Q_{C_C}}(t) = C_C d[\Delta T_{C_C}(t)]/dt$, se obtiene del circuito equivalente de la Fig. 1 (b), donde $C_C = C_{hot} C_{cold} / (C_{hot} + C_{cold})$.

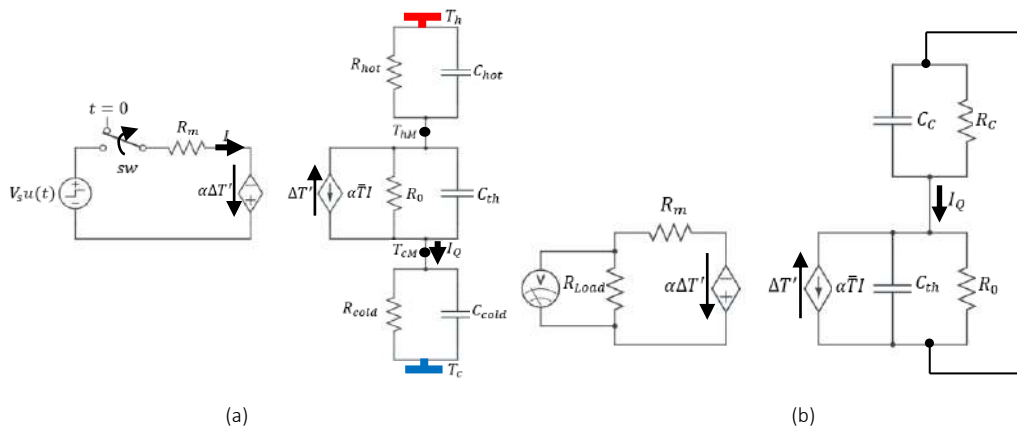


Fig. 1. Circuito termoeléctrico $R_{hot}C_{hot}R_0C_{th}R_{cold}C_{cold}$ en cascada de un termogenerador en ausencia de fuentes externa (a). Circuito Termoeléctrico Equivalente $R_0C_{th}R_C C_C$ en Cascada de un termogenerador en ausencia de fuentes externas (b).

Aplicando la ley de tensión de Kirchhoff (LTK) a lo largo de la malla externa del circuito termoeléctrico en cascada $R_0C_{th}R_C C_C$ de la Fig. 1 (b), se obtienen las ecuaciones para el diferencial de temperatura en las caras del dispositivo termoeléctrico y para el diferencial de temperatura en el capacitor térmico equivalente, ΔT y ΔT_{C_C} , respectivamente. Entonces, $\Delta T' + \Delta T_{C_C} = \Delta T$ y $\Delta T_{C_C} = \Delta T - \Delta T'$; recordando que, ΔT es el diferencial de temperatura entre los dos reservorios térmicos y que está definido por $\Delta T = T_h - T_c$. Por lo tanto, queda claro que la diferencia de temperatura visto por el termogenerador al interno del TEM cumple la siguiente igualdad $\Delta T' = T_{hM} - T_{cM} = \Delta T - R_C I_Q$. Puesto que el diferencial de temperatura de los capacitores no puede cambiar abruptamente, tal cual ocurre con los capacitores eléctricos, entonces se asume que $\Delta T(0^-) = \Delta T(0^+) = \Delta T$.

Por ende, $R_C [I_Q(t) + I_{Q_{C_C}}(t)] + R_0 [I_Q(t) + I_{Q_{C_{th}}}(t)] = \Delta T$. Para $t > 0$, el interruptor *sw* del circuito termoeléctrico de la Fig. 1 (a) se encuentra abierto y todas las fuentes independientes se encuentran apagadas; por lo tanto, se obtienen que $\Delta T' + \Delta T_{C_C} = 0$ y $\Delta T_{C_C} = -\Delta T_{C_{th}}(t) = -\Delta T'$. Por lo tanto, se consigue que la ecuación ΔT puede describir como $R_C [I_Q(t) + I_{C_C}(t)] + R_0 [I_Q(t) + I_{C_{th}}(t)] = 0$. Empleando la ley de corriente de Kirchhoff (LCK) se pueden obtener otras expresiones para la corriente térmica $I_Q(t)$ a través del dispositivo; las cuales, al ser sustituidas en las expresiones de los distintos diferenciales de temperaturas, es posible determinar que la expresión matemática general que modela la respuesta natural de los TEM. Dicha expresión matemática es una ecuación de diferencial de segundo orden en función del tiempo, la cual se presenta de manera clara en (2).

$$R_C C_C R_0 C_{th} \frac{d^2[\Delta T_{C_{th}}(t)]}{dt^2} + (R_C C_C + R_0 C_{th}) \frac{d[\Delta T_{C_{th}}(t)]}{dt} + \Delta T_{C_{th}}(t) = 0 \quad (2)$$

Resolver la ecuación diferencial de segundo orden requiere que haya dos condiciones iniciales, como por ejemplo el valor inicial de $\Delta T_{C_{th}}$ y de su primera derivada. Con las dos condiciones iniciales, se puede resolver la expresión para (2). En base a la teoría sobre circuitos eléctricos de primer orden, indica que la solución es de forma exponencial [21]. Concédase entonces escribir $\Delta T_{C_{th}}$ como en (3), donde A y s son constantes por determinar. De la sustitución de (3) en (2) y de la realización de las derivaciones necesarias se obtiene (4).

$$|\Delta T_{C_{th}}| = |-\Delta T_{C_C}| = |Ae^{st}| \quad (3)$$

$$Ae^{st} \left[s^2 + \left(\frac{R_C C_C + R_0 C_{th}}{R_C C_C R_0 C_{th}} \right) s + \left(\frac{1}{R_C C_C + R_0 C_{th}} \right) \right] = 0 \quad (4)$$

$$s^2 + \left(\frac{R_C C_C + R_0 C_{th}}{R_C C_C R_0 C_{th}} \right) s + \left(\frac{1}{R_C C_C + R_0 C_{th}} \right) = 0 \quad (5)$$

Puesto que la supuesta solución que se intenta hallar es $\Delta T_{C_{th}} = Ae^{st}$, entonces sólo la expresión entre corchetes en (4) puede ser cero. En la ecuación (5) se tiene una ecuación cuadrática y se conoce como ecuación característica de la ecuación diferencial (2), ya que sus raíces dictan el carácter de ΔT_{C_C} y $\Delta T_{C_{th}}$. Las formas compactas y notables de expresar las raíces de (5) son:

$s_1 = -\beta + \sqrt{\beta^2 - \omega_0^2}$ y $s_2 = -\beta - \sqrt{\beta^2 - \omega_0^2}$. Las raíces s_1 y s_2 se denominan frecuencias

naturales, medidas en Nepers por segundo (Np/s), porque se asocian con la respuesta natural del dispositivo termoeléctrico, donde $j = \sqrt{-1}$ y $\omega_d = \sqrt{(\omega_0^2 - \beta^2)}$, la cual se llama frecuencia de amortiguamiento, ω_0 se llama frecuencia resonante del módulo termoeléctrico, o más estrictamente frecuencia natural no amortiguada de los TEM y la frecuencia asociada a los contactos térmicos y es llamada ω_1 . Las frecuencias angulares termoeléctricas características emanan de las raíces como $\omega_1 = \beta = (R_C C_C + R_0 C_{th})/2R_C C_C R_0 C_{th}$ y $\omega_0 = 1/\sqrt{2R_C C_C R_0 C_{th}}$ [14], [15], [16], [17], [19]. Si los contactos térmicos son iguales, la razón de amortiguamiento ζ , se obtiene a través de la siguiente expresión matemática

$$\zeta = \frac{1}{2\omega_0} \left(\frac{\omega_0^2 + \omega_1^2}{\omega_1} \right) \quad (6)$$

En términos de ω_1 y ω_0 , puede escribirse (5) como $s^2 + 2\omega_1 s + \omega_0^2 = 0$. Los dos valores de s indican que hay dos posibles soluciones para ΔT_{C_C} , cada una de las cuales es de la forma de la supuesta solución en (3); es decir, $\Delta T_{C_{cold}}(t) = A_1 e^{s_1 t}$ y $\Delta T_{C_{hot}}(t) = A_2 e^{s_2 t}$. Como la expresión matemática (2) es una ecuación lineal, cualquier combinación lineal de las dos distintas soluciones $\Delta T_{C_{cold}}$ y $\Delta T_{C_{hot}}$ también es una solución de (2). Una solución completa de (2) requeriría por lo tanto una combinación lineal de $\Delta T_{C_{cold}}$ y $\Delta T_{C_{hot}}$. Así, la respuesta natural puede expresarse en función de los contactos térmicos como en (7), donde las constantes A_1 y A_2 se determinan a partir de los valores iniciales de $\Delta T_{C_{th}}(0)$ y $d\Delta T_{C_{th}}(0)/dt$, o a partir de los valores iniciales de $\Delta T_{C_C}(0)$ y $d\Delta T_{C_C}(0)/dt$. Esto demuestra que la respuesta natural de un módulo termoeléctrico expresada en temperatura, es una caída exponencial de la temperatura inicial, y obedece a la ley de enfriamiento de Newton [22]. También se demuestra que la respuesta natural de un módulo termoeléctrico expresada en voltaje, es una caída exponencial del voltaje de Seebeck y cumple con la teoría de circuitos eléctricos de primer y segundo orden [19], [21].

$$\Delta T_{C_C}(t) = A_1 e^{s_1 t} + A_2 e^{s_2 t} \quad (7)$$

La constante de tiempo asociada a la capacitancia de los contactos térmicos se denominará $\tau_C = 1/\beta = 1/\omega_1$. Por lo tanto, de la respuesta natural es posible obtener la constante de tiempo asociada a la capacitancia de los contactos del TEM [14], [15], [16], [17], [19]. Para el caso donde el contacto del lado frío es igual al contacto del lado caliente, la constante de tiempo τ_C se obtiene experimentalmente a partir de la medición de temperatura en la cara del lado frío del dispositivo y se determina considerando que la amplitud se aumenta en un factor $1/e$ (36.8 % de la amplitud que disfrute), entonces $\tau_C = R_C C_C = \tau_{C_{cold}} = 1/\beta_C = 1/\omega_1$. El capacitor asociado al contacto térmico del lado frío del módulo, tarda $5\tau_C$ en llegar a su estado final, también conocido como tiempo de relajación (*relaxation time*). La constante de tiempo asociada a la capacitancia del material termoeléctrica al interno del módulo $\tau_{th} = 1/\omega_{th}$ podría obtenerse a un tiempo ligeramente mayor a la esperada, para lo cual se considera el caso de un circuito termoeléctrico sobreamortiguado cuando $\beta < \omega_0$. Tanto ω_0 como ω_d son frecuencias naturales, porque contribuyen a determinar la respuesta natural del módulo termoeléctrico; mientras que ω_0 suele

llamarse frecuencia natural no amortiguada, ω_d se llama frecuencia natural amortiguada o frecuencia de desplazamiento. Y el tiempo de relajación asociado a la capacitancia del material termoeléctrico al interno del módulo se obtiene a $5\tau_{th}$. La respuesta natural respecto al material termoeléctrico se define por medio de la ecuación (8).

$$\Delta T_{C_{th}}(t) = e^{-\beta_{th}t}(A_1 \cos \omega_d t + A_2 \text{sen } \omega_d t) \quad (8)$$

Con la presencia de las funciones seno y coseno es trivial que la respuesta natural para este caso está amortiguada exponencialmente y es de naturaleza oscilatoria. Tal respuesta tiene una constante de tiempo asociada a la capacitancia termoeléctrica τ_{th} y un periodo de $T = 2\pi/\omega_d$, y como la amplitud se reduce en un factor $1/e$ (a un 36.8 % de la que gozara), tenemos entonces dos escalas de tiempo: T nos mide el tiempo que tarda en oscilar y τ_{th} el tiempo que tarda en amortiguarse [21]. El cociente adimensional se representa como $\tau_{th}/T = \omega_d/2\pi\beta_{th}$. El tiempo que tarda en decaer la amplitud del diferencial de temperatura ΔT entre las caras del TEM nos los da la constante de tiempo τ_{th} y está dada por $\tau_{th} = R_0 C_{th} = 1/\beta_{th}$. De la cual se obtiene una expresión para la frecuencia angular característica relaciona al material termoeléctrico entre los contactos, la cual se conoce como ω_{th} , y está dada por la siguiente expresión matemática $\omega_{th} = 2\pi\beta_{th} = 2\pi/\tau_{th}$.

III. METODOLOGÍA

A. Caracterización y figura de mérito

De la respuesta natural se obtiene R_C , escribiendo (7) como en (9). La ecuación (9) muestra que ΔT_{C_C} es el resultado de la contribución de temperatura de cada capacitor térmico, y R_C es el resultado de la suma de las resistencias térmicas de los contactos. Por lo tanto, se aborda la ecuación (7) considerando adicionalmente que en $t = 0$, $A_1 = \alpha \bar{T} I_{TEG_{sc}} R_{C_{cold}}$ y $A_2 = \alpha \bar{T} I_{TEG_{sc}} R_{C_{hot}}$, donde $I_{TEG_{sc}}$ es la corriente de corto circuito del módulo en modo termogenerador; es decir, la carga conectada al termogenerador es de cero ohmios. Por ende, para $R_{Load} = 0$, entonces $I_{TEG_{sc}} = V_\alpha/R_m$.

$$\Delta T_{C_C}(t) = \alpha \bar{T} I_{TEG_{sc}} R_{C_{cold}} e^{s_1 t} + \alpha \bar{T} I_{TEG_{sc}} R_{C_{hot}} e^{s_2 t} \quad (9)$$

Asumiendo que las resistencias térmicas correspondientes a los contactos son iguales, $R_{C_{cold}} = R_{C_{hot}}$, que la resistencia equivalente de los contactos es $R_C = R_{C_{cold}} + R_{C_{hot}} = 2R_{C_{cold}}$, $A_1 = A_2$ y el valor mínimo de temperatura en el contacto térmico del lado frío $T_{C_{cold}}$ se obtiene a en $t = 0$; entonces, es posible demostrar fácilmente que R_C se obtiene por medio de la siguiente ecuación

$$R_C = \frac{T_{C_{cold}}}{\alpha \bar{T} (V_\alpha/R_m)} \quad (10)$$

La conductancia térmica del módulo termoeléctrico K_0 se obtiene de la respuesta natural, a partir del diferencial de temperatura en las caras del módulo ΔT , usando la ecuación (8). Considerando que, a $t = 0$ se obtiene el valor máximo del diferencial de temperatura ΔT , y

$A_1 = A_2 = \alpha \bar{T} I_{TEG_{sc}} R_0$, $\text{sen } \omega_a t = 0$ y $\text{cos } \omega_a t = 1$; es decir, que un término de (8) no contribuye al diferencial de temperatura $\Delta T_{C_{th}}(t)$, entonces la relación para (8) se reduce y por lo tanto se tiene que $\Delta T_{C_{th}}(t) = \Delta T - T_{C_{cold}} = \alpha \bar{T} I_{TEG_{sc}} R_0$. Despejando y sustituyendo expresiones, se obtiene la ecuación (11).

$$R_0 = \frac{\Delta T_{C_{th}}(t)}{\alpha \bar{T} I_{TEG_{sc}}} = \frac{\Delta T - T_{C_{cold}}}{\alpha \bar{T} (V_a / R_m)} = \frac{\Delta T - T_{C_{cold}}}{\alpha^2 \bar{T} (\Delta T / R_m)} \quad (11)$$

Por consiguiente, utilizando la identidad de $R_0 = K_0^{-1}$ y $V_a = \alpha \Delta T$, se obtiene la ecuación (12) para representar el coeficiente K_0 . Donde $R_m = (V_{max} / I_{max}) [(T_{hot} - \Delta T_{max}) / T_{hot}]$.

$$K_0 = \frac{\alpha^2 \bar{T} (\Delta T / R_m)}{\Delta T - T_{C_{cold}}} \quad (12)$$

La conductancia térmica también se puede obtener a partir de la impedancia termoeléctrica realizando un análisis en el dominio de la frecuencia, a través del gráfico de Nyquist para impedancia compleja, usando (13), la cual corresponde a la expresión de la impedancia compleja Z_{th} , dado que las constantes de tiempo τ_0 , τ_1 y τ_{th} son inversamente proporcionales las frecuencias angulares ω_0 , ω_1 y ω_{th} , respetivamente. Y como la resistencia termoeléctrica equivalente R_{TE} se obtiene de la respuesta forzada, entonces

$$Z_{th} = R_{TE} \frac{1 + j\omega / \omega_1}{1 + 2\zeta j\omega / \omega_0 + (j\omega / \omega_0)^2} \quad (13)$$

La figura de mérito se calcula empleando (1). Sin embargo, sustituyendo (12) en (1), se consigue que la figura de mérito está dada también por la siguiente ecuación matemática (13).

$$ZT = \frac{\Delta T - T_{C_{cold}}}{\Delta T} \quad (14)$$

Descomponiendo la ecuación (14) obtenida por medio de la respuesta natural se consigue una nueva ecuación para la figura de mérito ZT y está dada por la ecuación (15).

$$ZT = 1 - \frac{T_{C_{cold}}}{T_{C_{hot}} - T_{C_{cold}}} \quad (15)$$

El segundo término del miembro derecho de la ecuación (15) corresponde con la expresión obtenida por Ioffe para medir el desempeño máximo ϵ_{max} de los TEM, $\epsilon_{max} = T_1 / (T_0 - T_1)$. La expresión matemática de la figura de mérito encontrada a través de la teoría aquí propuesta; es decir, la ecuación (14), tiene la forma recíproca de la ecuación de Harman, pero la ecuación de Harman está expresada en función de voltajes $ZT = V_{oa} / (V_{ia} - V_{oa})$. Los métodos anteriormente propuestos pueden ser aplicados para todas las configuraciones planteadas por

Harman. Para el caso donde la configuración contemple un dissipador de calor (*Heat Sink, HS*), tal que la temperatura del lado caliente se fije a la temperatura ambiente, entonces $T_{C_{cold}} = T_{amb} - [(T_{h_{No HS}} - T_{amb}) + T_{c_{HS}}]$.

IV. RESULTADOS

A. Resultados de la simulación

Para ilustrar la respuesta natural de los módulos termoeléctricos, se considera como muestra un módulo termoeléctrico comerciable, específicamente el Kryotherm TB-127-1.4-1.2, usado por Lineykin and Ben-Yaakov [3]; así como también empleado por Y. Apertet y H. Ouerdane [17]. Los parámetros del módulo Kryotherm TB-127-1.4-1.2 a $\Delta T = 70 K$ se pueden encontrar en [23].

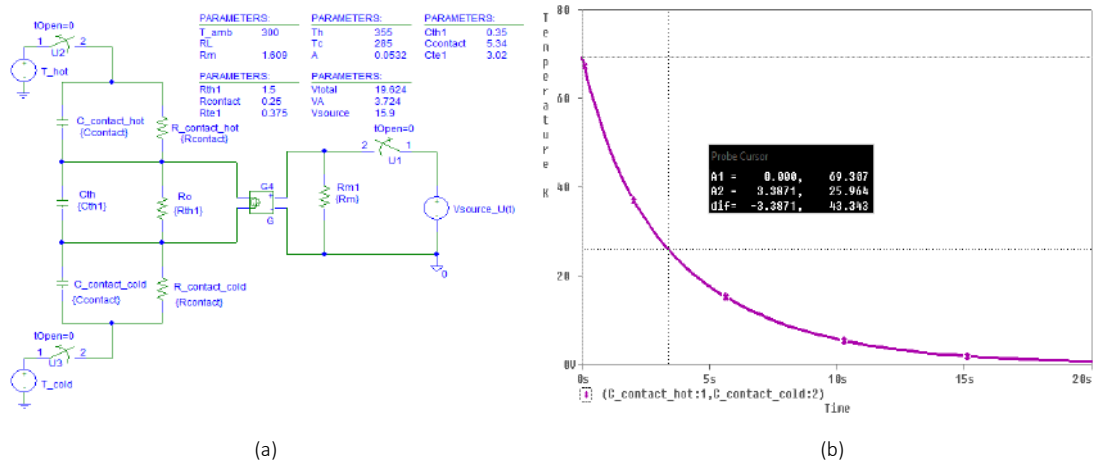


Fig. 2. Simulación de la respuesta natural en PSpice del circuito termoeléctrico $R_{hot}C_{hot}R_0C_{th}R_{cold}C_{cold}$ en cascada de un termogenerador TEM en ausencia de fuente externa (a). Simulación de la Respuesta Natural del TEM en PSpice. La constante de tiempo $\tau_{th} = 3,387 s$ y se obtiene a partir de ΔT aproximadamente a 36,8 % de su valor inicial (b).

La simulación de la respuesta natural del TEM se realizó por medio del simulador PSpice (*Orcad Family Release 9.2 Standalone*). En la Fig. 2 (a) se presenta el circuito termoeléctrico $R_{hot}C_{hot}R_0C_{th}R_{cold}C_{cold}$ en cascada de un termogenerador TEM sin fuentes independientes. También es posible emplear otros modelos de circuito equivalente compatible en PSpice para análisis y simulación módulos termoeléctricos como los presentados en [3]. La Fig. 2 (b) muestra el diferencial de temperatura ΔT en las caras del módulo termoeléctrico y se obtiene a partir de la respuesta natural, donde la constante de tiempo obtenida es $\tau_{th} = 3,387 s$. La constante de tiempo τ_{th} , también puede obtener a partir del potencial eléctrico entre los terminales positivo (+) y negativo (-) del TEM, es decir, a partir del voltaje de Seebeck, el cual está dado por $V_\alpha = \alpha \Delta T$. Por lo tanto, considerando que la respuesta natural concierne al capacitor termoeléctrico presenta una respuesta subamortiguada, entonces la frecuencia angular del material termoeléctrico se obtiene de la expresión $\omega_{th} = 2\pi/\tau_{th} = 1,854 rad/s$.

B. Resultados experimentales

Para la demostración experimental se ha empleado la configuración suspendida, como se muestra en la Fig. 3 (a); sin embargo, es posible emplear cualquiera de las configuraciones propuesta por Harman en [9]. Para la configuración con disipador (*Heat Sink, HS*), se debe realizar la conversión para la temperatura $T_{C_{cold}}$, como se expuso en la sección III.

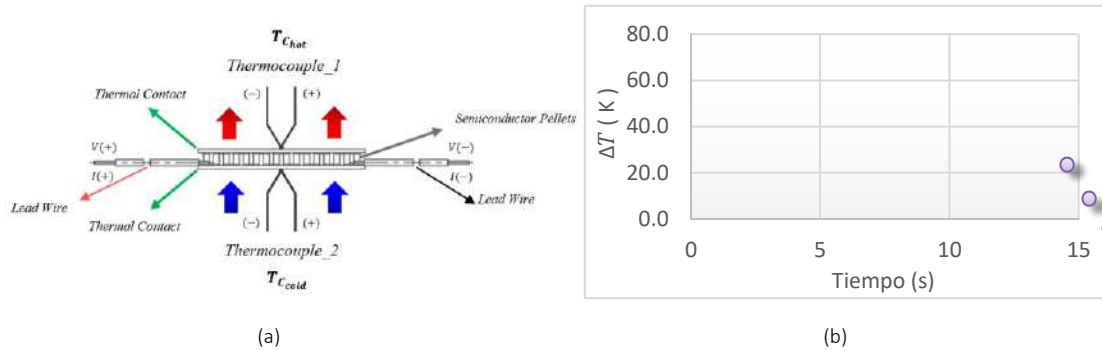


Fig. 3. Módulo termoelectrico en configuración suspendida y en condiciones no adiabáticas. Puntos de conexiones para el proceso de caracterización del módulo TB-127-1.4-1.2 [23]. Dimensiones: 40mm x 40mm x 3,5mm (a). Respuesta natural del TEM. Diferencial de temperatura ΔT en las caras del módulo termoelectrico. La constante de tiempo $\tau_{th} = 3,304$ s (b).

C. Respuesta Natural

Las Fig. 3 (b) y Fig. 4 (a), corresponden a las mediciones del diferencial de temperatura ΔT en las caras del dispositivo y del voltaje de Seebeck V_{α} entre los terminales positivo (+) y negativo (-) del TEM, respectivamente. La constante de tiempo $\tau_{th} = 3,304$ s y se obtiene a 36,8% del valor inicial de ΔT o V_{α} . Por lo tanto, considerando que la respuesta natural concierne al capacitor termoelectrico presenta una respuesta subamortiguada, entonces la frecuencia angular del material termoelectrico se obtiene de la expresión $\omega_{th} = 2\pi/\tau_{th} = 1,901$ rad/s. La constante de tiempo τ_c se obtiene experimental a partir de la medición de temperatura en la cara del lado frio del dispositivo y se determina considerando que la amplitud aumenta en un factor $1/e$ (36,8% del valor inicial) como se muestra en la Fig. 4 (b). La frecuencia angular asociada a los contactos térmicos es $\omega_1 = 1/\tau_c = 0,729$ rad/s.

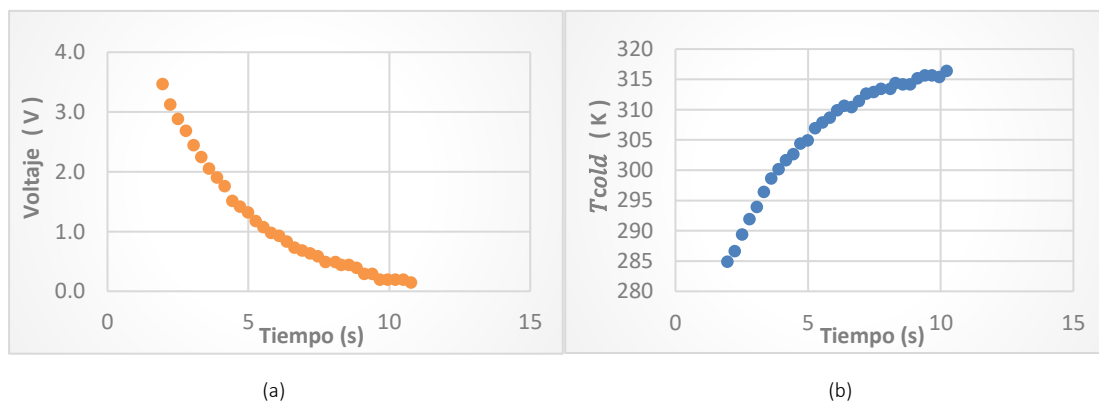


Fig. 4. Respuesta natural del TEM en modo generador. Voltaje de Seebeck V_{α} total medido durante la respuesta natural. La constante de tiempo $\tau_{th} = 3,304$ s (a). Respuesta natural del TEM. Temperatura T_{cold} en el contacto térmico del lado frio del TEM. La constante de tiempo $\tau_c = 1,370$ s (b).

De los resultados experimentales, se puede emplear cualquiera de las ecuaciones propuestas en la sección III, considerando que en $t = 0$, tanto $T_{C_{cold}}$ como $T_{C_{hot}}$ deben ser igual a $300K$; es decir, se debe corregir el error de *offset* de temperatura para cada termocupla. Lo que permite obtener los resultados expuestos en la Tabla 1.

Tabla 1. Parámetros del Módulo Kryotherm TB-127-1.4-1.2. PARA $\Delta T = 69,25 K$, $\bar{T} = 300K$, $V_{max} = 15,9 V$, $I_{max} = 7,6 A$, $R_{ac}(295K) = 1,5 \Omega$ (Tolerancia: +/- 10%), $Q_{max} = 75 W$ [23].

$R_m(\Omega)$	$K_0 (W \cdot K^{-1})$	$C_{th}(J \cdot K^{-1})$	$\alpha (V \cdot K^{-1})$	ZT
1,592	0,639	0,336	0,0508	0,7617

Los resultados experimentales presentados en la Tabla I corresponden a la caracterización del módulo TEM Kryotherm, TB-127-1.4-1.2, para un $\Delta T = 69,25 K$ aproximadamente, en configuración suspendida y en condiciones no adiabáticas, donde el ambiente o reservorio al cual están expuestos los contactos térmicos de módulo está a una temperatura ambiente de $\bar{T} = 300K$. Para las mediciones de temperatura fueron empleadas dos termocuplas de tipo K especiales, con un error (*Special Limits Error*) de $\pm 1,1 \text{ }^\circ\text{C}$ o $\pm 0,4 \%$. Para el proceso de mediciones de temperatura, voltaje y corriente, se implementó un sistema de medición de temperatura y voltaje integrado, de alta resolución y velocidad, controlado por computadora, que es capaz de resolver con precisión los componentes de temperatura y voltaje. Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla I y pueden ser cotejados con los resultados publicados en [3], [17], [19], [23], el cual corresponden a un $\Delta T = 70 K$. La estimación de errores con respecto a los resultados publicados en [3], [17], [19], [23], asociados al *offset* y *time step* arrojó que, para la conductancia térmica el error absoluto es $0,038 W \cdot K^{-1}$ y el error relativo es $5,6 \%$, para la figura de mérito el error absoluto es $0,034$ y el error relativo es $4,7 \%$. Y la estimación de errores en comparación con la metodología de la respuesta forzada arrojó que, para la conductancia térmica el error absoluto es $0,006 W \cdot K^{-1}$ y el error relativo es $0,9 \%$, para la figura de mérito el error absoluto es $0,007$ y el error relativo es $0,9 \%$ [19].

CONCLUSIONES

La respuesta natural de los materiales y módulos termoeléctricos puede obtenerse tanto del efecto Peltier como del efecto Seebeck. La fórmula ZT obtenida a través de la respuesta natural se expresa en función de las temperaturas y se refiere a la figura de mérito de los TEM cuando se utilizan como refrigeradores termoeléctricos, mientras que la ecuación obtenida por Harman se expresa en función de los voltajes y se refiere a la figura de mérito de los TEM cuando se utilizan como generadores termoeléctricos. Además, permite determinar las constantes de tiempo relacionadas con los contactos térmicos τ_1 , con el material termoeléctrico τ_{th} y la constante de tiempo τ_0 que está directamente relacionada con la frecuencia natural. También, permite determinar los tiempos de relajación relacionados con los contactos térmicos y el material termoeléctrico se encontraron $5\tau_C$ y $5\tau_{th}$, respectivamente. Adicionalmente, es posible obtener

información requerida para estudios en el dominio de la frecuencia, como el factor de amortiguamiento ζ . Por lo tanto, tras los resultados obtenidos de los análisis matemáticos, termoeléctricos, simulación PSpice y experimentos, se demuestra que, a partir de la teoría de la respuesta natural en combinación con la respuesta forzada de los TEM, se cuentan con los modelos matemáticos y evidencias para el desarrollo de un nuevo método para la caracterización de módulos y materiales termoeléctricos.

REFERENCIAS

- [1] T. J. Seebeck, «Magnetic polarization of metals and minerals,» *Abhandlungender Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin*, vol. 265, 1822-1823.
- [2] J. C. Peltier, «Nouvelles experiences sur la caloricite des courans electrique,» *Annales de Chimie et de Physique*, vol. LVI, pp. 371-386, 1834.
- [3] S. Lineykin y S. Ben-Yaakov, «Modeling and analysis of thermoelectric modules,» *IEEE Transactions on Industry Applications*, vol. 43, nº 2, pp. 505-512, 2007.
- [4] D. M. Rowe, *CRC Handbook of Thermoelectrics*, Boca Raton: Taylor & Francis, 1995, pp. 192-212.
- [5] V. Zlatic y R. Monnie, *Modern Theory of Thermoelectricity*, New York: Oxford University Press, 2014.
- [6] S. LeBlanc, S. K. Yee, M. L. Scullin, C. Dames y K. E. Goodson, «Material and manufacturing costconsiderations for thermoelectrics,» *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 32, pp. 313-327, 2014.
- [7] A. F. Ioffe, *Semiconductor Thermoelements and Thermoelectric Refrigeration*, London: Infosearch, 1957.
- [8] H. Wang, S. Bai, L. Chen, A. Cuenat, G. Joshi, H. Kleinke, J. König, H. W. Lee, J. Martin, M. W. Oh y W. D. Potter, «International round-robin study of the thermoelectric transport properties of an n-Type half-Heusler compound from 300 K to 773 K,» *Journal of Electronic Materials*, vol. 44, nº 11, pp. 4482-4491, 2015.
- [9] T. C. Harman, «Special techniques for measurement of thermoelectric properties,» *Journal of Applied Physics*, vol. 29, nº 9, pp. 1373-1374, 1958.

-
- [10] H. Iwasaki, M. Koyano y H. Hori, «Evaluation of the figure of merit on thermoelectric materials by Harman method,» *Japanese journal of applied physics*, vol. 41, nº 11R, p. 6606, 2002.
- [11] R. Venkatasubramanian, E. Siivola, T. Colpitts y B. O'quinn, «Thin-film thermoelectric devices with high room-temperature figures of merit.,» *Nature*, vol. 413, nº 6856, pp. 597-602, 2001.
- [12] J. Cape y G. W. Lehman, «Temperature and finite pulse-time effects in the flash method for measuring thermal diffusivity,» *Journal of applied physics*, vol. 34, nº 7, pp. 1909-1913, 1963.
- [13] G. Min y D. M. Rowe, «A novel principle allowing rapid and accurate measurement of a dimensionless thermoelectric figure of merit,» *Measurement Science and Technology*, vol. 12, nº 8, p. 1261, 2001.
- [14] A. D. Downey, T. P. Hogan y B. Cook, «Characterization of thermoelectric elements and devices by impedance spectroscopy,» *Review of Scientific Instruments*, vol. 78, nº 9, p. 093904, 2007.
- [15] A. De Marchi y V. Giaretto, «An accurate new method to measure the dimensionless figure of merit of thermoelectric devices based on the complex impedance porcupine diagram,» *Review of Scientific Instruments*, vol. 82, nº 10, p. 104904, 2011.
- [16] J. García-Cañadas y G. Min, «Impedance spectroscopy models for the complete characterization of thermoelectric materials,» *Journal of Applied Physics*, vol. 116, nº 17, p. 174510, 2014.
- [17] Y. Apertet y H. Ouerdane, «Small-signal model for frequency analysis of thermoelectric systems,» *Energy Conversion and Management*, vol. 149, pp. 564-569, 2017.
- [18] J. M. Luttinger, «Theory of thermal transport coefficients,» *Physical Review*, vol. 135, nº 6A, p. A1505, 1964.
- [19] R. E. Pirela y S. R. Velásquez, «Forced Response of Thermoelectric Materials and Devices,» *IEEE Latin America Transactions*, vol. 20, nº 8, 2022.
- [20] UNESCO, «UNESCO moving forward the 2030 Agenda for Sustainable Development,» United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization, Paris, France, 2017.
- [21] C. K. Alexander y M. N. Sadiku, *Fundamentals of electric circuits*, vol. 4, New York: McGraw-Hill, 2009.

[22] Anonymous, «Scala graduum Caloris. Calorum Descriptiones & signa,» *Philosophical Transactions*, vol. 270, nº 22, p. 824–829, 1701.

[23] Kryotherm Co., «Thermoelectric coolers for industrial applications - Standard single stage thermoelectric coolers: TB-127-1.4-1.2.,» *Kryotherm Co., products, online. Available: <http://www.kryotherm.ru>*, p. 1, 2021.

LOS AUTORES:



Ronald Edgar Pirela La Cruz, es graduado en Ingeniería Electrónica en la Universidad Nacional Experimental Politécnica "Antonio José de Sucre" (UNEXPO) en 2007, Especialización en Telecomunicaciones Digitales en UNEXPO en 2013, Maestría en Ingeniería Electrónica en UNEXPO en 2020. Actualmente es Doctorante en el Programa de Doctorado en Ciencia de la Ingeniería en la UNEXPO. Al presente, es el Ingeniero de Validación en el Laboratorio de Trenes a Hidrogeno, Alstom Ferroviaria S.p.A., Savigliano, Italia, (e-mail: repirelalc@estudiante.unexpo.edu.ve).



Sergio Rafael Velásquez Guzmán - Coautor, es graduado en Ingeniería Electrónica en la Universidad Nacional Experimental Politécnica "Antonio José de Sucre" en 2008, Maestría en Educación en el UPEL en 2011, Maestría en Ingeniería Electrónica en UNEXPO en 2012, Maestría en Gerencia de las Finanzas y los Negocios, UNY en 2014, Doctor en Educación 2015, Doctor en Ciencias de la Ingeniería en la UNEXPO en 2019. En la actualidad, él es Profesor Adscrito al Departamento de Investigación y Postgrado de la UNEXPO y el Coordinador del Centro de Investigación de las Redes Neuronales Artificiales y La Robótica, Profesor Investigador B, avalado por el MINCYT.