

Viabilidad de los materiales termoelectricos

Autor: Aritz Undurraga Almaraz

Tutor: Dra. Mercè Segarra Rubí

Curs acadèmic: 2013/2014

Màster en Energies Renovables i
Sostenibilitat Energètica

Abstract

Thermoelectric materials are able to take advantage of the waste heat in power plants and convert it into additional electricity; as well as to generate a thermal gradient using an electric current. Due to those characteristics thermoelectric materials are considered as a *clean energy*.

Thermoelectric modules have a low efficiency (15% maximum), and actual lines of research are looking for higher efficiency materials.

However, economic and sustainability factors are not taken into account in those investigations, and those can be critical for a large scale implantation. For example, it makes no sense to study materials whose components are not produced in necessary quantities, or even very expensive materials.

In this project, some materials efficiency/cost relations are analyzed in order to choose which of them is a potential candidate for a large scale application, considering information about elements annual production or recycling potential.

From this research in can be deduced that Zn_4Sb_3 is a good option if application's temperature is between 300 K and 700 K due to its cheapness. On the other hand, for high temperature applications (1000 K), silicon-germanium alloys seem to be the best choice.

Contenido

Introducción.....	1
Efecto termoeléctrico	3
Eficiencia de un termogenerador	5
Objetivo	6
Metodología experimental.....	7
Materiales termoeléctricos	7
Mejora de ZT [20]	12
Otros aspectos a considerar	13
Aspectos económicos	14
Binomio eficiencia-coste	20
T=300 K.....	20
T=400K	22
T=700 K.....	23
T=1000 K.....	24
Sostenibilidad de los materiales	26
Conclusiones	27
Bibliografía	27

Introducción

Hoy en día una gran parte de la electricidad que se genera proviene de centrales basada en un ciclo termodinámico con una eficiencia cerca del 35-45%. Cuando se habla de automóviles, menos de un 30% del poder calorífico del combustible se transforma en energía útil para mover el vehículo. Muchos procesos que se dan en la industria distan de una eficiencia plena. Es decir, en la mayoría de conversiones de energía una gran parte de ella se disipa en forma de calor. Los módulos termoeléctricos nos ofrecen la posibilidad de recuperar parte de esa energía para transformarla en electricidad, abriendo de esta forma una nueva forma de conversión de energía que puede ayudar a resolver problemas energéticos y medioambientales existentes.

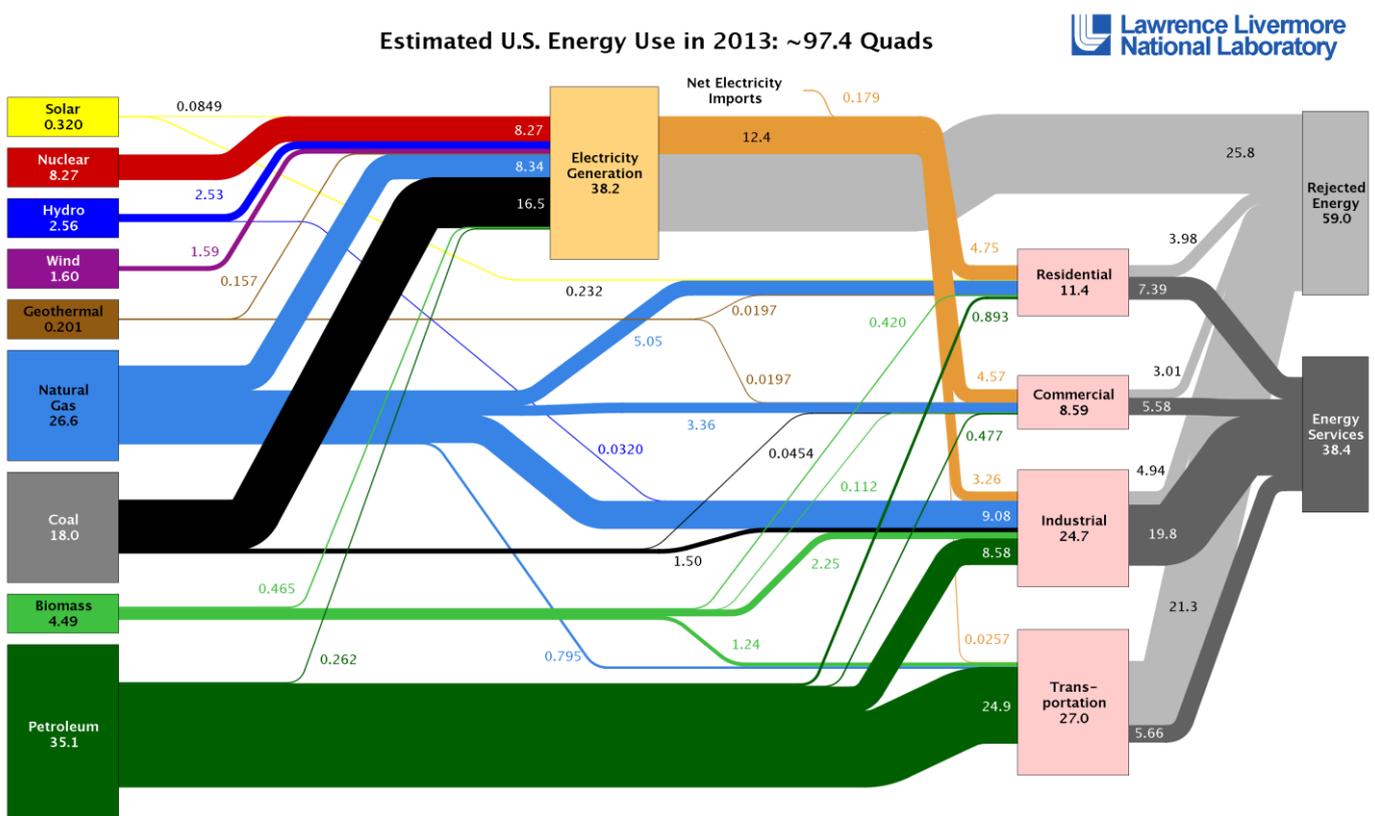


Figura 1: Diagrama de Sankey para la producción de energía en Estados Unidos en 2013 [1]

En la anterior figura se muestra un diagrama de Sankey en el que se recoge el flujo de energías relacionadas con la producción de energía en Estados Unidos. Se puede ver que más de la mitad de la energía primaria se contabiliza en las pérdidas de energía que se dan a lo largo de todo el proceso. Gran parte de esas pérdidas se deben a la

disipación de calor. Los materiales termoeléctricos son capaces de aprovechar esas pérdidas para producir electricidad.

Sin embargo, la eficiencia de este tipo de materiales es muy limitada, por lo que por ahora la termoelectricidad es un campo donde desarrollar importantes avances.

Como ya se ha mencionado, una de las principales aplicaciones es la generación de electricidad a partir de un gradiente de temperatura. La aplicación de este tipo de generación está dirigida a obtener energía partiendo de calor residual, como es el caso de tubos de escape en los coches, chimeneas de plantas incineradoras o circuitos de refrigeración de diversas centrales eléctricas. Otras aplicaciones de los módulos termoeléctricos podemos encontrarlas en la aviación (aprovechando el gradiente que se crea entre el exterior y la cabina de pasajeros). Este aprovechamiento del calor residual supone una mejora en el rendimiento energético de estos procesos, partiendo de una tecnología limpia.

Otro ejemplo de generación de electricidad mediante materiales termoeléctricos podemos encontrarlo en la industria aeroespacial. En este ámbito es remarcable el uso de termoeléctricos de SiGe en la sonda Voyager como fuente de energía. La sonda dispone de generadores termoeléctricos de radioisótopos que contienen en su interior elementos que se desintegran radiactivamente para que el calor que generan sea transformado en corriente eléctrica por medio del efecto Seebeck. Este tipo de generación de energía eléctrica es muy adecuada para el espacio, ya que son dispositivos que no necesitan mantenimiento y tienen una durabilidad elevada. El único problema que hay es la baja eficiencia de este tipo de termopares, que tiene como consecuencia la alta cantidad de material radioactivo que han de llevar este tipo de generadores.

El segundo campo de aplicación importante relacionado con la termoelectricidad no se fundamenta en la obtención de energía eléctrica, sino que tiene que ver con el proceso inverso. Los materiales termoeléctricos también pueden crear un gradiente térmico partiendo de una corriente eléctrica. Esta propiedad es la base de la llamada refrigeración termoeléctrica. Este tipo de refrigeración permite controlar la temperatura de una manera muy precisa, por ello se emplean refrigeradores termoeléctricos en procesos donde el control de la temperatura es extremadamente importante (como puede ser el transporte de órganos). Además, la ausencia de partes móviles de los módulos termoeléctricos hace que sean buenos candidatos a la hora de la refrigeración en entornos donde las vibraciones pueden resultar perjudiciales. Es por ello que uno de los usos este ligado con la refrigeración en ordenadores.

Son muchas las ventajas que presentan los módulos termoeléctricos sobre todo en lo referente al mantenimiento. Como ya se ha comentado al carecer de partes móviles, no requieren de mantenimiento y si se encuentra el material adecuado pueden tener una larga vida útil. Además, son generadores silenciosos que pueden operar en cualquier orientación y diferentes condiciones gravitacionales (ya se ha hablado de su uso en la industria aeroespacial). La diversidad de materiales termoeléctricos posibilita su uso para un gran rango de temperaturas. En cuanto a la refrigeración, es posible mantener un gran control de la temperatura con una precisión de hasta un $0,1^{\circ}\text{C}$, permitiendo refrigerar hasta muy bajas temperaturas (-80°C).

Aun así, el principal problema de este tipo de generadores hoy en día es la baja eficiencia que presentan. Si bien no existe límite teórico para que los módulos puedan trabajar a eficiencias cercanas a las que correspondería a un ciclo de Carnot; en la práctica, los materiales que se han descubierto hasta el momento distan de ese límite teórico en la eficiencia que cualquier maquina sujeta a un ciclo termodinámico.

Efecto termoeléctrico

El efecto termoeléctrico, que nos permite obtener energía eléctrica partiendo de un gradiente de temperatura, o al contrario, obtener calor o frío partiendo de una diferencia de voltaje, fue descubierto a principios del siglo XIX; aunque no fue hasta la segunda mitad del siglo pasado cuando el efecto empezó a cobrar relevancia.

Fue Thomas Johann Seebeck quien en 1821 descubrió el primer efecto que relacionaba el calor y la electricidad, que actualmente se conoce por su nombre. Observó que al aplicar un gradiente de temperatura a una unión de dos metales diferentes, se creaba una diferencia de potencial en dicha unión. Una década más tarde, en el año 1834, se conoció el efecto inverso llamado efecto Peltier (ya que el físico francés Jean Peltier lo observó). En este caso se lograba un flujo de calor en la unión de dos metales si se hacía circular una corriente eléctrica. Por ello, a la hora de calcular la eficiencia de un proceso en el que intervenga un generador termoeléctrico, se habrá que en cuenta cuál de estos dos efectos está sucediendo. Por último, en 1851 William Thomson descubrió un tercer efecto termoeléctrico por el cual se determina que si por un material que presenta un gradiente térmico circula una corriente, este material intercambiara calor con el ambiente. Los tres efectos están interrelacionados por las llamadas relaciones de Thomson.

A la hora de analizar el comportamiento de un material termoeléctrico se han de tener en cuenta varias magnitudes físicas, derivadas fundamentalmente de las ecuaciones que gobiernan estos efectos.

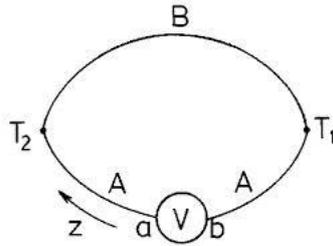


Figura 2: Esquema de un termopar

La ecuación que domina el efecto Seebeck nos introduce el coeficiente S , llamado coeficiente de Seebeck, que será de gran importancia a la hora de analizar la eficiencia de los materiales termoeléctricos. Dicho coeficiente relaciona la caída de voltaje que se genera entre los puntos a y b cuando las uniones entre los materiales A y B son calentados a diferentes temperaturas.

$$\Delta V = S \Delta T$$

El coeficiente S será positivo si la corriente generada sigue el sentido de las agujas del reloj.

Si el efecto que tiene lugar es el inverso, es decir el efecto Peltier, la ecuación que lo describe relaciona la intensidad de la corriente que se aplica (I) con el calor que se genera en las uniones (q).

$$\pi = I/q$$

π es el coeficiente de Peltier, que será positivo si la unión 1 se calienta y la 2 se enfría.

El efecto Thomson que relaciona el calor que disipa o absorbe un material que experimenta un gradiente de temperatura ($q = \tau I \Delta T$, donde τ es el coeficiente de Thomson) no es un efecto de gran importancia, pero se ha de tener en cuenta para cálculos detallados.

Los coeficientes están relacionados entre sí mediante las mencionadas relaciones de Thomson.

$$\pi = ST \quad y \quad \tau = T \frac{dS}{dT}$$

Eficiencia de un termogenerador

Para evaluar la eficiencia de estos materiales termoeléctricos debemos analizar el comportamiento de un termogenerador. Los generadores termoeléctricos más simples constan de dos elementos (uno de tipo p y otro de tipo n) unidos por una pieza de contacto que generalmente suele ser un metal. Los dos elementos están unidos por una resistencia (a la que llamaremos R_L). Tal como ya hemos mencionado, si se aplica una diferencia de temperaturas éntrelos extremos del generador termoeléctrico, se genera una corriente eléctrica en el mismo. Por tanto, para calcular la eficiencia que presenta (ϕ), se ha de calcular cual es la relación entre la energía eléctrica que suministra el generador y la energía térmica que absorbe en la unión que hemos de calentar.

$$\phi = \frac{I^2 R_L}{\dot{Q}}$$

donde \dot{Q} es el flujo de calor que absorbe el termogenerador. Para su cálculo hemos de tener en cuenta que consta de tres componentes: por un lado el flujo de calor generado por el efecto Peltier ($\pi I = ST_H I$), el calor disipado por el efecto Joule ($-I^2 R/2$, suponiendo que en cada uno de los elementos se disipa la mitad del calor y donde R se corresponde con la resistencia de la totalidad del generador) y el flujo de calor relacionado con el transporte de calor ($k\Delta T$, donde k representa la conductividad térmica del material).

Si tenemos en cuenta la suma de los tres componentes y utilizando la ley de Ohm para un circuito eléctrico ($V=IR$), llegamos a la siguiente expresión para la eficiencia de un elemento termogenerador:

$$\phi = \frac{S^2 \Delta T^2 R_L / (R + R_L)^2}{\frac{S^2 T_H \Delta T}{R + R_L} + k \Delta T - \frac{1}{2} \frac{S^2 \Delta T^2 R}{R + R_L^2}}$$

Si esta expresión, que *a priori* resulta tan complicada se maximiza respecto a la resistencia R_L y se reescribe agrupando las magnitudes que depende den material en una nueva magnitud se obtiene:

$$\phi = \frac{\Delta T}{T_H} \frac{\sqrt{1 + Z\bar{T}} - 1}{\sqrt{1 + Z\bar{T}} + T_C/T_H}$$

donde el parámetro $Z=S^2/kR$ y \bar{T} es la temperatura media de las dos uniones. Si se analiza la expresión obtenida para la eficiencia, observamos que se trata de un

producto entre la eficiencia de Carnot (que nos delimita la conversión de energía en los procesos termodinámicos) y un factor menor que la unidad que depende de los parámetros del material termoeléctrico. La magnitud Z se llama figura de mérito y está directamente relacionada con el rendimiento de los generadores termoeléctricos. Aun así, es muy frecuente utilizar la magnitud ZT como evidencia de la eficiencia ya que se trata de una magnitud adimensional.

Para que esta figura de mérito no dependa de la geometría de los elementos del generador, se puede redefinirla como $Z = S^2/\rho\lambda$ donde ρ representa la resistividad eléctrica y λ la conductividad térmica.

Si se calculara la eficiencia del proceso inverso (la refrigeración) obtendríamos una expresión que también depende de la figura de mérito y está asociada con la eficiencia de Carnot.

$$\phi' = \frac{T_C}{\Delta T} \frac{\sqrt{1 + Z\bar{T}} - T_H/T_C}{\sqrt{1 + Z\bar{T}} + 1}$$

Por tanto, partiendo de estas dos expresiones se puede conseguir información sobre qué tipo de material resultaría idóneo para construir un generador termoeléctrico.

Objetivo

El principal objetivo de este trabajo es la búsqueda de un material termoeléctrico que presente una buena relación eficiencia-coste, que lo hagan económicamente competitivo para una hipotética producción a gran escala.

Para ello, se fundamentará en la información obtenida de la literatura académica referente a los materiales termoeléctricos para la obtención de datos relativos a su eficiencia.

La poca información que hay publicada sobre la dimensión económica en este campos, hace que sea obligado obtener los precios de cada material basándose en los precios comerciales de sus componentes (sin que se puedan tener en cuenta los costes de procesado y fabricación).

Por último, se analizará cual sería la opción que presenta una mejor perspectiva económica de cara a una implantación a gran escala, teniendo en cuenta tanto factores económicos, como problemas de sostenibilidad que esta explotación pueda acarrear.

Metodología experimental

Para la realización de este trabajo se han extraído datos y valores relacionados con la eficiencia de diversos materiales termoeléctricos de la bibliografía existente, y se ha construido una base de datos que recoja toda esa información utilizando el software *CES Constructor* de Granta Design Limited. Posteriormente, para el análisis de esos datos se ha hecho uso del software *CES Selector* de la misma compañía.

Una vez creada la base de datos con los datos de los diferentes materiales termoeléctricos, se ha examinado una posible implantación de esta tecnología a gran escala, partiendo de indicadores de costes de materiales, producción y sostenibilidad proporcionados por un tercer programa de la misma empresa: *CES EduPack*.

Materiales termoeléctricos

Como se puede derivar de las expresiones obtenidas, para encontrar un buen material termoeléctrico se ha recurrir a un material con una elevada figura de merito (de hecho en el supuesto de una figura de merito infinita, obtendríamos una eficiencia que se correspondería con el ciclo de Carnot, es decir la máxima posible). Por tanto, se han de buscar materiales que posean un elevado coeficiente Seebeck, una alta conductividad eléctrica, y por último, una baja conductividad térmica. Para ilustrar estas necesidades, usualmente se suele recurrir a la expresión *phonon glass, electron cristal* que recoge las cualidades necesarias para un buen material termoeléctrico.

La obtención de un material que cumpla estos requisitos, en realidad no es tan

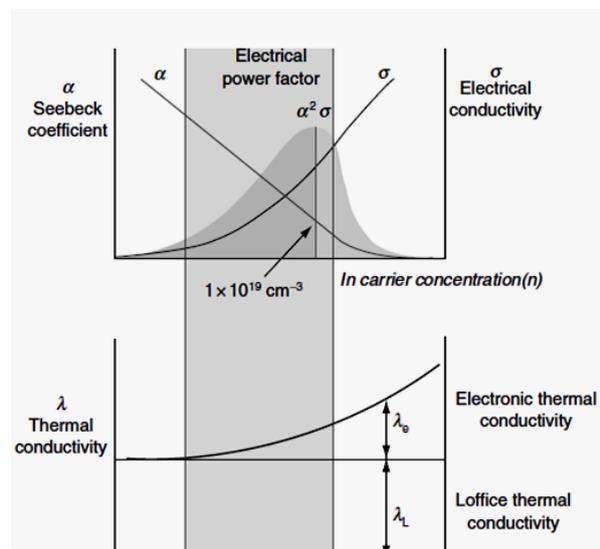


Figura 3: Dependencia de la densidad de portadores de las magnitudes que definen Z [2]

trivial ya que los tres parámetros están interrelacionados entre sí. Lo primero que se ha de decidir es que tipo de material es el más idóneo. Si se analiza en base a la conductividad eléctrica, es obvio que los metales son una opción interesante, mientras que los aislantes quedan descartados por la alta resistencia que oponen a la conductividad eléctrica. La realidad es que los tres parámetros que aparecen en la figura de mérito dependen de la concentración de portadores.

La conductividad eléctrica, como ya se ha apuntado, aumenta a medida que la densidad de portadores aumenta. Pero al mismo tiempo, como es mayor la movilidad de los portadores, resulta más difícil establecer una diferencia de potencial en el material; o lo que es lo mismo, resulta más complicado obtener un alto coeficiente Seebeck. Para ilustrar este efecto, basta con reunir en una gráfica $|S|$ vs ρ los diferentes valores que obtenemos para diferentes materiales termoeléctricos utilizados (Figura 4, creada a partir de la Tabla 1). Se observa claramente que cuanto mayor sea el coeficiente Seebeck, menor será la conductividad que ese material muestre.

Tabla 1: Valores de resistividad eléctrica, coeficientes de Seebeck y conductividades térmicas de diversos materiales termoeléctricos a diferentes temperaturas de servicio.

Material	$\rho \cdot 10^{-5}$ (Ω m)	$S \cdot 10^{-6}$ (V/K)	λ (W/mK)	Referencia
T = 1000 K				
Yb₁₄MnSb₁₁	4,58	164	0,715	[3]
Ba₈Ga₁₆Ge₃₀	2	-200	1,43	[4]
Si_{0,8}Ge_{0,2}	2,48	232	2,555	[5]
T = 700 K				
Ag₉Tl₄Te₅	26	311	0,2	[6]
AgCrSe₂	33	307	0,206	[7]
Zn₄Sb₃	3,33	206	0,693	[8]
CeFe₄Sb₁₂	8,86	127	1,703	[9]
Ba₈Ga₁₆Ge₃₀	1,42	-150	1,56	[4]
Mg₂Si	4,12	-283	3,25	[10]
T = 400 K				
Tl₉BiTe₆	11	338	0,409	[11]
In_{0,25}Co₄Sb₁₂	1,34	-248	2,265	[12]
Zn₄Sb₃	2,53	161	0,75	[13]
LaFe₃CoSb₁₂	1,83	143	1,6	[14]
Zr_{0,25}Hf_{0,25}Ti_{0,5}NiSn	3,38	-330	3,003	[15]
T = 300 K				

Bi₂Te₃	0,55	162	1,468	[16]
Sb₂Te₃	0,122	63	5,205	[16]
Sr_{0,146}Ga_{0,285}Ge_{0,569}	1,94	-128	1,06	[17]
Zn₄Sb₃	2,17	136	0,783	[13]
In_{0,2}Co₄Sb₁₂	1,49	-222	2,476	[12]

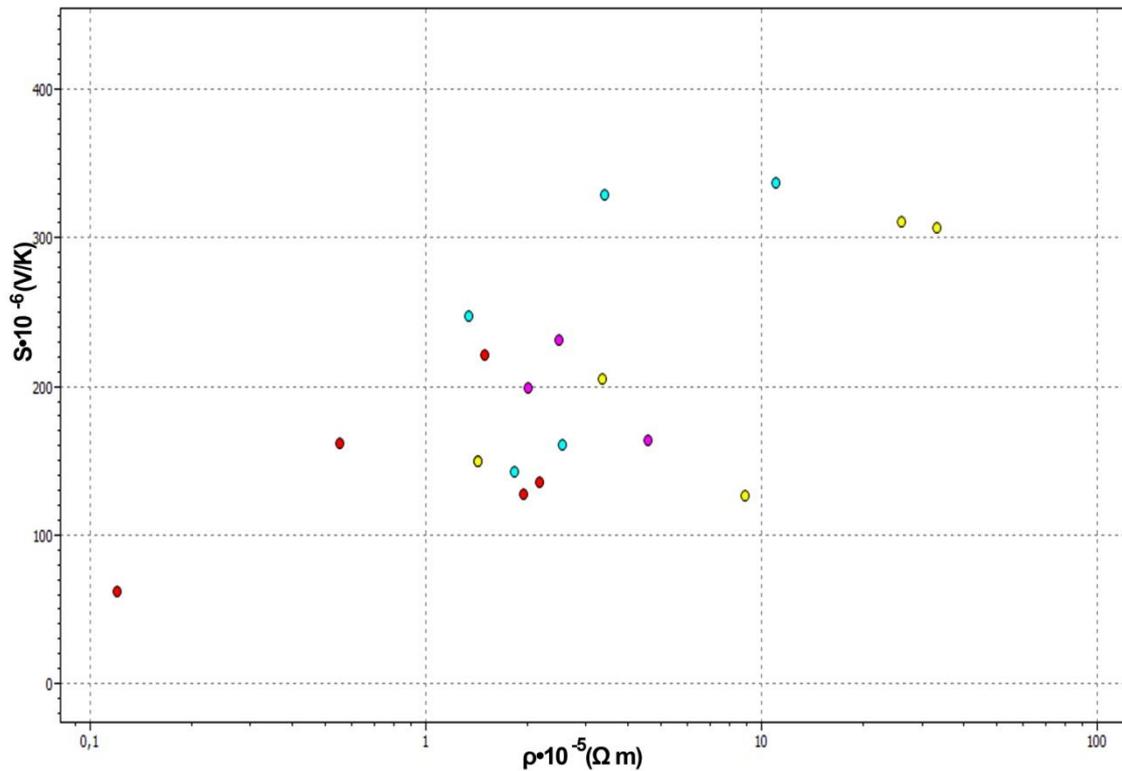


Figura 4.- Coeficiente Seebeck vs. Resistencia eléctrica (Temperaturas de servicio de los materiales, Azul: 300 K, Rojo: 400 K, Amarillo: 700 K, Fucsia: 1000 K)

De la misma manera, la conductividad térmica también está relacionada con la densidad de portadores. En un sólido la conductividad térmica es la suma de dos componentes independientes: por un lado el aporte de la red de iones a la conductividad (que no varía con la variación de concentración de portadores), y por otro lado la componente debido a los electrones (que aumenta a medida que aumentes los portadores). Por tanto, como se puede ver en la siguiente figura cuanto mayor sea la resistividad de un material, la tendencia de la conductividad térmica será disminuir de valor

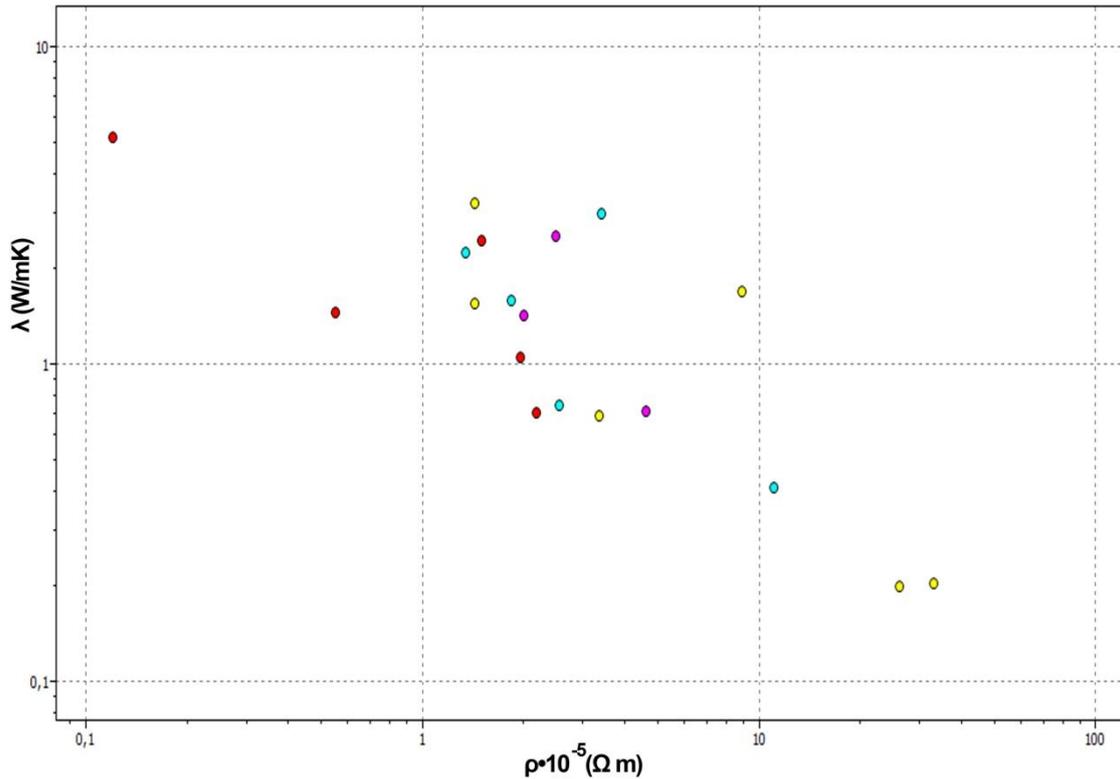


Figura 5.- Conductividad térmica vs. Resistencia eléctrica (Temperaturas de servicio de los materiales, Azul: 300 K, Rojo: 400 K, Amarillo: 700 K, Fucsia: 1000 K)

Por ello, si teniendo en cuenta la dependencia de cada una de las magnitudes que definen la figura de merito, es posible encontrar la concentración de portadores en la cual se obtendrá una mayor eficiencia, resultando los semiconductores como materiales idóneos para las tecnologías termoeléctricas (con una concentración de portadores de 10^{-19} cm^{-3}).

Sin embargo, hay que tener en cuenta que estas magnitudes varían con la temperatura. Por un lado, resistividad eléctrica y el coeficiente Seebeck aumentan a medida que la temperatura aumenta, mientras que la conductividad térmica decrece. Esto da una variación de la figura de mérito en función de la temperatura, obteniendo un máximo en una temperatura definida para cada material, como se puede observar en la siguiente gráfica.

Este hecho hace que la idoneidad de un material para su uso dependa de la temperatura del proceso.

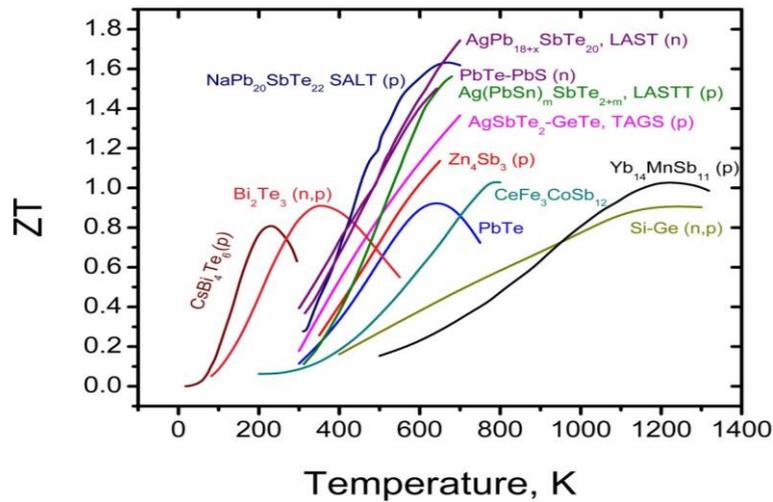


Figura 6: Dependencia de ZT con la temperatura [18]

Existen diversos tipos de materiales que han sido investigados para determinar su comportamiento termoeléctrico [19]:

- **Calcogenuros:** Este tipo de compuesto han sido los más estudiados, y se ha demostrado que poseen una buena eficiencia en términos termoeléctricos. Dentro de este grupo de materiales largamente investigados se encuentran los calcogenuros de bismuto (Bi_2Te_3 y Bi_2Se_3) que son buenos termoeléctricos a temperatura ambiente, o el PbTe , telururo de plomo, que muestra buen rendimiento a temperaturas medias.
- **Compuestos de magnesio:** Su fórmula química es Mg_2X , donde X es un elemento del grupo IV (Si, Ge, Sn). Se suelen producir por co-fusión o por aleado mecánico, y presentan una buena figura de mérito. Son compuesto que no han sido muy estudiados.
- **Clatratos:** Con una fórmula general $\text{A}_x\text{B}_y\text{C}_{46-y}$ o $\text{A}_x\text{B}_y\text{C}_{136-y}$, donde A es un metal alcalino o alcalinotérreo y B y C átomos de los grupos III y IV, son estructuras que han exhibido comportamiento termoeléctrico. Los átomos de tipo B y C crean una estructura, en cuyas cavidades se incluyen los átomos A.
- **Skutterudites:** Son sólido de estructura BCC y grupo espacial $\text{Im}\bar{3}$, de fórmula MX_3 (M = Co, Ni, Fe; X = P, Sb, As). Para la mejora de su figura de mérito (disminuyendo la conductividad térmica) se incluyen iones de bajo número de coordinación en los huecos de la estructura, normalmente tierras raras, dando como resultado un compuesto de fórmula LM_4X_{12} .
- **Óxidos termoeléctricos:** Partiendo de su baja toxicidad, estabilidad térmica o su resistencia a la oxidación, se contemplan como una opción prometedora;

sobre todo para altas temperaturas. En este grupo se incluyen óxidos como Na_xCoO_2 , $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ o $(\text{SrO})(\text{SrTiO})_m$.

- Siliciuros de metales de transición: Compuestos de muy alto punto de fusión y química y mecánicamente fuertes, son candidatos firmes ya que se pueden usar en entornos hostiles sin la necesidad de protección. Sin embargo no todos los siliciuros muestran un buen comportamiento termoeléctrico.
- Aleaciones Half-Heusler: Aleaciones de tres elementos de diferentes grupos (o incluso pueden ser de elementos del mismo grupo) que tienen potencial para actuar como materiales termoeléctricos en altas temperaturas, especialmente las de tipo n. Dos de los elementos suelen pertenecer a los metales de transición mientras que el tercero es un metal o metaloide.
- Aleaciones silicio-germanio: Actualmente unos de los mejores materiales para su uso como termoeléctrico en procesos a altas temperatura, y por ello son usados en la industria aeroespacial.

Mejora de ZT [20]

Las últimas décadas, se han realizado grandes avances en el campo de los materiales termoeléctricos, llegando a obtener valores de ZT incluso mayores que 2.0. Para ello se manipula la estructura de los materiales, para así modificar los parámetros de los cuales depende la figura de mérito.

Sin embargo, la mayor parte de estos avances se han dado en el contexto de la investigación, y aunque todavía no se hayan traducido a los materiales que hoy en día se comercializan, sí que apuntan cual será el camino a seguir en los próximos años.

Una de las técnicas que se utilizan para lograr que los materiales termoeléctricos presenten una mayor eficiencia es el uso de nanoestructuras. Cuando nos referimos a materiales nanoestructurados en el ámbito de la termoelectricidad, bien puede tratarse un material resultante de la unión de partículas nanométricas, o materiales que incluyen en una matriz una segunda fase de escala nanométrica. Las investigaciones llevadas a cabo han demostrado que la inclusión de esta segunda fase, disminuye la conductividad térmica, resultando una mayor figura de mérito. La razón de esta disminución yace en la dispersión de fonones de longitud de onda media que se consigue inyectando estas estructuras nanométricas.

Ampliando esta idea, para poder extender esta dispersión de fonones a un mayor rango de longitudes de onda. La introducción de átomos dopantes ha sido una técnica

conocida en la elaboración de materiales termoeléctricos de mayor eficiencia, ya que estos defectos ayudan en la dispersión de fonones de longitud de onda corta. Para el *scattering* de fonones con mayor camino libre medio, se necesita que las dimensiones de las inclusiones sean mayores. Para ello, se rompen los materiales en partículas de entre 100 nm y 5 μm , para volver a unirlos. De esta manera, los fonones de mayor longitud de onda se dispersan en las interfaces de estas partículas.

Por tanto, integrando estas tres técnicas (defectos en los sólidos, nanoestructuras y bordes de grano), se obtiene la disminución de la conductividad térmica de un material, y una mayor figura de mérito. Aun así, se ha de tener en cuenta que la inclusión de este tipo de defectos o nanopartículas reduce al mismo tiempo la movilidad de los portadores. Sin embargo, se ha seguido investigando para que estas segundas fases dentro de una matriz no causen una disminución tan acentuada en la conductividad del material. Para ello, se intenta minimizar los saltos de las bandas de conducción (o de valencia en caso de semiconductores tipo p) de ambas fases, para que así la transmisión de electrones (o huecos) resulte más fácil.

Otros aspectos a considerar

Si uno se ciñe a la literatura científica en el ámbito de los materiales termoeléctricos, encontrará que en la práctica totalidad el parámetro referente es el mencionado ZT y la investigación se centra en la obtención de mayores valores de la figura de mérito. Sin embargo, cuando se habla de la producción de generadores termoeléctricos para su uso comercial existen muchos aspectos que tener en cuenta, pero que con dificultad se encontrará información sobre ellos.

Uno de ellos es el precio de fabricación de estos módulos. Esta falta de información ha condicionado mucho la realización de este trabajo (como más adelante se indicará). El uso de algunos elementos puede llegar a condicionar la producción en masa de generadores termoeléctricos debido a su escasa producción, como puede ser el caso del telurio. Durante décadas, los materiales termoeléctricos han estado estrechamente ligados con los telururos. La baja producción de este elemento ha hecho que su precio se haya disparado resultando un freno para la fabricación de termogeneradores.

Otro factor que también se ha de tener en cuenta es la fabricabilidad del material, ya que el proceso de fabricación puede estar sometido a condiciones muy exigentes o pueden resultar de elevado coste. Por ejemplo, un material termoeléctrico que se oxidara en contacto con el aire, difícilmente serviría como una opción económicamente

viable. Por tanto, un material fácilmente manipulable sería aconsejable para una producción a gran escala.

En este trabajo se dejaron de lado los aspectos relacionados con las propiedades mecánicas, ya que no se les impondrá ninguna restricción física a los materiales salvo las relacionadas con un buen comportamiento termoeléctrico.

Por último, la sostenibilidad también juega un papel importante ya que se está tratando de implementar una energía limpia. Por ello, se ha de procurar que el material elegido presente un gran potencial de reciclaje y que no contenga elementos altamente tóxicos o perjudiciales tanto para las personas como para el medio ambiente.

Aspectos económicos

Dado que el objetivo de este trabajo es investigar que materiales termoeléctricos presentan una buena relación eficiencia-coste, se deben buscar los costes ligados a la producción de estos materiales. Sin embargo, este es un punto negro en la bibliografía, ya que no se ha encontrado apenas información sobre el aspecto económico de los termoeléctricos.

Si se acude a ciertas empresas que se dediquen a comercializar diferentes materiales químicos, sí que se puede obtener un precio de mercado para algunos materiales; pero como ha resultado imposible fijar un precio para todos los materiales estudiados y el objeto del trabajo es realizar una comparación para determinar cuál de ellos es más idóneo económicamente, todos los precios que aparecerán en este proyecto están contruidos a partir de datos económicos de los elementos que contienen los compuestos estudiados. Se ha de tener en cuenta que en algunos casos sí que los materiales se obtienen partiendo de los elementos puros, pero que en otros casos se pueden obtener de una manera más barata a partir de óxidos u otros compuestos.

Esto supone un gran déficit de información ya que se están obviando todos los costes relacionados con el procesado y el ensamblaje de los módulos. Estos procesos pueden presentar grandes diferencias respecto a los costes, debido a que en algunos casos (como pueden ser los siliciuros) es necesario alcanzar temperatura de alrededor de 1000°C para conseguir las aleaciones necesarias.

Para la obtención de los datos económicos de los elementos, se ha recurrido al los datos que el software *CES EduPack* de la compañía Granta Design ofrece. Si se

observan los precios recogidos en la Tabla 2, se aprecia que los precios pueden variar en varios órdenes de magnitud, lo que supone un factor a tener en cuenta a la hora de fabricar un material termoeléctrico.

Tabla 2.- Precios de los elementos de los compuestos termoeléctricos estudiados [21]

Elem.	Prec. (€/kg)	P. atom. (g/mol)	Elem.	Prec. (€/kg)	P. atom. (g/mol)
Ag	558,50	107,87	Mn	1,71	54,94
Ba	207,75	137,73	Ni	13,65	58,69
Bi	7,79	208,98	Pb	1,66	207,20
Cd	2,94	112,14	Sb	4,00	121,76
Ce	37,65	140,12	Se	9,70	78,96
Co	19,75	58,93	Si	9,07	28,09
Cr	7,76	52,00	Sn	12,56	118,71
Cu	6,41	63,55	Sr	17,35	87,62
Fe	0,42	55,85	Te	86,35	127,60
Ga	469,50	69,72	Ti	7,91	47,87
Ge	1260,00	72,63	Tl	252,50	204,38
Hf	95,90	178,49	Yb	733,00	173,05
In	620,00	114,82	Zn	1,50	65,38
La	18,55	138,91	Zr	92,40	91,224
Mg	2,46	24,31			

Sin embargo, las líneas de investigación actuales no contemplan esta variable y los logros que se han obtenido en los laboratorios no han sido traducidos a la industria de los termoeléctricos. Como ya se ha explicado anteriormente, hoy en día la inclusión de nanoestructuras se baraja como un camino a seguir para la mejora en la eficiencia de los módulos termoeléctricos, pero no se ha estudiado el impacto económico que supondría la fabricación de estos compuestos complejos a la hora de la producción.

La potencia que generan los módulos tiene dependencia de la geometría de los mismos, y no de la masa del semiconductor, por ello para realizar la comparación correctamente se muestra el precio de los materiales termoeléctricos construido a partir de los datos de la anterior tabla, realizando un sumatorio del coste de las fracciones de masa de cada elemento y obteniendo el precio volumétrico utilizando la densidad.

Ya se ha comentado anteriormente que las magnitudes que intervienen en la figura de mérito dependen de la temperatura del material, resultando un rendimiento variable con la temperatura. Este hecho complica el análisis del binomio eficiencia-coste de los materiales termoeléctricos. Por ello, se han estudiado en la bibliografía el comportamiento de tienen diversos materiales en determinadas temperaturas (300 K, 400 K, 700 K y 1000 K). Esta diferencia no se traduce a la hora de calcular el coste de cada material, pero sí que tendrá importancia al determinar que material es más adecuado para cada aplicación.

Tabla 3.- Costes volumétricos y temperaturas de servicio de los materiales analizados [21]

Material	Cv (€/L)	Temperaturas de servicio
Yb₁₄MnSb₁₁	3904,364	1000 K
Ba₈Ga₁₆Ge₃₀	4627,193	1000 K, 700 K
Si_{0,8}Ge_{0,2}	1466,319	1000 K
Ag₉Tl₄Te₅	3760,067	700 K
AgCrSe₂	1244,115	700 K
Zn₄Sb₃	24,942	700 K, 400 K, 300 K
CeFe₄Sb₁₂	48,779	700 K
Mg₂Si	9,614	700 K
Tl₉BiTe₆	1723,385	400 K
In_{0,25}Co₄Sb₁₂	126,472	400 K
LaFe₃CoSb₁₂	30,077	400 K
Zr_{0,25}Hf_{0,25}Ti_{0,5}NiSn	54,986	400 K
Bi₂Te₃	355,146	300 K
Sb₂Te₃	353,331	300 K
Sr_{0,146}Ga_{0,285}Ge_{0,569}	3982,184	300 K
In_{0,2}Co₄Sb₁₂	110,578	300 K

Como se puede observar las diferencias entre precios de algunos de los materiales son significantes. Esto se debe a que algunos de los materiales que se han estudiado, contienen elementos de un elevado precio. El precio de un elemento suele estar estrechamente ligado a la abundancia de este elemento en la corteza terrestre. Como se ha citado anteriormente, la investigación que se ha llevado a cabo durante décadas ha estado ligada a los telururos; sin embargo existen materiales con buenas

prestaciones para trabajar en las mismas condiciones que exigen un menor gasto para su obtención.

Pero la abundancia de estos elementos no solo se refleja en los precios, sino que tiene gran importancia a la hora de una producción a gran escala. Por ejemplo, la producción de telurio anual es cercana a las 100 toneladas, muy por debajo de las necesidades reales de una implantación a escala mundial de dispositivos termoeléctricos en la flota automovilística.

Por ello, para la implantación de esta tecnología a gran escala habría que asegurarse de que los elementos de los materiales que se prevean adecuados, fueran abundantes en la corteza terrestre.

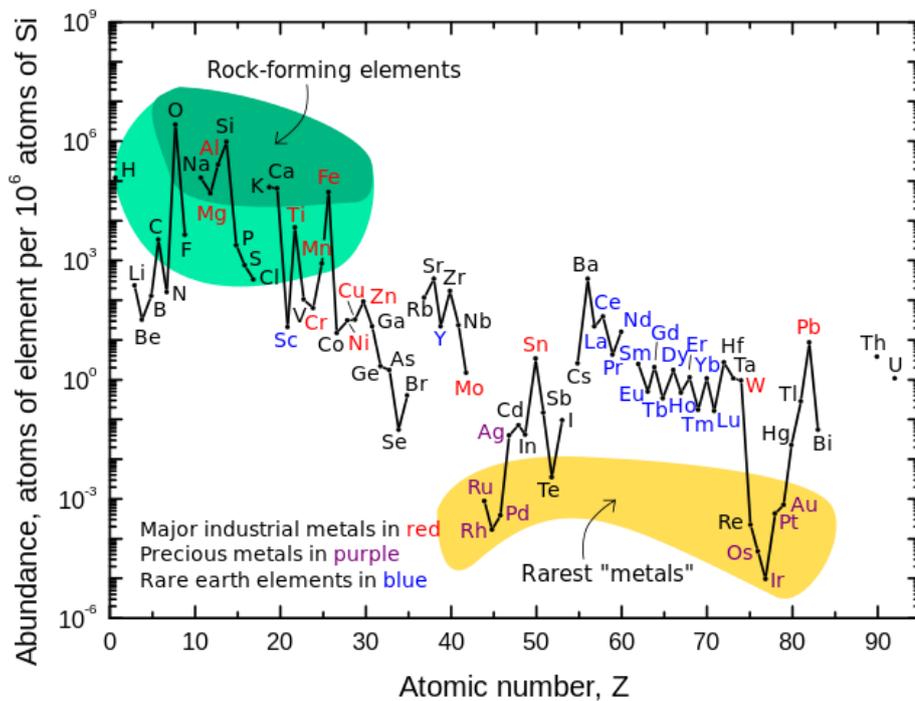


Figura 7: Abundancia de los diferentes elementos en la corteza terrestre [22].

Partiendo de la figura anterior se puede analizar la abundancia de los metales más usados en el campo termoeléctrico. Se puede vislumbrar claramente que el telurio no sería una buena opción, pues es uno de los elementos menos frecuentes en la corteza. Otros elementos usados frecuentemente como pueden ser el antimonio o el bismuto, son más abundantes que el telurio, pero siguen siendo elementos cuya abundancia puede suponer un problema a la hora de una gran aplicación.

Por otro lado, elementos como el galio o el germanio son más frecuentes que el antimonio, pero la no extracción de las minas (se obtienen como sub producto de otros

procesos) hace que los costes relativos a su obtención sean más altos, perjudicando la competitividad.

Por último, metales como el zinc o el hierro, que se encuentran entre los metales de mayor producción anual, son elementos muy frecuentes que ofrecen un buen precio en el mercado. Por ello, el uso de algún material que contenga alguno de estos elementos metálicos lograría reducir el coste del material. El silicio, a pesar de ser un elemento muy abundante en la corteza terrestre requiere unos costes elevados de procesado para obtener un silicio puro, lo cual le resta competitividad.

Sin embargo, la abundancia de los elementos no es el único factor a tener en cuenta a la hora de planificar el uso de una tecnología con determinados materiales. Como bien han recogido tanto la Unión Europea como el gobierno de los Estados Unidos al caracterizar los llamados materiales estratégicos para el desarrollo económico de estos países, a la abundancia se le suma otro factor relacionado con la situación de las mayores reservas de los elementos, así como cuales son los países productores de los mismos.

El caso paradigmático es el de las tierras raras. El 97,3% de la producción actual de las tierras raras esta focalizada en China (India produce un 2% de ellas y Brasil otro %0,4). Esto hace que las tecnologías que necesiten de tierras raras, dependan enormemente de este país. Esta dependencia hace que ciertas tecnologías peligren ante la inestabilidad de ciertos países. Este monopolio no se da solo con las tierras raras sino que en elementos más usados como el germanio o el indio China produce más de la mitad de la producción anual, o en el caso del cobalto es monopolio se encuentra en la Republica Democrática del Congo.

El estudio de estos monopolios es muy importante ya que los países industrializados apenas disponen de recursos o reservas de estos minerales en sus tierras, siendo prácticamente nulos en el caso del continente europeo, aumentando su dependencia exterior.

Por tanto, si se mira la lista que el gobierno estadounidense hizo de los materiales críticos, se aprecia como muchos de los elementos que se utilizan en el campo de la termoelectricidad se han denominado como críticos (Mn, Mg, Ga, Ge, Te...).

Es decir, que cuando a la hora de realizar el análisis se han de tener en cuenta más factores a parte del precio, ya que si se está buscando una implantación a gran escala de cierto material, se ha de tener en cuenta su abundancia y su producción anual, para saber si es capaz de hacer frente a esa demanda. Además, en el caso de algunos

Binomio eficiencia-coste

Se han analizado los costes que supondría la fabricación de ciertos materiales termoeléctricos y teniendo en cuenta la figura de mérito que la bibliografía menciona para ese material, se ha intentado optimizar la relación eficiencia-precio. La comparación se ha hecho partiendo de la base de que para todos los materiales se fabricaba un mismo módulo termoeléctrico, es decir en base a una unidad de volumen, no de masa. Por tanto, el factor a maximizar sería ZT/C_v (donde C_v es el coste por unidad del volumen del material) siendo los económicamente más viables aquellos en los que esta relación fuera más alta.

Se han escogido cuatro temperaturas de proceso diferentes, realizándose el análisis separadamente en cada una de ellas, ya que los parámetros que definen la eficiencia varían con la temperatura.

T=300 K

Se ha estudiado la viabilidad económica que presentan cinco compuestos en procesos a temperatura ambiente. Se han escogido dos telururos (para comprobar si la línea de investigación que durante tanto tiempo se ha seguido, se corresponde con una buena opción), un material de tipo *skutterudite* ($In_{0,2}Co_4Sb_{12}$), un clatrato ($Sr_{0,146}Ga_{0,285}Ge_{0,569}$) y el conocido antimoniuro de zinc.

Tabla 4.- Figuras de mérito y costes volumétricos de materiales operativos a 300 K

Material	ZT	C_v (€/L)	$ZT/C_v \cdot 1000$
Bi_2Te_3	0,98	355,146	2,7594
Sb_2Te_3	0,19	353,331	0,5377
$Sr_{0,146}Ga_{0,285}Ge_{0,569}$	0,24	3982,184	0,0603
Zn_4Sb_3	0,33	24,942	13,2309
$In_{0,2}Co_4Sb_{12}$	0,4	110,578	3,6174

En el caso de que quisiéramos hacer uso de materiales termoeléctricos para aprovechar el calor residual de un determinado proceso a temperatura ambiente, si solo se tomara como referencia el dato de la figura de mérito (factor que ha servido como índice de clasificación de los termoeléctricos durante largo tiempo) podríamos suponer que el telururo de bismuto supone una buena opción ya que su ZT duplica a los otros materiales estudiados.

Sin embargo, si en este mismo análisis está presente la dimensión económica vemos como los telururos (tanto el de bismuto, como el de antimonio) dejan de ser una opción tan viable económicamente debido a su alto precio. Esto se debe, como ya se ha mencionado en el apartado anterior a la escasez de telurio en la corteza terrestre y su limitada producción, que hacen que el precio de este elemento sea elevado.

Otro material que no es competitivo en esta temperatura es el compuesto $\text{Sr}_{0,146}\text{Ga}_{0,285}\text{Ge}_{0,569}$ que de hecho presenta el precio más caro de los cinco materiales estudiados, así como la peor relación eficiencia-coste. Los elementos que componen este sólido no son tan escasos como el telurio, pero tanto el germanio como el galio son elementos que no se obtienen directamente de la minería, sino que son subproductos de otros procesos que se dan en la industria. Esto hace que su precio suba, imposibilitando que este material sea una buena opción.

Analizando los otros dos compuestos se ve que la opción más viable se encuentra en el antimoniuro de zinc. No tiene un elevado ZT, pero su bajo coste hace que se la opción con más posibilidades. El zinc es un elemento relativamente abundante que además cuenta con una gran industria de producción de este metal, lo que hace que su coste sea muy bajo. En el caso del antimonio, es un mineral de abundancia inferior al germanio o el galio, pero su explotabilidad en minas hace que no resulte un precio final tan elevado. El problema que puede suponer el antimonio deriva de la situación de monopolio controlada por la Republica Popular de China que es la productora del 91% de la producción anual de este metal. Aunque el gobierno de los Estados Unidos haya incluido el Sb en su lista de materiales críticos, la producción mundial en estos momentos supera las 15000 toneladas, por lo que no parece que la implantación de esta tecnología fuera a suponer un problema a la hora de producir el material.

En cuanto al último compuesto, el $\text{In}_{0,2}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$, presenta un bajo coste por unidad de volumen comparando con compuesto como el Bi_2Te_3 , y un ratio ZT-coste cinco veces menos que el antimoniuro de zinc. De hecho, la abundancia del cobalto y el zinc son bastante similares, pero en el caso del Co no hay una industria que produzca este metal en grandes cantidades como existe para el Zn (lo cual hace que el precio sea mayor). Aunque a simple vista el indio pueda suponer un problema por el hecho de que no es un metal frecuente, solo el 1% de la masa del material corresponde a este elemento, lo que hace que esta cuestión no sea tan relevante.

Resumiendo, para la utilización de materiales termoeléctricos en bajas temperatura la opción del Zn_4Sb_3 es la que mejores perspectivas presenta a la hora de hacer un análisis económico.

T=400K

Al no haber gran diferencia entre esta temperatura y la analizada en el anterior apartado, se han mantenido los mismos materiales (o de estructura parecida) para realizar el examen. Por un lado, se comprobaba si el Zn_4Sb_3 sigue siendo una buena opción. Se comparará este material con dos materiales de las llamadas *skutteridites*, un telururo de mayor complejidad y un quinto material de tipo Half-Heusler.

Tabla 5.- Figuras de mérito y costes volumétricos de materiales operativos a 400 K

Material	ZT	C_v (€/L)	ZT/ $C_v \cdot 1000$
Tl_9BiTe_6	1	1723,385	0,5803
$In_{0,25}Co_4Sb_{12}$	0,81	126,472	6,4046
Zn_4Sb_3	0,55	24,942	22,0515
$LaFe_3CoSb_{12}$	0,28	30,077	9,3095
$Zr_{0,25}Hf_{0,25}Ti_{0,5}NiSn$	0,43	54,986	7,8202

Se puede apreciar en el primer vistazo que la opción que mejores resultados ha presentado a los 300 K, también se puede considerar la más adecuada para este caso. Al tener una mayor figura de mérito para esta temperatura (y no variar el coste de fabricación), presenta una mejor relación coste-eficiencia.

Lo mismo pasa con la *skutterudite* $In_{0,25}Co_4Sb_{12}$, sus prestaciones son mejores para esta temperatura lo que hace que posean un mejor ratio ZT/coste.

El $LaFe_3CoSb_{12}$, de estructura parecida al material recientemente comentado, tiene un coste menor debido al uso de hierro en vez del cobalto. En cuanto a la eficiencia, posee un ZT aproximadamente tres veces más bajo. La relación entre los dos factores tiene un valor similar en ambos casos, siendo mejor para el compuesto que contiene hierro.

Tampoco en esta temperatura los telururos representan la mejor opción. A pesar de tener la mayor eficiencia de los materiales estudiados nos encontramos en el mismo caso que en los 300 K, su alto precio hace que no sea una opción apropiada (con un ratio ZT/coste 35 veces menos que el antimoniuro de zinc).

Por último, se ha estudiado un compuesto de tipo Half-Heusler, que resulta una opción interesante debido a su ratio eficiencia-coste aceptable.

Por tanto, para aplicaciones que se den a temperaturas en torno a los 400 K el antimoniuro de zinc sigue resultando la mejor elección por el bajo coste del material, que hace que su ZT medio se vea compensado.

T=700 K

Para realizar el examen de la relación coste-eficiencia para materiales termoeléctricos para temperaturas medias se han escogido seis tipos de materiales intentando mantener una diversidad en cuanto a tipos de materiales. Se han elegido dos sólidos calcogenuros (basados en el selenio y en el telurio, ambos con una alta eficiencia), una *skutterudite* y un clatrato, el antimoniuro de zinc que tan buenos resultados ha mostrado y el siliciuro de magnesio.

Tabla 6.- Figuras de mérito y costes volumétricos de materiales operativos a 700 K

Material	ZT	C _v (€/L)	ZT/C _v ·1000
Ag₉Tl₄Te₅	1,28	3760,067	0,3404
AgCrSe₂	0,97	1244,115	0,7797
Zn₄Sb₃	1,29	24,942	51,7198
CeFe₄Sb₁₂	0,75	48,779	15,3753
Ba₈Ga₁₆Ge₃₀	0,71	4627,193	0,1534
Mg₂Si	0,4	9,614	41,6068

En este caso otra vez el Zn₄Sb₃, que sigue siendo estable, presenta la mejor perspectiva en relación a su implantación. Además, a diferencia de otras temperaturas, este compuesto es el que posee la mayor figura de mérito entre los seis estudiados (cosa que no pasaba a temperaturas más bajas). Por ello, en esta ocasión el antimoniuro de zinc resulta la mejor elección tanto teniendo en cuenta la eficiencia como el coste del material, aunque la segunda opción también se presenta como un candidato con una buena viabilidad.

Esta segunda mejor opción se trata del Mg₂Si, que a pesar de tener una eficiencia bastante más baja que el resto de candidatos el bajo coste lo lleva al segundo puesto. Ambos elementos se encuentran entre los más abundantes en corteza terrestre, y el magnesio es uno de los metales que se producen en grandes cantidades en la industria. No obstante, en la realidad este ratio ZT/C_v no es tan alto, ya que la temperatura alta que se necesita para conseguir aleaciones de silicio implica un coste de procesado que en este análisis no se tiene en cuenta.

Si comparamos la *skutterudite* que hemos analizado en este apartado con el material $\text{In}_{0,25}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$, que es del mismo tipo, vemos que aunque no haya grandes diferencias respecto a la eficiencia, si que el precio es casi tres veces más alto. Esto se da por que el peso de las tierras raras (elementos no muy abundantes y con casi toda la producción focalizada en china) pasa de ser de alrededor de 1% en el caso anterior a más de un 7% en este caso. Por ello, aunque en el anterior apartado era un material a tener en cuenta debido a su no tan bajo ratio ZT/coste, en esta temperatura queda descartado.

En cuanto a los calcogenuros que presentan una buena eficiencia, su problema radica en el precio. Si bien el selenio no es un material tan escaso como el telurio, tampoco resulta un material abundante con una gran producción anual. Además, los compuestos estudiados en este caso tenían entre sus componentes la plata, metal precioso con un alto coste, que obviamente eleva el precio de estos materiales.

Para terminar, debemos descartar el clatrato por su elevado precio, consecuencia de que el 80% de su peso lo componen el germanio y el galio (metales que por razones ya comentadas tienen un alto precio).

Resumiendo, en este caso el Zn_4Sb_3 resulta un excelente candidato con una relación eficiencia-coste.

T=1000 K

Para terminar con el análisis se ha realizado el mismo examen para los materiales termoeléctricos que se podrían utilizar en altas temperaturas. Se han escogido para hacer la comparación: un sólido del tipo llamado Zintl, el mismo clatrato que en el apartado anterior y una aleación de silicio y germanio utilizada actualmente (por ejemplo en la industria aeroespacial).

Tabla 7.- Figuras de mérito y costes volumétricos de materiales operativos a 1000 K

Material	ZT	C_v (€/L)	ZT/ $C_v \cdot 1000$
$\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$	0,82	3904,364	0,2100
$\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$	1,4	4627,193	0,3026
$\text{Si}_{0,8}\text{Ge}_{0,2}$	0,85	1466,319	0,5797

En este caso, los materiales con un buen comportamiento termoeléctrico son más caros que para el rango de temperaturas más bajas. Y así lo son también los ratios rendimiento/coste.

El que mejores perspectivas presenta es la aleación silicio-germanio, que pese a que una parte del el compuesto recae sobre el germanio y esto encarece el producto, pero comparado con los otros dos materiales se trata de la elección más barata. Como bien se ha mencionado antes, se ha de tener en cuenta que el coste del procesado será elevado por las altas temperaturas que se necesitan para fundir el silicio.

En segundo lugar, se encuentra el clatrato $Ba_8Ga_{16}Ge_{30}$; que aunque muestra una muy buena eficiencia su alto precio hace que no sea un candidato competitivo.

Por último, se encuentra el material de tipo *Zintl*, con un precio muy superior a las otras opciones. Este elevado coste se da por el alto peso que tiene una tierra rara como el yterbio dentro del compuesto.

Es decir, que la elección más acertada sería la aleación entre silicio y germanio, pero habría que tener en cuenta que anualmente solo se producen alrededor de 120 toneladas (datos del 2010, [23]), hecho que puede condicionar una implantación a gran escala de este material. Aun así, cabe remarcar que los costes de fabricar los materiales que soporten los 1000 K son mucho mayores que los costes relacionados con los compuestos estudiados en las otras temperaturas.

La siguiente gráfica recoge los datos referentes al coste y a la eficiencia de todos los materiales estudiados. Los de mayor ratio $ZT/coste$, se encuentran en la parte izquierda y superior (teniendo en cuenta la escala logarítmica). Si se analizan los materiales para cada temperatura de servicio se llega a la misma conclusión que ya se ha obtenido: el antimoniuro de zinc es la mejor opción para los 300, 400 y 700 K (aunque el Mg_2Si también se encuentra en una buena posición para los 700 K), para los 1000 K la aleación Si-Ge y el clatrato son las mejores opciones.

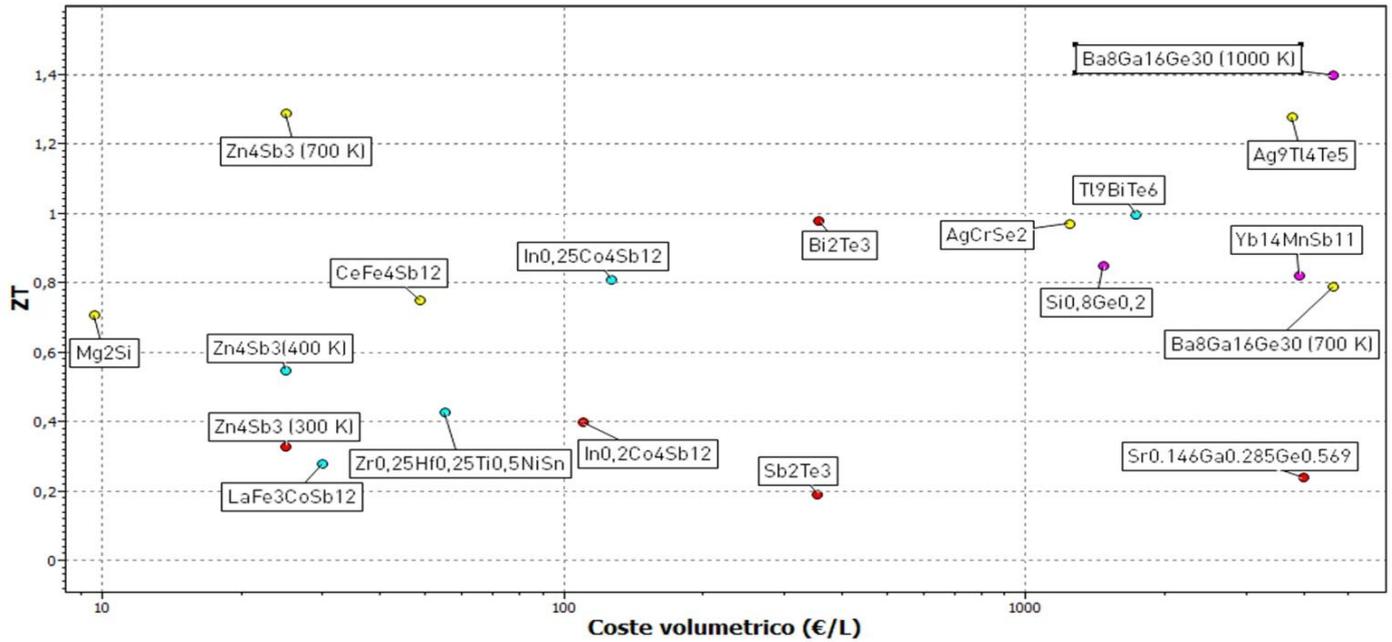


Figura 9.- ZT vs. Coste volumétrico

Sostenibilidad de los materiales

Como último paso, se analizará la sostenibilidad y el potencial de reciclaje de los elementos componentes de los materiales más idóneos para la aplicación a gran escala.

Zn₄Sb₃: Ambos elementos son abundantes en la corteza terrestre, con una gran producción anual; por lo tanto, no se ha de temer problemas a la hora de una implantación que requiera de miles de toneladas de este material. En cuanto al reciclaje, aunque tanto el zinc como el antimonio son elementos que hoy en día se reciclan, la fracción de materia que se reintroduce en la producción actual del material difiere: del 0,7 del Sb, al 22% del Zn.

Si_{0,8}Ge_{0,2}: Los elementos componentes de la aleación, presentan una diferencia significativa en cuanto a la producción anual, de la baja producción del germanio a las 4600000 toneladas de silicio que se producen anualmente [21]. Por ello, el Ge puede resultar un problema a la hora de una producción de miles de toneladas. En cuanto al reciclaje, tienen un bajo índice de reciclaje, siendo menor del 1% la fracción de material reciclado en la producción actual.

Conclusiones

La primera conclusión, y la más importante que se puede extraer de este trabajo es la poca información que se dispone sobre el coste económico ligado a la producción de materiales termoeléctricos. La práctica totalidad de la investigación está orientada a descubrir materiales de mayor eficiencia, pero sin tener en cuenta si la implantación de esos nuevos materiales será viable.

La falta de estos datos, hace que los resultados obtenidos en este proyecto no sean los más realistas posibles, ya que en lo referente a los costes de material, no se han podido contabilizar los costes ligados a la fabricación o procesado.

Pero si nos ceñimos a los materiales que han resultado más apropiados para la implantación de la tecnología termoeléctrica a nivel mundial con los datos disponible se puede observar que el antimonio de zinc (Zn_4Sb_3) es un buen candidato, por su bajo coste económico. Fuera de las temperaturas de servicio del Zn_4Sb_3 , en altas temperaturas, la aleación silicio-germanio ha resultado la más idónea.

Sin embargo, la dimensión económica no es la única que sea de tener en cuenta. La tecnología termoeléctrica logra aprovechar el calor residual de diversos procesos, por ello se puede denominar una energía limpia y sostenible. Por ello, los materiales usados en estos procesos también han de ser sostenibles. Pero para los materiales mencionados, aun queda un largo camino por recorrer hasta que el reciclaje de estos elementos llegue a un porcentaje que se pueda considerar sostenible.

Como última idea, habría que volver a subrayar que hace falta que la investigación que se lleva a cabo en cuanto a la mejora de la eficiencia, vaya en fase con la capacidad de producción y viabilidad de implantación de esta tecnología.

Bibliografía

- [1] Lawrence Livermore National Laboratory, 2014.
- [2] Tritt, T.M..*Recent Trends in Thermoelectric Materials Research I*. Academic Press, 2001. ISBN 0-12-752178-X
- [3] R. Brown, S. *et al.* $Yb_{14}MnSb_{11}$: New High Efficiency Thermoelectric Material for Power Generation. *Chem. Mater.*, 2006, 18 (7), p 1873-1877.

- [4] Saramat, A. *et al.* Large thermoelectric figure of merit at high temperature in Czochralski-grown clathrate $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$. *J. Appl. Phys.* 2006, 99, 023708.
- [5] Joshi, G. *et al.* Enhanced Thermoelectric Figure-of-Merit in Nanostructured p-type Silicon Germanium Bulk Alloys. *Nano Lett.*, 2008, 8 (12), p 4670–467.
- [6] Kurosaki, K. *et al.* Ag_9TlTe_5 : A high-performance thermoelectric bulk material with extremely low thermal conductivity. *Appl. Phys. Lett.*, 2008, 87, 061919.
- [7] Gascoin, F., Maignan, A. Order–Disorder Transition in AgCrSe_2 : a New Route to Efficient Thermoelectrics. *Chem. Mater.*, 2011, 23 (10), p 2510–2513.
- [8] Caillat, T., Fleurial, J.P., Borshevsky, A. Preparation and thermoelectric properties of semiconducting Zn_4Sb_3 . *Journal of Physics and Chemistry Solids.* 1997, 58 (7), p 1119-1125.
- [9] Caillat, T., Fleurial, J.P. *et Al.* High figure of merit in Ce-filled skutterudites. *Fifteenth International Conference on Thermoelectrics.* 1996.
- [10] Akasaka, M. *et Al.* Non-wetting crystal growth of Mg_2Si by vertical Bridgman method and thermoelectric characteristics. *Journal of Crystal Growth.* 2007, 304 (1), p 196-201.
- [11] Wölfing, B. *et Al.* High Performance Thermoelectric Tl_9BiTe_6 with an Extremely Low Thermal Conductivity. *Phys. Rev. Lett.*, 2001, 86 (19), p 4350-4353.
- [12] He. T., Chen. J. *et Al.* Thermoelectric Properties of Indium-Filled Skutterudites. *Chem. Mater.*, 2006, 18 (3), p 759–762.
- [13] Toberer, E. S. *et Al.* Composition and the thermoelectric performance of β - Zn_4Sb_3 . *J. Mater. Chem.*, 2010, 20, p 9877-9885
- [14] Sales, B.C., Mandrus, D, Williams, R.K. Filled Skutterudite Antimonides: A New Class of Thermoelectric Materials. *Science*, 1996, 272 (5266), p 1325-1328.
- [15] Sakurada, S., Shutoh, N. Effect of Ti substitution on the thermoelectric properties of (Zr,Hf)NiSn half-Heusler compounds. *Appl. Phys. Lett.*, 2005, 86, 08215.
- [16] Scherrer, H., Scherrer, S. Bismuth Telluride, Antimony Telluride and Their Solid Solution. Rowe, D.M., *CRC Handbook of Thermoelectrics.* CRC Press, 1995, p 211-238.
- [17] Nolas, G.S. *et Al.* Semiconducting Ge clathrates: Promising candidates for thermoelectric applications. *Appl. Phys. Lett.*, 1998, 73, 178.
- [18] Hsu, K. F. *et Al.* Cubic AgPb(m)SbTe(2+m) : bulk thermoelectric materials with high figure of merit *Science* **2004**, 303, 818.

- [19] Rowe, D. M. *Thermoelectrics handbook: micro to nano*. CRC, 2006. ISBN 0-8493-2264-2.
- [20] Kanatzidis, M.G. *et Al*. The panoscopic approach to high performance thermoelectrics. *Energy Environ Sci.*, 2014, 7, p 251-268
- [21] Software *CES EduPack 2014*, Granta Design Limited.
- [22] Rare Earth Elements- Critical Resources for High Technology, *U.S. Geological Survey*, Fact Sheet 087-02
- [23] *Materials Critical to Energy Industry: An introduction*, University of Augsburg, 2011.
- [24] Cadavid, D. *Towards High Performnace Nanostructured Thermoelectric Materials*. Barcelona: Universitat de Barcelona, IREC. 2014.