



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA

Escuela Técnica Superior de Ingeniería Industrial

Optimización de generadores termoeléctricos en plano
basados en CTS y CFS

Trabajo Fin de Máster

Máster Universitario en Ingeniería Industrial

AUTOR/A: Calatayud Vicedo, Santiago

Tutor/a: Benavente Martínez, Rut

Cotutor/a: Rayón Encinas, Emilio

CURSO ACADÉMICO: 2022/2023



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



ESCUOLA TÉCNICA
SUPERIOR INGENIERÍA
INDUSTRIAL VALENCIA

Curso Académico:

AGRADECIMIENTOS

Quiero aprovechar la ocasión para agradecer su dedicación tanto a mi tutora Rut Benavente Martínez como mi cotutor Emilio Rayón Encinas. Además, también me gustaría agradecer a mis tutores en la universidad de Trento, Paolo Scardi y Narges Ataollahi así como a cada uno de los miembros de su equipo, especialmente a Ketan Lohani y Marcelo Augusto Malagutti que me han acompañado durante la realización del trabajo y he podido aprender gracias a ellos.

RESUMEN

El efecto termoeléctrico o Efecto Seebeck es un fenómeno natural y espontáneo por el que se obtiene un potencial eléctrico entre dos extremos de una unión bimetálica o semiconductor, si estos extremos, están sometidos a diferente temperatura en la unión. Este comportamiento es reversible, generándose una transferencia de calor entre los dos materiales si se aplica el potencial adecuado, denominándose efecto Peltier. El desarrollo de aplicaciones de transferencia de calor y pilas termoeléctricas bajo el fenómeno termoeléctrico está actualmente limitado por el rendimiento de los materiales utilizados.

En este Trabajo fin de Máster, se han empleado tintas sintetizadas a base de Cu/Zn/Sn para desarrollar generadores termoeléctricos (TEGs) basados en películas de calcogenuro tipo p y tipo n . El objetivo es proponer y testear un método sencillo y escalable para fabricar TEGs de película fina utilizando materiales abundantes, seguros y de bajo coste. Con este fin, se desarrollaron cuatro TEGs diferentes utilizando Cu_3SnS_3 (CTS) como material de tipo p y $CuFeS_2$ (CFS) como materiales de tipo n . En primer lugar, se crearon dos TEG, con CFS y CTS sulfurizado y no sulfurizado con las dimensiones aleatorias. A partir de estos TEG se optimizaron las dimensiones del termogenerador, desarrollando así dos TEG optimizados, uno de ellos sulfurizado y otro no sulfurizado.

Los resultados del análisis de transporte termoeléctrico mostraron la optimización mejora el rendimiento de los termogeneradores. Además, ha obtenido un mejor rendimiento en los TEG sulfurizados.

Palabras Clave: Generadores termoeléctricos, Coeficiente de Seebeck, Optimización

RESUM

L'efecte termoelèctric o Efecte Seebeck és un fenomen natural i espontani pel qual s'obté un potencial elèctric entre dos extrems d'una unió bimetàl·lica o semiconductora, si aquests extrems estan sotmesos a temperatura diferent a la unió. Aquest comportament és reversible, generant-se una transferència de calor entre els dos materials si s'aplica el potencial adequat, anomenant-se efecte Peltier. El desenvolupament d'aplicacions de transferència de calor i piles termoelèctriques sota el fenomen termoelèctric està limitat actualment pel rendiment dels materials utilitzats.

En aquest Treball fi de Màster, s'han emprat tintes sintetitzades a base de Cu/Zn/Sn per desenvolupar generadors termoelèctrics (TEGs) basats en pel·lícules de calcogenur tipus p i tipus n. L'objectiu és proposar i testejar un mètode senzill i escalable per fabricar TEG de pel·lícula fina utilitzant materials abundants, segurs i de baix cost. Amb aquesta finalitat, es van desenvolupar quatre TEGs diferents utilitzant Cu_3SnS_3 (CTS) com a material de tipus p i $CuFeS_2$ (CFS) com a materials de tipus n. En primer lloc, es van crear dos TEG, amb CFS i CTS sulfuritzat i no sulfuritzat amb les dimensions aleatòries. A partir d'aquests TEG es van optimitzar les dimensions del termogenerador, desenvolupant així dos TEG optimitzats, un sulfuritzat i un altre no sulfuritzat.

Els resultats de l'anàlisi de transport termoelèctric van mostrar l'optimització millora el rendiment dels termogeneradors. A més, ha obtingut un millor rendiment als TEG sulfuritzats.

Paraules clau: Generadors termoelèctrics, Coeficient de Seebeck, Optimització

ABSTRACT

The thermoelectric effect or Seebeck effect is a natural and spontaneous phenomenon whereby an electrical potential is obtained between two ends of a bimetallic or semiconductor junction, if these ends are subjected to different temperatures at the junction. This behaviour is reversible, generating a heat transfer between the two materials if the appropriate potential is applied, known as the Peltier effect. The development of heat transfer applications and thermoelectric batteries under the thermoelectric phenomenon is currently limited by the performance of the materials used.

In this Master Thesis, Cu/Zn/Sn-based synthesised inks have been used to develop thermoelectric generators (TEGs) based on p-type and n-type chalcogenide films. The aim is to propose and test a simple and scalable method to fabricate thin-film TEGs using abundant, safe and low-cost materials. To this end, four different TEGs were developed using Cu_3SnS_3 (CTS) as p-type material and $CuFeS_2$ (CFS) as n-type materials. First, two TEGs were created, with CFS and sulphurised and non-sulphurised CTS with random dimensions. From these TEGs, the dimensions of the thermogenerator were optimised, thus developing two optimised TEGs, one of them sulphurised and one of them non-sulphurised.

The results of the thermoelectric transport analysis showed that the optimisation improves the performance of the thermogenerators. In addition, better performance has been obtained in the sulphurised TEGs.

Keywords: Thermoelectric generators, Seebeck coefficient, Optimisation.

ÍNDICE

DOCUMENTOS CONTENIDOS EN EL TFM

- Memoria
- Presupuesto

ÍNDICE DE LA MEMORIA

1.1. Objetivo del trabajo	13
1.2. Estado del arte	15
1.2.1. Introducción	15
1.2.2. Módulos termoeléctricos	16
1.2.3. Figura de mérito y otros parámetros de rendimiento	17
1.2.4. Materiales termoeléctricos	18
1.2.4.1. Materiales convencionales.....	19
1.2.4.2. Materiales nuevos.....	19
1.2.5. Aplicaciones de los termogeneradores.....	21
1.2.5.1 Fuente de calor radioisotópica.....	21
1.2.5.2. Fuente de calor natural	22
1.2.5.3. Fuente de calor residual.....	24
1.3. Motivación	25
2.1. Materiales utilizados	29
2.1.1. Material base.....	30
2.1.2. Plata.....	31

Optimización de generadores termoeléctricos en plano basados en CTS y CFS.	
2.2. Formulación y desarrollo de las tintas	32
2.3. Medidas de propiedades termoeléctricas	34
2.3.1. Resistividad	34
2.3.2. Conductancia térmica	35
2.3.3. Coeficiente de Seebeck	35
2.6. Rendimiento del termogenerador	36
2.6.1. Prueba de circuito abierto.....	36
2.6.2. Test con resistencias	37
3.1. Primera parte: optimización del termogenerador	40
3.1.1. Fabricación	40
3.1.1.1. Elección arbitraria de las dimensiones iniciales de termogenerador	40
3.1.1.2. Deposición de la tinta mediante Spin-coating	41
3.1.1.3. Deposición de la plata mediante evaporación térmica	42
3.1.1.4. Tratamiento térmico	43
3.1.2. Propiedades termoeléctricas	45
3.1.2.1. Resistividad	45
3.1.2.2. Coeficiente de Seebeck	46
3.1.3. Optimización del termogeneradores	47
3.2. Segunda parte: rendimiento de los termogeneradores	51
3.2.1. Análisis teórico del rendimiento.	51
3.2.2. Rendimiento de los termogeneradores	52
3.2.2.1. Open circuit testing	53
3.3.2. Test con resistencias	54
Bibliografía	57

ÍNDICE DEL PRESUPUESTO

1. Presupuesto parcial.....	59
1.1. Precios descompuestos.....	60
1.1.1. Reactivos	60
1.1.2. Equipos.....	61
1.1.3. Material de uso prolongado.....	62
1.1.4. Ingeniería.....	63
2. Presupuesto total.....	64

ÍNDICE DE IMÁGENES

Imagen 1. Diagrama de un módulo termoeléctrico.....	17
Imagen 2. (a) Resultados de la investigación sobre el estado del arte de los termoelementos; (b) Desarrollo en la investigación de termoelementos [4].....	20
Imagen 3. Vista de corte de un generador termoeléctrico de radioisótopos multimisión MMRTG. [4]	22
Imagen 4. Gentherm Gas TEG. [6].....	23
Imagen 5. TEG flexible.....	23
Imagen 6. Generadores solares termoeléctricos de concentración (CTG): (a) Un prototipo experimental del sistema de generador solar termoeléctrico de concentración; (b) Detalles de la unidad CTG. [4].....	24
Imagen 7. Esquema de un termogenerador plano. [5].....	25
Imagen 8. Planificación del proyecto.	27
Imagen 9. Esquema del termogenerador.	29
Imagen 10. Conductividad térmica en función de la temperatura de la muestra para LSCAS (a), vidrio sodocálcico(b) y para sílice vítreo (c). El recuadro muestra los datos a baja temperatura en una escala ampliada. [10].....	30
Imagen 11. CORNING 2947-75x25	31
Imagen 12. Pellets de plata.	32
Imagen 13. Molino planetario disponible en el laboratorio.	33
Imagen 14. Muestras de CFS sulfurizado y no sulfurizado para medir la resistividad.....	34
Imagen 15. Four probe S-302 Resistivity.....	35
Imagen 16. Set up para el cálculo del coeficiente de Seebeck	36
Imagen 17.Colocación de los electrodos en TEG.	37
Imagen 18. (a) Esquema del circuito para las medidas de I-V-P. (b) Imagen del montaje del circuito para las medidas de I-V-P.....	38
Imagen 19. Batería de resistencias.	38
Imagen 20. Esquema inicial del TEG.....	41

Optimización de generadores termoeléctricos en plano basados en CTS y CFS.

Imagen 21. Spin coater Laurell WS 650. [17]	41
Imagen 22. Máscara en TEG para deposición de CTS y CFS.	42
Imagen 23. Evaporador Tecuum AG VCM600 V1.....	42
Imagen 24. Máscara usada para la deposición de plata.	42
Imagen 25. Termogenerador no optimizado.	43
Imagen 26. Carbolite CTF wire-wound.....	44
Imagen 27. TEG no optimizado y no sulfurizado tras TT1.....	44
Imagen 28. TEG no optimizado y sulfurizado tras TT2.....	45
Imagen 29. Temperatura del cristal durante la prueba. a) CTS sulfurizado, b) CTS no sulfurizado, c) CFS sulfurizado, d) CFS no sulfurizado.....	46
Imagen 30. Código usado en Matlab.	48
Imagen 31. Termogeneradores fabricados. A) TEG no optimizado no sulfurizado (TEG_NS_NO), B) TEG no optimizado sulfurizado (TEG_S_NO), C) TEG optimizado no sulfurizado (TEG_NS_O), D) TEG optimizado sulfurizado (TEG_S_O).....	50
Imagen 32. Gráficas V-T. A) TEG no optimizado no sulfurizado (TEG_NS_NO), B) TEG no optimizado sulfurizado (TEG_S_NO), C) TEG optimizado no sulfurizado (TEG_NS_O), D) TEG optimizado sulfurizado (TEG_S_O).....	53
Imagen 33. Gráficas V-P-I. A) TEG no optimizado no sulfurizado (TEG_NS_NO), B) TEG no optimizado sulfurizado (TEG_S_NO), C) TEG optimizado no sulfurizado (TEG_NS_O), D) TEG optimizado sulfurizado (TEG_S_O).....	54

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Propiedades térmicas, mecánicas y eléctricas del vidriosodocálcico [10] [11].....	31
Tabla 2. Propiedades de la plata [12].....	31
Tabla 3. Tratamientos térmicos realizados.	43
Tabla 4. Medidas de resistividad.....	45
Tabla 5. Resultados de coeficiente de Seebeck.	47
Tabla 6. Ancho de CFS y CTS tras la optimización.	49
Tabla 7. Área que ocupan las tintas en cada TEG.	50
Tabla 8. Valores de KR para muestras sulfurizadas y no sulfurizadas.....	51
Tabla 9. Valores de ZT.	52
Tabla 10. Valores de potencia de cada TEG.	55
Tabla 12. Precio descompuesto de los reactivos	60
Tabla 13. Precio descompuesto de los equipos.	61
Tabla 14. Precio descompuesto del material de uso prolongado.....	62
Tabla 15. Precio descompuesto de Ingeniería.	63
Tabla 16. Presupuesto ejecución material total (PEM).....	64
Tabla 17. Presupuesto de licitación.	64

Optimización de generadores termoeléctricos en plano basados en CTS y CFS.

MEMORIA

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

1.1. OBJETIVO DEL TRABAJO

El objetivo principal de este trabajo es el de proponer, desarrollar y testear nuevos materiales de base Cu/Zn/Sn en forma de película delgada para obtener un dispositivo de efecto termoeléctrico de bajo coste, seguro y en un espacio reducido. Para cumplir con este objetivo, se plantean otros objetivos parciales como:

- Realizar una búsqueda e investigación bibliográfica que sirva para conocer los diferentes materiales y sus eficiencias termoeléctricas, así como su configuración en un dispositivo. Los resultados de este estudio servirán para poder comparar la eficiencia y otros parámetros obtenidos en los materiales y dispositivos desarrollados en esta investigación.
- Proponer un procedimiento de fabricación para que el material a estudio pueda ser miniaturizado en forma de capa delgada.
- Proponer y poner a punto del método experimental para la caracterización de los materiales y su rendimiento termoeléctrico.
- Proponer y ensayar tratamientos que puedan aumentar el rendimiento del material.
- Diseña y testear un pequeño dispositivo o prototipo de prueba.

1.2. ESTADO DEL ARTE

1.2.1. Introducción

El suministro de energía no contaminante es una de las principales preocupaciones actuales. En la actualidad, los combustibles fósiles constituyen la mayor contribución a la producción mundial de energía. Estas fuentes de energía son contaminantes, emiten gases de efecto invernadero y, además, se agotarán dentro de unas décadas.

Es esencial para las generaciones futuras reducir la cantidad de energía mundial consumida, y esto sólo puede lograrse mediante el desarrollo tecnológico y el uso de fuentes de energía renovables diversificadas, es decir, la solar, la eólica y la hidráulica, además de las fuentes de energía utilizadas actualmente. Entre estas diferentes fuentes de energía, la termoelectricidad se perfila actualmente como una fuente de energía alternativa prometedora para el futuro.

Los materiales termoeléctricos tienen la capacidad de convertir un flujo de calor en energía eléctrica (efecto Seebeck) y viceversa (efecto Peltier). Su uso es interesante ya que ofrece también las ventajas de reciclar la energía residual. Se trata de transformar el calor de la industria o motores en electricidad, aumentando así la eficacia del sistema y disminuyendo los costes de funcionamiento y la contaminación ambiental. Los dispositivos termoeléctricos son especialmente fiables, silenciosos y no generan vibraciones, ya que su funcionamiento no requiere la aportación de energía mecánica. Por estas razones, se han realizado grandes esfuerzos, utilizando nuevos materiales, para desarrollar la tecnología de los sistemas termoeléctricos. Fue durante la década de 1960 cuando se llevaron a cabo los programas de investigación más importantes en este campo, utilizando materiales semiconductores.

Desde el descubrimiento de la termoelectricidad (TE) en 1821 por Seebeck, los investigadores han intentado comprender y controlar este fenómeno. Peltier hizo exactamente lo mismo en 1834 al descubrir el efecto contrario, y Lord Calvin, en 1851, formuló las leyes que relacionan estos dos fenómenos. En el siglo siguiente, en 1909, Edmund Altenkirch calculó correctamente, por primera vez, la eficiencia energética de un generador termoeléctrico, ahora conocida como figura de mérito (ZT), y dos años después la de la termoelectricidad en modo de refrigeración. En 1912, Altenkirch inventó un aparato de calentamiento y enfriamiento termoeléctrico, al que luego siguieron otros prototipos desarrollados por diversos científicos y empresas. Por desgracia, estos intentos de fabricar un refrigerador práctico fracasaron por falta de materiales adecuados. Hay que tener en cuenta que se necesita una $ZT > 3$ para la refrigeración y una $ZT > 2$ para la generación de energía para sustituir un sistema energético convencional.

Optimización de generadores termoeléctricos en plano basados en CTS y CFS.

En 1950, Abram Loffe descubrió las propiedades termoeléctricas de los semiconductores, lo que abrió nuevas proyecciones para la termoelectricidad con una cifra de mérito ZT cercana a 1. Este valor era todavía bajo, pero lo suficientemente aceptable para que algunos inventores e industriales diseñaran nuevas aplicaciones para ser comercializadas. Una de estas aplicaciones fue el refrigerador termoeléctrico diseñado por Becket en 1956. En la misma década surgió la idea de los generadores termoeléctricos, como la lámpara termoeléctrica de Ioffé en 1957, que alimentaba una radio recuperando el calor liberado por la lámpara.

1.2.2. Módulos termoeléctricos

Para extender el uso de la termoelectricidad, era imprescindible fabricar módulos termoeléctricos estándar de diferentes tamaños. En 1959, la empresa General Electric comercializó módulos termoeléctricos compuestos por 36 pares de telururo de bismuto en arquitectura plana a granel. Hoy en día, hay decenas de empresas en todo el mundo que fabrican módulos TE.

Un módulo típico de generador termoeléctrico (TEG) consta de entre 10 y 100 elementos termoeléctricos de tipo n y tipo p, conectados eléctricamente en serie y térmicamente en paralelo, e interpuestos entre dos capas cerámicas, como se muestra en la Imagen 1. Los pares p-n están unidos por un elemento conductor conectado a los elementos mediante una soldadura de bajo punto de fusión. Cuando se produce un gradiente de temperatura entre sus dos uniones, el TEG convierte la energía térmica en energía eléctrica según el principio del efecto Seebeck. Esta arquitectura plana es la más utilizada y comercializada. Sin embargo, en algunas aplicaciones la forma plana no es práctica. Esto se debe a la dificultad de adaptar la fuente de calor al dispositivo termoeléctrico, lo que lo hace más costoso. Por ello, se están investigando otros diseños para superar estos inconvenientes, aunque la mayoría de ellos, como la forma cilíndrica, se encuentran todavía en fase de laboratorio. Se trata de estudios limitados, a diferencia de las películas gruesas y finas y de los dispositivos flexibles de TE, que se están desarrollando con mayor eficacia. En las siguientes secciones se presentan más detalles sobre la utilidad de estos diseños.

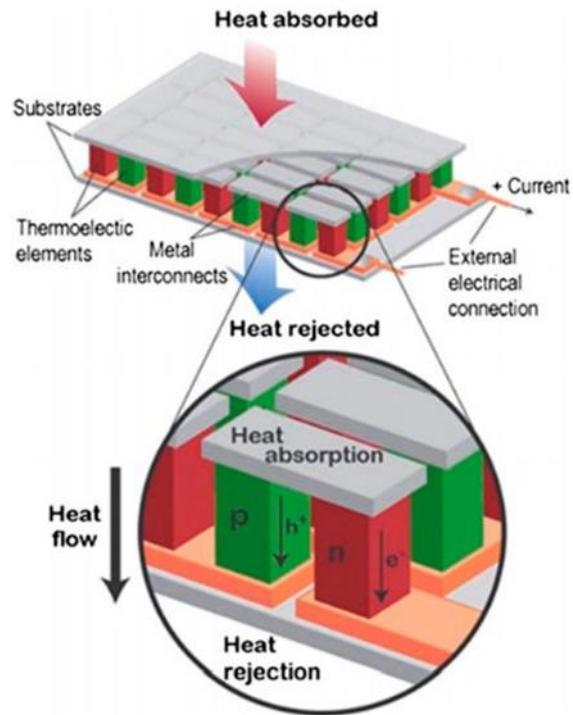


Imagen 1. Diagrama de un módulo termoeléctrico.

1.2.3. Figura de mérito y otros parámetros de rendimiento

La utilidad de un material en sistemas termoeléctricos está determinada por la eficiencia del dispositivo. Estos son determinados por el material de conductividad eléctrica, conductividad térmica y coeficiente de Seebeck que cambian con la temperatura. La eficiencia máxima del proceso de conversión de energía (tanto para la generación de energía como el enfriamiento) en un punto dado del material está determinada por la figura de mérito de los materiales termoeléctricos ZT [1], dado por:

$$ZT = \frac{S^2 \cdot \sigma \cdot T}{K} \quad \text{Ecuación 1}$$

donde S es el coeficiente Seebeck ($\mu\text{V}/\text{K}$), σ la conductividad eléctrica ($1/\Omega\text{m}$), K la conductividad térmica (W/mK) y T la temperatura. Esta ecuación muestra que, para maximizar el ZT de un material, éste debe cumplir los siguientes criterios:

- Una baja conductividad térmica para mantener una diferencia de temperatura considerable entre los dos extremos del material.
- Una alta conductividad eléctrica para reducir la resistencia interna del material y, en consecuencia, el efecto Joule.
- Un alto coeficiente Seebeck, necesario para obtener una alta tensión.

Optimización de generadores termoeléctricos en plano basados en CTS y CFS.

En cuanto a la eficiencia de un dispositivo termoeléctrico para la generación de electricidad está dada por η , definido por la ecuación 2:

$$\eta = \frac{\text{Energía generada}}{\text{Energía absorbida por la unión caliente}} \quad \text{Ecuación 2}$$

La eficiencia máxima de un dispositivo termoeléctrico se describe típicamente en términos de su figura de mérito del dispositivo, donde la eficiencia máxima del dispositivo viene dada por la ecuación 3:

$$\eta_{\max} = \frac{T_H - T_C}{T_H} \cdot \frac{\sqrt{1 + ZT} - 1}{\sqrt{1 + ZT} + \frac{T_C}{T_H}} \quad \text{Ecuación 3}$$

donde T_H es la temperatura de la unión caliente y T_C es la temperatura en la superficie que se enfría.

Para una sola rama termoeléctrica, la eficiencia del dispositivo se puede calcular a partir de las propiedades dependientes de la temperatura S , κ y σ y el flujo de calor y corriente eléctrica a través del material. Mientras que, en un dispositivo termoeléctrico real, se utilizan dos materiales (típicamente uno tipo n y otro tipo p) con interconexiones metálicas. En este caso, la máxima eficiencia η_{\max} se calcula a partir de la eficiencia de ambas piernas y las pérdidas eléctricas y térmicas de las interconexiones y los alrededores. Una estimación de ZT viene dada por la ecuación 4 [2]:

$$ZT = \frac{(S_p - S_n)^2}{KR} T \quad \text{Ecuación 4}$$

Siendo KR :

$$KR = \left(\frac{\rho_p}{w_p t_p} + \frac{\rho_n}{w_n t_n} \right) * (\kappa_p w_p t_p + \kappa_n w_n t_n + \kappa_g w_g t_g) \quad \text{Ecuación 5}$$

1.2.4. Materiales termoeléctricos

Desde el descubrimiento de los materiales TE, su uso se ha limitado a los termopares para las mediciones de temperatura debido a su muy baja eficiencia. No fue hasta la década de 1960 cuando las investigaciones pertinentes sobre los semiconductores termoeléctricos desarrollaron más aplicaciones en el campo de la refrigeración y la generación de energía.

Desde el descubrimiento de los semiconductores termoeléctricos hasta 1993, la figura de mérito (ZT) experimentó una pequeña mejora. Después de esa fecha, las predicciones teóricas sugirieron que la eficiencia de los materiales TE podría mejorarse significativamente utilizando la ingeniería de nanoestructuras. Entonces, se exploraron teórica y experimentalmente la nanoestructuración como algo eficaz para reducir la correlación negativa de las propiedades de

transporte termoeléctrico. Por ejemplo, la nanoestructuración 2D y 1D ralentiza la difusión de los fonones, lo que conduce a una disminución de la conductividad térmica que, a su vez, aumenta la eficiencia del TEG. De ahí que haya surgido un gran interés por los materiales termoeléctricos nanoestructurados. Al mismo tiempo, utilizando modernas técnicas de síntesis y caracterización, se han explorado y desarrollado materiales convencionales a granel que contienen componentes nanoestructurados con el objetivo de conseguir mayores rendimientos [3].

Los materiales termoeléctricos pueden clasificarse en dos categorías, materiales convencionales y nuevos.

1.2.4.1. Materiales convencionales

Los materiales termoeléctricos convencionales, que son aleaciones de semiconductores dopados o calcogenuros, pueden agruparse en tres familias según el rango de temperatura en el que el rendimiento es óptimo: Materiales basados en Bi_2Te_3 para aplicaciones a temperatura ambiente ($< 150\text{ }^\circ\text{C}$), materiales basados en PbTe para el rango de temperatura intermedio ($150\text{-}500\text{ }^\circ\text{C}$), y SiGe para su uso a temperaturas superiores a $500\text{ }^\circ\text{C}$. Los Bi_2Te_3 son bien conocidos y pueden tener un ZT cercano a la unidad a temperatura ambiente. Sin embargo, como se oxidan y vaporizan fácilmente, estos materiales no pueden utilizarse para aplicaciones de alta temperatura en el aire. Alrededor del 70 % de los módulos TE disponibles en el mercado utilizan bismuto y telurio como materiales funcionales.

El telururo de plomo (PbTe) es un buen material termoeléctrico para aplicaciones que requieren temperaturas medias de hasta 900 K. El PbTe tiene un punto de fusión alto de 1190 K, buena estabilidad química, baja presión de vapor y una robusta resistencia química. Su elevada figura de mérito, cercana a 0.8, permitió su uso con éxito en varias misiones espaciales de la NASA.

Las aleaciones de silicio-germanio ($\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$) se encuentran entre los mejores materiales de TE reportados en la literatura para aplicaciones de alta temperatura (lado $\text{Thot} > 500\text{ }^\circ\text{C}$). Además, son uno de los materiales termoeléctricos más baratos y no tóxicos. [4]

1.2.4.2. Materiales nuevos

Los materiales de cristal electrónico fonónico (PGEC) propuestos por Slack tienen una compleja estructura de jaula intermetálica, que confiere al material buenas características electrónicas como el cristal y, al mismo tiempo, una baja conductividad térmica, como el vidrio.

En las últimas dos décadas, desde el descubrimiento del primer material cerámico termoeléctrico, se han realizado muchos esfuerzos para obtener materiales termoeléctricos de

Optimización de generadores termoeléctricos en plano basados en CTS y CFS.

alto rendimiento para sistemas de conversión de energía. Los óxidos TE, como el $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ($ZT \sim 1$), tienen un buen rendimiento TE, y son ecológicos y esencialmente estables a altas temperaturas. Otros óxidos que pueden utilizarse a altas temperaturas sin oxidarse también han atraído mucha atención en los últimos años.

El calcogenuro metálico termoeléctrico tiene altas propiedades eléctricas y baja conductividad térmica, por lo que cuando se emplea la nanoestructuración avanzada y la ingeniería de bandas, el resultado es una figura de mérito (ZT) mejorada. Además, los calcogenuros son fáciles de procesar en diferentes tipos de estructuras, por lo que ofrecen un enorme potencial de mejora del rendimiento termoeléctrico. Los valores más altos de ZT registrados con el seleniuro de plomo (PbSe) oscilan entre 1.4 y 1.7 a 800-900 K. En el caso de los calcogenuros de estaño $\text{Sn}(\text{Se},\text{Te})$, se obtuvieron valores numéricos de ZT superiores a 723-973 K para el SnSe monocristalino, y alrededor de 1.6 a 923 K para los materiales basados en SnTe . Otra ventaja es que estos materiales son de bajo coste y funcionan a temperaturas altas e incluso medias. Sin embargo, sus bajas propiedades mecánicas y su escasa estabilidad térmica, y en algunos casos la presencia de elementos tóxicos (por ejemplo, el Pb), limitan su uso en aplicaciones reales.

Otro material, el grafeno (átomos de carbono que forman un material cristalino bidimensional), ha suscitado un gran interés desde su descubrimiento en 2004 porque tiene muchas propiedades termoeléctricas y de transporte térmico poco habituales. Un estudio reciente ha informado de una figura de mérito termoeléctrica (ZT) de hasta 1.4 con grafeno y grupos de C_{60} sintetizados por deposición química de vapor (CVD). Otra investigación teórica reveló tres valores máximos de ZT de 2.0, 2.7 y 6.1 a 300 K, con una unión de nanorbono de grafeno bicapa retorcido. Como se muestra en la Imagen 2, la búsqueda de nuevos materiales termoeléctricos está creciendo exponencialmente, pero algunas categorías son más atractivas que otras. [4]

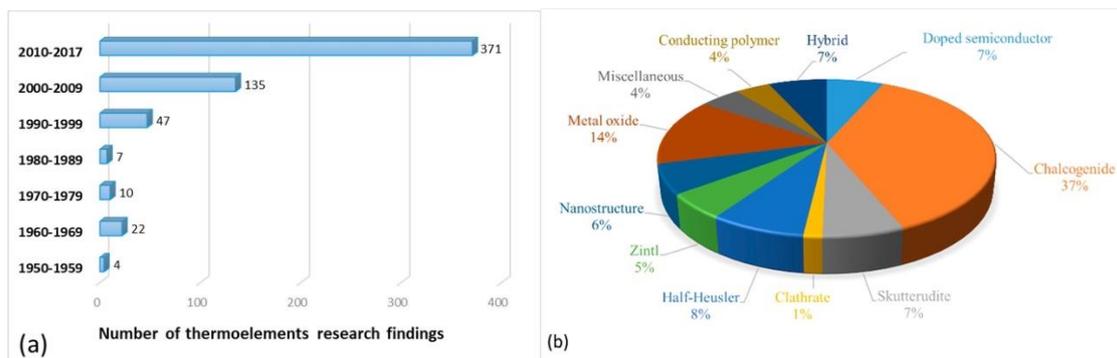


Imagen 2. (a) Resultados de la investigación sobre el estado del arte de los termoelementos; (b) Desarrollo en la investigación de termoelementos [4]

1.2.5. Aplicaciones de los termogeneradores

Las aplicaciones termoeléctricas se clasifican según los dos efectos que caracterizan el proceso, el efecto Seebeck, para cualquier aplicación que genere electricidad con una diferencia de temperatura, y el efecto Peltier para cualquier aplicación de refrigeración alimentada por una corriente eléctrica. [5]

Para generar electricidad a partir de un módulo TE, es necesario que haya una diferencia de temperatura entre sus superficies calientes y frías. En otras palabras, es necesario que el calor recuperado de la fuente caliente se disperse hacia los elementos semiconductores p y n del módulo, y luego hacia la fuente fría, que suele ser el entorno. Las aplicaciones de los TEG pueden clasificarse en tres categorías, según la naturaleza de la fuente caliente:

- Fuente de calor radioisotópica.
- Fuente de calor natural.
- Fuente de calor residual.

1.2.5.1 Fuente de calor radioisotópica

Un generador termoeléctrico de radioisótopos (RTG) es un generador eléctrico nuclear de diseño sencillo. No implica ni un proceso de fusión ni de fisión nuclear, que requerirían importantes restricciones en el sistema, sino la desintegración natural de un átomo radiactivo, normalmente plutonio 238 en forma de dióxido de plutonio $^{238}\text{PuO}_2$. Al desintegrarse, los átomos radiactivos liberan calor, parte del cual se convierte directamente en electricidad.

El primer RTG fue desarrollado por los Laboratorios Mound en 1954. La fuente de calor consistía en una esfera de 1 cm de diámetro que contenía 57 Ci (1.8 Wt) de ^{210}Po dentro de una cápsula de acero recubierta de níquel, todo ello en un contenedor de Lucite. Con termopares de cromoconstancia soldados con plata, la "batería térmica" produjo 1.8 mWe.

Este tipo de TEG se utilizan principalmente en el ámbito espacial (Imagen 3), los dispositivos de suministro de energía en zonas remotas y el ámbito médico.

Optimización de generadores termoeléctricos en plano basados en CTS y CFS.

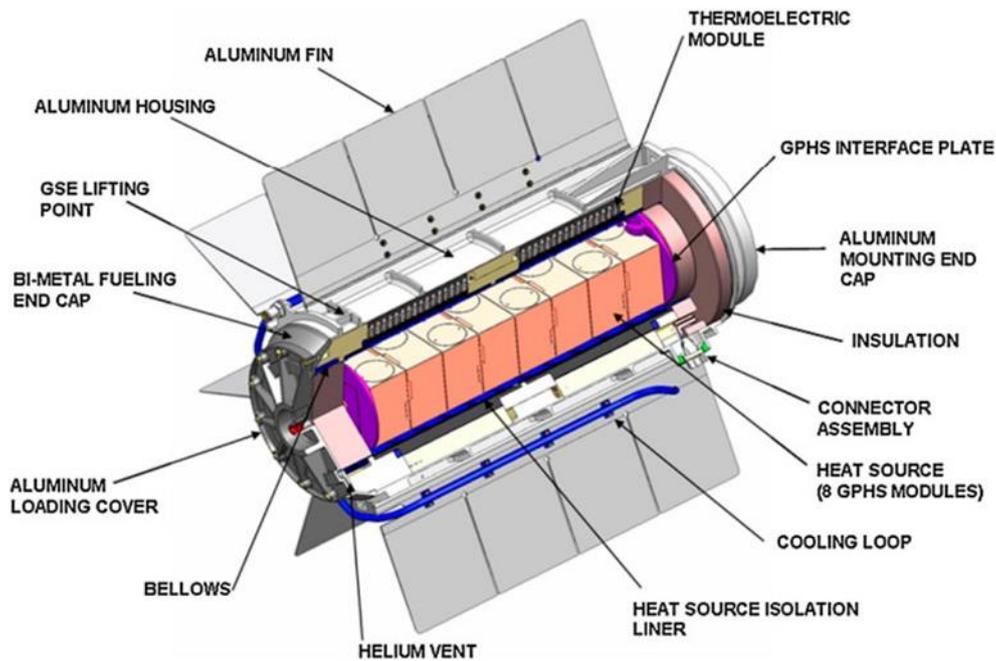


Imagen 3. Vista de corte de un generador termoeléctrico de radioisótopos multimisión MMRTG. [4]

1.2.5.2. Fuente de calor natural

Las principales fuentes de calor natural usadas en la actualidad para generar energía a partir del uso de TEG son las siguientes:

- Biomasa y gas natural
- Cuerpo humano
- Sol

En la actualidad, los TEG están diseñados para suministrar energía a sensores autónomos, instalados en lugares remotos sometidos a condiciones ambientales extremas y de difícil acceso, donde no se dispone regularmente de fuentes de energía renovables convencionales, como la energía solar y la eólica. Algunos fabricantes de generadores termoeléctricos alimentados con gas natural están instalados en más de 55 países. Por ejemplo, Gentherm fabrica TEG con potencias que van de 15 a 550 W. Estos generadores se utilizan principalmente en plataformas marinas, a lo largo de gasoductos, a gran altura o cerca de pozos de gas (Imagen 4).



Imagen 4. Gentherm Gas TEG. [6]

Por otra parte, el calor del cuerpo humano es natural y estable. Éste podría utilizarse para suministrar algo de electricidad en aplicaciones muy específicas, como las médicas. En la Imagen 5 se puede ver un ejemplo de TEG flexible para aprovechar el calor del cuerpo humano.



Imagen 5. TEG flexible.

Por último, un generador solar termoeléctrico (STEG) es un sistema diseñado para recuperar el calor de la radiación solar y convertirlo en electricidad mediante un generador termoeléctrico (TEG). Se está convirtiendo en una alternativa tecnológica, y está compitiendo con los sistemas solares fotovoltaicos dominantes a pesar de su baja eficiencia de conversión en comparación con la tecnología fotovoltaica. Los STEG se clasifican según el tipo de sensores ópticos utilizados, es decir, un sistema de concentración óptica o no. Los sensores ópticos de concentración suelen ser lentes cilíndricas, lentes de Fresnel, espejos parabólicos, espejos planos o concentradores parabólicos. Las soluciones no concentradas se limitan más bien a colectores de placa plana evacuados o no evacuados, y a tubos de vacío. Un esquema y ejemplo de este tipo de TEG se muestra en la Imagen 6.

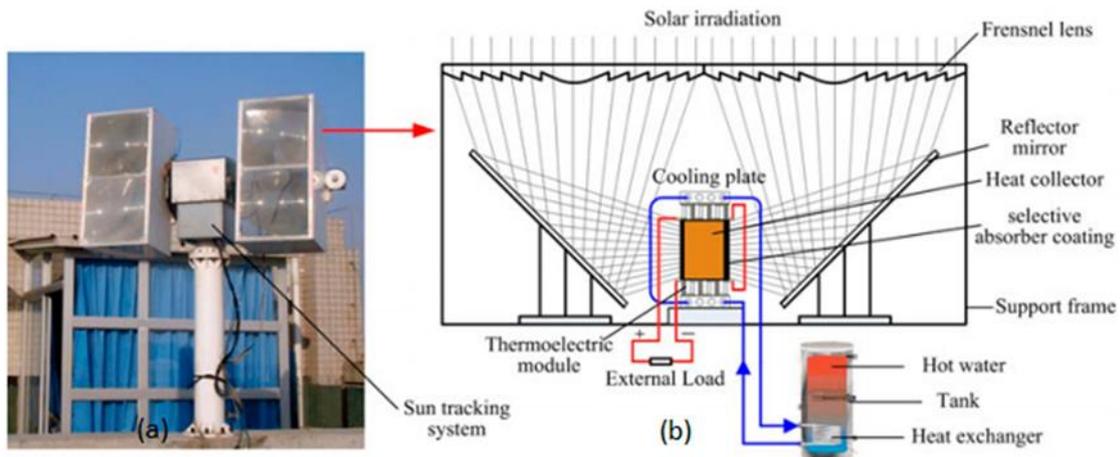


Imagen 6. Generadores solares termoeléctricos de concentración (CTG): (a) Un prototipo experimental del sistema de generador solar termoeléctrico de concentración; (b) Detalles de la unidad CTG. [4]

1.2.5.3. Fuente de calor residual

Una enorme cantidad de calor residual de baja calidad se libera al medio ambiente, sin que se intente recuperar el calor. En las últimas tres décadas, se han hecho muchos esfuerzos para mejorar la eficiencia de la tecnología termoeléctrica utilizada en aplicaciones de recuperación de calor. Esto se ve facilitado por el hecho de que la tecnología TE puede adaptarse fácilmente a los parámetros físicos, como la temperatura, la presión y el fluido de transferencia de calor, de una determinada aplicación de recuperación de calor. De esta forma, se pueden generar electricidad a partir del calor residual generado en industrias o medios de transporte, entre otros. [7]

1.3. MOTIVACIÓN

Los TEG poseen características atractivas para aplicaciones de energías renovables, ya que se caracterizan por no tener piezas móviles, no emitir gases tóxicos, tener una larga vida útil, un bajo mantenimiento y una gran fiabilidad. [8]

Este tipo de dispositivos consisten en un par de termoelementos (materiales semiconductores de tipo p y n) conectados eléctricamente en serie por una banda conductora y térmicamente en paralelo, como muestra el esquema de la Imagen 7. Estas unidades se utilizan como bloques de construcción de un módulo TEG.

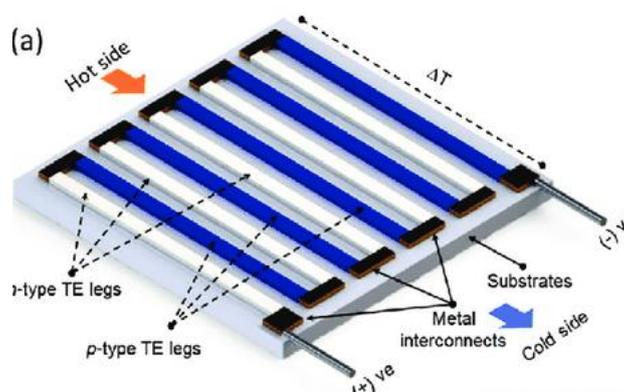


Imagen 7. Esquema de un termogenerador plano. [5]

En la actualidad, la termoelectricidad se ha estudiado y aplicado en un amplio abanico de aplicaciones, entre las que se incluyen aplicaciones médicas, refrigeradores y sensores de temperatura.

Aunque el desarrollo de esta tecnología ha mejorado enormemente en las últimas décadas, su comercialización sigue siendo limitada, sobre todo por la complejidad de la integración, la baja eficiencia y el alto coste de fabricación de los generadores termoeléctricos de alto rendimiento, que suelen estar hechos de aleaciones de materiales caros y de tierras raras, como el telurio (Te) y el bismuto (Bi). Por lo tanto, cualquier esfuerzo en la fabricación de TEG de bajo coste con un rendimiento decente puede impulsar el desarrollo de esta tecnología hacia su comercialización.

Por ejemplo, la reducción del grosor es una opción para fabricar TEG de bajo coste de bajo coste con mejores prestaciones. De hecho, una configuración de película fina favorece una serie de mecanismos que pueden mejorar las propiedades de transporte termoeléctrico termoeléctricas.

Los materiales para la aplicación de TEG pueden dividirse en tres clases basadas en sus rangos óptimos de temperatura de trabajo: baja temperatura (hasta 450 K), temperatura media (hasta

Optimización de generadores termoeléctricos en plano basados en CTS y CFS.

850 K) y alta temperatura (>850 K). Varios materiales se han explorado para fabricar estos dispositivos, incluyendo semiconductores, fibras y polímeros conductores.

En los últimos años, los semiconductores de calcogenuro, como el plomo (PbTe) y el telururo de bismuto (Bi_2Te_3) han sido investigados para aplicaciones de TEG debido a sus elevados factores de potencia.

Desgraciadamente, debido a su composición de elementos tóxicos y escasos, la atención se ha desviado hacia materiales sostenibles y abundantes, como el seleniuro de estaño (SnSe), el sulfuro de cobre y estaño (Cu_3SnS_3 , CTS), y el sulfuro de cobre y hierro (CuFeS_2 , CFS), siendo estos dos últimos los materiales usados para los termogeneradores creados.

Por ello, el objetivo principal del trabajo es crear un termogenerador con materiales sostenibles y abundantes. Tras esto, se optimizarán las dimensiones del termogenerador para mejorar así el rendimiento.

Para cumplir este objetivo se ha llevado a cabo la siguiente planificación del trabajo (Imagen 8).

Optimización de generadores termoeléctricos en plano basados en CTS y CFS.

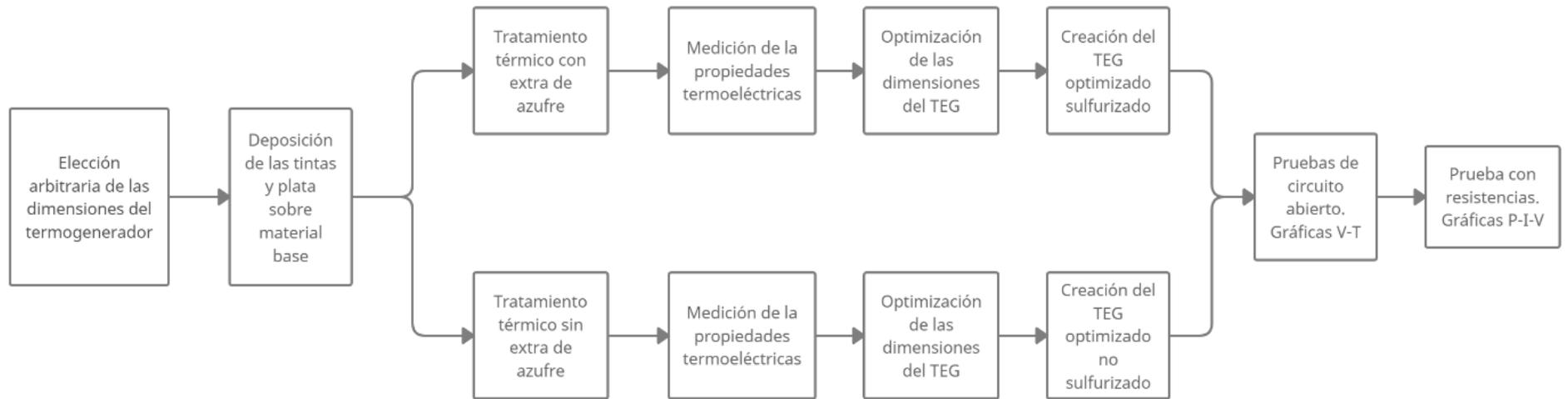


Imagen 8. Planificación del proyecto.

Optimización de generadores termoeléctricos en plano basados en CTS y CFS.

Este proyecto se incluye dentro de la agenda 2030 para el desarrollo sostenible. Se trata de un plan de acción en favor de las personas, el planeta y la prosperidad. Concretamente, el trabajo se incluye dentro del Objetivo 7, “garantizar el acceso a una energía asequible, fiable, sostenible y moderna para todos”. [9]

CAPÍTULO 2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

En este capítulo se describirán los materiales empleados, así como las técnicas utilizadas para la creación de los termogeneradores. Se explicará cada una de las pruebas necesarias para obtener las propiedades termodinámicas de los materiales y poder optimizar los TEGs.

2.1. MATERIALES UTILIZADOS

A continuación, se muestran los materiales empleados en la obtención de los materiales generadores termoeléctricos, TEG.

En la Imagen 9 se observa un esquema del termogenerador con las dimensiones y cada uno de los materiales necesarios. Como material base (azul) se usará vidrio, mientras se muestran en blanco el material tipo p y en negro el material tipo n. Por otra parte, para conectar el material tipo p y tipo n se usa plata.

Tanto el material tipo n, tipo p y la plata se depositará sobre el material base haciendo uso de las técnicas que se explicarán en los próximos capítulos.

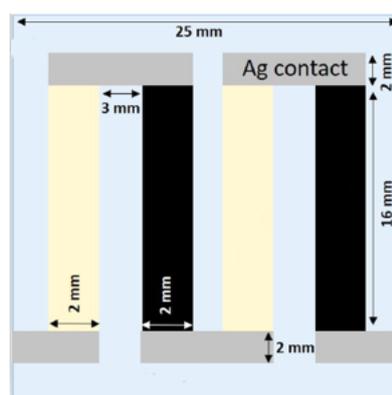


Imagen 9. Esquema del termogenerador.

2.1.1. Material base

El material termoeléctrico se deposita sobre un sustrato. Es necesario que este sustrato permita la deposición tanto del TEG tipo p como del tipo n, que además sea un material aislante, es decir, que presente una baja conductividad térmica y alta resistividad.

Los candidatos seleccionados fueron aluminosilicato cálcico de bajo contenido en sílice (LSCAS), sílice vítrea y vidrio sodocálcico. En la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** se puede ver una comparación de la conductividad térmica para los tres materiales donde se aprecia que el vidrio sodocálcico (soda lime) presenta menores valores de conductividad térmica que en los otros materiales al aumentar la temperatura.

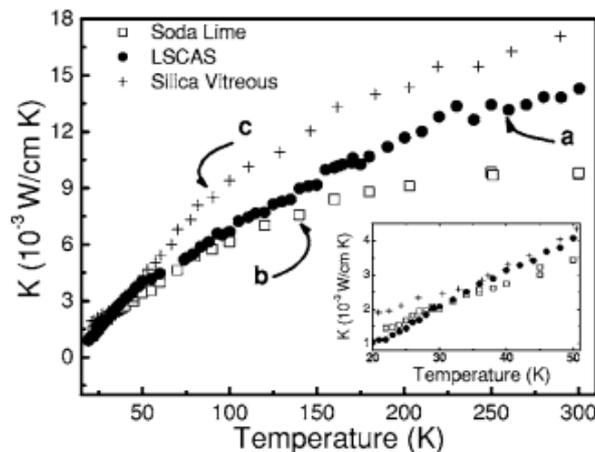


Imagen 10. Conductividad térmica en función de la temperatura de la muestra para LSCAS (a), vidrio sodocálcico (b) y para sílice vítrea (c). El recuadro muestra los datos a baja temperatura en una escala ampliada. [10]

A la vista de los resultados, para este trabajo, se ha optado por el empleo de vidrios portaobjetos de la marca CORNING 2947-75x25 [11], ya que se trata de materiales fáciles de obtener y que reúnen las propiedades necesarias. En la Imagen 11 se muestra una imagen de estos vidrios de sílice sodocálcica de 0.9-1.10 mm de espesor. Por otra parte, las propiedades de este material se recogen en la Tabla 1.

Optimización de generadores termoeléctricos en plano basados en CTS y CFS.



Imagen 11. CORNING 2947-75x25

Tabla 1. Propiedades térmicas, mecánicas y eléctricas del vidriosodocálcico [12] [13].

Conductividad térmica ($\frac{W}{mK}$)	0.937
Densidad a 20 ° ($\frac{g}{cm^3}$)	2.44
Dureza (escala de Moh)	6-7
Coefficiente térmico de expansión ($^{\circ}C^{-1}$)	8.6×10^6
Resistividad específica (Ωm)	$7.94 \times 10^9 - 7.94 \times 10^8$

2.1.2. Plata

La conexión eléctrica cada una de las patas del dispositivo se ha realizado mediante plata ya que este material presenta la conductividad eléctrica y térmica más alta.

Las principales propiedades de este material se recogen en la Tabla 2.

Tabla 2. Propiedades de la plata [14].

Conductividad térmica ($\frac{W}{mK}$)	430
Densidad (at 20 °C/68 °F) ($\frac{g}{cm^3}$)	10.49
Dureza (escala de Moh)	3.25
Coefficiente térmico de expansión ($\mu m / mK$)	18.9×10^6
Resistividad específica (n Ω)	15.9

Optimización de generadores termoeléctricos en plano basados en CTS y CFS.

Punto de ebullición (° C)	2162
Calor de vaporización (kJ / mol)	250.58

En este trabajo se han usado pellets de plata, los cuales se han depositado sobre el TEG mediante un proceso que se explicará en los próximos apartados.



Imagen 12. Pellets de plata.

2.2. FORMULACIÓN Y DESARROLLO DE LAS TINTAS.

Los semiconductores *tipo p* y *tipo n* empleados, se han depositado sobre el material base en forma de tinta.

- **Tipo p:** Sulfuro de cobre y estaño (Cu_2SnS_3 , CTS) es un material cerámico de tipo p, ecológico y no tóxico. El CTS tiene una red conductora tridimensional, que muestra la característica fonón-vidrio-electrón-cristal (PGEC), con un transporte de portadores mejorado y una conductividad térmica reducida que se medirá experimentalmente. En conclusión, el CTS es un material termoeléctrico prometedor. [15]

- **Tipo n:** El semiconductor de calcopirita (CuFeS_2 , CFS) está formado por elementos constitutivos menos tóxicos y abundantes en tierra. Presenta un coeficiente Seebeck notablemente alto de $\sim 480 \mu\text{V/K}$.

En este trabajo no se han fabricado las tintas de CFS y CTS ya que se centra en la fabricación y optimización de las dimensiones del termogenerador. Sin embargo, en este apartado se explica brevemente el proceso para la fabricación de las tintas de CTS y CFS que se depositarán en el termogenerador.

En ambos casos, las tintas se sintetizaron mediante aleación mecánica reactiva de sulfuros binarios.

Optimización de generadores termoeléctricos en plano basados en CTS y CFS.

En el caso del CTS, el sulfuro de cobre (CuS, 99 %, Sigma Aldrich Inc.) y el sulfuro de estaño (SnS, 99 %, Sigma Aldrich Inc.) se molieron en el molino planetario (Imagen 13) utilizando viales y bolas de carburo de tungsteno con una proporción estequiométrica de 2:1, usando una relación de peso bola-polvo de 100:3. No se introdujo ningún lubricante durante la molienda para evitar cualquier tipo de contaminación. La velocidad del disco principal y del planetario se ajusta a 300 rpm -540 rpm, respectivamente. El molino se utiliza durante 3 horas para obtener un nanopolvo más homogéneos.



Imagen 13. Molino planetario disponible en el laboratorio.

Los polvos sintetizados y molidos con bolas se mezclaron con un exceso de oleilamina (OLA) y se mezclaron mecánicamente durante 15 minutos en el molino planetario en las mismas condiciones de molienda utilizadas para la síntesis de los nanopolvos. Esta mezcla mecánica permite mezclar los nanopolvos con el OLA. A continuación, los nanopolvos junto con el OLA se lavaron con una mezcla de 5 ml de tolueno y 25 ml de etanol y se centrifugaron durante 10 minutos a 12.000 rpm para separar el disolvente de las nanopartículas, antes de dispersarlas en tolueno y sonicarlas para obtener tintas con una concentración de 1 g/ml. [8]

Optimización de generadores termoeléctricos en plano basados en CTS y CFS.

Este mismo proceso se realiza para obtener la tinta de CFS usando sulfuro de hierro (FeS, Sigma Aldrich Inc.) en lugar de sulfuro de estaño.

2.3. MEDIDAS DE PROPIEDADES TERMOELÉCTRICAS

Para poder caracterizar los termogeneradores es necesario conocer tanto la resistividad como el coeficiente de Seebeck del CTS y CFS. Por ello, se deben realizar las siguientes pruebas en estos materiales de manera que podamos obtener los valores buscados.

2.3.1. Resistividad

La resistividad es una propiedad básica de los materiales que cuantifica la oposición del material al flujo de corriente. Está directamente relacionada con las vibraciones de las partículas internas, la composición atómica, y otras variables microscópicas.

Para obtener este valor es necesario obtener piezas de CTS y CFS con las especificaciones ya detalladas. Así, se deben colocar sobre cuatro rectángulos de material base de 2x16 cm material tipo p y tipo n.

Entonces, se depositan las tintas de CTS y CFS con el spin coater y estas pruebas se someten al mismo tratamiento térmico que se ha utilizado en los termogeneradores.

De esta manera se obtienen dos patas de CFS sulfurizado y no sulfurizado y dos patas de CTS sulfurizado y no sulfurizado (Imagen 14).



Imagen 14. Muestras de CFS sulfurizado y no sulfurizado para medir la resistividad.

La resistividad se mide con el equipo Four probe S-302 Resistivity (Imagen 15) y se calcula con la ecuación 2.

$$R_s = 4.5324 \cdot \frac{V}{I} \cdot \text{thickness of the film} \quad \text{Ecuación 6}$$

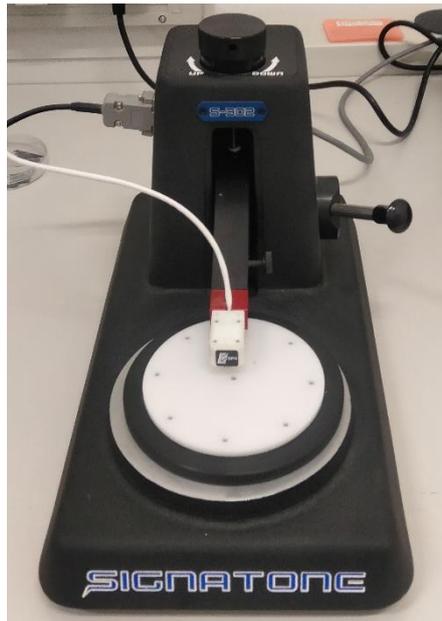


Imagen 15. Four probe S-302 Resistivity

La medida de resistividad se obtiene haciendo la medición tres veces y el resultado final corresponde a la media de estas tres medidas.

2.3.2. Conductancia térmica

La conductancia térmica determina la transmisión térmica de una capa de material de un espesor determinado en metros. El coeficiente de conductancia térmica indica la cantidad de calor que fluye cada hora por 1 m^2 de material dada una diferencia de temperatura de $1 \text{ }^\circ\text{C}$ entre las dos superficies. Este valor se mide en $\text{W}/\text{m}^2\cdot\text{K}$.

Los valores de conductividad térmica se obtienen de estudios anteriores realizados para estos mismos materiales. De este modo, se define la conductividad térmica para CTS y CFS, siendo estos valores de 0.4 y $6 \text{ W}/\text{mK}$ [2] [16].

2.3.3. Coeficiente de Seebeck

El coeficiente de Seebeck de un material es una medida de la magnitud de un voltaje termoeléctrico inducido en respuesta a una diferencia de temperatura en ese material, inducida por el efecto Seebeck. La unidad SI del coeficiente de Seebeck es voltios por kelvin (V/K), aunque es más frecuente que se exprese en microvoltios por kelvin ($\mu\text{V}/\text{K}$).

En la Imagen 16 se puede ver el set up necesario para el cálculo de este valor.

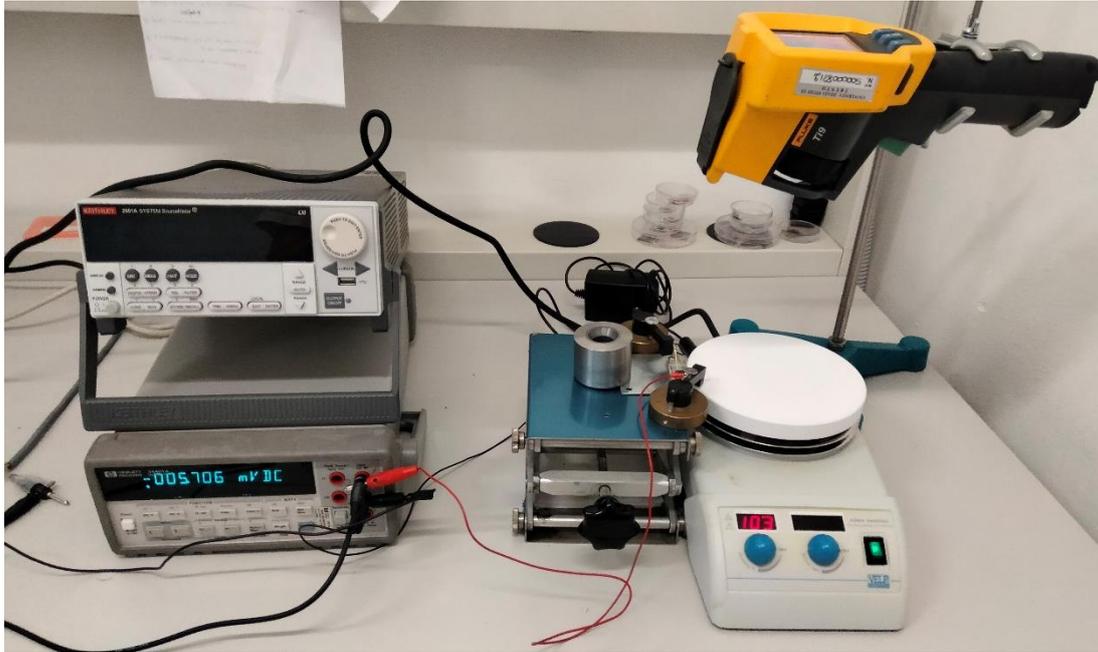


Imagen 16. Set up para el cálculo del coeficiente de Seebeck

Consiste en un multímetro Keithley que funciona como voltímetro y está conectado en paralelo con una de las patas. Esta pata se calienta por un lado utilizando la placa que se muestra en la imagen y una cámara térmica (escala 19 a 110 °C) necesaria para obtener la temperatura exacta de la pata en cada momento.

Al igual que la resistividad, para calcular este valor se realiza esta medición tres veces y se obtiene como la media de estas tres mediciones.

2.6. RENDIMIENTO DEL TERMOGENERADOR

Para poder conocer el rendimiento del termogenerador, es necesario obtener la gráfica ΔT - ΔV y las gráficas V-I y P-I. Para ello, se deben realizar dos pruebas:

- Prueba de circuito abierto.
- Prueba con resistencias.

Cada una de estas pruebas se detallan a continuación.

2.6.1. Prueba de circuito abierto

Este circuito es necesario para obtener el gráfico ΔT - ΔV . Este circuito es el mismo que el utilizado para obtener el coeficiente Seebeck (Imagen 16) pero en lugar de utilizar sólo una de las patas, se utiliza cada uno de los TEG. Además, en esta prueba no se ha utilizado la cámara térmica. La temperatura se conoce gracias al plato usado para calentar el TEG.

Optimización de generadores termoeléctricos en plano basados en CTS y CFS.

En este caso, los electrodos se deben colocar en el termogenerados de la forma que se muestra en la Imagen 17.

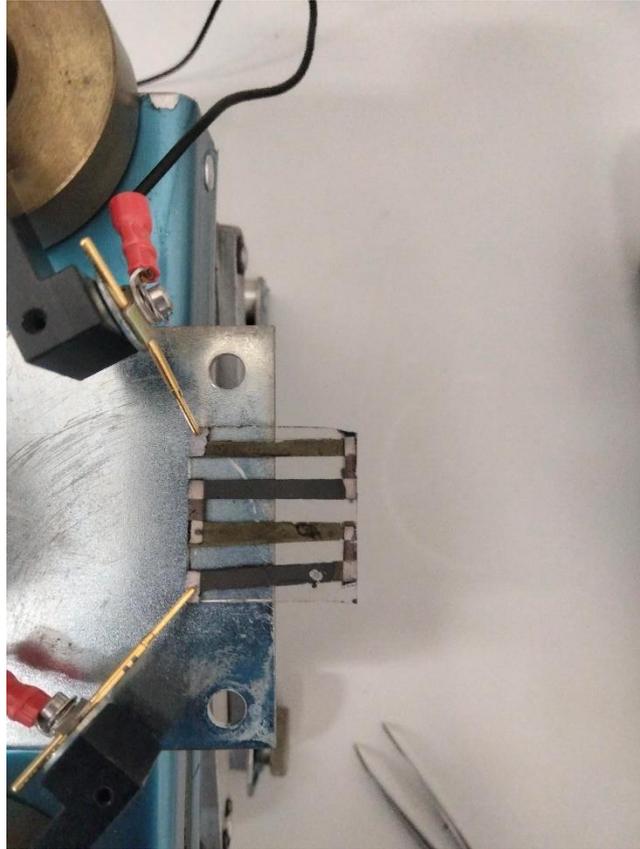


Imagen 17. Colocación de los electrodos en TEG.

2.6.2. Test con resistencias

Para calcular las gráficas V-I y P-I es necesario aplicar esta prueba con resistencias, el cual consiste en el circuito de la Imagen 18.

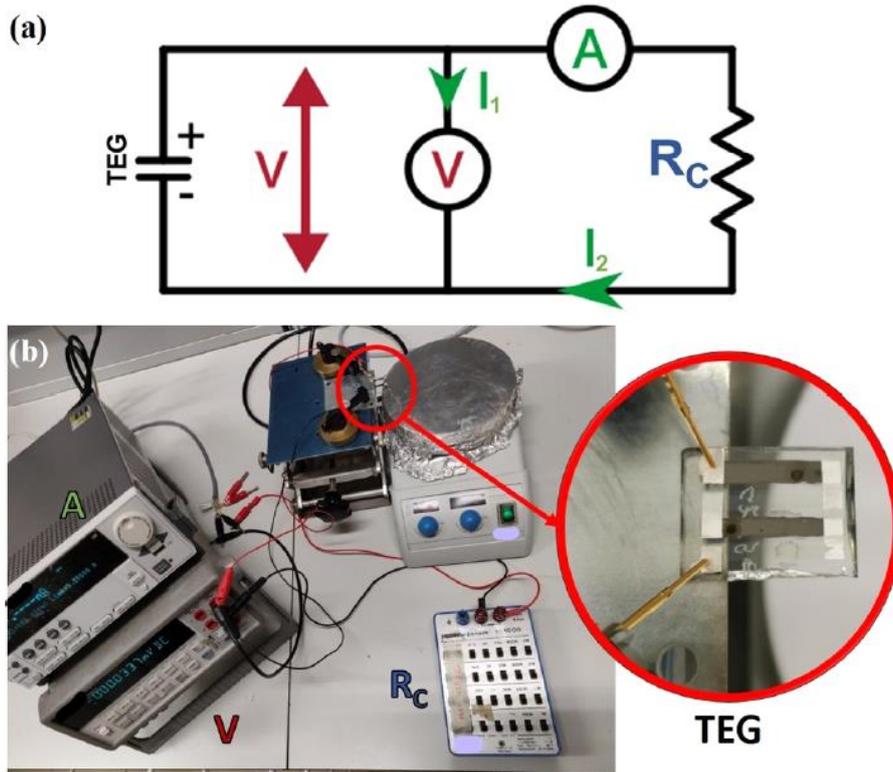


Imagen 18. (a) Esquema del circuito para las medidas de I-V-P. (b) Imagen del montaje del circuito para las medidas de I-V-P.

En este circuito se usan dos multímetros Keithley funcionando como voltímetro y amperímetro de manera que se pueda conocer la tensión en el TEG y la corriente que pasa por este. En serie al termogenerador tenemos una batería de resistencias como la mostrada en la Imagen 19.

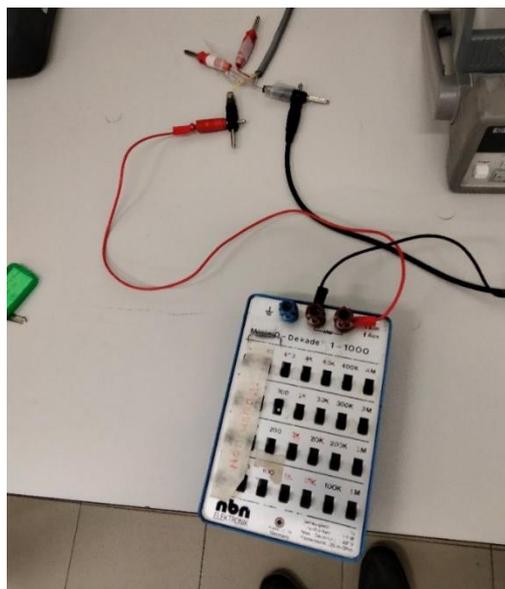


Imagen 19. Batería de resistencias.

Una vez tenemos el circuito montado, para obtener las gráficas se realiza el siguiente proceso:

Optimización de generadores termoeléctricos en plano basados en CTS y CFS.

- 1) Se calienta el TEG con el plato caliente hasta alcanzar el máximo valor de tensión usando el circuito utilizado para obtener el coeficiente de Seebeck.
- 2) Al alcanzar el máximo valor de tensión se conectan en serie la batería de resistencias y se miden voltaje e intensidad para distintos valores de resistencias expresados en Ohmios.

Este proceso se ha realizado tres veces con cada termogenerador y el resultado final corresponde a la media de los valores en cada una de las pruebas.

CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este apartado se muestran los resultados obtenidos en cada una de las pruebas. En primer lugar, se realizaron las pruebas para obtener las propiedades termoeléctricas del CTS y CFS necesarias para la optimización del termogenerador. Tras esto, es posible hacer las pruebas necesarias para conocer el rendimiento de los termogeneradores.

3.1. PRIMERA PARTE: OPTIMIZACIÓN DEL TERMOGENERADOR

La primera parte de los resultados consiste en la optimización de los termogeneradores. Para ello, en primer lugar, se explicará la fabricación de los termogeneradores, para continuar con las medidas de las propiedades termoeléctricas y por último la optimización de los TEGs.

3.1.1. Fabricación

Una vez explicados los materiales necesarios para crear el termogenerador se procede a explicar el procedimiento necesario para su elaboración. A continuación, se enumeran en los siguientes apartados los pasos para ello.

3.1.1.1. Elección arbitraria de las dimensiones iniciales de termogenerador

El primer paso es elegir las dimensiones del TEG. Esta elección se realiza de manera arbitrario. Se parte como base el vidrio explicado en el punto 3.3.1 con unas dimensiones de 25x25 cm.

En la Imagen 20 se muestra un esquema de la configuración inicial del TEG, indicando los materiales y las dimensiones de cada una de las partes del TEG.

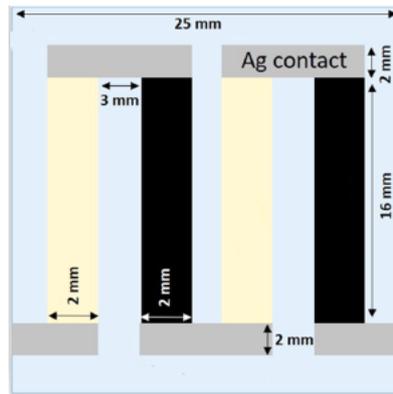


Imagen 20. Esquema inicial del TEG.

Las patas de color blanco se corresponden con el material tipo n (CFS) y las de color negro con el material tipo p (CTS). Como se ha explicado anteriormente, para unir eléctricamente las patas del TEG se usará plata favoreciendo así el paso de electrones de una pata a otra del termogenerador.

3.1.1.2. Deposición de la tinta mediante Spin-coating

La técnica spin-coating se utiliza para conseguir películas delgadas con un espesor de nanométricos. Esta técnica consiste en la dispersión de gotas de la tinta de CTS y CFS sobre el vidrio. La muestra gira a 1500 rpm, de manera que la tinta es expulsada por la fuerza centrípeta, pero parte de esta tinta se adhiere a la superficie creando así una capa de 5000 nm de espesor.

Para ello, se ha usado el spin coater Laurell WS 650 (Imagen 21).



Imagen 21. Spin coater Laurell WS 650. [17]

Para generar una máscara de deposición (Imagen 22) en el cristal durante la deposición del CTS y CFS se emplea cinta Kapton. Antes de colocar la cinta sobre el vidrio, se debe sonicar la muestra despegando así las partículas adheridas a la superficie. La cinta se retira antes del tratamiento térmico.

Optimización de generadores termoeléctricos en plano basados en CTS y CFS.

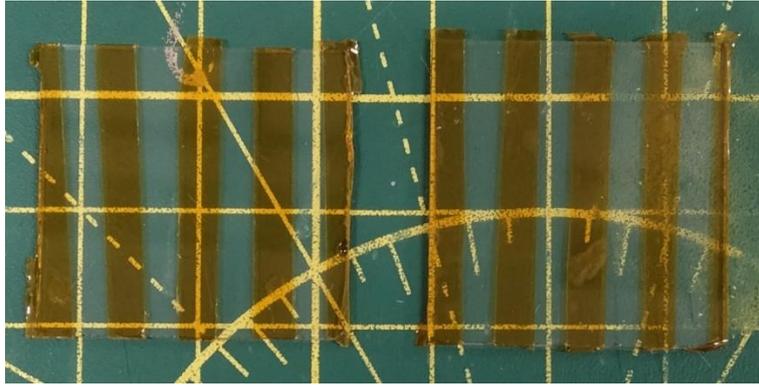


Imagen 22. Máscara en TEG para deposición de CTS y CFS.

3.1.1.3. Deposición de la plata mediante evaporación térmica

Los contactos metálicos de plata se depositaron mediante evaporación térmica. Durante este proceso se usa el evaporador Tecuum AG VCM600 V1 (Imagen 23).



Imagen 23. Evaporador Tecuum AG VCM600 V1.

Al igual que el método usado para depositar las tintas, se coloca una máscara de cinta que cubra toda la superficie del TEG a excepción de aquellas partes en las que queremos que se deposite la plata. En la Imagen 24 se muestra una imagen de la máscara creada para la deposición de la plata.



Imagen 24. Máscara usada para la deposición de plata.

Optimización de generadores termoeléctricos en plano basados en CTS y CFS.

Los contactos metálicos de Ag se depositaron mediante la evaporación térmica de ~ 0.49 g de pellets de plata (99.99 % de pureza, Kurt J. Lesker). Los pellets se colocan en un recipiente de calentamiento de tungsteno dentro de la cámara de evaporación. Se realiza un vacío en la cámara se hasta alcanzar una presión de trabajo mínima de $1.5 \cdot 10^{-5}$ mbar. La plata se evapora gracias al efecto Joule utilizando una corriente de 90 A.

La evaporación se detiene una vez que los gránulos de plata se evaporaron completamente, dando un espesor de ~ 300 nm. Una vez finalizada la deposición, se retira la máscara de deposición consiguiendo así unir eléctricamente las patas.

3.1.1.4. Tratamiento térmico

Una vez depositados las tintas de CFS y CTS y la plata, se obtienen dos termogeneradores. En la Imagen 25 se muestra un ejemplo de este termogenerador.



Imagen 25. Termogenerador no optimizado.

Sin embargo, en estos termogeneradores todavía encontramos tolueno residual en las patas de CTS y CFS. Para eliminarlo, será necesario realizar dos tratamientos térmicos distintos (TT1 y TT2, respectivamente) mostrados en la Tabla 3 y los cuales se realizan en un horno tubular Carbolite CTF wire-wound (Imagen 26) con un flujo continuo de N_2 . Además, aparte de eliminar el tolueno residual, mediante este tratamiento térmico se puede promover el crecimiento del grano. Durante el TT2 se proporciona vapor de azufre (S).

Tabla 3. Tratamientos térmicos realizados.

Tratamiento térmico	Condiciones	Muestra
TT1	400 °C, 2 h, 3 °C/min	TEG A
TT2	400 °C, 2h, 3 °C /min, S (20 mg)	TEG B



Imagen 26. Carbolite CTF wire-wound.

Además, aparte de eliminar el tolueno residual, mediante este tratamiento térmico se puede promover el crecimiento del grano.

Una vez terminado este proceso se obtienen los dos termogeneradores no optimizados sulfurizado y no sulfurizado (Imagen 27 e Imagen 28).

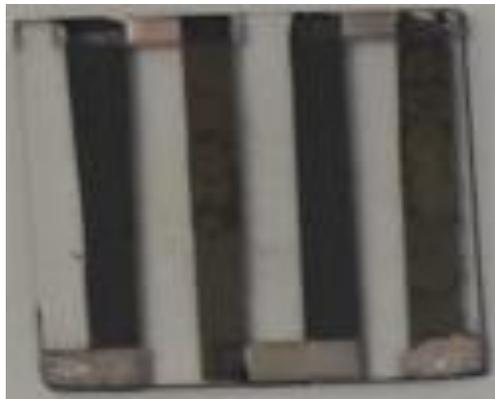


Imagen 27. TEG no optimizado y no sulfurizado tras TT1.



Imagen 28. TEG no optimizado y sulfurizado tras TT2

3.1.2. Propiedades termoeléctricas

Para la optimización de los termogeneradores se necesitan conocer las propiedades termoeléctricas del termogenerador. A partir de las pruebas explicadas anteriormente, se muestran a continuación los valores obtenidos de resistividad y coeficiente de Seebeck.

3.1.2.1. Resistividad

En la Tabla 4 se recogen los resultados obtenidos en las pruebas de resistividad a temperatura ambiente para las muestras obtenidas: CTS sulfurizado, CTS no sulfurizado, CFS sulfurizado y CFS no sulfurizado.

Tabla 4. Medidas de resistividad.

Muestra	Resistencia obtenida ($k\Omega$)	Resistividad ρ ($\mu\Omega \cdot m$)
CTS sulfurizado	1.0	22662.0
CTS no sulfurizado	3.0	67986.0
CFS sulfurizado	0.1	2266.2
CFS no sulfurizado	1.8	40791.6

Analizando los valores de resistividad obtenidos, en los materiales no sulfurados aumenta considerablemente la resistividad, obteniendo un aumento del 200 % en el caso del CTS y un aumento del 1700 % en el caso del CFS.

La sulfuración mejora considerablemente ambos materiales dado que se obtienen valores de resistividad menores. La razón principal de esta mejora puede atribuirse a la supresión de las

fases, incluyendo el óxido de estaño (SnO), el óxido de estaño (SnO_2), y el sulfuro de estaño (SnS), que se formaron debido a la pérdida de S. Aunque el SnS posee propiedades de propiedades de transporte comparables a las del CTS, los óxidos de estaño, en cambio tienen propiedades de transporte mucho más pobres (en particular el SnO_2 , con comportamiento tipo n), lo que afecta negativamente al rendimiento del TEG [8].

3.1.2.2. Coeficiente de Seebeck

En primer lugar, es necesario conocer la temperatura en el cristal del TEG para poder calcular la diferencia de temperatura necesaria para calcular el coeficiente Seebeck. Los resultados se recogen en la Imagen 29 donde se representa la temperatura del termogenerador. Esta imagen ha sido tomada con la cámara térmica, de manera que podemos saber de manera exacta la temperatura obteniendo así la diferencia de temperatura entre el lado caliente y el frío.

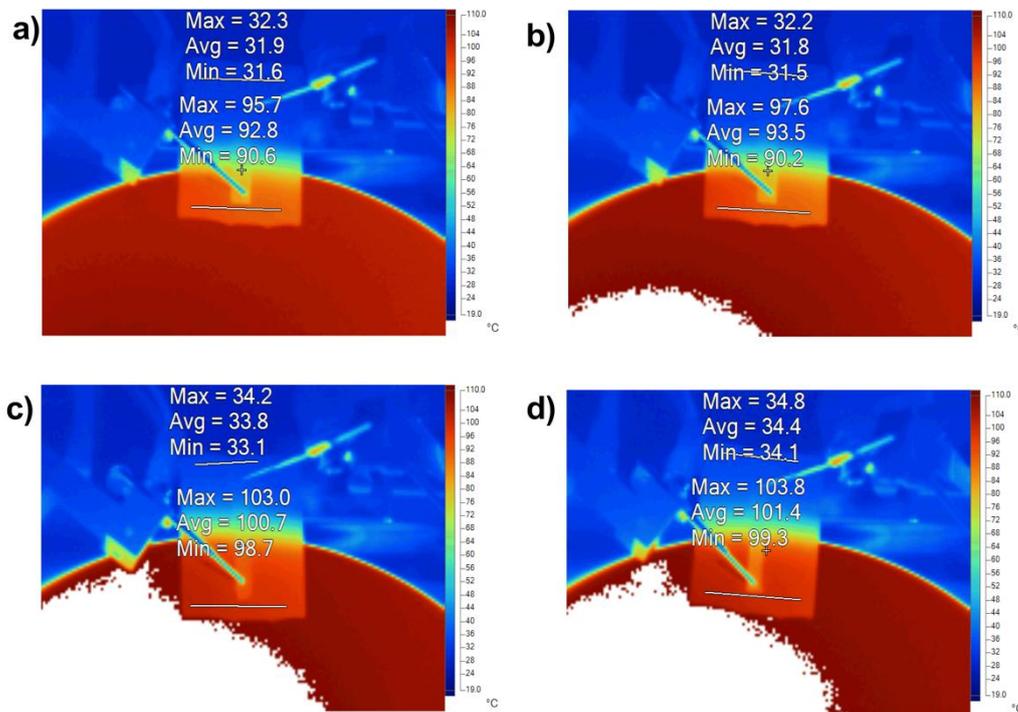


Imagen 29. Temperatura del cristal durante la prueba. a) CTS sulfurizado, b) CTS no sulfurizado, c) CFS sulfurizado, d) CFS no sulfurizado.

Los resultados obtenidos se recogen en la Tabla 5.

Tabla 5. Resultados de coeficiente de Seebeck.

Name	ΔV	ΔT	Seebeck coefficient ($\frac{mV}{K}$)
CTS sulfurized	3.68	60.9	60.4269
CTS non-sulfurized	7.8	61.7	126.4181
CFS sulfurized	3.6	66.9	54.0358
CFS non-sulfurized	2.1	67	31.8955

Analizando los resultados, se observa un aumento del 109.21 % para el CTS no sulfurizado y una disminución del 69.42 % para el CFS no sulfurizado.

Es interesante obtener altos valores de coeficiente de Seebeck, por lo que en el caso del CTS la sulfuración no mejora el coeficiente de Seebeck. Sin embargo, esto no ocurre para el CFS ya que en este material se mejora gracias a la sulfuración.

3.1.3. Optimización del termogeneradores

Una vez obtenidos los termogeneradores no optimizados y las propiedades termoeléctricas, se pretende, a partir de éstos, conseguir una configuración optimizada variando la anchura de las patas de CFS y CTS.

Con esta optimización, se permite:

- Optimizar el uso de CFS y CTS dada la importancia de la potencia generada por unidad de superficie.
- Ajustar la anchura relativa de las patas p y n con el fin de maximizar el rendimiento del TEG.

Para esto último, considerando la fórmula de figura de mérito ZT, el término en el que intervienen inmediatamente los parámetros dimensionales de las patas es el denominador K^*R . Por lo tanto, se persigue una minimización de K^*R utilizando la Ecuación 7 considerando las patas como una serie de resistencias eléctricas y como un paralelo, junto con el sustrato del SLG, de conductancias térmicas.

$$ZT = \frac{(S_p - S_n)^2}{K R} T, \quad \text{minimizando} \quad KR = \left(\frac{\rho_p}{w_p t_p} + \frac{\rho_n}{w_n t_n} \right) * (\kappa_p w_p t_p + \kappa_n w_n t_n + \kappa_g w_g t_g)$$

Ecuación 7

Optimización de generadores termoeléctricos en plano basados en CTS y CFS.

, donde t y w representan el grosor y la anchura, mientras que los subíndices p, n, g representan la pata de tipo p , la pata de tipo n y el sustrato de vidrio SLG, respectivamente.

Por razones prácticas, el grosor se mantuvo fijo ya que se obtiene gracias al depositar las tintas de CFS y CTS con el método spin coating. Por lo tanto, se elige como parámetro de minimización la anchura relativa de las patas p sobre las n .

Como vemos en la fórmula, es necesario conocer los valores de resistividad (ρ_p y ρ_n , para material tipo p y tipo n) y conductancia térmica (κ_p y κ_n , para material tipo p y tipo n). Estos valores se deben obtener realizando una serie de pruebas en las muestras de CTS y CFS, las cuales se detallan en el punto 3.6

La minimización que se debe realizar corresponde a un problema del siguiente tipo:

$$\min_x f(x) \text{ tal que } \begin{cases} c(x) \leq 0 \\ \text{ceq}(x) = 0 \\ A \cdot x \leq b \\ \text{Aeq} \cdot x = \text{beq} \\ \text{lb} \leq x \leq \text{ub} \end{cases}$$

En nuestro caso, se consideran como valores iniciales la anchura utilizada en los primeros TEG, siendo está igual a 0.002 m y solo se consideran como restricciones el límite superior e inferior. De esta forma, se definen como límite superior 0.0005 m e inferior 0.01 m.

Para ello, se utiliza el programa Matlab usando el siguiente código Imagen 30.

```
function [x,fval, eflag, out] = min(a,s,d,f,g,h,j,k,l)
syms x

x0=[0.002,0.002]

lb = [0.0005,0.0005]
ub = [0.01,0.01]

A = []
b = []
Aeq = []
beq = []

fun = @(x) ((a/(x(1)*h))+(s/(x(2)*j)))*(d*x(1)*h + f*x(2)*j)
x = fmincon(fun,x0,A,b,Aeq,beq,lb,ub)

end
```

Imagen 30. Código usado en Matlab.

La información que se introduce en el código es la siguiente:

- A: Resistividad de la pata tipo p (ρ_p)
- S: Resistividad de la pata de tipo n (ρ_n)
- D: Conductancia térmica de la pata de tipo p (κ_p)

Optimización de generadores termoeléctricos en plano basados en CTS y CFS.

- F: Conductancia térmica de la pata de tipo n (w/mk)
- G: (w/mk): Conductancia térmica del vidrio (w/mk)
- H: Espesor del p-type (m)
- J: Espesor del tipo n (m)
- K: Anchura del vidrio (m)
- L: Espesor del vidrio (m)

Los parámetros del vidrio utilizado no se consideran para el cálculo.

A partir de estos valores, el código muestra la anchura de las patas tipo p (X) y tipo n (Y). Los resultados se muestran en la Tabla 6.

Tabla 6. Ancho de CFS y CTS tras la optimización.

Nombre	CTS (mm)	CFS (mm)
TEG sulfurizado	8.9	0.7
TEG no sulfurizado	6.2	1.2

A partir de estas dimensiones se fabrican dos termogeneradores con las dimensiones optimizadas, siguiendo el mismo proceso que el explicado en el punto 4.1.1 pero teniendo en cuenta las nuevas dimensiones. En la Imagen 31 se pueden ver los cuatro termogeneradores fabricados.

Optimización de generadores termoeléctricos en plano basados en CTS y CFS.

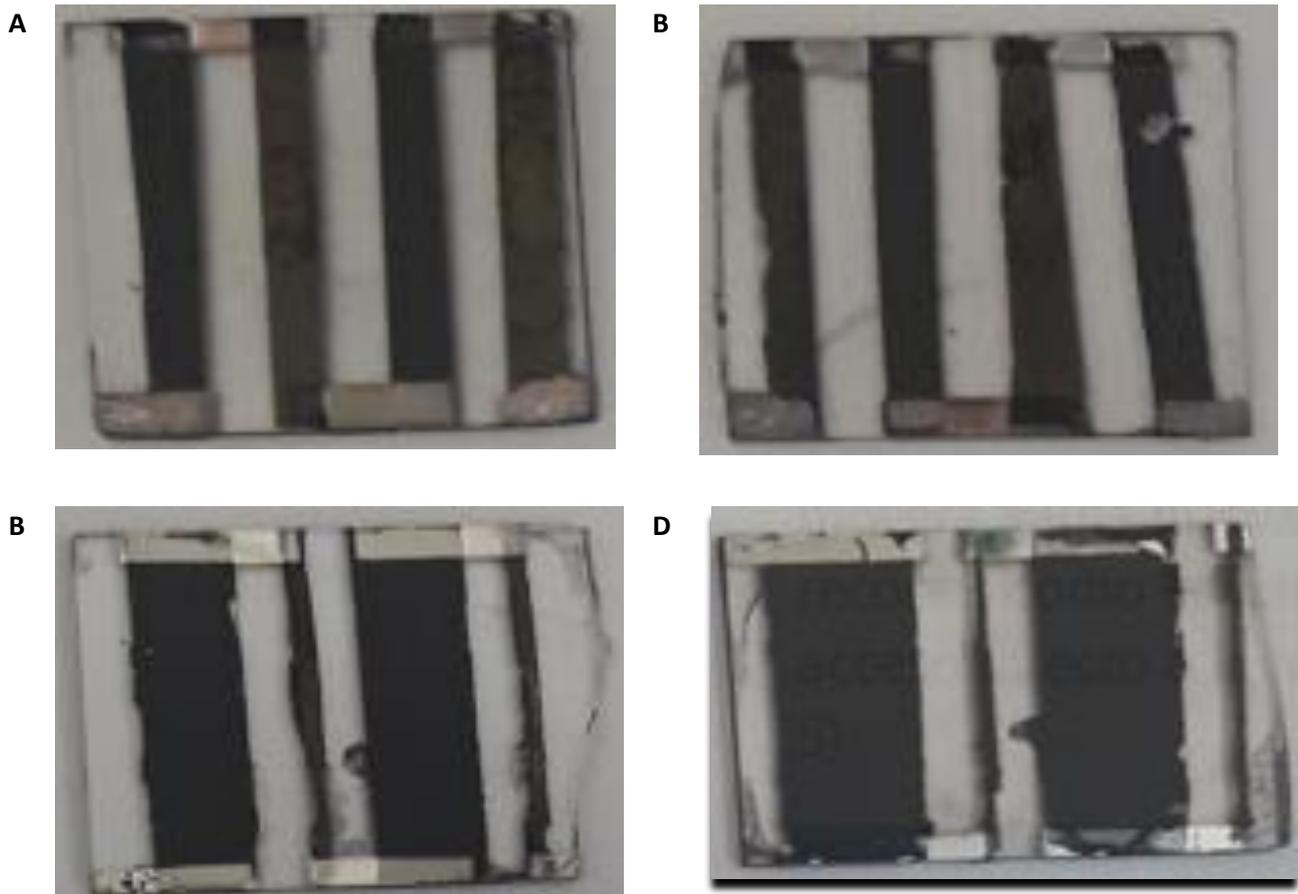


Imagen 31. Termogeneradores fabricados. A) TEG no optimizado no sulfurizado (TEG_NS_NO), B) TEG no optimizado sulfurizado (TEG_S_NO), C) TEG optimizado no sulfurizado (TEG_NS_O), D) TEG optimizado sulfurizado (TEG_S_O)

Por último, para cada uno de estos termogeneradores es interesante conocer el área que ocupan las tintas de CFS y CTS mostrándose esto en la Tabla 7.

Tabla 7. Área que ocupan las tintas en cada TEG.

TEG	Área (mm^2)
TEG_NS_NO	200
TEG_S_NO	200
TEG_NS_O	370
TEG_S_O	480

3.2. SEGUNDA PARTE: RENDIMIENTO DE LOS TERMOGENERADORES

Una vez que tenemos todos los TEGs creados se puede analizar el rendimiento de cada uno de ellos a partir de las pruebas explicadas en el apartado 3.6.

3.2.1. Análisis teórico del rendimiento.

En primer lugar, se analizará teóricamente el rendimiento de los TEGs. Para ello se calculará la figura de mérito de cada uno de los termogeneradores a partir de los valores de las propiedades termoeléctricas y dimensiones del termogeneradores ya calculados.

Con estos datos es posible calcular el valor de KR para comprobar así que con las medidas optimizadas se consigue minimizar su valor. En la Tabla 8 se puede observar que este valor disminuye tanto en las muestras sulfurizadas como con los no sulfurizadas al optimizar las dimensiones.

Tabla 8. Valores de KR para muestras sulfurizadas y no sulfurizadas.

	Muestras sulfurizadas	Muestras no sulfurizadas
No optimizado	$1.60 \cdot 10^8$	$6.96 \cdot 10^8$
Optimizado	$4.49 \cdot 10^7$	$4.35 \cdot 10^8$

Además, sería interesante comprobar la figura de mérito para cada uno de los TEG, pudiendo establecer teóricamente cuál de ellos mostrará un mejor rendimiento. En la Tabla 9 se muestran los valores de la figura de mérito en cada uno de ellos. Se puede apreciar un mayor valor en el TEG_NS_O, por lo que se puede esperar un mejor rendimiento de este termogenerador en comparación al resto. Por otra parte, se observa una clara mejora en la figura de mérito de aquellos termogeneradores que han sido optimizados por lo que teóricamente este método resulta satisfactorio para optimizar este tipo de TEG.

Tabla 9. Valores de ZT.

TEG	ZT
TEG_NS_NO	$3.82 \cdot 10^{-3}$
TEG_S_NO	$7.63 \cdot 10^{-5}$
TEG_NS_O	$6.12 \cdot 10^{-3}$
TEG_S_O	$2.71 \cdot 10^{-4}$

3.2.2. Rendimiento de los termogeneradores

Una vez fabricados los cuatro generadores se realizan las pruebas ya explicadas en el apartado 3.6 para conocer el comportamiento de cada uno ellos.

3.2.2.1. Open circuit testing

En la Imagen 32 se muestra las gráficas V-T obtenidas en cada uno de los termogeneradores.

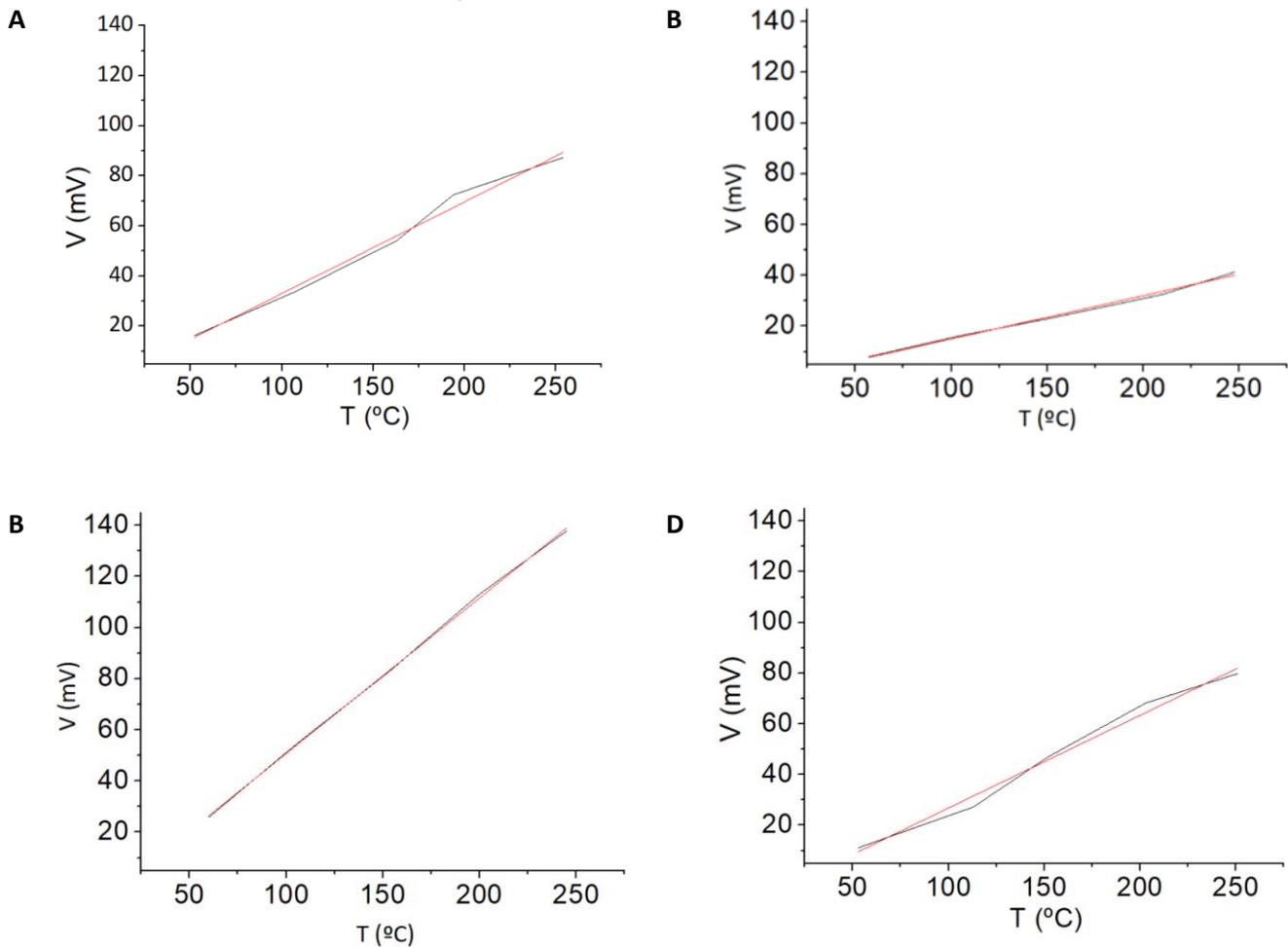


Imagen 32. Gráficas V-T. A) TEG no optimizado no sulfurizado (TEG_NS_NO), B) TEG no optimizado sulfurizado (TEG_S_NO), C) TEG optimizado no sulfurizado (TEG_NS_O), D) TEG optimizado sulfurizado (TEG_S_O)

De las gráficas se observa un aumento del voltaje al optimizar los TEGs, consiguiendo un aumento de 45 V a 90 V con un aumento de temperatura de 250 °C en el caso de los TEGs sulfurados y un aumento de 90 V a 140 V con el mismo aumento de temperatura para los TEGs no sulfurados.

También es destacable el aumento del voltaje en el caso de los TEG no sulfurados.

3.3.2. Test con resistencias

En esta sección se presentan los gráficos P-I y V-I de cada uno de los TEG (Imagen 33).

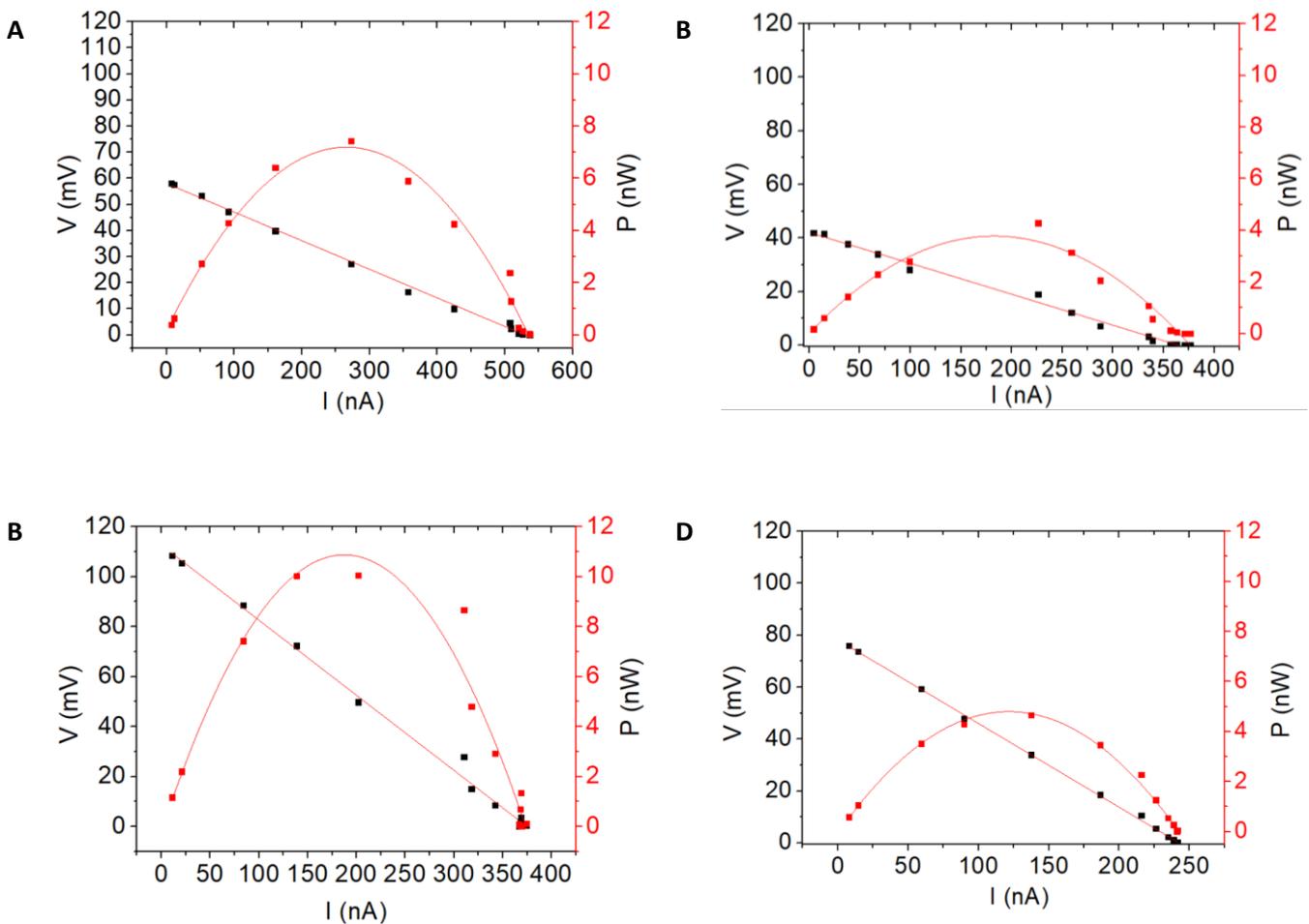


Imagen 33. Gráficas V-P-I. A) TEG no optimizado no sulfurizado (TEG_NS_NO), B) TEG no optimizado sulfurizado (TEG_S_NO), C) TEG optimizado no sulfurizado (TEG_NS_O), D) TEG optimizado sulfurizado (TEG_S_O)

En las gráficas, siguiendo la línea del ensayo en circuito abierto, se aprecia una clara mejora de la potencia con la optimización, obteniéndose los mejores resultados con el TEG_O_NS.

Por otro lado, la tensión obtenida disminuye al optimizar los TEGs pero se ve recompensada con un aumento de la tensión y por tanto una mejora de la potencia. La Tabla 10 muestra los valores de potencia máxima obtenidos de la parábola V-I, así como la potencia del TEG por área ocupada por las tintas.

Tabla 10. Valores de potencia de cada TEG.

TEG	Maximum power (nW)	Area (cm²)	P/A (nW/cm²)
TEG_NO_NS	7.24	2	14.48
TEG_NO_S	3.78	2	7.56
TEG_O_NS	10.95	3.7	40.52
TEG_O_S	4.67	4.8	22.42

La mayor potencia se obtiene para el termogeneradores optimizado y no sulfurizado. Como se apreciar, gracias a la optimización es posible aumentar la potencia de los termogeneradores tanto para el termogenerador sulfurizado como el no sulfurizado.

CAPÍTULO 4. CONCLUSIONES

- Se han obtenido termogeneradores de película fina a partir de tintas de calcogenuros sinterizados empleando Cu_3SnS_3 (CTS) como material de tipo p y $CuFeS_2$ (CFS) como materiales de tipo n.
- Se han analizado las propiedades térmicas y eléctricas de los termogeneradores para poder optimizar el diseño, mediante medidas de resistividad eléctrica, conductividad térmica y coeficiente Seebeck.
- En el caso de las medidas de resistividad la sulfuración mejora considerablemente ambos materiales aumentando los valores de resistividad un 200 % en el caso del CTS y un 1700 % en el caso del CFS.
- En el caso del coeficiente de Seebeck se observa un aumento del 109.21 % para el CTS no sulfurizado y una disminución del 69.42 % para el CFS no sulfurizado. En este caso, sulfurizar no muestra una tendencia marcada.
- Se ha podido optimizar el diseño del termogenerador a partir de los estudios iniciales dada la importancia de la potencia generada por unidad de superficie y ajustar la anchura relativa de las patas p y n con el fin de maximizar el rendimiento del TEG.
- El rendimiento de los termogeneradores optimizados se ha realizado mediante medidas de circuito abierto para obtener las gráficas V-T. Mientras que para obtener las gráficas P-V-I se ha utilizado una prueba con resistencias. Con estas pruebas hechas a los cuatro termogeneradores creados ha permitido concluir que la optimización realizada ha mejorado considerablemente el rendimiento de estos termogeneradores. El TEG que ofrece un mayor rendimiento es el termogenerador optimizado y no sulfurizado.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] M. U. S. b. Mustaffa, «Alternative Uses of CZTS Thin Films».
- [2] «Materiales termoeléctricos,» [En línea]. Available: https://hmong.es/wiki/Thermoelectric_figure_of_merit.
- [3] A. U. Almaraz, «Viabilidad de los materiales termoeléctricos,» 2014.
- [4] S. B. ., J. G. S. a. M. B. Mohamed Amine Zoui, «A Review on Thermoelectric Generators: Progress and Applications,» 2020.
- [5] S. S. K. O. a. M. S. M. A. Md. Nazibul Hasan, «Energy Harvesters for Wearable Electronics and Biomedical,» *Md. Nazibul Hasan, Shafishuhaza Sahlan, Khairuddin Osman, and Mohamed Sultan Mohamed Ali*.
- [6] «msjacobs.com,» [En línea]. Available: <https://blog.msjacobs.com/2016/08/gentherm-gpt-provides-turnkey-remote.html>.
- [7] O. C.-C. Marisol Martín-Gonzalez, «Thermoelectric generators as an alternative for reliable powering of wearable devices with wasted heat».
- [8] «Facile and Low-Cost Fabrication of Cu/Zn/Sn-Based Ternary and Quaternary Chalcogenides Thermoelectric Generators,» 2022.
- [9] N. Unidas, «Transformar nuestro mundo: la Agenda 2030 para el Desarrollo Sostenible,» 2015.
- [10] J. H. R. A. N. M. A. C. B. a. M. L. B. N. G. C. Astrath, «Time-resolved thermal lens measurements of the thermo-optical properties of glasses at low,» Received 2 December 2004; revised manuscript received 25 January 2005; published 30 June 2005.
- [11] «ecatalog.corning.com,» [En línea]. Available: <https://ecatalog.corning.com/life-sciences/b2c/US/en/General-Labware/Slides/Corning%C2%AE-Plain-Microscope-Slide/p/2947-75X50>.

- [12] «Valleydesign,» [En línea]. Available: <https://valleydesign.com/soda-lime-glass.htm>.
- [13] «Soda lime glass,» [En línea]. Available: <https://www.thomasnet.com/articles/plant-facility-equipment/soda-lime-glass/>.
- [14] «Material Properties,» [En línea]. Available: <https://material-properties.org/es/plata-propiedades-precio-aplicaciones-produccion/>.
- [15] H. N. N. A. K. M. E. G. a. P. S. Ketan Lohani, «Effects of Grain Size on the Thermoelectric Properties of Cu₂SnS₃: An Experimental and First-Principles Study.,» 2021.
- [16] X. S. Y. Y. W. L. L. C. J. F. J. Y. Hongyao Xie, «Thermoelectric performance of CuFeS₂+2x composites,» 2017.
- [17] «CEITEC,» [En línea]. Available: <https://nano.ceitec.cz/spincoater-laurell-ws-650-23b/>.
- [18] «hyperphysics,» [En línea]. Available: <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbasees/Tables/thrcn.html>.
- [19] K. L. I. A. F. C. Scardi, «Ultra-low thermal conductivity and improved thermoelectric,» 29 de febrero de 2022.
- [20] H. L. C. Z. W. L. J. H. J. Y. S.-P. C. G. Q. Z. S. I. C. Bangzhi Ge, «Exceptionally low thermal conductivity realized in the chalcopyrite CuFeS₂».
- [21] X. S. Y. Y. W. L. L. C. J. F. J. Y. Hongyao Xie, «Thermoelectric performance of CuFeS₂+2x composites,» 23 de Junio de 2017.

PRESUPUESTO

Este presupuesto se compone por dos grandes bloques: el presupuesto parcial y el total. El presupuesto parcial es la combinación de las mediciones y del cuadro de precios unitarios con el fin de facilitar la lectura. En las mediciones se recogen las unidades de medida y la cantidad necesaria de cada recurso, mientras que, en el cuadro de precios unitarios, los factores relevantes son la cantidad de referencia y el precio.

1. PRESUPUESTO PARCIAL

El presupuesto de este trabajo de Fin de Máster, de investigación sobre generadores termoeléctricos, se ha llevado a cabo teniendo en cuenta las siguientes consideraciones.

El presupuesto parcial está compuesto por diferentes apartados: reactivos, equipos, materiales de uso prolongado e ingeniería. Además, se identifican los recursos empleados para cada uno de los apartados de manera secuencial y por sus iniciales. Se valora la posibilidad de que en caso de que existiese algún recurso sobrecargado, se le asignarían menos horas o una menor capacidad de trabajo.

Los precios unitarios de los compuestos químicos se han obtenido de los proveedores. Por otro lado, el importe del material de uso prolongado se calcula como el producto del precio unitario comercial y la cantidad de material empleada.

Sin embargo, el importe de los instrumentos se calcula a partir del precio comercial del equipo, del tiempo de uso que se le haya dado durante el proyecto (t_u) y el tiempo de amortización (t_A). El período de amortización de los equipos es de 10 años, pero se ha considerado que parte ya está amortizada. El tiempo de amortización se ha considerado de 5 años.

$$\text{Importe} = \frac{\text{Precio unitario}}{t_A} \cdot t_u \quad \text{Ecuación 1}$$

Para el apartado de ingeniería, se tiene en cuenta todos los costes asociados a mano de obra. Para la estudiante se ha considerado un salario propio de ingeniero, de 30 €/h. El proyecto se ha llevado a cabo bajo la tutela de una tutora y un cotutor, las cuales han contribuido muy gratamente desde las primeras reuniones, haciendo un seguimiento intenso a lo largo de la ejecución de este, aclarando las dudas que surgían en cada momento y en las correcciones del documento final. Por lo que también se dispone del coste de sus horas dedicadas al proyecto.

Optimización de generadores termoeléctricos en plano basados en CTS y CFS.

Asimismo, se valoran los gastos generales como el 15% del presupuesto total por contrata. En este se incluyen los gastos de electricidad, agua, mantenimiento, reparaciones, entre otros. Finalmente, el presupuesto total se calcula como la suma del presupuesto total por contrata y de la parte proporcional del IVA, considerándose del 21%.

1.1. Precios descompuestos

1.1.1. Reactivos

Tabla 11. Precio descompuesto de los reactivos

Ref.	Cantidad	Unidad	Descripción	Precio unitario (€)	Importe (€)
R1	1	L	Ethanol	3.88	3.88
R2	200	g	Tintas CTS y CFS	4	800
R3	5	g	Plata	1.5	7.5
R4	2	g	Cinta Klaptón	0.5	1
R5	25	g	Material base	0.5	12.5
TOTAL REACTIVOS					824.88

1.1.2. Equipos

Tabla 12. Precio descompuesto de los equipos.

Ref.	Cantidad	Unidad	Descripción	Precio unitario (€)	Importe (€)
E1	1	h	Spin coater Laurell WS 650	32000	3.19
E2	16	h	Carbolite CTF wire-wound.	25000	231.57
E3	1	h	Evaporador Tecuum AG VCM600 V1.	25150	50.10
E4	0.5	h	Four probe S-302 Resistivity	1227	1.47
E10	3	h	Multímetro Keithley	1130.88	0.11
E11	3	h	Cámara térmica	583.22	0.06
E12	3	h	Batería de resistencias	423.70	4.32
E13	4	h	Plato agitador calefactor	62000	154.38
E14	1	h	Sonificador	3861.38	0.38
TOTAL EQUIPOS					445.58

1.1.3. Material de uso prolongado

Tabla 13. Precio descompuesto del material de uso prolongado.

Ref.	Cantidad	Unidad	Descripción	Precio unitario (€)	Importe (€)
M1	4	ud	Vaso de precipitado 100 mL	3.86	77.2
M2	2	ud	Pinza para crisoles y cápsulas con gollete y puntas curvas de acero inoxidable para asegurar el agarre	4.44	8.88
M3	2	ud	Espátula cuchara plana con longitud de 230 mm	2.63	5.26
M4	2	ud	Pinza de punta fina en acero inoxidable	2.14	4.28
M5	2	ud	Paños de lapeado y pulido	200	200
M6	1	ud	Crisol cerámico	3.20	3.20
M7	1	ud	Caja de guantes de látex	4.39	4.39
TOTAL MATERIALES DE USO PROLONGADO					303.21

1.1.4. Ingeniería

En este apartado solo se van a considerar las horas útiles de la mano de obra, no se consideran los tiempos de espera, aunque en un caso real, sí que se contabilizarían. Para la determinación de los difractogramas de rayos X, se ha requerido del servicio de una contrata, por lo que su precio unitario cambia a 42 €. El proyecto se ha llevado a cabo bajo la tutela de dos supervisoras, cuyo precio unitario es de 52 €.

Tabla 14. Precio descompuesto de Ingeniería.

Ref.	Cantidad	Unidad	Descripción	Precio unitario (€)	Importe (€)
I1			Procedimiento experimental:		1575
I1.1	0.5	h	Preparación máscaras de cinta	30	15
I1.2	2	h	Deposición de las tintas	30	60
I1.3	8	h	Sinterización de las muestras	30	240
I1.4	1	h	Deposición de la plata	30	30
I1.5	8	h	Corte del material base	30	240
I2	32	h	Resistividad	30	960
I3	1	h	Coeficiente de Seebeck	30	30
I4	1	h	Rendimiento de los TEGs	42	42
I5	40	h	Análisis de resultados y redacción de trabajo	30	1200
I6	50	h	Tutorización del proyecto	52	2600
TOTAL INGENIERÍA					6992

2. PRESUPUESTO TOTAL

A continuación, en la Tabla 16 se descompone el presupuesto total como la suma del presupuesto de ejecución del material, los gastos generales y el IVA.

Tabla 15. Presupuesto ejecución material total (PEM).

Ref.	Descripción	Importe (€)
R	Reactivos	824.88
E	Equipos	445.58
M	Material de uso prolongado	303.21
I	Ingeniería	6992
TOTAL PRESUPUESTO EJECUCIÓN MATERIAL (PEM)		8565.67

Tabla 16. Presupuesto de licitación.

Descripción	Importe (€)
PEM	8565.67
% 15 Gastos Generales (GG)	1284.85
Presupuesto de Ejecución por Contrata (PEC) = PEM + GG	9850.52
21% IVA	2068.60
PRESUPUESTO DE LICITACIÓN	11919.12

Asciendo el Presupuesto Total o Presupuesto de Licitación a la expresada cantidad de ONCE MIL NOVECIENTOS DIECINUEVE CON DOCE CÉNTIMOS.