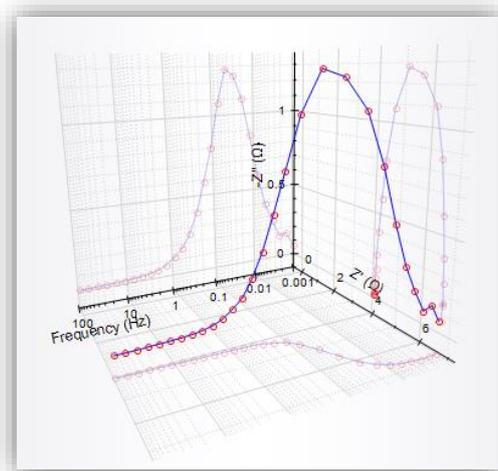


## UNIVERSITAT JAUME I

ESCOLA SUPERIOR DE TECNOLOGIA I CIÈNCIES EXPERIMENTALS

MÀSTER EN INGENIERÍA INDUSTRIAL

### NUEVO MÉTODO DE MEDIDA DE LA CONDUCTIVIDAD Y DIFUSIVIDAD TÉRMICA USANDO UN MÓDULO TERMOELÉCTRICO



#### TRABAJO FIN DE MÁSTER

**Autor**

BRAULIO BELTRÁN PITARCH

**Tutor**

JULIO JOSÉ SUAY ANTÓN

**Director**

JORGE GARCÍA CAÑADAS

---



# Índice

1	Planteamiento del proyecto .....	4
1.1	Introducción al proyecto.....	5
1.2	Objetivos .....	6
1.3	Estructura del documento.....	6
2	Introducción .....	8
2.1	Efectos termoeléctricos .....	9
2.1.1	Efecto Seebeck .....	9
2.1.2	Efecto Peltier .....	10
2.1.3	Efecto Thomson .....	11
2.1.4	Relaciones de Kelvin.....	12
2.2	Materiales y dispositivos termoeléctricos .....	12
2.2.1	Materiales termoeléctricos .....	12
2.2.2	Estructura del dispositivo .....	15
2.2.3	Potencia de los dispositivos.....	16
2.2.4	Eficiencia de los dispositivos .....	16
2.2.5	Aplicaciones de los termoeléctricos .....	17
2.3	Determinación de la conductividad y la difusividad térmica .....	22
2.3.1	La conductividad térmica .....	22
2.3.2	La difusividad térmica.....	23
2.3.3	Técnicas de medida de la conductividad térmica.....	23
3	Parte experimental.....	33
3.1	Introducción a la espectroscopía de impedancia .....	34
3.1.1	Fundamentos de la técnica .....	34
3.1.2	Circuitos equivalentes en termoelectricidad.....	37
3.2	Medidas de impedancia.....	42
3.3	Montaje experimental.....	44
3.4	Muestras de referencia .....	46
4	Resultados experimentales .....	48

4.1	Módulo sin soldar.....	49
4.1.1	Optimización de las condiciones de medida .....	49
4.1.2	Correlación experimental con propiedades térmicas.....	52
4.1.3	Análisis del error .....	56
4.1.4	Conclusiones .....	58
4.2	Módulo soldado.....	58
4.2.1	Optimización de las condiciones de medida .....	58
4.2.2	Correlación experimental con propiedades térmicas.....	60
4.2.3	Análisis del error .....	64
4.2.4	Conclusiones .....	65
4.3	Estudio económico .....	65
5	Simulaciones teóricas.....	67
5.1	Método del cuadrupolo.....	68
5.1.1	Fundamentos del método .....	68
5.1.2	Computación de funciones hiperbólicas.....	69
5.1.3	Aplicación a nuestro sistema de medida .....	70
5.2	Comparación con los resultados experimentales.....	74
5.3	Conclusiones .....	77
6	Conclusiones .....	78
6.1	Conclusiones .....	79
6.2	Futuros desarrollos .....	80
7	Referencias.....	81
8	Anexos.....	84
8.1	Anexo I.....	85
8.2	Anexo II.....	85

# Agradecimientos

En primer lugar me gustaría dar las gracias a mi director, Jorge García Cañadas, por su dedicación y paciencia durante este periodo de tiempo y por, atentamente, enseñarme todo lo necesario para la realización de este proyecto.

También me gustaría agradecer al Departamento de Ingeniería de Sistemas Industriales y Diseño de la Universitat Jaume I, a Raquel Oliver Valls y a José Ortega Herreros por colaborar ayudando en lo que se les ha requerido y dar apoyo en el uso y mantenimiento de los equipos necesarios para la realización de la parte experimental de este proyecto.

Finalmente, agradecer a Lourdes Márquez García y a Gao Min su colaboración prestando las muestras de referencia, que permitieron la realización de los ensayos.

# 1 Planteamiento del proyecto

- 1.1 Introducción al proyecto
- 1.2 Objetivos
- 1.3 Estructura del documento

## 1 PLANTEAMIENTO DEL PROYECTO

---

Durante este primer capítulo se pretende dar una visión general del proyecto, para ello se ha dividido en tres secciones diferentes. En la primera de ellas se hace una introducción a los motivos que han dado lugar a este estudio, mostrando la necesidad de un método de medida alternativo a los métodos existentes. En la segunda sección se muestra un resumen de los objetivos que se pretenden conseguir con la realización de este proyecto. Finalmente, en la tercera sección se presenta la estructura que se sigue en todo el documento.

## 1.1 Introducción al proyecto

Las propiedades térmicas de cualquier material, especialmente la conductividad térmica, son de gran importancia en muchos campos. Entre todos ellos, se pueden citar los siguientes como los más importantes:

- Inyección de polímeros en moldes
- Materiales para el aislamiento en construcción
- Materiales escudo en aplicaciones espaciales
- Materiales para refrigeración de dispositivos electrónicos
- Caracterización de materiales termoeléctricos

Para ir avanzando en la búsqueda de los materiales más adecuados para todas las aplicaciones mencionadas es necesario caracterizar de la forma más precisa posible las propiedades térmicas de los nuevos materiales que se van desarrollando. No obstante, la medida de las propiedades térmicas presenta numerosos problemas que se deben principalmente a la dificultad de medir el flujo de calor que atraviesa una muestra durante las medidas, ya que este puede escapar por convección, radiación, o conducción a través de los elementos de medida en contacto. Este hecho hace que los errores en las medidas sean elevados. Por otro lado, los equipos comerciales que miden la conductividad térmica suelen ser caros y no muy extendidos, por lo que no son fácilmente accesibles. Para intentar mejorar esta problemática, se ha desarrollado en este proyecto un nuevo método para la medida de la conductividad y difusividad térmica usando un módulo termoeléctrico. El nuevo método es más económico que los equipos comerciales actuales y tiene una precisión cercana a los mismos.

El método se basa en la medida del espectro de impedancia eléctrica de un módulo termoeléctrico (dispositivo Peltier), soldado a un bloque de cobre en su lado inferior (encargado de disipar el calor), y con la muestra a medir colocada en su parte superior. Tanto la conductividad térmica, como la difusividad térmica modifican el área bajo el espectro de impedancia obtenido, pudiendo así identificar una correlación entre este parámetro y las propiedades térmicas mencionadas de la muestra.

## 1 PLANTEAMIENTO DEL PROYECTO

---

El proyecto incluye el diseño y optimización del montaje experimental, prestando especial atención a la optimización de los contactos térmicos, ya que son una de las principales fuentes de error en este tipo de medidas.

También abarca un análisis de los errores aleatorios y sistemáticos de esta nueva técnica de medida, empleando para ello un material estándar de referencia. El análisis del error, junto con un análisis económico del montaje, permite comparar este método frente a las tecnologías existentes en la actualidad.

### 1.2 Objetivos

El objetivo principal de este proyecto es desarrollar un nuevo método de medida de la conductividad y la difusividad térmica basado en medidas de impedancia eléctrica y usando un módulo termoelectrónico. Para conseguir este objetivo, se propusieron los siguientes subobjetivos:

1. Diseño, fabricación y optimización de un montaje experimental para la medida de la conductividad y difusividad térmica.
2. Identificar un parámetro experimental adecuado que se relacione con la conductividad y difusividad térmica de las muestras, así como la correlación existente entre dichas propiedades térmicas y el parámetro identificado.
3. Comprobar mediante simulaciones teóricas la correlación observada experimentalmente.
4. Analizar los errores y su propagación en la determinación de las propiedades térmicas del nuevo método desarrollado, empleando, para ello, un material estándar de referencia.
5. Realizar un estudio de la viabilidad económica de la nueva técnica y su comparativa con los métodos existentes.

### 1.3 Estructura del documento

Después de este primer capítulo de presentación del proyecto en el que se ha puesto en contexto la investigación y se han mostrado los objetivos que se pretenden abordar durante la realización de este proyecto, se va a proceder a detallar lo que se incluye en el resto del documento.

En el segundo capítulo se realiza una introducción a los conceptos básicos de los materiales y dispositivos termoelectrónicos, necesarios para entender el proyecto. Se muestran los efectos termoelectrónicos más importantes, los principales materiales que destacan en el campo de la termoelectricidad, la estructura más habitual de los módulos comerciales y la caracterización de su potencia y eficiencia. A continuación se introduce la conductividad y la difusividad térmica así

## 1 PLANTEAMIENTO DEL PROYECTO

---

como su importancia y la relación directa que existe entre ambas propiedades térmicas. Finalmente, se hace una recopilación del estado actual de las tecnologías que miden las propiedades térmicas de los materiales.

En el tercer capítulo se muestra la parte experimental, donde se presenta la técnica de espectroscopía de impedancia y su utilización en materiales termoeléctricos. Más adelante se presentan los montajes experimentales diseñados y fabricados para la nueva técnica de medida, así como los parámetros principales que influyen en las medidas de impedancia. El capítulo termina describiendo las muestras utilizadas en el trabajo y la preparación de las mismas para minimizar los errores de las medidas.

El cuarto capítulo muestra los resultados de los dos montajes diferentes evaluados, así como el análisis de los errores. También se muestra un estudio económico de este nuevo método, detallando el coste de cada una de las partes del montaje y la diferencia de coste entre éste y el método comerciales más empleado.

En el quinto capítulo se describe el modelo teórico usado para simular los espectros de impedancia experimentales y su comparación con los mismos.

Posteriormente, el sexto capítulo, muestra las conclusiones que se han alcanzado al finalizar este estudio y se muestran, también, futuros desarrollos propuestos para mejorar diferentes aspectos de esta nueva técnica.

Finalmente, se muestran las referencias bibliográficas empleadas en este proyecto así como los anexos en los capítulos siete y ocho, respectivamente.

## 2 Introducción

- 2.1 Efectos termoeléctricos
  - 2.1.1 Efecto Seebeck
  - 2.1.2 Efecto Peltier
  - 2.1.3 Efecto Thomson
  - 2.1.4 Relaciones de Kelvin
- 2.2 Materiales y dispositivos termoeléctricos
  - 2.2.1 Materiales termoeléctricos
  - 2.2.2 Estructura del dispositivo
  - 2.2.3 Potencia de los dispositivos
  - 2.2.4 Eficiencia de los dispositivos
  - 2.2.5 Aplicaciones de los termoeléctricos
- 2.3 Determinación de la conductividad y la difusividad térmica
  - 2.3.1 La conductividad térmica
  - 2.3.2 La difusividad térmica
  - 2.3.3 Técnicas de medida de la conductividad térmica

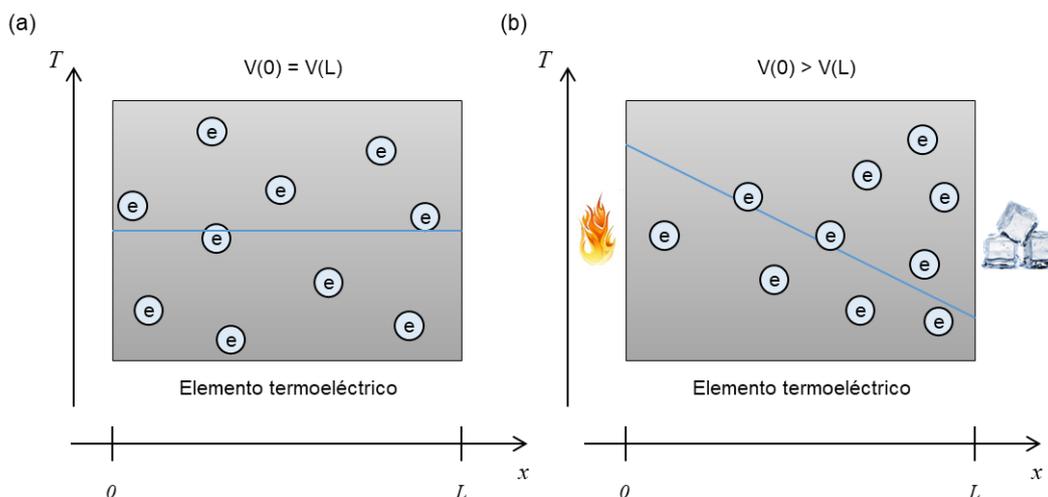
En este capítulo introductorio se presentan tanto los fundamentos de la termoelectricidad como la conductividad y la difusividad térmica y sus métodos de medida, dividiendo para ello el capítulo en tres secciones diferentes. En la primera de ellas se introducen los diferentes efectos que se pueden encontrar en los materiales termoeléctricos. En la segunda sección se presentan los diferentes tipos de materiales termoeléctricos, la estructura típica de los dispositivos termoeléctricos, como se estima su potencia y eficiencia, y las principales aplicaciones de esta tecnología. Finalmente, en la tercera sección se define la conductividad y la difusividad térmica, se muestran las formas más comunes de medir estas propiedades y se hace una comparación entre todos estos métodos.

## 2.1 Efectos termoeléctricos

### 2.1.1 Efecto Seebeck

Se conoce como efecto Seebeck a la diferencia de voltaje a circuito abierto que aparece entre los extremos de un material conductor eléctrico sometido a una diferencia de temperatura.

Cuando un material termoeléctrico es calentado por uno de sus extremos, los electrones que se encuentran en esta parte aumentan de energía (Fig. 1). Ello les permite una mayor movilidad y difunden hacia el lado más frío del material, lo que genera la aparición de carga positiva en el lado caliente y acumulación de carga negativa en el lado frío (en el caso de un semiconductor tipo n). Ésta separación de carga genera una diferencia de potencial (campo eléctrico) que se opone progresivamente a la difusión térmica de los electrones, hasta llegar a un equilibrio donde el campo eléctrico iguala la difusión térmica.



**Fig. 1.** Descripción esquemática del efecto Seebeck para un material termoeléctrico tipo n, sin (a) y con (b) una diferencia de temperatura entre sus extremos. La línea azul representa la temperatura,  $V$  el voltaje,  $x$  la posición, y los círculos los electrones.

## 2 INTRODUCCIÓN

La ecuación (2.1) muestra la definición del coeficiente Seebeck, determinado por la relación entre la diferencia de potencial  $V$  a circuito abierto y la diferencia de temperatura  $\Delta T$  entre los extremos del mismo. Por definición, y debido a que  $S$  depende de la temperatura, la diferencia de temperatura ha de ser pequeña, de unos pocos grados. Así, un mayor coeficiente Seebeck implica una mayor diferencia de potencial bajo la misma diferencia de temperatura.

$$S = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{V}{\Delta T} \quad (2.1)$$

El coeficiente Seebeck suele expresarse en  $\mu\text{V/K}$  y el valor para un buen material termoeléctrico se encuentra entre 200-300  $\mu\text{V/K}$ . El valor para los metales suele ser muy inferior, aproximadamente del orden de 1-40  $\mu\text{V/K}$ , por ello los materiales semiconductores son mejores materiales termoeléctricos que los metales.

Cabe destacar que este coeficiente adquiere signo negativo para los semiconductores tipo n y positivo para los de tipo p, ya que el coeficiente Seebeck se mide siempre respecto al lado caliente y en un semiconductor tipo p las cargas móviles son los huecos.

Cuando un dispositivo termoeléctrico genera electricidad a partir de una fuente de calor se dice que está trabajando en modo de generación de energía o en modo Seebeck.

### 2.1.2 Efecto Peltier

El efecto Peltier describe el calor que se absorbe/desprende en las uniones de materiales conductores diferentes por el paso de una corriente eléctrica (ver Fig. 2). La absorción de calor en una unión y la generación en la otra dan lugar a una diferencia de temperatura. La generación (absorción) de calor se produce cuando los portadores de carga (electrones o huecos) desprenden (absorben) energía al pasar de un material al otro.

En la Fig. 2 se muestra un material conductor contactado a cada lado por un mismo material metálico. Para que los electrones circulen por el interior del conductor central es necesario que en  $x=0$  pasen a un nivel de energía superior, absorbiendo calor. Por el contrario, en  $x=L$  se libera energía al pasar el electrón al metal. La potencia calorífica  $P$  generada en cada unión es proporcional al coeficiente Peltier  $\Pi$  (que depende del material y de la temperatura) y a la intensidad de corriente  $I$  que circula a través de la unión,

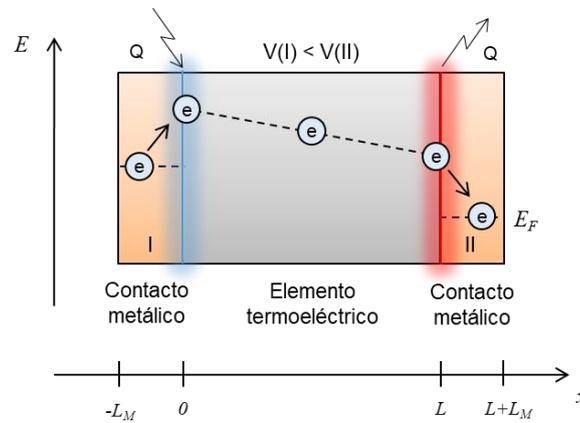
$$P = \Pi I \quad (2.2)$$

donde el coeficiente Peltier tiene unidades de voltaje.

Cabe destacar que cuando el sentido de la corriente es cambiado, el lado caliente se convierte en el lado frío y viceversa. Cuando un dispositivo termoeléctrico aprovecha una corriente eléctrica

2 INTRODUCCIÓN

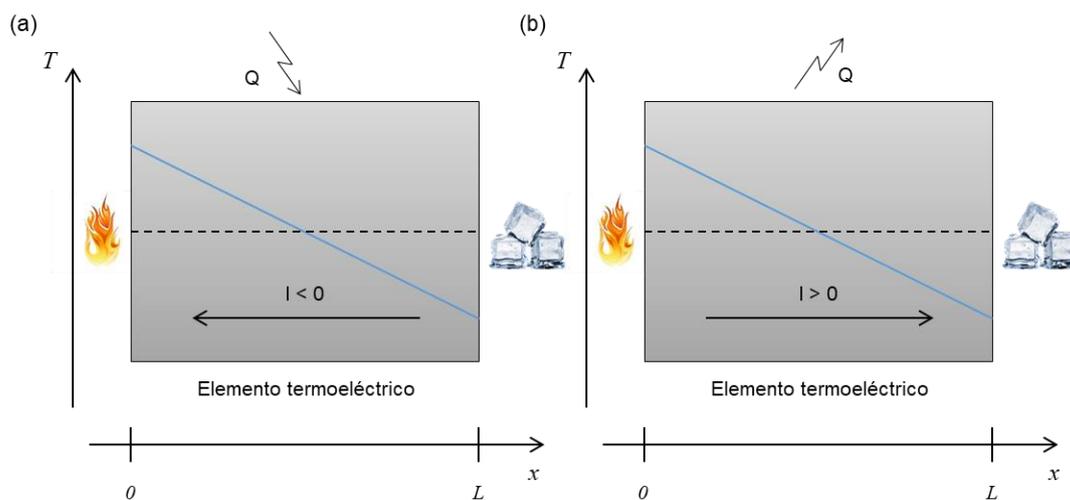
para generar una diferencia de temperaturas se dice que está trabajando en modo Peltier o que actúa como bomba de calor (refrigerando o calentando).



**Fig. 2.** Diagrama de energía  $E$  explicativo del efecto Peltier en un material termoeléctrico tipo  $n$ . En las uniones se indica el calor  $Q$  absorbido o generado. Los círculos representan los electrones que producen la corriente eléctrica y la línea discontinua los niveles energéticos.

**2.1.3 Efecto Thomson**

El efecto Thomson es el tercer efecto que se puede encontrar en un material termoeléctrico y consiste en la aparición de un flujo de calor en todo el volumen del material que puede ser desprendido o absorbido (dependiendo del signo de la corriente eléctrica) cuando un material está sujeto a un gradiente de temperatura y por él circula una corriente eléctrica. En la Fig. 3a se muestra un material termoeléctrico que estando sometido a un gradiente de temperatura y por el que circula una corriente negativa absorbe calor. El mismo material sometido al mismo gradiente de temperatura y con una corriente positiva circulando a través de él, cede calor al ambiente (Fig. 3b).



**Fig. 3.** Esquema simplificado del efecto Thomson. La línea azul muestra el perfil de temperaturas en el interior del material, la línea discontinua la temperatura inicial y  $Q$  representa el calor que el material absorbe o cede al ambiente.

## 2 INTRODUCCIÓN

Al contrario que los otros dos efectos (Seebeck y Peltier), el efecto Thomson no es reversible y normalmente se considera despreciable si no se trabaja a altos gradientes de temperatura. La potencia calorífica que se absorbe o se desprende en el material viene dada por,

$$P = \beta I \Delta T \quad (2.3)$$

donde  $\beta$  el coeficiente Thomson, que al igual que el coeficiente Seebeck, tiene unidades de V/K.

#### 2.1.4 Relaciones de Kelvin

Las relaciones de Kelvin relacionan los tres coeficientes ya presentados: el coeficiente Seebeck, el coeficiente Peltier y el coeficiente Thomson.

La primera de estas dos relaciones relaciona el coeficiente Seebeck con el coeficiente Peltier,

$$\Pi = ST \quad (2.4)$$

Esta relación demuestra que los materiales que son adecuados para aplicaciones de generación de energía, también son adecuados para trabajar en aplicaciones de refrigeración. Esta relación también permite poder medir uno de los coeficientes a partir del otro, normalmente empleado para determinar el coeficiente Peltier a partir del Seebeck ya que éste último es más fácil de obtener directamente.

La segunda de las relaciones relaciona el coeficiente Seebeck con el coeficiente Thomson,

$$\beta = T \frac{dS}{dT} \quad (2.5)$$

Cabe destacar que conociendo  $S$  y su variación con la  $T$  se pueden determinar el resto de coeficientes.

## 2.2 Materiales y dispositivos termoeléctricos

### 2.2.1 Materiales termoeléctricos

Típicamente los materiales termoeléctricos se caracterizan en función de su valor de la figura de mérito adimensional ( $ZT$ ), ya que este valor está relacionado con la eficiencia e indica como es de bueno el material. Este parámetro conviene que sea lo mayor posible y viene definido por,

$$ZT = \frac{S^2 \sigma}{\lambda} T \quad (2.6)$$

donde  $\sigma$  es la conductividad eléctrica,  $\lambda$  la conductividad térmica y  $T$  la temperatura.

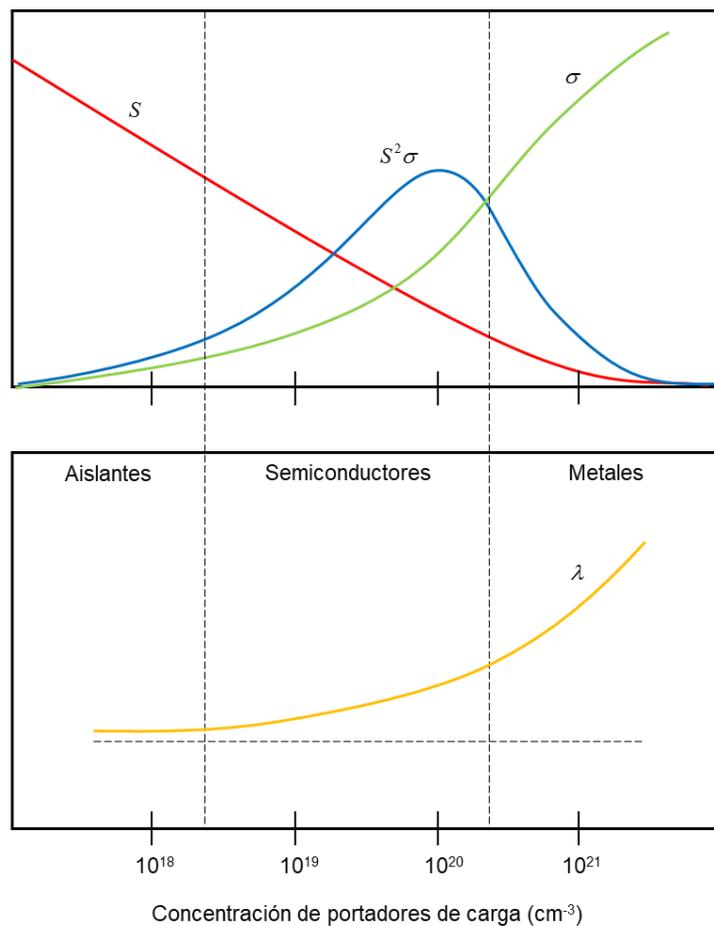
La búsqueda de nuevos materiales termoeléctricos se basa en lograr el mayor valor posible de  $ZT$ . Un alto coeficiente Seebeck proporcionará mayor voltaje a circuito abierto, una alta conductividad eléctrica dará lugar a una mayor corriente, y una baja conductividad térmica

2 INTRODUCCIÓN

aumentará la diferencia de temperatura en los extremos del material, lo que hace aumentar su eficiencia.

Todos estos parámetros dependen fuertemente de la concentración de portadores de carga en el material termoeléctrico. En la Fig. 4 se puede ver que cuando la concentración de portadores de carga es pequeña el coeficiente Seebeck es alto y la conductividad térmica baja, sin embargo, la conductividad eléctrica es muy baja, provocando que la figura de mérito sea pequeña. Por el contrario, si la concentración de portadores de carga es demasiado elevada, el coeficiente Seebeck disminuye significativamente aunque la conductividad eléctrica sea elevada, lo que hace que la figura de mérito sea muy pequeña. Por tanto, los valores de figura de mérito más elevados se obtienen para concentraciones de portadores de carga intermedias, normalmente entre  $10^{19}$  y  $10^{21}$   $\text{cm}^{-3}$ .

Los metales poseen una cantidad de portadores de carga demasiado elevada y los aislantes demasiado baja, por lo que no son adecuados ninguno de los dos grupos. La cantidad de portadores de carga más adecuada se da en semiconductores altamente dopados.



**Fig. 4.** Influencia de la concentración de portadores de carga en el coeficiente Seebeck (rojo), en la conductividad eléctrica  $\sigma$  (verde), en el factor de potencia  $S^2\sigma$  (azul), y la conductividad térmica  $\lambda$  de la muestra (naranja).

## 2 INTRODUCCIÓN

Existen varias familias de semiconductores altamente dopados con buenas propiedades termoeléctricas. Dependiendo del rango de temperatura de la aplicación en la que va a ser empleado el material se describen a continuación algunas de las familias de materiales más usadas en la actualidad.

Telururo de bismuto

El telururo de bismuto es el material termoeléctrico más empleado comercialmente para aplicaciones en torno a temperatura ambiente, donde se pueden conseguir valores de  $ZT$  algo superiores a 1. Usualmente la aleación  $Sb_{1,6}Bi_{0,4}Te_3$  es empleada como material tipo p y la aleación  $Bi_2Te_{2,4}Se_{0,4}$  como tipo n. Estas aleaciones son las utilizadas en los dispositivos termoeléctricos comerciales.

Escuteruditas

Las escuteruditas son derivados del  $CoSb_3$ , conteniendo cantidades menores de otros elementos. Esta familia de materiales termoeléctricos es adecuada para aplicaciones a medias temperaturas ya que normalmente poseen la máxima  $ZT$  entre 400 °C y 550 °C. Los materiales termoeléctricos tipo p pueden alcanzar valores de  $ZT$  máximos de 1,3 mientras que los tipo n alcanzan una  $ZT$  superior a 1,8 [1].

Half-Heusler

Las aleaciones Half-Heusler son compuestos intermetálicos con fórmula  $MNiSn$  ( $M=Ti, Hf, Zr$ ). Presentan su máxima  $ZT$  a temperaturas entre 650 °C y 800 °C y pueden resistir hasta 1000 °C. En los últimos años se han conseguido valores de  $ZT$  en torno a 1 tanto para materiales termoeléctricos de tipo n como de tipo p [2].

SiGe

El SiGe es uno de los materiales termoeléctricos más antiguos y ha sido empleado en generadores de radioisótopos para aplicaciones aeroespaciales. Este material es empleado a elevadas temperaturas ya que su  $ZT$  máxima suele estar entre 750 °C y 1000 °C, con valores de 1 para materiales termoeléctricos tipo p y 1,3 para los materiales tipo n [3]. Aunque recientemente se ha logrado aumentar la  $ZT$  máxima del SiGe tipo n hasta 1,84 a 800 °C nanoestructurando el material [4].

En la Fig. 5 se muestran los valores de  $ZT$  y el rango de temperaturas en que pueden ser empleados los materiales termoeléctricos más importantes en la actualidad. En los últimos años se han probado diferentes estrategias para aumentar la eficiencia de los materiales termoeléctricos, sobretodo estrategias para disminuir la conductividad térmica, que han permitido una mejora significativa de la  $ZT$  de algunos materiales, llegando a valores en torno a 2,5 [5].

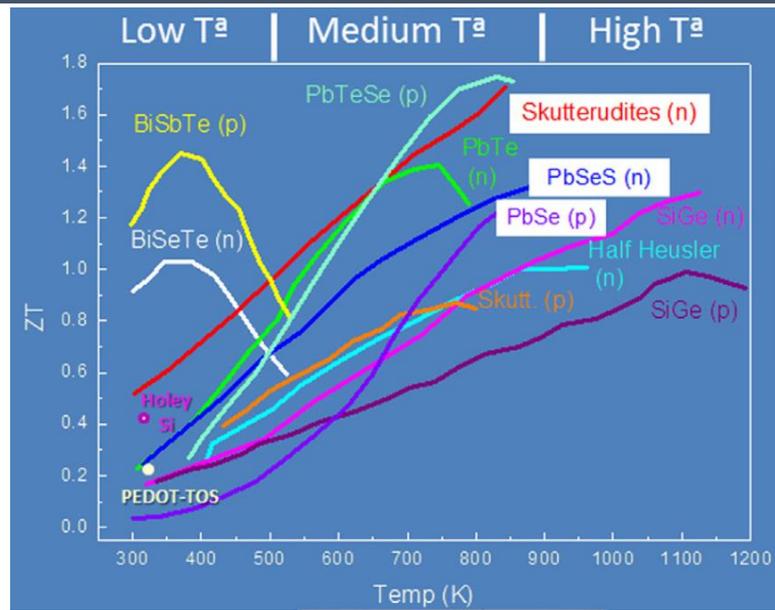


Fig. 5. Principales materiales termoeléctricos junto con su valor de ZT en función de la temperatura [6].

### 2.2.2 Estructura del dispositivo

La configuración habitual de un dispositivo (módulo) termoeléctrico, también conocido como dispositivo Peltier, es la conexión eléctricamente en serie y térmicamente en paralelo de patas de materiales termoeléctricos alternando tipo n y tipo p (ver Fig. 6a).

Las diferentes patas de materiales termoeléctricos son conectados por una tira metálica (normalmente de cobre) y soportados en su parte superior e inferior por dos láminas de un material aislante eléctricamente y lo más conductor térmico posible (generalmente, un material cerámico como alúmina), como se muestra en la Fig. 6.

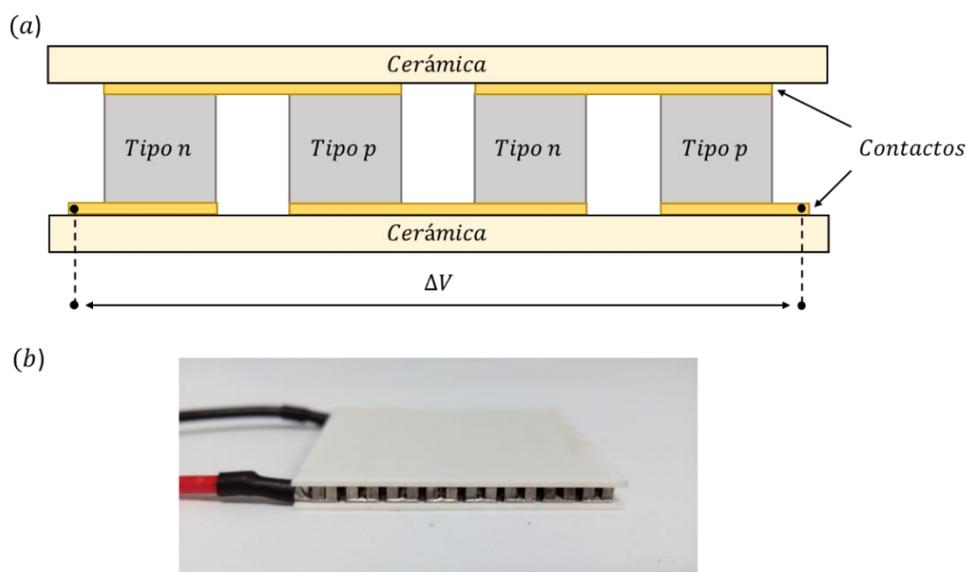


Fig. 6. Esquema de la estructura típica de un módulo termoeléctrico (a) y fotografía de un dispositivo comercial (b).

## 2 INTRODUCCIÓN

Tanto para aplicaciones en las que se desee refrigerar como en aplicaciones en las que se desee generar electricidad se puede modificar la potencia del dispositivo modificando la geometría de los elementos termoeléctricos. Al estar las patas de materiales conectadas eléctricamente en serie, el voltaje del módulo es la suma de la contribución de todos los elementos. Es habitual encontrar en los dispositivos más de 100 pares de patas n-p.

**2.2.3 Potencia de los dispositivos**

En el modo de generación de energía un dispositivo termoeléctrico genera electricidad bajo una diferencia de temperatura cuando es conectado a una carga eléctrica (resistencia). La diferencia de potencial en la carga  $\Delta V_{carga}$  viene dada por,

$$\Delta V_{carga} = IR_{carga} = S_m \Delta T - IR \quad (2.7)$$

siendo  $S_m$  el coeficiente Seebeck del dispositivo,  $\Delta T$  la diferencia de temperaturas entre los extremos de los materiales termoeléctricos,  $R$  la resistencia óhmica total del módulo y  $R_{carga}$  la resistencia de la carga conectada.

A partir de la ecuación (2.7) la intensidad de corriente que genera el dispositivo es,

$$I = \frac{S_m \Delta T}{R + R_{carga}} \quad (2.8)$$

Conocidos el voltaje al que se encuentra sometida la carga y la intensidad que circula a través de ella, se puede determinar la potencia que se extrae del módulo multiplicando la ecuación (2.7) y la (2.8),

$$P = \Delta V_{carga} I = \frac{(S_m \Delta T)^2 R_{carga}}{(R + R_{carga})^2} \quad (2.9)$$

La máxima potencia se obtiene cuando la resistencia total del módulo termoeléctrico es igual a la resistencia de la carga que se conecte, en dicho caso, se obtiene,

$$P_{Máxima} = \frac{(S_m \Delta T)^2}{4R} \quad (2.10)$$

**2.2.4 Eficiencia de los dispositivos**

La eficiencia  $\eta$  de los dispositivos se calcula a partir de la potencia calorífica  $Q_{in}$  que incide sobre el dispositivo, que proviene de la fuente de calor, y la potencia eléctrica producida calculada anteriormente,

$$\eta = \frac{P}{Q_{in}} \quad (2.11)$$

## 2 INTRODUCCIÓN

A partir del balance energético en el extremo caliente de las patas de los materiales termoeléctricos y despreciando la parte cerámica y los contactos eléctricos se puede obtener  $Q_{in}$  en estado estacionario,

$$Q_{in} = S_m T_{caliente} I - \frac{1}{2} I^2 R + K(T_{caliente} - T_{Frío}) \quad (2.12)$$

Donde  $K$  es la conductividad térmica del material,  $T_{caliente}$  es la temperatura del lado caliente del material termoeléctrico y  $T_{Frío}$  la temperatura del lado frío.

Esta ecuación contiene tres términos, el primero de ellos hace referencia al calor que se extrae de la unión caliente por efecto Peltier, el segundo de ellos corresponde al calor que se genera por el efecto Joule y el tercero es el calor que se pierde de la unión caliente por conducción a través de los materiales termoeléctricos. A partir de las ecuaciones (2.9), (2.11) y (2.12) se puede llegar a la expresión que define la eficiencia máxima [7],

$$\eta = \left( \frac{T_{caliente} - T_{Frío}}{T_{caliente}} \right) \frac{\sqrt{1 + Z\bar{T}} - 1}{\sqrt{1 + Z\bar{T}} + \frac{T_{Frío}}{\bar{T}}} \quad (2.13)$$

Siendo  $\bar{T}$  la media entre la temperatura del lado caliente ( $T_{caliente}$ ) y la temperatura del lado frío ( $T_{Frío}$ ) de los materiales termoeléctricos, y  $Z$  la denominada figura de mérito, que se define como:

$$Z = \frac{S_m^2}{RK} \quad (2.14)$$

Como se puede ver, la figura de mérito tiene unidades de  $K^{-1}$ , aunque es habitual definir la figura de mérito adimensional  $ZT$ , multiplicando por la temperatura, como se ha descrito anteriormente. Hay que tener en cuenta que estos parámetros hacen referencia al dispositivo entero y no solo al material termoeléctrico, a diferencia de la ecuación (2.6).

Como se puede ver en la Fig. 5, el valor de  $ZT$  de cualquier material termoeléctrico depende de la temperatura, así, dependiendo de la aplicación un material puede ser más adecuado que otro. Algunos materiales tienen modestas propiedades termoeléctricas a baja temperatura y mejoran mucho con la temperatura. Otros, en cambio, a moderadas temperaturas presentan aceptables propiedades pero no son capaces de soportar temperaturas más elevadas porque ya se acercan a su punto de fusión.

### 2.2.5 Aplicaciones de los termoeléctricos

Los dispositivos termoeléctricos poseen diferentes características que les hace ser adecuados para distintas aplicaciones. Algunas de esas ventajas se muestran a continuación:

- No producen vibraciones ni ruido.

## 2 INTRODUCCIÓN

- Son fiables.
- Poseen tiempos de puesta en marcha cortos (inmediato).
- No precisan mantenimiento.
- No emiten CO<sub>2</sub> ni gases contaminantes bajo operación.
- No aportan mucho peso (para pequeñas potencias).
- No ocupan mucho espacio (para pequeñas potencias).
- Son fácilmente escalables a pequeños tamaños.
- Son modulares (se pueden conectar muchos en serie).

No obstante, también poseen algunas desventajas, de entre las que destacan su baja eficiencia, que actualmente suele estar comprendida entre un 4% y un 8%, motivo principal por el que esta tecnología no está ampliamente extendida. Por otro lado, los materiales más comunes (ej. Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, PbTe), son caros y escasos.

Numerosos estudios en el campo militar, aeroespacial, de instrumentación, científico, biológico, en medicina, en automoción o en algunos productos industriales o comerciales han sido publicados, tanto para aplicaciones en modo generación como para aplicaciones de refrigeración [8],[9]. Algunas de estas aplicaciones se encuentran cada vez más cerca de ser rentables y extenderse comercialmente.

#### Generación de energía en vehículos

De entre todas las aplicaciones, ésta es la que potencialmente puede llegar a tener mayor repercusión en los próximos años. Se trata de la generación de energía a partir de la recuperación del calor de los gases de escape en vehículos. Grandes empresas como BMW, Ford, Honda, GM o Renault están invirtiendo mucho dinero en su desarrollo [10]. En la Fig. 7 se muestra un prototipo de este tipo de sistema.



**Fig. 7.** Simulación de un recuperador termoeléctrico montado en un Chevrolet Suburban [11].

En cualquier automóvil propulsado por un motor de combustión interna más del 60% de la energía disponible en el combustible es perdida en forma de calor. Una parte importante de ella

## 2 INTRODUCCIÓN

se pierde a través de los gases de escape y recuperarla generando electricidad puede ser un modo de sustituir el alternador del vehículo, actualmente encargado de cargar la batería a costa de absorber energía mecánica del motor. Haciendo esta sustitución, la eficiencia global de un vehículo puede aumentar hasta un 2,5% [12].

### Generación de energía en la industria

Prácticamente en la totalidad de las industrias existen grandes cantidades de calor residual debidas a procesos de la propia actividad. El dispositivo que se puede ver en la Fig. 8, se trata del primer sistema termoeléctrico de recuperación de calor de gases de escape industriales que se ha construido a gran escala.



**Fig. 8.** *Generador termoeléctrico E1 de Alphabet Energy diseñado para la recuperación de calor en la industria [13].*

### Pequeños generadores en aplicaciones remotas

En ocasiones en la industria se requiere de energía en lugares donde las líneas eléctricas se encuentran alejadas. Para aquellas aplicaciones que requieran de pequeñas potencias existen recuperadores termoeléctricos, como el que se puede ver en la Fig. 9, preparados para generar la electricidad suficiente como para hacer funcionar un sensor o un pequeño actuador. En concreto, en dicha figura se puede observar un collarín que ha sido diseñado para abrazar a una tubería por la que circule algún fluido a temperatura diferente de la ambiente.

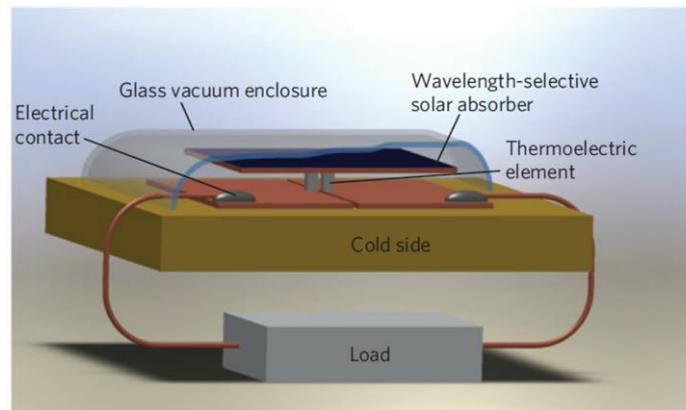


**Fig. 9.** *Generador termoeléctrico de la empresa Marlow Industries para aplicaciones remotas [14].*

## 2 INTRODUCCIÓN

Celdas solares con materiales termoeléctricos

Las celdas solares fabricadas con materiales termoeléctricos se presentan como otra forma de generación de energía renovable. Al igual que los paneles fotovoltaicos, pretenden transformar energía solar en energía eléctrica. En la Fig. 10 se puede observar un generador solar termoeléctrico que mediante un material capaz de calentarse absorbiendo luz solar genera una diferencia de temperaturas entre los extremos de los materiales termoeléctricos y se produce electricidad [15]. La eficiencia de esta celda es de 4,6%.



**Fig. 10.** Esquema de una celda solar termoeléctrica y las partes principales que la componen. Imagen obtenida de la referencia [15].

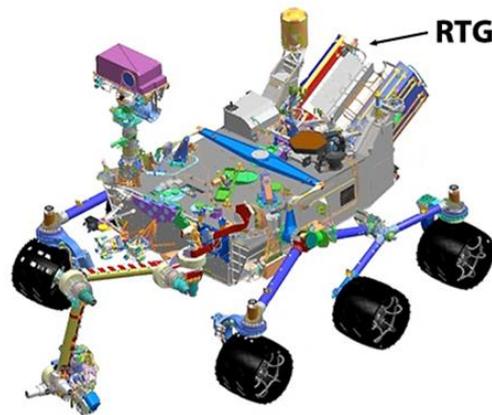
Otro sistema que puede representar una mejora importante en la conversión de energía solar en energía eléctrica es el dispositivo híbrido formado por un panel fotovoltaico y una celda termoeléctrica. Los dispositivos fotovoltaicos convencionales absorben radiación ultravioleta/visible. Usando un dispositivo termoeléctrico también se puede absorber la radiación solar infrarroja (longitudes de onda entre 800 nm y 3000 nm) que es en torno a la mitad de la energía solar que incide en el dispositivo. Con estos sistemas híbridos se han conseguido eficiencias de 32,09 %, con una contribución del dispositivo termoeléctrico del 20% [16].

Generador termoeléctrico de radioisótopos

Los generadores termoeléctricos de radioisótopos (RTG, por sus siglas del inglés) son generadores que crean energía eléctrica a partir de la energía térmica desprendida de los procesos de fisión nuclear que irradia a los dispositivos termoeléctricos. El espacio, que se encuentra a temperaturas extremadamente frías (alrededor de 3 K), es el encargado de actuar como refrigerador, permitiendo que las eficiencias de los sistemas termoeléctricos empleados sean más elevadas. Los RTG han sido empleados durante muchos años en vehículos espaciales. La NASA lleva desde 1961 alimentando una nave de este modo sin un solo fallo [17]. En este campo es tan importante una buena fiabilidad de los dispositivos como que posean buena robustez, una larga vida útil, una capacidad de generar sin interrupciones elevada, una alta resistencia a las

## 2 INTRODUCCIÓN

radiaciones y deben presentar una buena resistencia a la degradación por el ambiente al que se encuentran expuestos. En la Fig. 11 se muestra el robot Curiosity, empleado por la NASA en su misión de exploración de Marte, que emplea un generador termoeléctrico para su propia generación de energía.

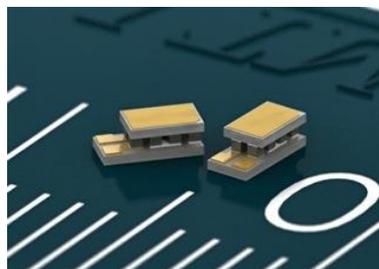


*Fig. 11. Simulaciones del robot Curiosity y su sistema de propulsión termoeléctrico [18].*

### Refrigeración de dispositivos electrónicos

En algunas aplicaciones se requiere de refrigeradores de alta fiabilidad, de pequeño tamaño, de poco peso y con gran control de la temperatura de operación. En estas aplicaciones, la potencia requerida no es superior a unos pocos vatios, haciendo que el uso de materiales termoeléctricos sea una opción a tener en cuenta a pesar de su baja eficiencia.

Una de estas aplicaciones es la refrigeración de pequeños dispositivos electrónicos para mantener la temperatura de funcionamiento del componente dentro de un rango establecido. Controlando la intensidad que circula a través del termoeléctrico se consigue un buen control de la temperatura del dispositivo. Existen dispositivos comerciales que tienen un volumen inferior a  $1 \text{ mm}^3$  y son capaces de generar gradientes de temperatura de más de  $70 \text{ }^\circ\text{C}$ . En la Fig. 12 se muestran dos dispositivos que son capaces de alcanzar las prestaciones nombradas.



*Fig. 12. Dispositivos Peltier de pequeño tamaño de la empresa RMT Ltd, serie MD03 [19].*

En componentes electrónicos, este dispositivo puede evitar la necesidad de un ventilador para favorecer la extracción del calor, reduciendo el tamaño y la cantidad de ruido generado por el equipo.

## 2.3 Determinación de la conductividad y la difusividad térmica

### 2.3.1 La conductividad térmica

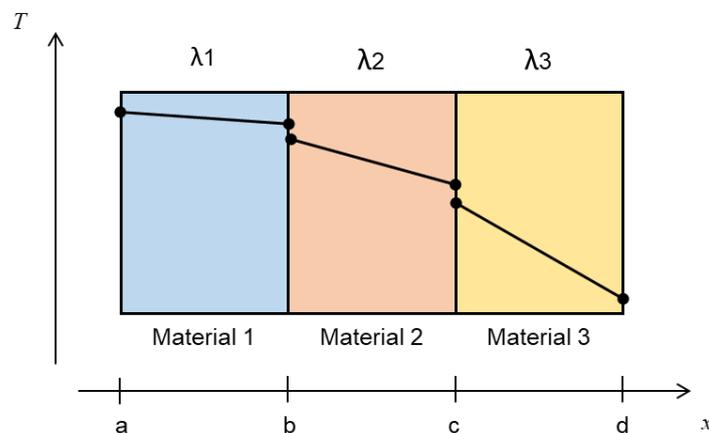
La conductividad térmica es la propiedad que mide la capacidad de conducir el calor que tiene cualquier material. Un valor bajo de conductividad térmica indica una menor capacidad de transmisión del calor, mientras que un valor de conductividad térmica elevado indica una buena transmisión del calor. De este modo, cuando se desea emplear un material como aislante térmico se emplea un material con baja conductividad térmica y cuando se desea un material para la construcción de un disipador térmico se emplea un material con elevada conductividad térmica.

La transmisión de calor se produce en el interior de un material siguiendo la Ley de Fourier,

$$q = -\lambda \frac{\partial T}{\partial x} \quad (2.15)$$

Donde  $q$  representa el flujo de calor,  $\lambda$  la conductividad térmica del material,  $T$  la temperatura,  $x$  la posición y el signo menos indica que el flujo de calor es contrario al gradiente térmico.

La conductividad térmica se mide en W/Km e indica el flujo de calor que se transmite a través de un material conociendo el gradiente de temperatura. Para entender mejor este fenómeno se puede observar en la Fig. 13 el perfil de temperaturas dentro de tres materiales en contacto con conductividades térmicas diferentes. A través de ellos fluye un mismo flujo de calor. Se puede ver que la diferencia de temperaturas entre la superficie a y la superficie b es menor que la diferencia de temperaturas entre la superficie b y c, lo que indica que la conductividad térmica del primer material es superior a la del segundo material. Esto mismo ocurre entre las superficies c y d, por lo que se puede afirmar que  $\lambda_1 > \lambda_2 > \lambda_3$ . Otro aspecto remarcable es la discontinuidad en la temperatura que aparece entre las superficies, esto se debe a la resistencia térmica que introduce el contacto.



**Fig. 13.** Distribución de temperaturas a lo largo de tres materiales con diferentes conductividades térmicas y en sus dos superficies de contacto.

### 2.3.2 La difusividad térmica

La difusividad térmica es la propiedad que expresa la velocidad de cambio de temperatura en un material hasta alcanzar un equilibrio térmico. Esta propiedad se mide en  $m^2/s$ . La difusividad térmica  $\alpha$  y la conductividad térmica se relacionan mediante la expresión,

$$\alpha = \frac{\lambda}{\rho \cdot C_p} \quad (2.16)$$

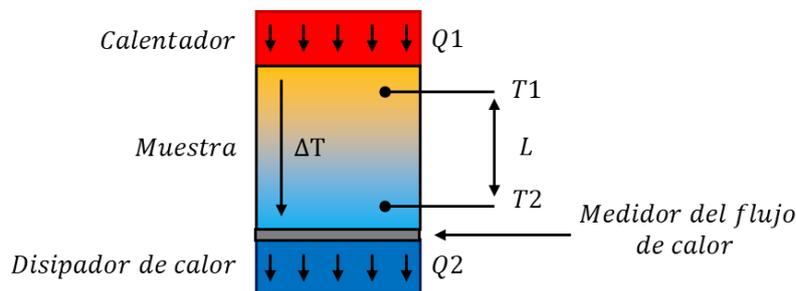
Donde  $\rho$  representa la densidad del material,  $C_p$  el calor específico y  $\lambda$  la conductividad térmica.

Los parámetros de densidad y de calor específico son mucho más fáciles de medir que la conductividad o la difusividad térmica, por lo que en la práctica se puede calcular o bien la conductividad o bien la difusividad y mediante la expresión anterior se calcula el otro parámetro. Algunas técnicas que se ven en los siguientes apartados miden solo una de las dos propiedades y calculan la otra de este modo. Por ejemplo, la medida por láser flash calcula la difusividad térmica a partir de la que obtiene  $\lambda$  conociendo  $\rho$  y  $C_p$ .

### 2.3.3 Técnicas de medida de la conductividad térmica

#### Método tradicional de medida de la conductividad térmica

La forma tradicional de medir la conductividad térmica de un material es someter a este material a una diferencia de temperaturas entre sus extremos y medir el flujo de calor que pasa a través de él. Este principio se muestra esquemáticamente en la Fig. 14, donde el calor que se genera en el foco caliente es traspasado a la muestra y retirado en el foco frío provocando un gradiente de temperaturas uniforme en el interior del material.



**Fig. 14.** Esquema simplificado del método tradicional de medida de la conductividad térmica.  $Q_1$  representa el calor incidente en la muestra a medir,  $Q_2$  el calor que retira el disipador de calor,  $T_1$  y  $T_2$  los termopares empleados para la medida de la diferencia de temperaturas entre dos puntos separados por una distancia  $L$ .

A partir de este montaje, en el que se conoce la potencia calorífica que pasa por el material ( $Q$ ), la diferencia de temperatura entre dos puntos en su interior ( $T_1 - T_2$ ), medida mediante

## 2 INTRODUCCIÓN

termopares, el área de la muestra medida ( $A$ ) y la distancia entre esos dos puntos ( $L$ ), se puede obtener la conductividad térmica del material ( $\lambda$ ) mediante la ecuación,

$$\lambda = \frac{Q L}{A \Delta T} \quad (2.17)$$

En este montaje es necesario medir el flujo de calor que fluye a través del sistema en algún punto del mismo, o bien se mide el calor que entra en la muestra o bien se mide el calor que sale de la misma. Este calor se suele medir mediante un transductor de flujo de calor situado entre la muestra y uno de los focos, aunque alternativamente se puede medir el calor aplicado al calentador, si se encuentra debidamente aislado y asumir que todo ese calor fluye a través de la muestra.

Para una correcta medida del flujo de calor que atraviesa la muestra, el sistema ha de ser lo más aislando (adiabático) posible. Por ello la conducción, la convección y la radiación han de ser minimizados. Para minimizar el calor perdido a través de la conducción, se debe poner en contacto la cantidad de superficie estrictamente necesaria y este contacto se debe hacer con el material más aislante posible. La convección es el único mecanismo que puede ser eliminado por completo haciendo uso de un alto vacío. Si no existe un gas que se emplee como medio para transmitir el calor, este mecanismo desaparece. A nivel de un laboratorio no se puede obtener un vacío perfecto, no obstante, con una bomba de vacío se pueden alcanzar niveles de vacío suficientes como para considerar despreciable este mecanismo. La radiación, al igual que ocurre con la conducción, no se puede eliminar por completo por lo que debe ser minimizada. Esto se puede lograr recubriendo la superficie caliente con materiales de baja emisividad ( $\epsilon$ ), generalmente superficies brillantes o pulidas, o consiguiendo una temperatura de los alrededores igual a la del foco que se quiera aislar. No obstante, dado que las pérdidas nunca son nulas, la medida de la conductividad siempre es sobreestimada si se mide el flujo saliente del foco caliente o infraestimada si se mide el flujo entrante al foco frío.

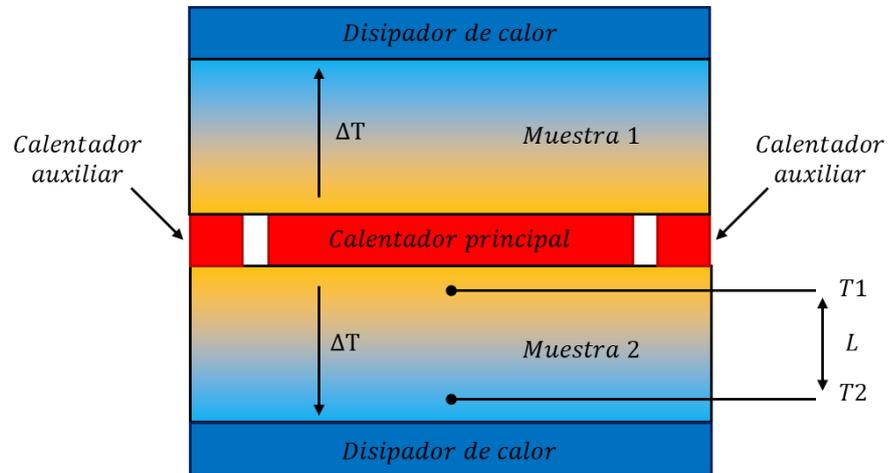
#### Guarded hot plate

Este método, al igual que el anterior consiste en crear un gradiente de temperatura en el interior de la muestra y medir la diferencia de temperaturas entre dos de sus puntos. La diferencia reside en que en este caso el calentador se encuentra en el centro del dispositivo y son necesarias dos muestras que se colocarán en la parte superior y en la parte inferior del calentador (ver Fig. 15). Además, se añaden dos calentadores auxiliares que evitan las pérdidas en el plano principal del calentador ya que estos se encuentran a la misma temperatura y no existe flujo de calor entre ellos.

A la hora de determinar la conductividad térmica basta con la aplicación de la ecuación (2.17), pero teniendo en cuenta que en este caso el flujo de calor que pasa por cada una de las muestras

2 INTRODUCCIÓN

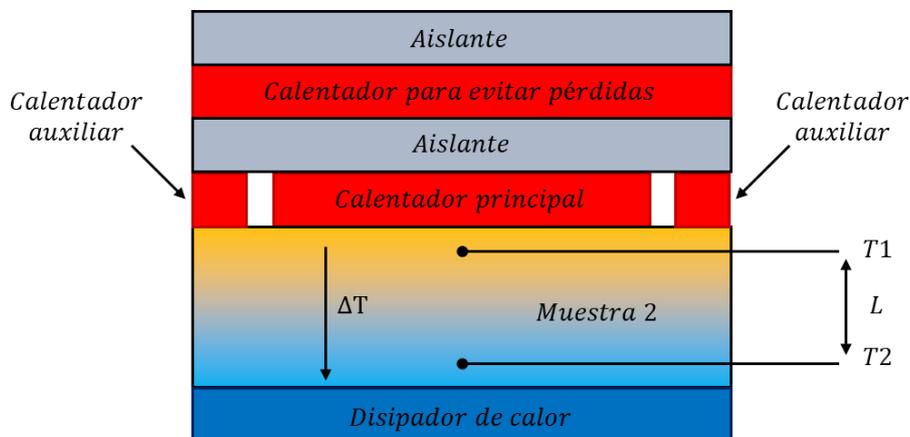
es la mitad del que suministra el calentador ya que se divide entre ambas muestras y el área no es el área de la muestra sino el área del calentador.



**Fig. 15.** Dibujo esquemático de las partes más importantes de una medida Guarded hot plate.  $T_1$  y  $T_2$  representan dos termopares separados por una distancia  $L$ . El calentador auxiliar es empleado para evitar las pérdidas del calentador principal.

Aunque se introduce una incertidumbre en la medida ya que ambas muestras no son idénticas, esta configuración permite a este método ser más exacto, ya que el calentador tiene menor superficie expuesta a pérdidas. Con este método se consiguen errores inferiores a 1% para materiales con bajas conductividades térmicas a temperatura ambiente e inferiores a 5% para materiales con un amplio rango de conductividades y desde temperaturas de  $-170\text{ °C}$  hasta temperaturas superiores de  $800\text{ °C}$  [20].

Para evitar la utilización de dos muestras también se puede emplear el montaje de la Fig. 16 en el que simplemente se sustituye una de las muestras por un aislante y otro calentador. En este caso, el flujo de calor que pasa por la muestra es el que suministra el calentador.



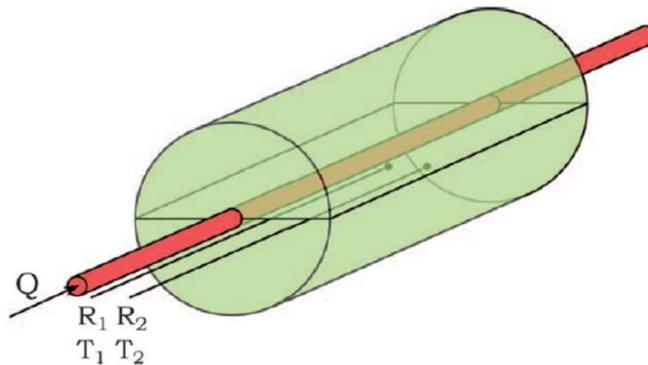
**Fig. 16.** Partes principales del sistema de medida Guarded hot probe modificado.  $T_1$  y  $T_2$  representan dos termopares separados por una distancia  $L$ . El calentador auxiliar es empleado para evitar las pérdidas del calentador principal.

### Medida del flujo radial

Este tipo de medidas consisten en crear un gradiente de temperaturas desde el eje central de un cilindro hacia la superficie exterior, insertando un calentador de hilo en su eje principal. Una vez alcanzado el estado estacionario, se miden las temperaturas ( $T_1$  y  $T_2$ ) en dos puntos separados de dicho eje ( $R_1$  y  $R_2$  en la Fig. 17). Conociendo la potencia aplicada al hilo ( $Q$ ) y la longitud de la muestra, se puede determinar la conductividad térmica como,

$$\lambda = \frac{Q \ln\left(\frac{R_2}{R_1}\right)}{2\pi L(T_1 - T_2)} \quad (2.18)$$

Este tipo de medidas pueden realizarse a elevadas temperaturas (más de 1000 °C) manteniendo aceptables valores de error ya que este método es uno de los más fiables para la determinación de la conductividad térmica [20].



**Fig. 17.** Sistema de medida de la conductividad térmica con flujo de calor radial.  $Q$  representa el calor aplicado por el hilo (rojo) provocando un perfil lineal de temperaturas hasta la superficie exterior de la muestra (verde).  $T_1$  y  $T_2$  representan dos termopares situados a una distancia  $R_1$  y  $R_2$  del eje central de la muestra, respectivamente.

El principal inconveniente de este tipo de medidas es el tamaño que debe tener la muestra, ya que esta debe ser capaz de alojar los dos termopares para la medida de las temperaturas. Además, para conseguir una buena precisión es necesario que la muestra tenga una relación longitud/área alta y se deben aislar los extremos.

### Sensor Hot disk

Un sensor Hot disk (también conocidos como sensores TPS) es un pequeño dispositivo que mide la variación de la temperatura en su propia superficie cuando aplica un flujo de calor al ensamblarse entre dos muestras. Este tipo de dispositivos no requiere de un montaje como los métodos vistos anteriormente y tiene la principal ventaja de ofrecer medidas rápidas, ideales para evaluar gran cantidad de muestras. Este tipo de sensores se encuentran disponibles en diferentes tipos de materiales y geometrías, permitiéndoles operar en un amplio rango de temperaturas, por

2 INTRODUCCIÓN

ejemplo, el dispositivo que se ve en la Fig. 18 opera desde  $-160\text{ }^{\circ}\text{C}$  hasta  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$  con un error inferior al 5%, de la empresa ThermTest Inc.

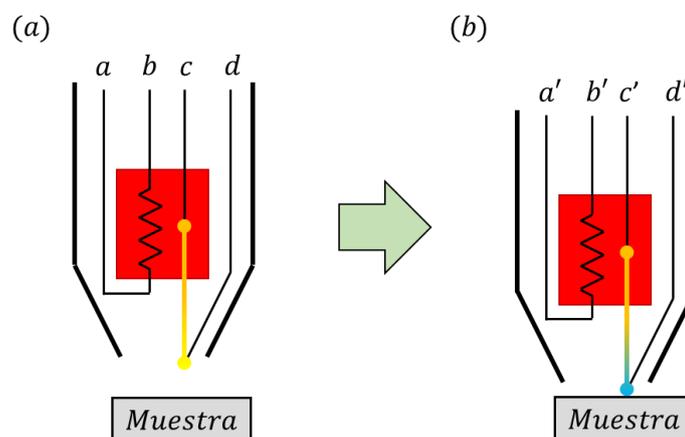


**Fig. 18.** Sensor Hot disk de la empresa ThermTest Inc. [21].

El principal inconveniente de este dispositivo es la necesidad de disponer de dos muestras para realizar medidas de precisión. No obstante, es uno de los dispositivos que puede realizar medidas en materiales de pequeño tamaño.

Comparador térmico

Otro dispositivo que permite obtener la conductividad térmica de un material de forma rápida y sin la necesidad de realizar un montaje de precisión es un comparador térmico como el que se muestra en la Fig. 19.



**Fig. 19.** Esquema ilustrativo del funcionamiento de un comparador térmico para medidas rápidas en reposo (a) y contactado con la muestra (b). Los cables a y b aplican la corriente a la resistencia para elevar la temperatura de la placa (rojo), los cables c y d son los encargados de medir la diferencia de temperatura entre la placa y la muestra.

Este dispositivo está compuesto principalmente por dos uniones que actúan como termopares. En su posición de reposo y sin estar en contacto con la muestra, una de las uniones es calentada mediante una resistencia interna mientras que la otra unión se encuentra en la parte exterior del tubo, a temperatura ambiente. Cuando la segunda unión toca la muestra su temperatura disminuye,

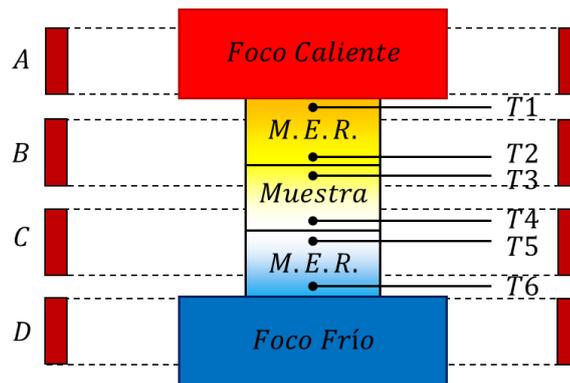
2 INTRODUCCIÓN

ya que el calor es evacuado hacia este material y, por tanto, la diferencia de potencial (temperatura) que aparece entre las uniones es mayor. Si la conductividad térmica del material es mayor, el voltaje medido también lo es, permitiendo realizar un calibrado con materiales estándar de referencia y sacar el valor de la conductividad térmica a partir de una curva de calibración.

Este tipo de medida alcanza el estado estacionario a los pocos segundos de poner la pieza en contacto, convirtiéndolo en una de las formas más rápidas de medir la conductividad térmica, por lo que es muy empleado en la obtención de primeros resultados.

Comparadores térmicos de precisión

También existen comparadores térmicos más precisos que, además, permiten medir la conductividad térmica de los materiales con precisión a temperaturas muy superiores a la ambiente. El principio de funcionamiento es muy diferente al comparador térmico visto anteriormente. En este caso la muestra es comparada con otras dos que se encuentran en contacto con ella.



**Fig. 20.** Esquema ilustrativo del funcionamiento de un comparador térmico de precisión. Los calentadores circulares (A, B, C y D) se muestran en vista seccional, las muestras estándar de referencia se muestran con la abreviación M.E.R. y se muestran los termopares empleados para conocer el flujo de calor a través del sistema (T1, T2, T5 y T6) y la diferencia de temperaturas en el interior de la muestra a medir (T3 y T4) para conocer su conductividad térmica.

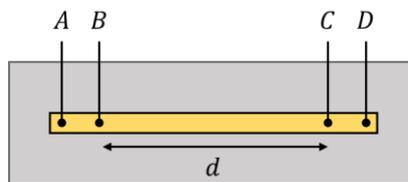
En la Fig. 20 se muestra un esquema simplificado de un método que ha sido empleado a más de 800 °C. En ella se pueden ver cuatro calentadores circulares (A, B, C y D) encargados de mantener la temperatura de todo el montaje similar a la de los alrededores. Cada uno de estos calentadores posee un termopar para su propio control permitiendo que la temperatura de los alrededores varíe de forma similar a la variación de temperatura dentro de la muestra evitando así las pérdidas por radiación hacia el ambiente. Los demás termopares son los encargados de la medida del flujo de calor de todo el sistema a través de la medida en las muestras estándares de referencia (T1, T2, T5 y T6) y de la medida del gradiente de calor a través de la muestra que se desee evaluar (T3 y T4) para calcular la conductividad térmica con la ecuación (2.17).

2 INTRODUCCIÓN

La principal desventaja de este método es que se emplean dos muestras estándar de referencia que deben tener una conductividad térmica parecida a la muestra que se evalúa, para así poder tener una buena medida del flujo de calor que circula a través de todo el sistema. Este método es más costoso de preparar y más caro pero a cambio se obtienen valores de conductividad térmica con mayor precisión.

Técnica  $3\omega$

La técnica  $3\omega$  es otra técnica que funciona mediante un principio completamente diferente a los métodos vistos hasta ahora. Es capaz de determinar la conductividad térmica de una muestra mediante la aplicación de una onda de corriente alterna y la medida de la onda de voltaje que ésta genera. Para la realización de este ensayo, una pequeña tira de metal es depositada sobre la muestra que se desea medir (aislando la tira eléctricamente). Esta tira de metal es conectada en sus extremos (conexiones A y D de la Fig. 21) a una fuente de corriente alterna capaz de aplicar diferentes frecuencias. Otros dos contactos (B y C en la Fig. 21) se realizan en la parte interior de esta tira de metal, que son los encargados de medir la onda de voltaje que se obtiene. Simplemente midiendo la respuesta a dos frecuencias diferentes se puede obtener la conductividad térmica de la muestra. En la Fig. 21 se puede ver un esquema explicativo del montaje empleado para este método, donde  $d$  es la distancia entre las conexiones de voltaje (B y C).



**Fig. 21.** Simplificación de la vista superior de la muestra cuando se emplea la técnica  $3\omega$ , donde se puede ver la tira metálica (amarillo) sobre la muestra (gris).

Durante la realización de este ensayo se aplica una corriente de frecuencia constante a la tira de metal que se calienta al doble de esta frecuencia ya que se genera calor en cada medio ciclo de la onda de corriente. Esta onda de temperatura sale desde la tira radialmente y provoca que la onda de voltaje medida por los contactos interiores tenga dos componentes, una componente a la frecuencia de la corriente aplicada y la otra componente al doble de esa frecuencia (a la frecuencia de la onda de temperatura). Si se multiplican esas dos componentes se obtiene una tercera con frecuencia el triple de la aplicada (de ahí el nombre  $3\omega$  de esta técnica). Este procedimiento se repite para dos frecuencias diferentes y con los voltajes de esta tercera componente a estas dos frecuencias, se puede calcular la conductividad térmica de la muestra con la ecuación,

$$\lambda = \frac{V^3 \ln \frac{\omega_1}{\omega_2}}{4\pi d R^2 (V_{3,1} - V_{3,2})} \frac{\partial R}{\partial T} \quad (2.19)$$

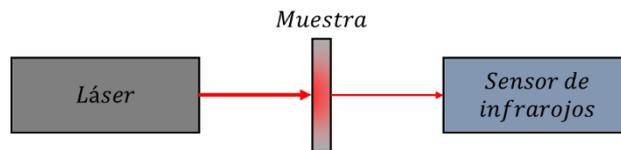
## 2 INTRODUCCIÓN

Donde  $\lambda$  es la conductividad térmica de la muestra,  $V_{3,1}$  y  $V_{3,2}$  son las amplitudes de los voltajes de la onda  $3\omega$  a las frecuencias  $\omega_1$  y  $\omega_2$ ,  $R$  es la resistencia del metal entre los contactos interiores separados por una distancia  $d$  y  $V$  representa la amplitud del voltaje a cualquier frecuencia aplicada.

La única consideración geométrica a tener en cuenta para la realización de este montaje es que el borde de la tira metálica esté suficientemente separado del borde de la muestra, para evitar interferencias debidas a rebotes de las ondas de temperatura con los bordes. Pueden verse más detalles en la referencia [22], no obstante, esta técnica no está muy extendida comercialmente.

Medida láser

A elevadas temperaturas, las pérdidas por radiación se vuelven cada vez más importantes por lo que los métodos vistos anteriormente para la obtención de la conductividad térmica se vuelven más difíciles de implementar. Esto hace que una de las técnicas más empleadas para la medida de la conductividad térmica sea, en realidad, una medida de la difusividad térmica basada en un dispositivo láser como el que se muestra en la Fig. 22.



**Fig. 22.** Esquema simplificado de los elementos principales de la medida de la conductividad térmica mediante láser. Las flechas rojas representan el haz láser.

Para este tipo de medidas solo hace falta un emisor láser y un sensor de infrarrojos. Uno de los lados de la muestra es irradiada por el láser de forma pulsada y en el otro lado de la muestra se observan las variaciones de temperatura que aparecen en el lado opuesto al irradiado. Para que este método funcione correctamente, la muestra evaluada debe tener un área muy grande comparada con su espesor.

La forma de obtener la difusividad térmica mediante este método es midiendo el tiempo que se tarda en alcanzar la mitad de la temperatura en el estado estacionario cuando el láser está continuamente irradiando pulsos. Conociendo este tiempo y el espesor de la muestra a medir se puede calcular la difusividad térmica de la muestra mediante la ecuación,

$$\alpha = \frac{1.37d^2}{\pi^2 t_{1/2}} \quad (2.20)$$

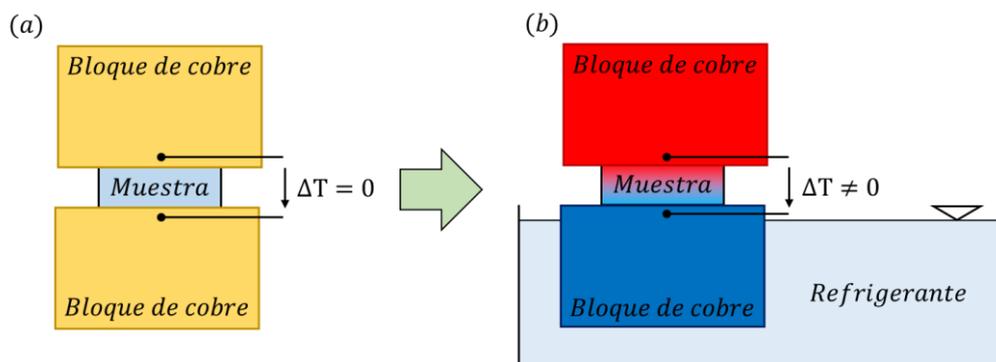
Donde  $\alpha$  es la difusividad térmica,  $d$  es el espesor de la muestra y  $t_{1/2}$  es la mitad del tiempo en el que la muestra consigue el estado estacionario.

2 INTRODUCCIÓN

Se debe tener en cuenta que este método mide la difusividad térmica de la muestra y para obtener la conductividad térmica a partir de esta difusividad es necesario conocer el calor específico de la muestra y su densidad. Sin embargo, esta técnica es preferida por muchos debido a que no es necesaria una corrección de las pérdidas de calor a diferentes temperaturas.

Método de Ioffe & Ioffe

Para la medida de la conductividad térmica también existen métodos dinámicos que suelen requerir menos tiempo de medida aunque no poseen la misma precisión. Uno de estos métodos es el método de Ioffe & Ioffe. Este método requiere de un muestreo de las temperaturas pero a pesar de ello, el montaje también es muy sencillo, como se puede ver en la Fig. 23.



**Fig. 23.** Esquema simplificado del método de medida de la conductividad térmica propuesto por Ioffe & Ioffe, antes de empezar la medida (a) y durante la medida (b).

Este método mide la conductividad térmica de la muestra muestreando las temperaturas de los bloques superior e inferior con el tiempo. Antes de empezar el ensayo la temperatura de todo el montaje es constante y es entonces cuando se pone la muestra entre los bloques de cobre. Para mejorar el contacto es aconsejable usar algún tipo de grasa o pintura térmica y se hace un poco de presión sobre el bloque superior. Al empezar el ensayo, el bloque inferior es sumergido en un refrigerante provocando que el calor que tiene acumulado el bloque superior fluya a través de la muestra ensayada. De este modo, conociendo la capacidad térmica del bloque superior y la variación de su temperatura con el tiempo, se puede calcular la potencia térmica que pasa a través de la muestra,

$$Q = C_{bloque} \frac{\partial T}{\partial t} \tag{2.21}$$

Donde  $Q$  hace referencia a la potencia térmica que se extrae del bloque superior de cobre y  $C_{bloque}$  es la capacidad térmica del bloque de cobre que es la multiplicación del calor específico del bloque por su masa.

## 2 INTRODUCCIÓN

---

Con el calor que pasa a través de la muestra, la diferencia de temperaturas que se mide con los termopares, y el área y longitud de la muestra, se puede determinar la conductividad térmica usando la ecuación (2.17).

Para mejorar este método también se pueden aplicar las medidas vistas anteriormente para la eliminación de las pérdidas de calor del bloque superior o utilizar muestras estándar de referencia para calcular las pérdidas de calor del método. Además, el uso de muestras de diferente longitud también permite estimar la resistencia térmica de los contactos entre los bloques y la muestra, esto es especialmente importante si las temperaturas son medidas en los bloques de cobre y no dentro de la muestra.

Durante la realización de este ensayo, el calor acumulado en la muestra ensayada contribuye al calor que ha salido del bloque superior por lo que la capacidad térmica de este bloque debe ser incrementada en un tercio de la capacidad térmica de la muestra (el valor de la capacidad térmica de la muestra no es necesario que sea preciso).

Por último solo mencionar que el cálculo de la conductividad térmica no debe realizarse ni al principio del ensayo, cuando no se ha alcanzado un estado estacionario, ni al final del ensayo, cuando las temperaturas son demasiado parecidas y las pérdidas de calor son mayores en el bloque de cobre superior.

## 3 Parte experimental

- 3.1 Introducción a la espectroscopía de impedancia
  - 3.1.1 Fundamentos de la técnica
  - 3.1.2 Circuitos equivalentes en termoelectricidad
- 3.2 Medidas de impedancia
- 3.3 Montaje experimental
- 3.4 Muestras de referencia

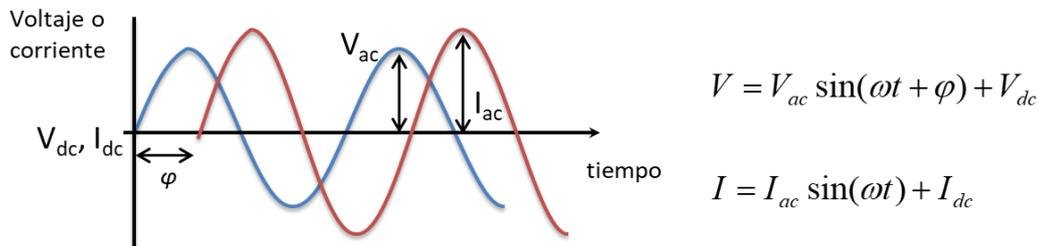
Este capítulo se divide en tres secciones diferentes, en la primera de ellas se presenta la técnica de espectroscopía de impedancia y su utilidad para la caracterización de materiales termoeléctricos. En la segunda de ellas se explica el montaje experimental realizado para la determinación de las propiedades térmicas, detallando los materiales empleados y las medidas realizadas. Finalmente, en la tercera sección se presentan las muestras que se emplearon tanto para la calibración del instrumento como para el posterior análisis de errores.

### 3.1 Introducción a la espectroscopía de impedancia

#### 3.1.1 Fundamentos de la técnica

La espectroscopía de impedancia es una técnica ampliamente usada para la caracterización de las propiedades de los materiales en diferentes aplicaciones como en corrosión [23], células fotovoltaicas [24], pilas de combustible [25], baterías [26] o supercondensadores [27]. Este amplio uso se debe a las buenas características que posee esta herramienta, entre ellas, existen equipos comerciales muy fiables y precisos, permite la separación de los procesos que ocurren en los dispositivos y se puede emplear en condiciones de trabajo.

La técnica consiste en la aplicación de una onda sinusoidal de baja amplitud (que puede ser de corriente o de voltaje) a cierta frecuencia. Por su baja amplitud, existirá una proporcionalidad entre el voltaje y la corriente, de manera que la aplicación de una onda de corriente generará una onda de voltaje proporcional, que pueden estar desplazadas por cierto valor de fase  $\varphi$ .

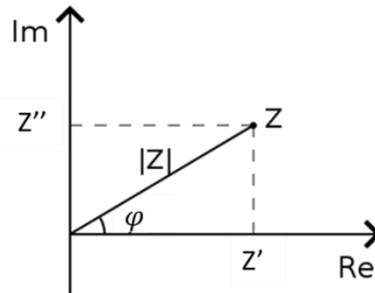


**Fig. 24.** Señales aplicadas y registradas en la medida de impedancia para una cierta frecuencia, intensidad de corriente (rojo) y voltaje (azul).

La impedancia se representa mediante un punto en el plano complejo, definido por el módulo del vector impedancia y su ángulo (ver Fig. 25). El módulo se calcula la división del voltaje entre la corriente como muestra la ecuación,

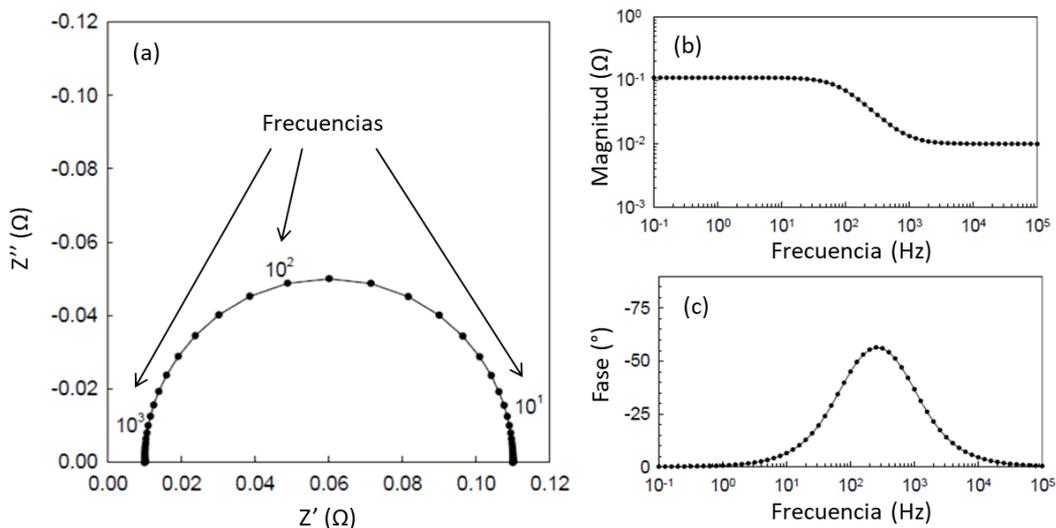
$$|Z| = \frac{V_{ac}}{I_{ac}} \tag{3.1}$$

y el ángulo viene dado por la fase.



**Fig. 25.** Representación en el plano complejo de una medida de impedancia a una única frecuencia (un solo punto).

Todo el experimento descrito anteriormente se realiza para diferentes valores de frecuencia, dando lugar a diferentes puntos en el plano complejo que conforman el llamado espectro de impedancias (ver Fig. 26). Normalmente se suelen usar rangos de frecuencia entre 1 MHz y 10 mHz, con un total de 40 a 60 puntos distribuidos logarítmicamente. Los resultados de impedancia suelen presentarse de dos formas, mediante los conocidos como diagramas Nyquist (en el plano complejo, Fig. 26a) o mediante diagramas de Bode (Fig. 26b y Fig. 26c), que recogen la variación de diferentes parámetros, como pueden ser la magnitud de la impedancia o el valor de la fase, en función de la frecuencia.



**Fig. 26.** Diferentes formas de representar las medidas de impedancia: en el plano complejo (Nyquist) (a) y usando diagramas de Bode (b y c).

Los resultados de impedancia normalmente son analizados usando circuitos equivalentes, que son construidos en base a los fenómenos físicos que gobiernan el sistema. En la Fig. 27 se puede observar la simulación de los resultados que se obtendrían para una resistencia de 100 Ω, donde la magnitud se mantiene constante y no se produce un cambio de fase al variar la frecuencia. Al mantenerse la fase nula, no se observa parte imaginaria en ninguna de las frecuencias medidas,

3 PARTE EXPERIMENTAL

provocando la superposición de los puntos en el diagrama Nyquist, por lo que solo se puede observar un punto en el eje x a una distancia del origen igual al valor de la resistencia.

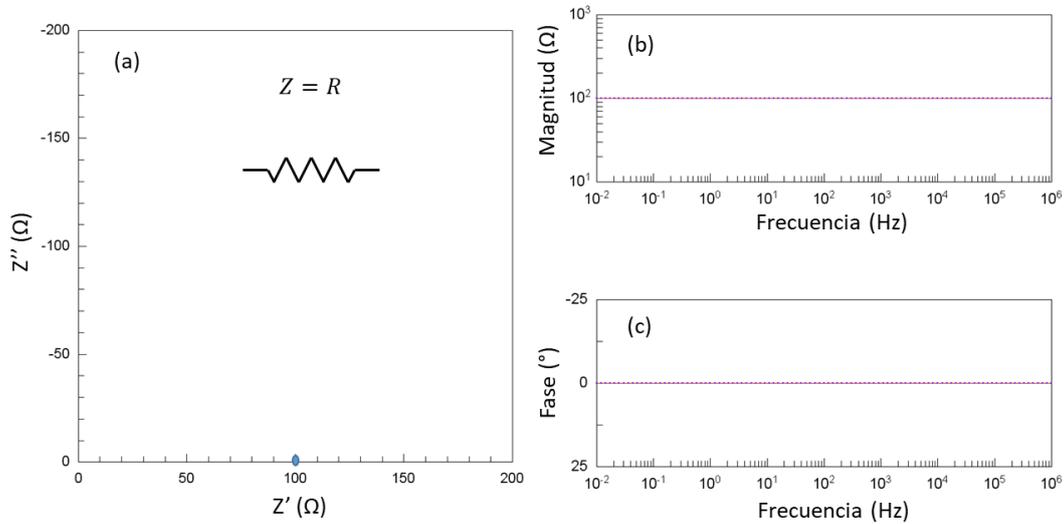


Fig. 27. Representación de una resistencia en los diagramas Nyquist (a) y de Bode (b, c).

Un circuito equivalente formado por una resistencia en serie a un condensador muestra una respuesta como la que se puede observar en la Fig. 28. En este caso el corte con el eje real indica el valor de la resistencia y el valor del capacitor se puede estimar a partir del ajuste a la ecuación teórica.

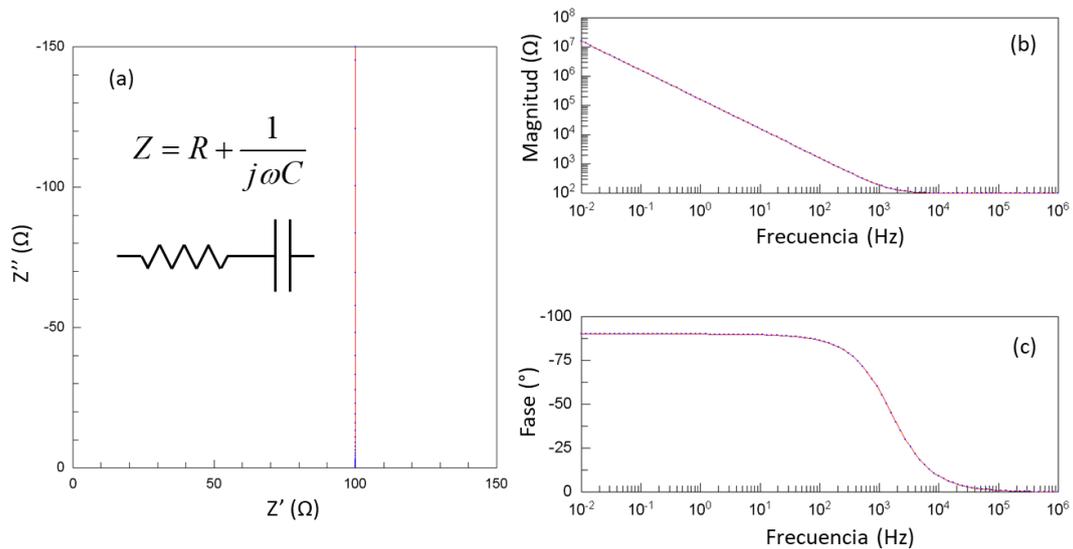
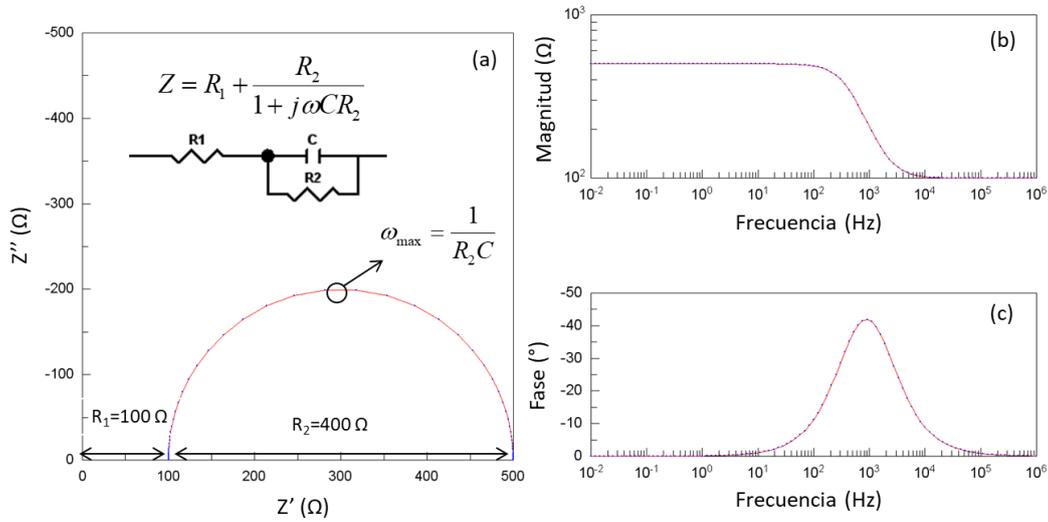


Fig. 28. Representación de una resistencia en serie con un condensador en los diagramas Nyquist (a) y Bode (b y c).

Otro ejemplo de circuito equivalente típico es la conexión en serie de una resistencia con el paralelo entre otra resistencia y un condensador, como se puede ver en la Fig. 29. Este circuito,

3 PARTE EXPERIMENTAL

por ejemplo, es muy empleado en el campo de la corrosión. Gráficamente  $R_1$ ,  $R_2$  y  $C$  se pueden identificar como se indica en la propia figura.

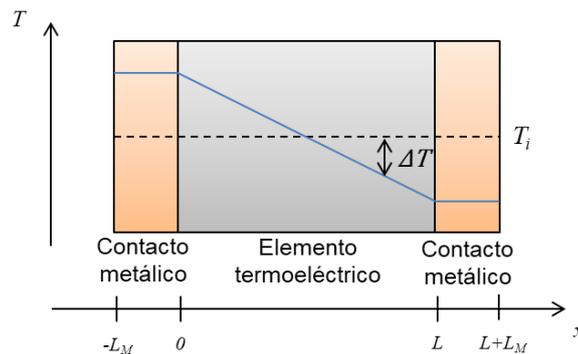


**Fig. 29.** Representación de una resistencia en serie con el paralelo de una resistencia y un condensador en los diagramas Nyquist (a) y Bode (b, c).

**3.1.2 Circuitos equivalentes en termoelectricidad**

Los circuitos equivalentes que describen los fenómenos termoelectricos han sido desarrollados recientemente [28]. Los mismos se obtienen principalmente tras resolver la ecuación de calor del sistema termoelectrico.

Para obtener los circuitos equivalentes se considera un elemento termoelectrico de longitud  $L$  y de sección  $A$ , insertado entre dos contactos metalicos de longitud  $L_M$  y de sección igual al elemento termoelectrico (ver Fig. 30).



**Fig. 30.** Perfil de temperatura (línea continua) que se genera en un elemento termoelectrico de tipo n por el que circula una corriente positiva. La línea discontinua indica la temperatura inicial  $T_i$  y  $\Delta T$  la temperatura respecto a su valor inicial.

En este sistema, el efecto Joule asociado al paso de corriente se desprecia, debido a la baja amplitud de corriente y alta conductividad eléctrica que normalmente exhiben los materiales termoelectricos. También se considera el sistema adiabático (no intercambia calor con el

ambiente) y las propiedades térmicas y termoeléctricas de los materiales independientes de la temperatura.

La diferencia de potencial  $V$  en el elemento termoeléctrico contactado viene determinada tanto por la caída óhmica como por la contribución del efecto Seebeck,

$$V = IR + S[T(L) - T(0)] \quad (3.2)$$

donde  $I$  representa la corriente que circula por el elemento termoeléctrico,  $R$  la resistencia óhmica del sistema,  $S$  el coeficiente Seebeck y  $T(x)$  la temperatura en la posición  $x$ .

Para obtener la impedancia  $Z$  del sistema es necesario dividir esta diferencia de voltaje entre la corriente que circula por el elemento,

$$Z(t) = \frac{V}{I} = R + \frac{S[T(L) - T(0)]}{I} \quad (3.3)$$

Teniendo en cuenta que la diferencia entre la temperatura de ambos extremos del material termoeléctrico,  $T(L) - T(0)$ , es el doble del incremento de temperatura en una unión respecto de la temperatura inicial ( $\Delta T$  en la Fig. 30), la ecuación (3.3) queda,

$$Z(t) = R - \frac{S2\Delta T(0)}{I} \quad (3.4)$$

La impedancia se puede definir en el dominio de la frecuencia mediante el cociente de las transformadas de Laplace del voltaje y la corriente,

$$L\{\Delta T\} = \int_0^{\infty} \Delta T \exp(-j\omega t) dt = \theta \quad (3.5)$$

$$i_0 = L\{I(0)\} \quad (3.6)$$

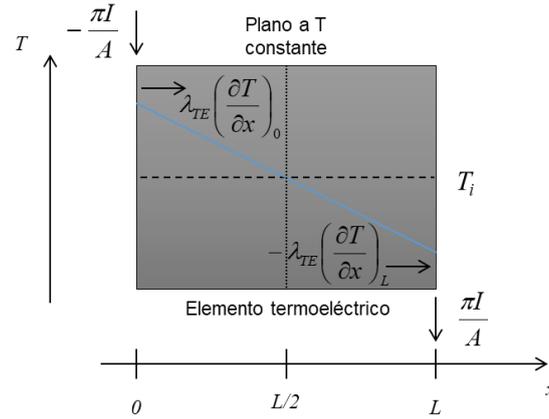
Así, la ecuación (3.4) queda,

$$Z(j\omega) = R - \frac{S2\theta(0)}{i_0} \quad (3.7)$$

Por lo tanto, para conocer la impedancia de nuestro sistema en función de la frecuencia aplicada es necesario conocer la evolución de la temperatura en la posición  $x=0$  con dicha frecuencia.

En el caso de un elemento termoeléctrico con longitud de contacto despreciable (usando pintura de plata, por ejemplo) todo el calor generado en las uniones por el efecto Peltier al aplicar corriente es conducido hacia el interior del material termoeléctrico (Fig. 31).

3 PARTE EXPERIMENTAL



**Fig. 31.** Flujos de calor en un elemento termoeléctrico considerando los contactos de longitud despreciable. La línea continua indica la temperatura tras aplicar corriente y la discontinua la inicial.

La temperatura en el interior del material termoeléctrico puede ser obtenida a partir de la ecuación de calor y las condiciones de contorno en el plano  $x=0$  y  $x=L/2$ ,

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = \frac{1}{\alpha_{TE}} \frac{\partial T}{\partial t} \quad (3.8)$$

$$-\frac{\pi_0 I_0}{A} + \lambda_{TE} \left( \frac{\partial T}{\partial x} \right)_0 = 0, \text{ en } x=0 \quad (3.9)$$

$$T(L/2, t) = T_i, \text{ en } x=L/2 \quad (3.10)$$

donde  $\alpha_{TE}$  representa la difusividad térmica del material termoeléctrico,  $t$  el tiempo,  $\pi_0$  representa el coeficiente Peltier en  $x=0$ ,  $\lambda_{TE}$  la conductividad térmica del material termoeléctrico y  $T_i$  la temperatura inicial del sistema.

Resolviendo la ecuación (3.8) en el dominio de la frecuencia teniendo en cuenta las condiciones de contorno (ecuaciones (3.9) y (3.10)), se llega a la ecuación para  $x=0$ ,

$$\theta(0) = -\frac{\pi_0 j_0 L_H}{\lambda_{TE} A} \left( \frac{j\omega}{\omega_{TE}} \right)^{-0.5} \tanh \left\{ \left( \frac{j\omega}{\omega_{TE}} \right)^{0.5} \right\} \quad (3.11)$$

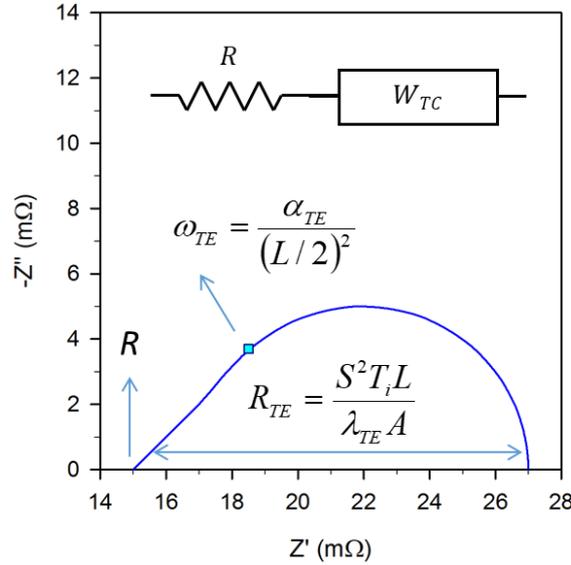
Donde  $L_H=L/2$ ,  $j=\sqrt{-1}$ ,  $\omega=2\pi f$ , siendo  $f$  la frecuencia y  $\omega_{TE}=\alpha_{TE}/(L_H)^2$  es la frecuencia angular característica. Esta ecuación permite resolver la ecuación (3.7) dando lugar a la ecuación que define la impedancia en función de la frecuencia,

$$Z_{TE}(j\omega) = R + R_{TE} \left( \frac{j\omega}{\omega_{TE}} \right)^{-0.5} \tanh \left\{ \left( \frac{j\omega}{\omega_{TE}} \right)^{0.5} \right\} \quad (3.12)$$

que puede ser representada como la combinación en serie de  $R$  con un elemento Warburg de temperatura constante ( $W_{TC}$ ), definido por el último término de la Ec (3.12).

## 3 PARTE EXPERIMENTAL

En la Fig. 32 se puede ver una simulación del espectro de impedancia que se obtiene para un elemento termoeléctrico de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  de  $1 \text{ mm}^2$  de área y  $1,5 \text{ mm}$  de longitud, junto con el circuito equivalente descrito.



**Fig. 32.** Simulación del espectro de impedancia de un elemento termoeléctrico de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  con  $1 \text{ mm}^2$  de área y  $1,5 \text{ mm}$  de longitud.

Cuando la influencia de los contactos no es despreciable parte del calor que se genera por efecto Peltier en cada unión se transfiere al contacto, y la otra parte se conduce hacia el interior del material termoeléctrico (ver Fig. 33). En este caso se ha de añadir la ecuación de calor en los contactos junto con las condiciones de contorno,

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = \frac{1}{\alpha_M} \frac{\partial T}{\partial t} \quad (3.13)$$

$$\left( \frac{\partial T}{\partial x} \right)_{-L_M} = 0, \text{ en } x = -L_M \quad (3.14)$$

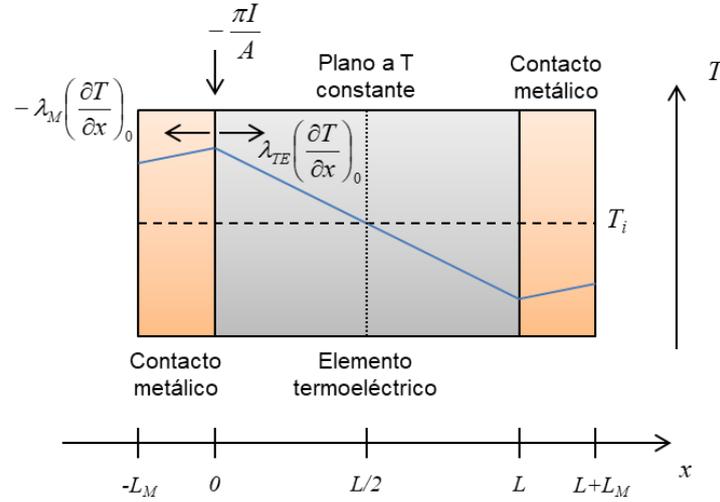
$$-\frac{\pi I}{A} - \lambda_M \left( \frac{\partial T}{\partial x} \right)_{0,M} + \lambda_{TE} \left( \frac{\partial T}{\partial x} \right)_{0,TE} = 0, \text{ en } x=0 \quad (3.15)$$

$$T(0)_M = T(0)_{TE}, \text{ en } x=0 \quad (3.16)$$

donde  $\alpha_M$  representa la difusividad térmica del contacto y  $\lambda_M$  su conductividad térmica. En el plano  $x = -L_M$  se considera una condición adiabática (ecuación (3.14)), en el plano  $x=0$  se considera el nuevo balance de flujos de calor (ecuación (3.15)), y en la unión se asume que no existe resistencia térmica de contacto y, por tanto, existe continuidad de la temperatura (ecuación

## 3 PARTE EXPERIMENTAL

(3.16)). En el plano  $x=L/2$  se mantiene de nuevo la condición de que la temperatura se mantiene constante (ecuación (3.10)).



**Fig. 33.** Flujos de calor en un elemento termoeléctrico considerando contactos metálicos, donde se puede ver la temperatura (línea azul), la temperatura inicial (línea discontinua) y los flujos de calor en las uniones del material termoeléctrico y los contactos.

Resolviendo las ecuaciones de transferencia del calor en el dominio de la frecuencia teniendo en cuenta las condiciones de contorno vistas, se puede obtener la impedancia en función de la frecuencia del sistema,

$$Z_{TE}(j\omega) = R + \left( \frac{1}{Z_{WTC}^{-1} + Z_{Wa}^{-1}} \right) \quad (3.17)$$

Donde  $Z_{Wa}$  representa un Warburg adiabático y viene definido por la ecuación,

$$Z_{Wa} = R_M \left( \frac{j\omega}{\omega_M} \right)^{-0.5} \coth \left\{ \left( \frac{j\omega}{\omega_M} \right)^{0.5} \right\} \quad (3.18)$$

donde  $R_M$  y  $\omega_M$  se definen como:

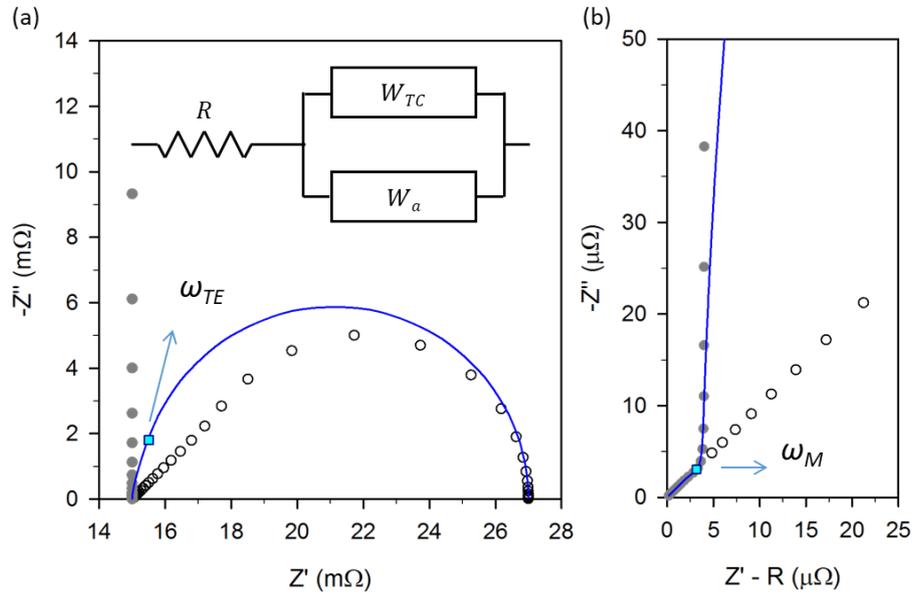
$$R_M = \frac{2S^2 T_i L_M}{\lambda_M A} \quad (3.19)$$

$$\omega_M = \frac{\alpha_M}{(L_M)^2} \quad (3.20)$$

En la Fig. 34 se puede ver una simulación del espectro de impedancia que se obtiene con una muestra de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  de  $1 \text{ mm}^2$  de área y  $1,5 \text{ mm}$  de longitud con contactos de cobre de  $0,2 \text{ mm}$  de longitud. En esta figura también se puede ver la forma del Warburg de temperatura constante (en

3 PARTE EXPERIMENTAL

círculos vacíos) correspondiente a la muestra sin influencia de los contactos eléctricos y la forma del Warburg adiabático (en círculos grises) que muestran el comportamiento cuando el calor no se difunde hacia el interior de la muestra. Finalmente, también se muestra (en la Fig. 34b) la ampliación de estas tres señales en la zona de más altas frecuencias.



**Fig. 34.** Simulación del espectro de impedancia que se obtiene con una muestra de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  de  $1 \text{ mm}^2$  de área y  $1,5 \text{ mm}$  de longitud con contactos de cobre de  $0,2 \text{ mm}$  de longitud.

### 3.2 Medidas de impedancia

Todos los ensayos de espectroscopía de impedancia de este estudio fueron realizados dentro de una caja de Faraday (caja metálica). Esto permite reducir el ruido en las medidas que pueda ser causado por radiación electromagnética exterior.

Las medidas fueron realizadas utilizando un potenciostato Autolab PGSTAT30 equipado con un módulo FRA2 analizador de impedancia. El programa Nova 1.11.2 fue empleado para manejar el potenciostato. Dicho programa ofrece la posibilidad de configurar varios parámetros a la hora de realizar las medidas de impedancia, como se observa en la Fig. 35. Para este tipo de medidas es importante configurar el rango de frecuencias, el número de puntos de medida y la amplitud. El resto de parámetros se dejaron por defecto.

El rango de frecuencias empleado ( $2 \text{ kHz} - 2 \text{ mHz}$ ) fue el mismo para todas las medidas realizadas, y se corresponde con los puntos que se encuentran en el cuadrante  $(+Z', -Z'')$ , ya que en ese cuadrante es donde se produce básicamente la respuesta termoeléctrica como se ha visto en la sección 3.1.2. A frecuencia muy altas ( $>2 \text{ kHz}$  en nuestro caso), los puntos del espectro de impedancia caen en el cuadrante  $(+Z', +Z'')$ , ya que se corresponden con la inductancia de todo el

## 3 PARTE EXPERIMENTAL

sistema. La máxima frecuencia elegida (2 kHz) se corresponde con el primer punto que cae en el cuadrante  $+Z'$ ,  $-Z''$ .

First applied frequency  Hz  
Last applied frequency  Hz  
Number of frequencies   
Frequency step  
 Linear  
 Logarithmic  
 Square root  
 Frequencies per decade  
Amplitude  A  TOP  
Wave type  
 Single sine  
 5 sines  
 15 sines  
Maximum integration time  s  
Minimum integration cycles   
Sample time domain  No  
Sample frequency domain  No  
Sample DC  Yes  
Calculate admittance  No  
Transfer function  Re-*j*Im  Re+*j*Im  
Lowest bandwidth   
Number of cycles to reach steady state   
Maximum time to reach steady state  s  
With a minimum fraction of a cycle

**Fig. 35.** Configuración de los parámetros de las medidas de impedancia.

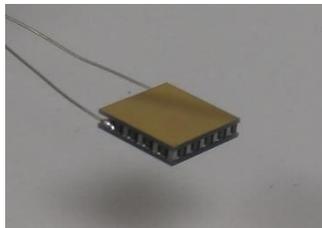
La frecuencia mínima fue elegida de manera que el semicírculo obtenido por los fenómenos termoeléctricos (ver Fig. 34) este bien definido, normalmente tomando al menos 4 puntos tras alcanzar el máximo del semicírculo. Sin embargo, cuanto menor es la frecuencia que se aplique, mayor es el tiempo que se tarda en obtener ese punto de medida y por tanto se incrementa significativamente el tiempo total de la medida. Teniendo en cuenta estos dos criterios se llegó a un compromiso entre ambos y se eligió 2 mHz, tardando la medida completa del espectro de impedancia unos 30 min.

El número de puntos en cada medida fue de 40, separados de forma logarítmica, como se muestra en la Fig. 35. Se eligió este valor teniendo en cuenta que no fuera muy pequeño, produciendo zonas poco nítidas y un espectro peor definido, ni muy alto donde daría lugar a largos tiempos de medida.

La amplitud de la corriente ha de ser optimizada, como se describe en el siguiente capítulo. Si la corriente que se aplica al módulo es demasiado baja, el efecto Peltier (proporcional a la corriente) podría ser poco significativo y dificultaría la obtención de la señal termoeléctrica. Además, los espectros podrían aparecer con ruido (puntos desalineados). Por otro lado, si la corriente que se aplica al módulo es demasiado grande, puede que se pierda el régimen de linealidad entre  $V$  y  $I$  y que se puedan dar modificaciones en los espectros de impedancia por posible efecto Joule.

### 3.3 Montaje experimental

En este trabajo se realizaron dos montajes experimentales diferentes. En ambos montajes la parte principal es un módulo termoeléctrico. Es un componente que se puede adquirir con facilidad y es relativamente económico. En este proyecto se empleó un módulo termoeléctrico de Custom Thermoelectric (Ref. 04801-9A30-18RB, USA), que es cuadrado de tamaño 10 mm x 10 mm (para tener unas dimensiones parecidas a las de las muestras a medir) y está formado por 96 elementos termoeléctricos (48 pares) [29]. Cada uno de los elementos termoeléctricos que forman el módulo tiene unas dimensiones de 0,6 mm x 0,6 mm x 1,05 mm y la distancia entre cada uno de ellos es de 0,3 mm. Las cerámicas tienen un espesor de 0,5 mm y se encuentran metalizadas para para que el módulo sea soldable. Este módulo puede verse en la Fig. 36.



*Fig. 36. Módulo termoeléctrico empleado en este trabajo.*

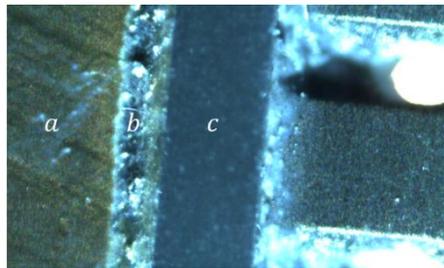
Para todos los ensayos, un bloque de cobre con dimensiones 10 mm x 10 mm x 50 mm fue empleado (la misma área que el módulo termoeléctrico). Éste se coloca en la parte inferior del módulo cuya función es disipar calor que genera el dispositivo para aumentar la respuesta termoeléctrica. La diferencia entre los dos montaje usados en este estudio radica en la forma en que se unió el bloque de cobre a la parte inferior del módulo, realizándose en el primer montaje mediante grasa térmica de  $\lambda=2.9$  W/Km (RS, Ref. 217-3835) y en el segundo montaje mediante soldado con el soldante convencional Pb60Sn40 de  $\lambda\sim 50$  W/Km.

En el segundo montaje el bloque de cobre fue soldado con doble finalidad. Por un lado, para aumentar la repetitividad entre los ensayos y, por el otro, para mejorar el contacto térmico entre el bloque de cobre y el módulo termoeléctrico. Además, el hecho de que el bloque de cobre se encuentre soldado reduce el tiempo de preparación de la muestra ya que no es necesario realizar este contacto.

Para la realización de esta soldadura se siguieron las recomendaciones dadas por el fabricante, que se pueden encontrar en la referencia [30]. La soldadura fue realizada en el lado del módulo donde no se encuentran soldados los cables, para evitar dañar la conexión de los mismos al módulo por las altas temperaturas durante el proceso de soldado. La superficie del bloque de cobre fue pulida hasta conseguir un acabado especular, con el objetivo de conseguir la menor rugosidad posible y el mejor contacto térmico. Para conseguir el acabado especular, primero fue pulida la

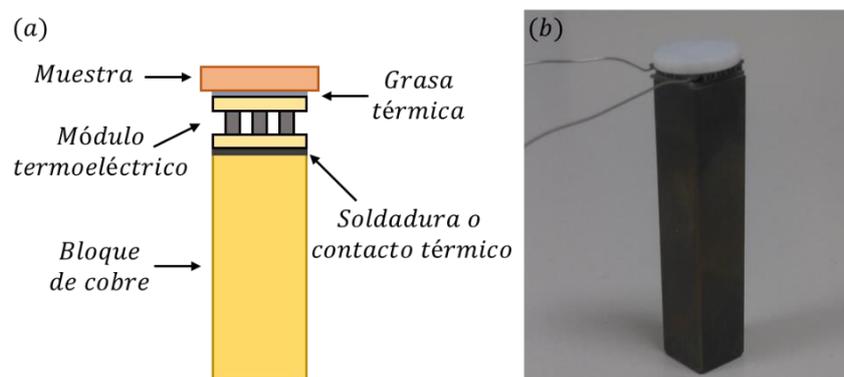
## 3 PARTE EXPERIMENTAL

superficie con tres lijas diferentes de carburo de silicio (marca Buehler) con 400, 800 y 1200 de tamaño de grano. Posteriormente se pulió usando polvo de diamante (Metadi II, de la empresa Buehler) sobre una tela especial para este fin (Texmet 1000, Buehler), y fue finalmente limpiada con agua y jabón y acetona (para eliminar cualquier tipo de residuo). La soldadura fue realizada a la menor temperatura posible para evitar dañar el módulo termoeléctrico, ya que no está preparado para trabajar a más de 200 °C. Para elevar la temperatura de la superficie a soldar, el bloque de cobre se puso encima de una placa calefactora y se registró la temperatura en esta superficie mediante un termopar tipo K (RS, Ref. 363-0250). Cuando se alcanzó una temperatura cercana a los 180 °C en la superficie del bloque de cobre, se cubrió toda la superficie con el soldante, se colocó el módulo termoeléctrico encima y se hizo presión mediante unas pinzas metálicas. Manteniendo la presión sobre el módulo termoeléctrico se apagó la placa calefactora dejando que la soldadura se enfriase poco a poco. El aspecto final de la soldadura obtenida puede verse en la Fig. 37.



**Fig. 37.** Soldadura (zona b) del bloque de cobre (zona a) a la cerámica metalizada del módulo termoeléctrico (zona c).

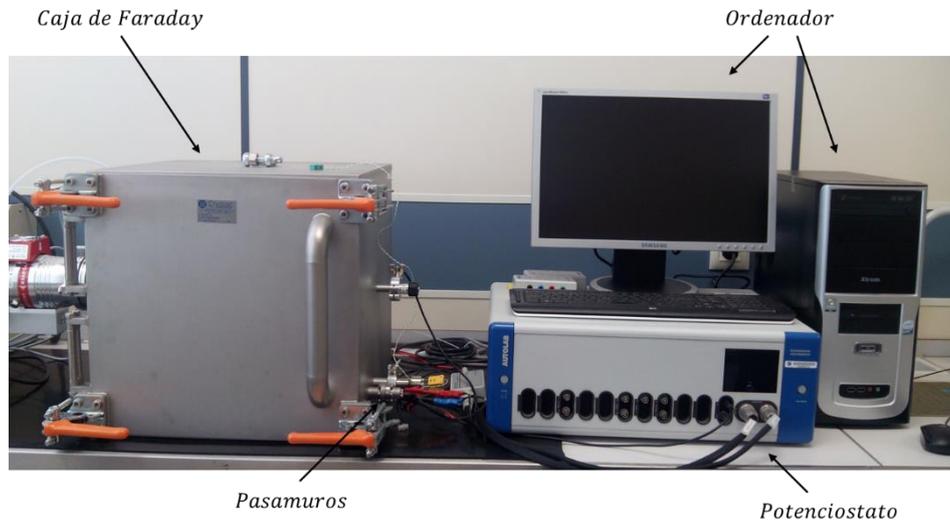
En el otro lado del módulo termoeléctrico (y también en ese mismo lado cuando se realizaron las medidas con el módulo sin soldar) se pone la muestra que se desea medir mediante la grasa térmica antes mencionada, que ayuda a mejorar el contacto térmico. Este montaje puede verse en la Fig. 38a, donde se muestra el montaje de forma esquemática y en la Fig. 38b, donde se muestra una foto del montaje real.



**Fig. 38.** Esquema representativo (no a escala) de las partes más importantes del montaje creado (a) y fotografía del montaje real del bloque de cobre soldado al módulo termoeléctrico (b).

## 3 PARTE EXPERIMENTAL

Tras completar el montaje, se introdujo el montaje en la caja de Faraday y los cables del módulo termoelectrico se conectaron al potenciostato para realizar las medidas de impedancia, como se muestra en la Fig. 39.



*Fig. 39. Sistema de medida utilizado con las partes que lo componen.*

### 3.4 Muestras de referencia

Las muestras empleadas en la realización de este trabajo fueron discos de 12,7 mm de diámetro y 2,0 mm de espesor, ya que es conveniente que el tamaño de las muestras empleadas y el del módulo termoelectrico sea similar. Las muestras empleadas se eligieron de forma que cubran un amplio rango de conductividades y difusividades térmicas para identificar los cambios que ocurran en las medidas de impedancia. En la Tabla 1 se muestran las muestras empleadas junto con el proveedor, el tipo de aleación, la densidad, la conductividad térmica y la difusividad térmica.

Tras recibir las muestras se les realizó un proceso de pulido y un lavado de la superficie que se vaya a colocar encima del módulo, con el objetivo de mejorar el contacto térmico. Para ello primero se realizó el mismo proceso descrito anteriormente para el bloque de cobre. Se pulieron las superficies con las tres lijas diferentes de carburo de silicio (400, 800 y 1200 de tamaño de grano), posteriormente se pulió usando el polvo de diamante finalmente se limpiaron las superficies con jabón y agua y luego con acetona (para eliminar cualquier tipo de residuo). Mencionar que para el PTFE no se lavó con acetona ya que reacciona con ella. Tras este proceso realizado al recibir las muestras, únicamente se realizó un pulido empleando la más fina de las tres lijas (1200 de tamaño de grano) entre cada una de las medidas.

## 3 PARTE EXPERIMENTAL

Muestra	Proveedor	Aleación	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Conductividad térmica (W/mK)	Difusividad térmica (mm <sup>2</sup> /s)
PTFE	Broncesval (España)	Puro	2,18	0,25	0,11*
Pyrex	Netsch (Reino Unido)	Material de referencia	2,22	1,10	0,65
BCR-724	LGC Standards (Reino Unido)	Material estándar de referencia	2,48	4,06	1,89
Acero inoxidable	Asucer (España)	AISI 304	7,8*	14,00*	3,77*
Bronce	Broncesval (España)	B-10	8,7	50,63	15,31*
Aluminio	Broncesval (España)	Al-Cu 2030	2,8	135,00	54,94*

**Tabla 1.** Especificaciones y propiedades térmicas de las muestras empleadas. Todos los valores fueron obtenidos de los diferentes proveedores a excepción de los valores marcados con un \*, que fueron obtenidos de fuentes alternativas.

## 4 Resultados experimentales

### 4.1 Módulo sin soldar

4.1.1 Optimización de las condiciones de medida

4.1.2 Calibración y ajuste

4.1.3 Análisis del error

4.1.4 Conclusiones

### 4.2 Módulo soldado

4.2.1 Optimización de las condiciones de medida

4.2.2 Calibración y ajuste

4.2.3 Análisis del error

4.2.4 Conclusiones

### 4.3 Estudio económico

Durante este capítulo se muestran los resultados que se obtuvieron experimentalmente y el estudio económico de este nuevo método de medida. Para ello se ha dividido el capítulo en tres secciones diferentes. En la primera sección se detallan los resultados obtenidos con el módulo sin soldar al bloque de cobre: los parámetros a optimizar, los espectros de impedancia, las curvas de calibración para la conductividad y la difusividad térmica, los errores obtenidos y las conclusiones alcanzadas. En la segunda sección se muestran los mismos resultados pero con el bloque de cobre soldado al módulo termoeléctrico. Finalmente, en la tercera sección se muestra el estudio económico de las partes que componen este nuevo sistema de medida y se compara con el método comercial más estandarizado para este tipo de medidas, el láser flash.

## 4.1 Módulo sin soldar

### 4.1.1 Optimización de las condiciones de medida

#### *Amplitud y rango de frecuencias*

Como se ha explicado en el apartado 3.2, para la obtención de resultados adecuados es necesario optimizar la amplitud de la corriente aplicada, el número de puntos de cada medida y el rango de frecuencias que se barren en cada medida. Estos parámetros pueden ser determinados sin ninguna muestra en contacto con el módulo y se mantienen constantes a lo largo de todas las medidas. Hay que tener en cuenta que esta optimización depende del módulo empleado y si éste cambia, los parámetros óptimos pueden variar y deben ser determinados nuevamente.

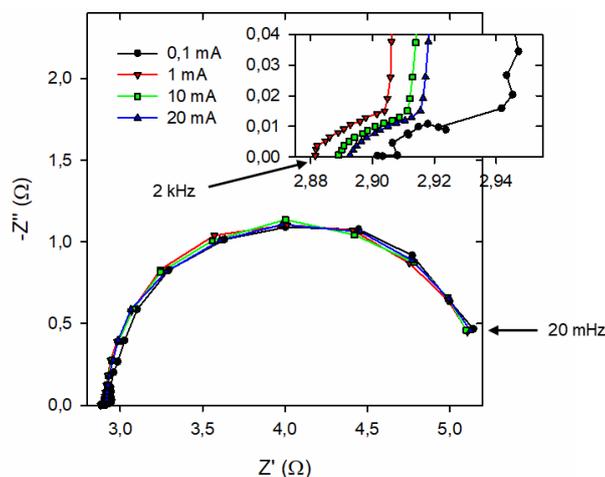
Para la determinación de la amplitud de la corriente aplicada óptima se realizaron medidas a diferentes amplitudes con el módulo suspendido en el interior de la caja de Faraday y sin tener ni el bloque de cobre ni ninguna muestra en contacto. En la Fig. 40 se muestra los ensayos realizados a amplitudes de 0,1 mA, 1 mA, 10 mA y 20 mA. Se puede ver como a medida que la amplitud aumenta el ruido (puntos desalineados) se va atenuando, siendo su contribución prácticamente despreciable ya para 10 mA. Esta influencia del ruido se observa sobre todo a elevadas frecuencias.

La corriente elegida fue 20 mA, ligeramente superior a la corriente a partir de la que la contribución del ruido es despreciable. Además, esta corriente es baja como para observar ninguna deformación por efecto Joule, ya que prácticamente se solapa con la medida a 10 mA. Si existiera significativo efecto Joule se apreciarían diferencias entre 10 y 20 mA.

Estas medidas también se aprovecharon para conocer el rango de frecuencias adecuado. Se observó que los primeros puntos en el cuadrante de interés ( $+Z'$ ,  $-Z''$ ) se obtienen a frecuencias inferiores a los 2 kHz, por lo que se eligió este valor como la frecuencia máxima a aplicar. La frecuencia mínima aplicada en estas medidas fue de 20 mHz y se puede observar en la Fig. 40

4 RESULTADOS EXPERIMENTALES

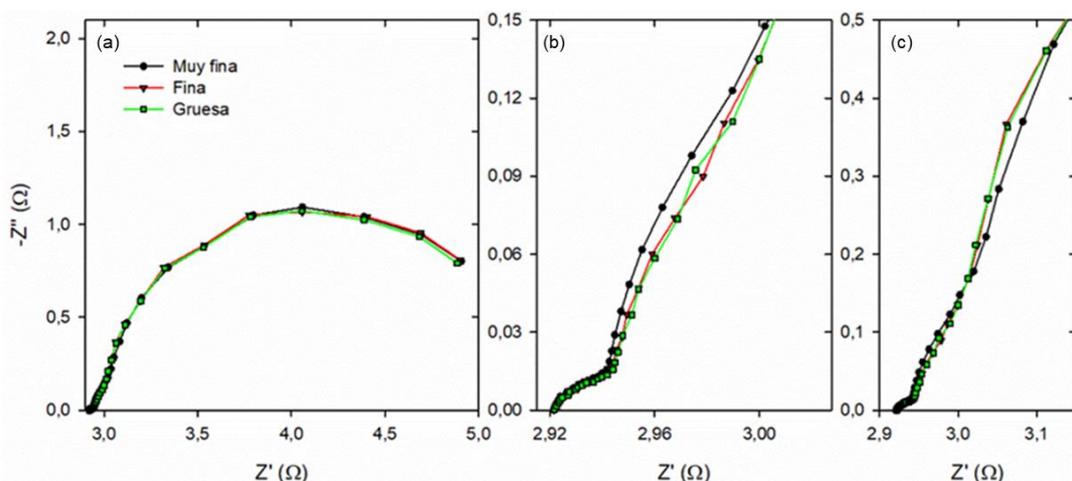
como este valor es suficientemente bajo como para completar la mayoría del semicírculo. Valores de frecuencia más bajos aumentarían considerablemente el tiempo de medida.



**Fig. 40.** Espectros de impedancia realizados al módulo suspendido para determinar la amplitud de la corriente y el rango de frecuencias óptimo. El gráfico incrustado muestra la zona aumentada de elevadas frecuencias.

Espeor de la capa de grasa térmica

Con el objetivo de evaluar la influencia del espesor de la capa de grasa térmica en los espectros de impedancia, se realizaron diferentes medidas con únicamente el módulo y el bloque de cobre unidos por medio de grasa térmica, sin ninguna muestra colocada. Se emplearon tres espesores de capa de grasa térmica diferentes (capa muy fina, capa fina y capa gruesa), realizándose 2 medidas consecutivas a cada espesor para evaluar la repetitividad. En la Fig. 41 solo se muestra la segunda de las medidas que se realizaron para que se puedan ver las diferencias de forma más clara. Las dos medidas fueron idénticas en todos los casos.



**Fig. 41.** Espectro de impedancia con tres espesores de grasa térmica diferentes entre el módulo termoelectrónico y el bloque de cobre (a), una ampliación del mismo de la zona de altas frecuencias (b), y otra ampliación de la zona de frecuencias intermedias (c). Las medidas han sido desplazadas hasta el mismo punto de inicio en el eje real para facilitar su comparación.

4 RESULTADOS EXPERIMENTALES

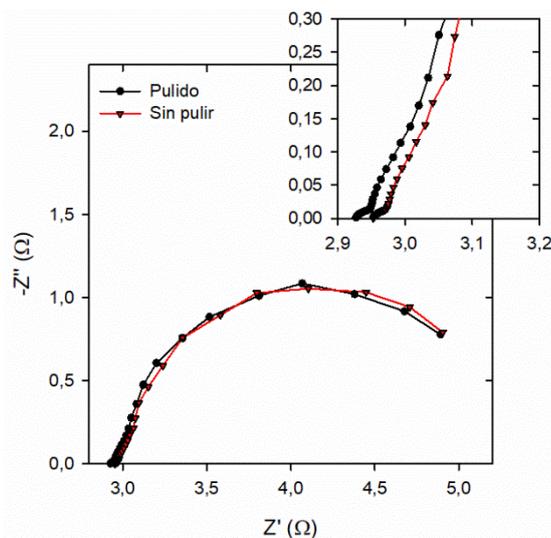
Las medidas con el espesor de grasa térmica *muy fina* y *fin*a de la Fig. 41 han sido desplazadas en el eje real para que coincidan en el primer punto de inicio (2 kHz) de la medida con la capa *gruesa* para facilitar la comparación de las medidas. Los pequeños cambios en la resistencia óhmica se deben a la conexión eléctrica del módulo termoelectrónico o a pequeñas variaciones en la temperatura ambiente, no a la grasa térmica.

Si la técnica de impedancia fuera lo suficientemente sensible para registrar cambios en la resistencia térmica de contacto, se esperarían diferencias entre los tres espectros. Como se observa en la Fig. 41, los resultados con la capa *muy fina* sí difieren, aunque ligeramente, de los resultados con la capa *fin*a. Sin embargo, no hay cambio apreciable entre las dos capas más gruesas. Esto es debido a que el espesor de la capa más gruesa se reduce al poner el módulo encima y realizar presión, lo que provoca que la grasa térmica salga por los bordes y se alcance un espesor más parecido al de la capa *fin*a.

Finalmente, dado que la introducción de la grasa térmica es necesaria para mejorar el contacto térmico entre las superficies, se optó por aplicar la capa *muy fina*, ya que el aumento de su grosor produjo ligeros cambios en el espectro que pueden deberse al aumento de la resistencia de contacto.

Contacto módulo-bloque de cobre

Otro aspecto a considerar es la necesidad de realizar un pulido del bloque de cobre cada vez que va a ser empleado para mejorar el contacto térmico, para ello se realizaron dos medidas consecutivas tanto con el bloque de cobre pulido como sin pulir. En la Fig. 42 se puede ver la segunda de ellas ya que mostraban una elevada repetitividad.



**Fig. 42.** Espectros de impedancia realizados al módulo termoelectrónico unido al bloque de cobre mediante grasa térmica, puliendo el bloque de cobre entre medidas y sin pulirlo.

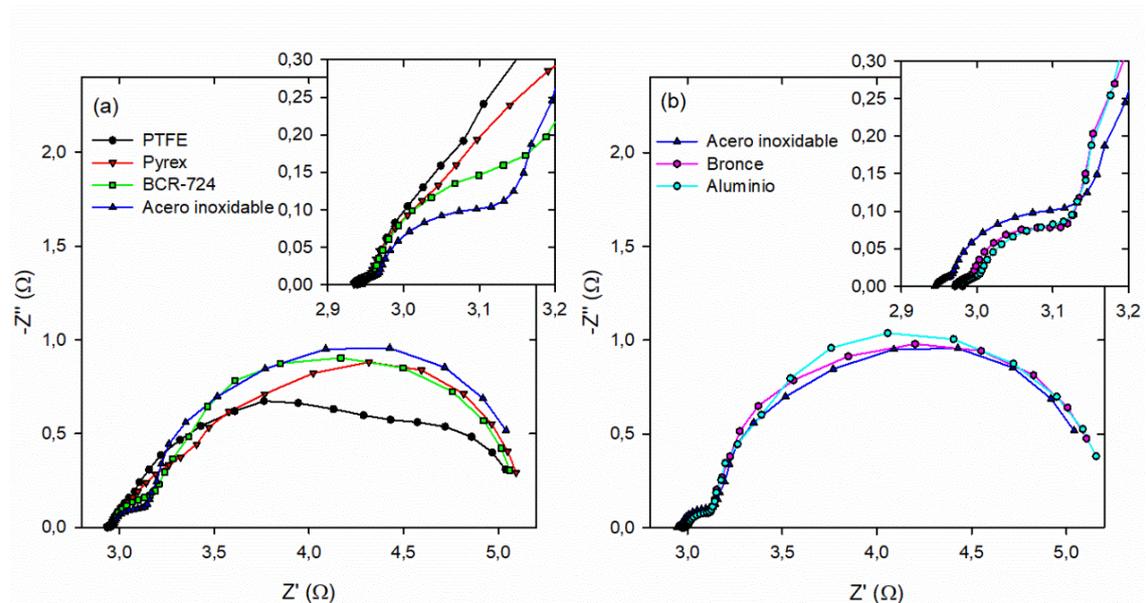
## 4 RESULTADOS EXPERIMENTALES

Las medidas que se observan en la Fig. 42 no se diferencian significativamente más allá de los cambios en la resistencia óhmica, por lo que la influencia de este pulido no es apreciable, hecho que cabría esperar debido a la presencia de la grasa térmica que rellena efectivamente las cavidades que puedan existir debidas a la rugosidad de las superficies. No obstante, el criterio seguido para la realización de todas las medidas fue pulir siempre el bloque de cobre para obtener mayor repetitividad.

#### 4.1.2 Correlación experimental con propiedades térmicas

Tras la optimización de los parámetros de la sección anterior (4.1.1), se realizó el montaje completo (bloque de cobre conectado con grasa térmica al lado inferior del módulo y con la muestra colocada mediante grasa térmica sobre el lado superior del módulo) para evaluar el cambio en los espectros de impedancia al variar tanto la conductividad térmica como la difusividad térmica de la muestra.

En la Fig. 43 se pueden ver los espectros de impedancia realizados a cada una de las muestras de referencia presentadas en el apartado 3.4. Para evaluar la receptibilidad de las medidas, se realizaron 3 de ellas por cada muestra, limpiando y renovando los contactos tras cada una de las medidas. En la Fig. 43a y Fig. 43b se muestran las medidas realizadas (la segunda de las tres medidas) a las muestras de menor y mayor conductividad térmica, respectivamente. En ambas gráficas se representa la medida realizada con el acero inoxidable para facilitar la comparación entre ellas.



**Fig. 43.** Espectros de impedancia realizados con el módulo termoelectrónico y el bloque de cobre unidos mediante grasa térmica, con las muestras de más baja conductividad térmica (a) y con las muestras de mayor conductividad térmica (b). La medida con el acero inoxidable se repite en ambos casos para facilitar la comparación entre los dos gráficos. Los gráficos incrustados representan la ampliación de la zona de altas frecuencias.

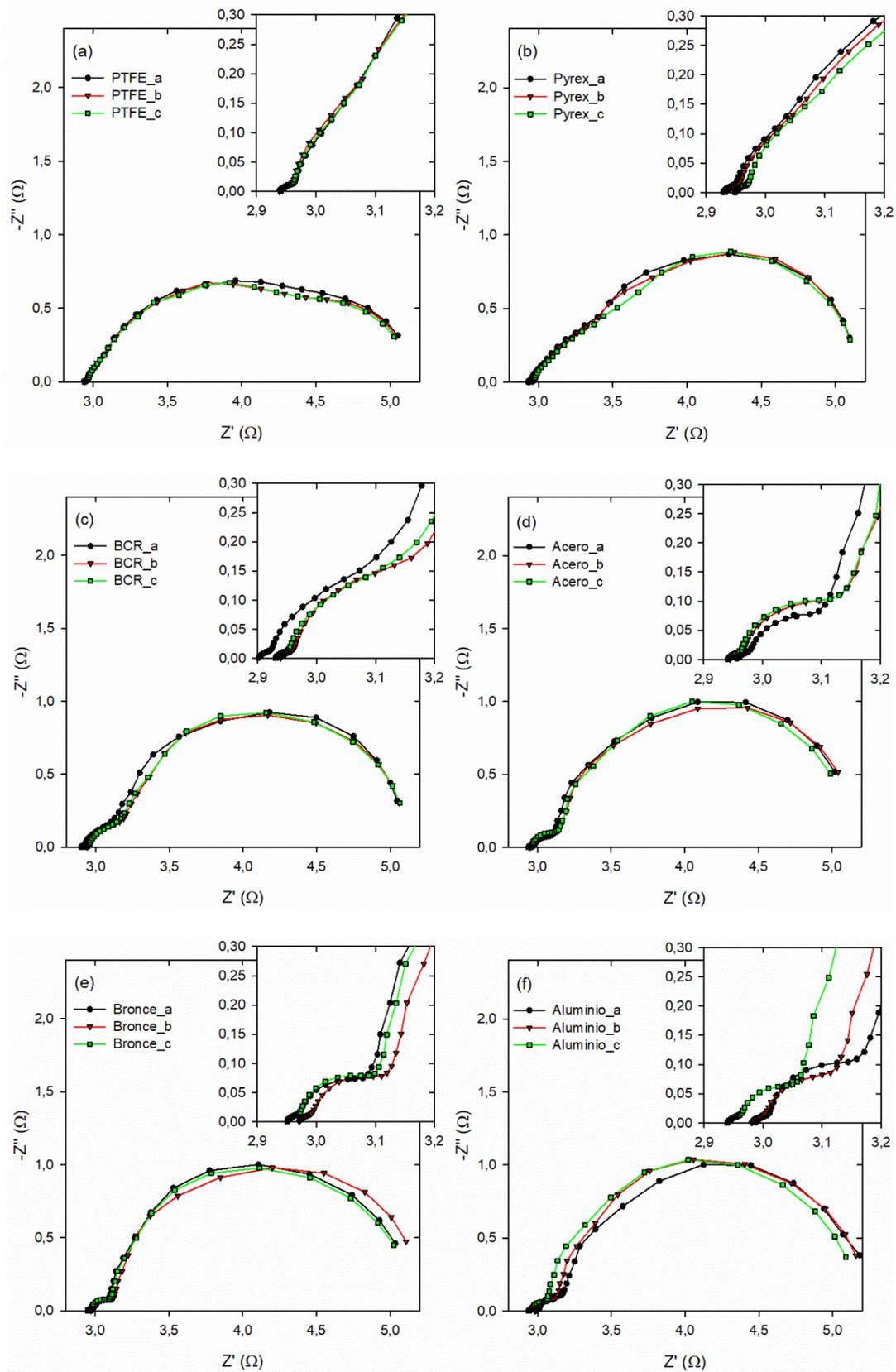
## 4 RESULTADOS EXPERIMENTALES

Los espectros de impedancia de la Fig. 43 muestran tres zonas que varían de tamaño en función de la muestra medida. La primera zona se da a las frecuencias más altas y se caracteriza por ser una línea con una pendiente igual para todas las muestras ya que a estas frecuencias el calor absorbido/desprendido en los extremos del material termoeléctrico solo difunde principalmente hacia las cerámicas al tener mayor conductividad térmica que el propio material termoeléctrico, con lo que esta primera zona es igual para todas las muestras. No obstante, esta zona es muy pequeña, solo tiene un alcance en el eje real ( $Z'$ ) de unos 50 m $\Omega$ . A partir de ahí empieza la segunda zona que tiene una forma redondeada como se aprecia más claramente en la ampliación incrustada de la Fig. 43b para la muestra de acero inoxidable. Esta segunda zona se observa que presenta diferente alcance en función de la conductividad térmica de la muestra medida. Si la muestra medida tiene una conductividad térmica muy elevada (como ocurre en el bronce y en el aluminio), esta zona tiene un alcance muy corto ya que el calor difunde rápidamente a través de la muestra y alcanza el extremo exterior de la misma en poco tiempo. A partir de ese momento el calor se acumula principalmente, en la cerámica y en la muestra medida en lugar de difundir, a la vez que ya va penetrando en los materiales termoeléctricos del módulo hasta cerrar de nuevo el espectro, produciendo el semicírculo grande (tercera zona), como se observa más claramente en la Fig. 43b. Por el contrario, cuando la muestra medida tiene una conductividad térmica más baja, durante la segunda zona el calor difunde tanto hacia la muestra como hacia el interior de los elementos termoeléctricos del módulo a una velocidad más parecida, solapándose así las zonas 2 y 3 como ocurre en el caso del PTFE y Pyrex.

En general, en la Fig. 43 se observa un aumento del área que encierra el espectro de impedancia a medida que aumenta la conductividad y la difusividad térmica de la muestra que se está midiendo. Este aumento es mucho más acusado para las muestras con menores valores de estas propiedades térmicas. Este es el motivo por el que se propone el área que encierran los espectros de impedancia como parámetro experimental para poder ser relacionado con las propiedades térmicas de la muestra medida.

En la Fig. 44 se muestran las tres medidas realizadas a cada una de las muestras de referencia (denotadas como a, b y c). En esta figura, a pesar de observarse en algunos casos ligeras diferencias, puede verse una repetitividad entre medidas aceptable.

4 RESULTADOS EXPERIMENTALES



**Fig. 44.** Tres espectros de impedancia realizados con nuevos contactos térmicos con cada una de las muestras de referencia: PTFE (a), pyrex (b), BCR-724 (c), acero inoxidable (d), bronce (e) y aluminio (f). Los gráficos incrustados representan la ampliación de la zona de altas frecuencias.

## 4 RESULTADOS EXPERIMENTALES

Para todas las medidas se realizaron los cálculos de las áreas que encierran los espectros mediante el programa OriginPro 8, estas áreas se muestran en la Tabla 2 junto a la media y desviación estándar. Este último parámetro confirma que la receptibilidad es aceptable (menor de 2,89%).

Muestra	Área a ( $\Omega^2$ )	Área b ( $\Omega^2$ )	Área c ( $\Omega^2$ )	Media ( $\Omega^2$ )	Desv. estándar ( $\Omega^2$ )
PTFE	1,1313	1,0861	1,0703	1,0959	0,0316 (2,89%)
Pyrex	1,3630	1,3434	1,3103	1,3389	0,0266 (1,99%)
BCR-724	1,4530	1,3965	1,4125	1,4207	0,0292 (2,05%)
Acero inox.	1,5335	1,4948	1,4772	1,4860	0,0125 (0,84%)
Bronce	1,5648	1,5926	1,5172	1,5582	0,0381 (2,45%)
Aluminio	1,5853	1,6579	1,6291	1,6241	0,0366 (2,25%)

**Tabla 2.** Áreas bajo los espectros de impedancia presentados en la Fig. 44, realizados con el módulo unido al bloque de cobre mediante grasa térmica, el valor medio de las tres medidas y su desviación estándar (entre paréntesis se encuentra el porcentaje).

Con todos estos datos se creó la Fig. 45 que muestra la correlación entre las áreas A obtenidas a partir de los espectros de impedancia tanto para la conductividad como para la difusividad térmica. En esta figura también se puede confirmar el aumento del área con ambas propiedades térmicas ( $\lambda$  y  $\alpha$ ).

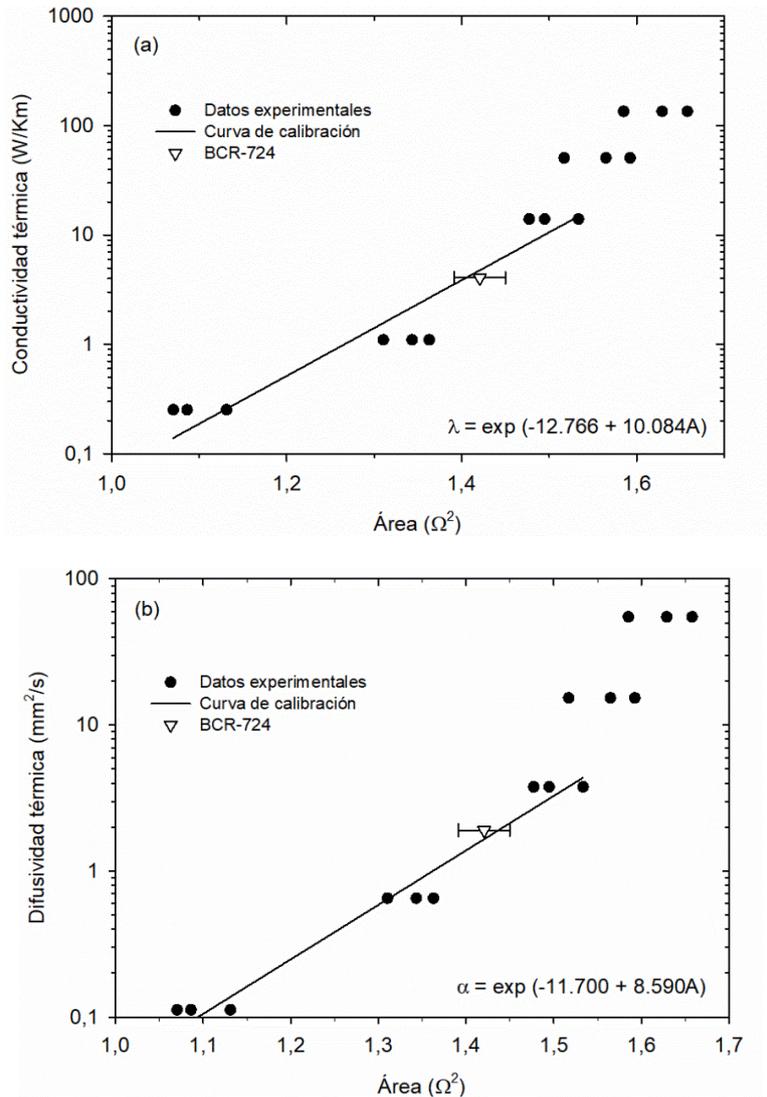
En la Fig. 45 se puede ver que las muestras con mayor conductividad térmica ofrecen espectros de impedancia con mayor área, esto se debe a que el área crece más cuando el calor es acumulado que cuando el calor se difunde hacia la muestra. Así, cuando una muestra tiene una conductividad térmica mayor, el calor que se genera en el módulo termoeléctrico por la aplicación de la corriente llega antes al extremo exterior de la muestra, por lo que la acumulación de calor se produce a partir de frecuencias más elevadas. Otro aspecto que se puede ver en la misma figura es la pérdida de sensibilidad cuando las muestras evaluadas poseen una conductividad térmica elevada. Esto se debe a que el calor llega al extremo exterior de la muestra muy rápidamente provocando que las diferencias entre los espectros solo se produzcan a frecuencias muy elevadas sin permitir cambios significativos en la mayor parte del espectro. Por este motivo se realizaron ajustes a una función exponencial con las muestras de menor conductividad y difusividad térmica (PTFE, pyrex y acero inoxidable), para obtener una correlación cuantitativa (calibración) entre A y las propiedades térmicas. Destacar que en este ajuste no se utilizó el BCR-724, ya que se usará más adelante para la estimación de los errores. Ambos ajustes fueron realizados usando ponderación estadística para ambos ejes y usando un algoritmo ortogonal con el programa Origin 2015. Las ecuaciones de calibración obtenidas son,

4 RESULTADOS EXPERIMENTALES

$$\lambda = \exp(-12.766 + 10.084A) \tag{4.1}$$

$$\alpha = \exp(-11.700 + 8.590A) \tag{4.2}$$

Estas ecuaciones permiten el cálculo de ambas propiedades a partir del área del espectro de impedancia experimental de cualquier muestra. Se ha de tener en cuenta que solo son adecuadas para muestras con  $\lambda < 14$  W/Km y  $\alpha < 3,8$  mm<sup>2</sup>/s.



**Fig. 45.** Correlación entre la conductividad térmica (a) y la difusividad térmica (b) con el área que encierran los espectros de impedancia con el módulo y el bloque de cobre unidos mediante grasa térmica. Los puntos representan las tres medidas realizadas a cada muestra y las líneas representan el ajuste a las ecuaciones incrustadas para las muestras de menor conductividad térmica (excluyendo el BCR-724). El triángulo representa la media del área obtenida para el material estándar de referencia, con la barra de error representando la desviación estándar.

**4.1.3 Análisis del error**

El análisis del error debe contemplar tanto el cálculo del error aleatorio (muestra la proximidad entre los valores obtenidos por la curva de calibración) como el error sistemático (muestra la

4 RESULTADOS EXPERIMENTALES

desviación entre el valor real de la muestra y el valor obtenido por la curva de calibración) para ambas propiedades térmicas, para ello se empleó la muestra de BCR-724 que se trata de una muestra de material estándar de referencia. De forma gráfica se puede ver en la Fig. 45 la proximidad de los valores de conductividad y difusividad térmica que se obtienen de la curva de calibración con los valores certificados de la muestra.

Para el cálculo del error aleatorio ( $u_c$ ) se empleó la expresión,

$$u_c^2 = \sum_{i=1}^N \left( \frac{\partial \lambda}{\partial x_i} \right)^2 u^2(x_i) + 2 \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \frac{\partial \lambda}{\partial x_i} \frac{\partial \lambda}{\partial x_j} u(x_i, x_j) \quad (4.3)$$

donde  $u(x_i)$  representa el error de cada uno de los parámetros ( $x_i$ ) que llevan asociado un error y  $u(x_i, x_j)$  representa la interdependencia de los parámetros  $x_i$  y  $x_j$ . Las derivadas parciales de la ecuación de ajuste de la difusividad térmica fueron usadas para el cálculo del error de este parámetro en lugar de las de la conductividad térmica.

El error total aleatorio se calcula teniendo en cuenta tres contribuciones, la desviación estándar de las tres medidas realizadas con el BCR-724 ( $0,0292 \Omega^2$ ), los errores estándar de los parámetros del ajuste (al 95% de intervalo de confianza) y la interdependencia de los parámetros de ajuste. Todos estos errores pueden verse en la Tabla 3.

Propiedad	Media	$x_i$	$\partial(\lambda, \alpha)/\partial x_i$	$u(x_i)$	$u(x_i, x_j)$	$u_c$
$\lambda$	4,90 W/Km	A	47,99 W/ $\Omega^2$ Km	0,029 $\Omega^2$ (2,1%)	-1,763 $\Omega^2$	1,814 W/Km (42,7%)
		a	4,76 W/Km	1,521 (11,9%)		
		b	6,76 W $\Omega^2$ /Km	1,17 $\Omega^{-2}$ (11,6%)		
$\alpha$	1,69 mm <sup>2</sup> /s	A	14,22 mm <sup>2</sup> / $\Omega^2$ s	0,029 $\Omega^2$ (2,1%)	-0,450 $\Omega^2$	0,461 mm <sup>2</sup> /s (27,3%)
		a	1,66 mm <sup>2</sup> /s	0,770 (6,6%)		
		b	2,35 mm <sup>2</sup> $\Omega^2$ /s	0,589 $\Omega^{-2}$ (6,9%)		

**Tabla 3.** Valor medio de los tres valores sacados por la ecuación de calibración con el BCR-724, derivadas respecto de las variables afectadas de error, desviación estándar de las medidas del área  $u(A)$ , el error estándar de los coeficientes del ajuste  $\lambda, \alpha = \exp(a+bA)$  ( $u(a)$  y  $u(b)$ ), el error debido a la interdependencia de estos parámetros y el error total combinado tanto para la conductividad como para la difusividad térmica con el módulo sin soldar al bloque de cobre. Los valores entre paréntesis muestran los porcentajes.

Los errores aleatorios obtenidos (42,7% y 27,3% para la conductividad térmica y la difusividad térmica, respectivamente) que se muestran en la Tabla 3 son significativamente altos, principalmente debidos a los altos errores en los parámetros de los ajustes.

Los errores sistemáticos fueron calculados comparando la media obtenida de las tres medidas realizadas con el material estándar de referencia con los valores certificados para esta misma

## 4 RESULTADOS EXPERIMENTALES

muestra ( $4,09 \text{ W/Km}$  para la conductividad térmica y  $1,90 \text{ mm}^2/\text{s}$  para la difusividad térmica). Los valores de error sistemático obtenidos fueron de 20,8% y 13,8% para la conductividad térmica y difusividad térmica, respectivamente. Aunque algo menores que los errores aleatorios, son también elevados.

#### 4.1.4 Conclusiones

La realización de este primer montaje (con el módulo termoelectrico y el bloque de cobre unidos por medio de grasa térmica) ha permitido alcanzar las siguientes conclusiones:

- Se optimizó la amplitud y el rango de frecuencias adecuado para realizar las medidas de impedancia correctamente. Además, se optimizaron los contactos térmicos donde se usó una película muy fina de grasa térmica y se observó que no influye significativamente en los espectros el pulido óptimo del bloque de cobre.
- Se identificó una correlación entre la conductividad y la difusividad térmica de las muestras con el área que encierran los espectros de impedancia, lo que permite usar este parámetro para poder calcular ambas propiedades térmicas. Sin embargo, las muestras con valores de conductividad y difusividad térmica elevados no presentan un cambio suficientemente significativo del área debido a la elevada velocidad de los procesos que tienen lugar, provocando que el método de medida no sea adecuado para muestras con valores de conductividad y difusividad térmica superiores a  $14 \text{ W/Km}$  y  $3,8 \text{ mm}^2/\text{s}$ , respectivamente.
- Tanto los errores aleatorios como los errores sistemáticos obtenidos para este montaje, usando un material estándar de referencia, son demasiado elevados, principalmente debido a los errores de los parámetros de la curva de calibración, que han de reducirse para que el método sea adecuado.

## 4.2 Módulo soldado

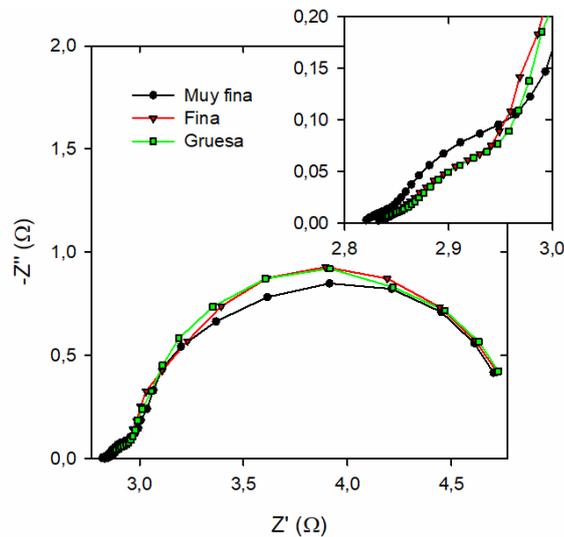
Dado que el montaje anterior lleva asociados errores de medida elevados se soldó el módulo termoelectrico al bloque de cobre (como se explicó en el apartado 3.3) con la intención de reducirlos. Este bloque de cobre permite, por un lado, aumentar la repetitividad entre los ensayos y, por el otro, mejorar el contacto térmico. Además, tener el bloque de cobre soldado reduce el tiempo de preparación de la muestra ya que se evita realizar un contacto térmico.

### 4.2.1 Optimización de las condiciones de medida

La amplitud y rango de frecuencias usado para este montaje fue el mismo que en el montaje anterior, que ya se optimizó en el apartado 4.1.1.

4 RESULTADOS EXPERIMENTALES

Como se ha podido comprobar con el montaje anterior, la cantidad de grasa térmica afecta a la respuesta obtenida por lo que se evaluó de nuevo su efecto en el contacto módulo-muestra. Para ello se pueden ver en la Fig. 46 tres medidas realizadas a la muestra de acero inoxidable con tres espesores de capa de grasa térmica. A cada espesor se realizaron tres medidas consecutivas para evaluar la repetitividad. Las tres medidas consecutivas fueron idénticas en todos los casos. Como ocurrió anteriormente (sección 4.1.1), se observan diferencias al pasar de la capa *muy fina* a *fin*, principalmente en la zona ampliada de alta frecuencia y también en la zona intermedia (entre 3,4 y 4,3  $\Omega$  en el eje real). Esto se atribuyó al aumento de la resistencia de contacto por el aumento de espesor. Sin embargo, no hay cambio apreciable entre las dos capas más gruesas, debido a que el espesor de la capa más gruesa se reduce al poner la muestra encima y realizar presión, lo que provoca que la grasa térmica salga por los bordes y se alcance un espesor más parecido al de la capa *fin*.



**Fig. 46.** Espectros de impedancia realizados con el bloque de cobre soldado al módulo termoelectrico a la muestra de acero inoxidable con tres espesores de capa de grasa térmica diferentes.

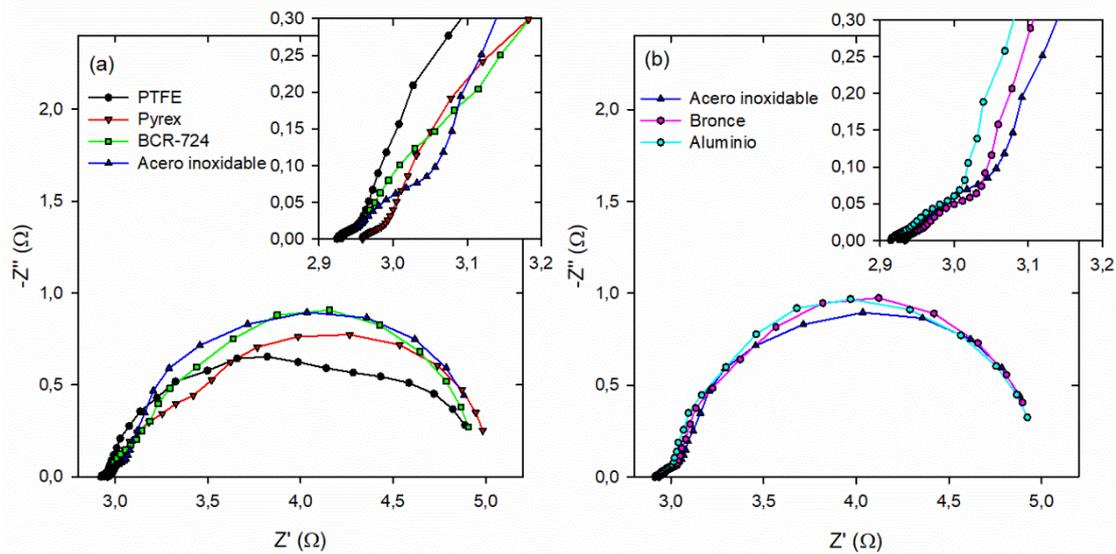
En la Tabla 4 se muestra el valor del área que encierran los tres espectros de la Fig. 46 junto con su desviación estándar. Se puede observar que el uso de capas más gruesas de grasa térmica provoca aumentos del área de entorno al 7%. Por tanto es necesario tener el máximo cuidado a la hora de realizar estos contactos para evitar la introducción de errores.

	Capa muy fina	Capa fina	Capa gruesa
Área ( $\Omega^2$ )	$1,20 \pm 0,008$	$1,27 \pm 0,014$	$1,28 \pm 0,011$

**Tabla 4.** Valor medio y desviación estándar del área integral de los espectros de impedancia realizados usando diferentes espesores de capa de grasa térmica empleando la muestra de acero inoxidable.

### 4.2.2 Correlación experimental con propiedades térmicas

Para obtener la nueva correlación entre el área bajo el espectro de impedancia y las propiedades térmicas tres medidas fueron realizadas con cada una de las seis muestras de la Tabla 1. En la Fig. 47 se muestran las segundas medidas realizadas con cada una de las muestras. En esta figura también se muestran separadas las medidas realizadas con las muestras de menor conductividad térmica de las muestras de mayor conductividad térmica. Además para poder comparar con mayor facilidad se ha repetido en ambas figuras la medida realizada con el acero inoxidable.

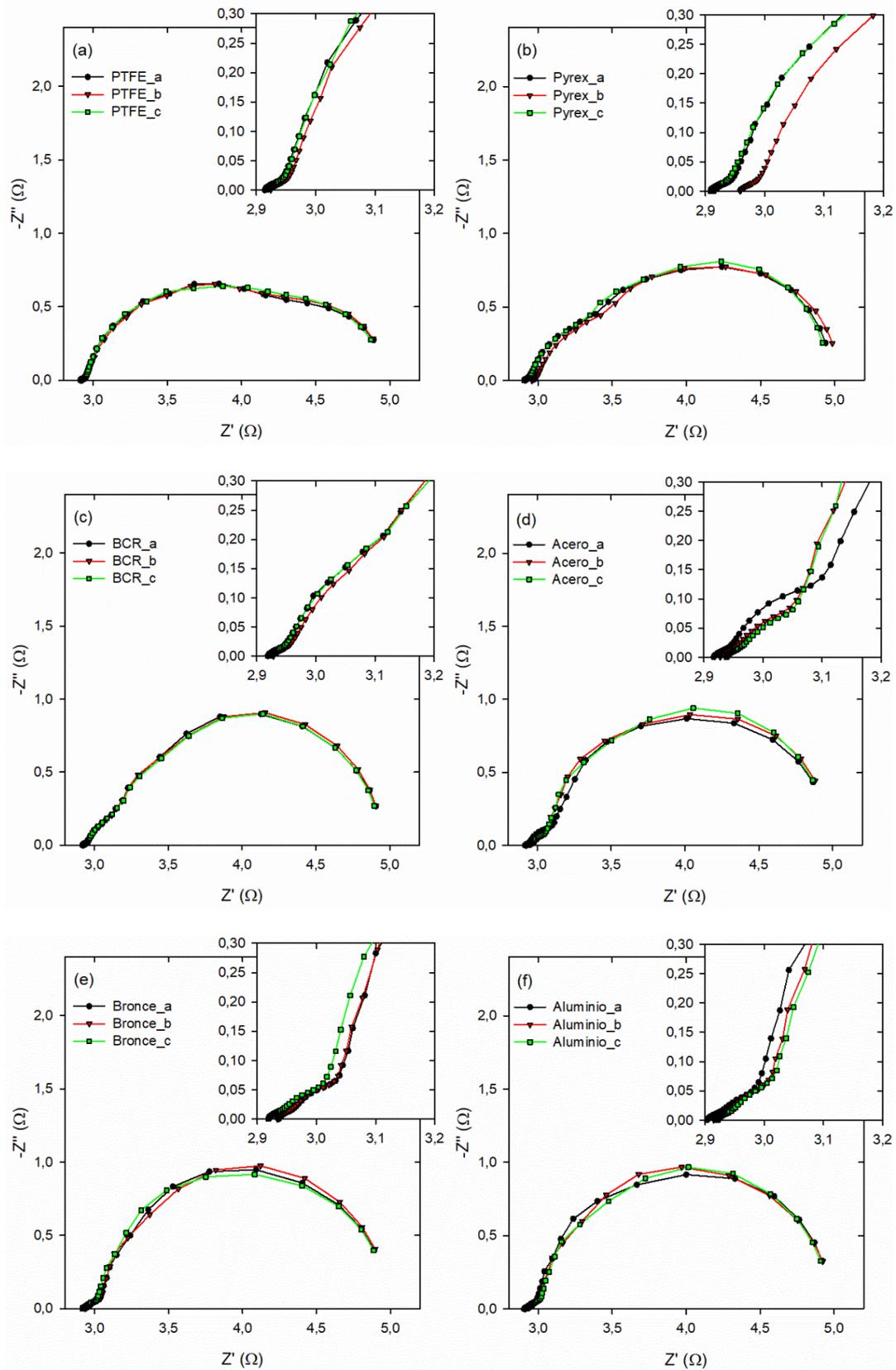


**Fig. 47.** Espectros de impedancia realizados con el módulo termoelectrónico y el bloque de cobre soldados, con las muestras de más baja conductividad térmica (a), y con las muestras de mayor conductividad térmica (b). Los gráficos incrustados representan la ampliación de la zona de altas frecuencias.

Estas medidas siguieron mostrando el mismo comportamiento que las medidas con el montaje anterior (Fig. 43), el área que encierran los espectros aumenta al aumentar la conductividad y la difusividad térmica de las muestras medidas. Además, las medidas con muestras de elevada conductividad térmica también muestran menor sensibilidad que las muestras con conductividad térmica más baja. Por ejemplo, las muestras de bronce y aluminio (las de mayor conductividad térmica) muestran resultados prácticamente idénticos. Para un análisis cualitativo de los procesos que ocurren con cada muestra puede consultarse el apartado 4.1.2, ya que el comportamiento de la transmisión del calor es el mismo.

En la Fig. 48 se muestran los tres espectros de impedancia realizados con cada una de las muestras (medidas a, b y c). Comparando cualitativamente estos resultados con los que se obtuvieron con el módulo sin soldar parece observarse una mejor repetitividad, como se confirma a partir de los resultados de la Tabla 5, donde se muestran los valores de las áreas que encierran los espectros y la desviación estándar.

4 RESULTADOS EXPERIMENTALES



**Fig. 48.** Tres espectros de impedancia realizados con cada una de las muestras de referencia y con el módulo soldado al bloque de cobre, PTFE (a), pyrex (b), BCR-724 (c), acero inoxidable (d), bronce (e) y aluminio (f). Los gráficos incrustados representan la ampliación de la zona de altas frecuencias.

## 4 RESULTADOS EXPERIMENTALES

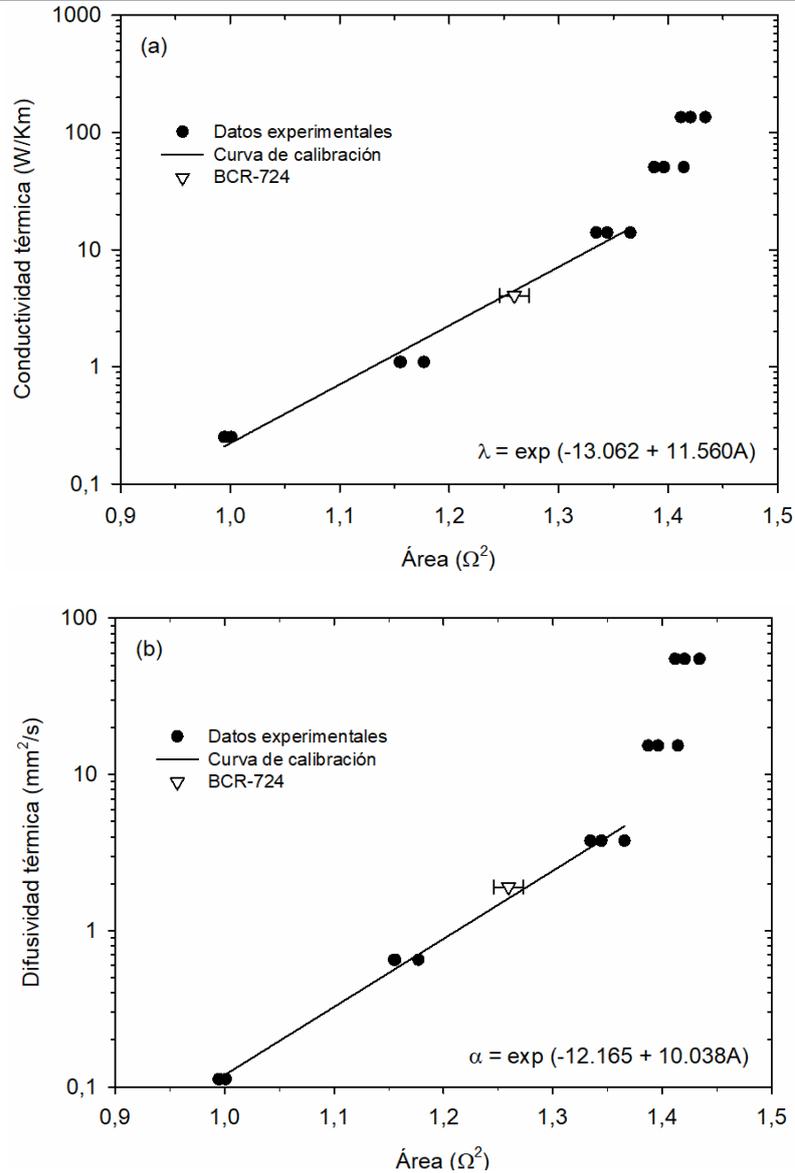
Este último parámetro ha mejorado considerablemente, teniendo un valor máximo de 1,17%, menor que 2,89% para el caso donde el módulo termoelectrico y el bloque de cobre fueron unidos mediante grasa térmica. En esta tabla se puede ver que estas áreas son menores que las que se obtuvieron con el módulo y el bloque de cobre unidos por medio de grasa térmica (Tabla 2) para todas las muestras evaluadas, debido a la mejora en el contacto térmico. Cuando el contacto térmico entre el bloque de cobre y el módulo termoelectrico mejora, el calor se disipa con mayor facilidad reduciendo la variación de la temperatura en esta parte del módulo y provocando que la diferencia de temperaturas entre los extremos de los elementos termoelectricos se reduzca, lo que reduce la señal eléctrica medida y aumenta la sensibilidad del sistema.

Muestra	Área a ( $\Omega^2$ )	Área b ( $\Omega^2$ )	Área c ( $\Omega^2$ )	Media ( $\Omega^2$ )	Desv. estándar ( $\Omega^2$ )
PTFE	0,9951	0,9945	1,0010	0,9968	0,0036 $\Omega^2$ (0,36%)
Pyrex	1,1557	1,1548	1,1771	1,1625	0,0126 $\Omega^2$ (1,09%)
BCR-724	1,2631	1,2706	1,2447	1,2594	0,0133 $\Omega^2$ (1,06%)
Acero inox.	1,3344	1,3443	1,3654	1,3480	0,0158 $\Omega^2$ (1,17%)
Bronce	1,3962	1,4143	1,3871	1,3992	0,0138 $\Omega^2$ (0,99%)
Aluminio	1,4205	1,4339	1,4117	1,4220	0,0112 $\Omega^2$ (0,79%)

**Tabla 5.** Áreas bajo los espectros de impedancia presentados en la Fig. 44, realizados con el módulo y el bloque de cobre soldados, dadas en valor medio de tres medidas y con su desviación estándar (entre paréntesis se encuentra el porcentaje).

Con los datos de la Tabla 5 (a excepción del BCR-724 ya que es empleado posteriormente en el análisis del error) se creó la Fig. 49, donde se enfrenta la conductividad térmica (Fig. 49a) y la difusividad térmica (Fig. 49b) con el área.

4 RESULTADOS EXPERIMENTALES



**Fig. 49.** Correlación entre la conductividad térmica (a) y la difusividad térmica (b) con el área que encierran los espectros de impedancia con el módulo y el bloque de cobre soldados. Los puntos representan las tres medidas realizadas a cada muestra y las líneas representan el ajuste a las ecuaciones incrustadas para las muestras de menor conductividad térmica (excluyendo el BCR-724). El triángulo representa la media del área obtenida para el material estándar de referencia, con la barra de error representando la desviación estándar.

A simple vista se puede ver que los puntos para cada material de ambas gráficas de la Fig. 49 muestran menor dispersión que los obtenidos con el montaje anterior (Fig. 45) debido a la mayor repetitividad de las medidas. No obstante, para las muestras con elevadas conductividades y difusividades térmicas sigue sin observarse un cambio en los espectros suficientemente significativo como para determinar el valor de estas propiedades térmicas. Por este mismo motivo solo se realizaron los ajustes con las muestras de menor conductividad y difusividad térmica (PTFE, pyrex y acero inoxidable), del mismo modo que se hizo en el montaje anterior, excluyendo

4 RESULTADOS EXPERIMENTALES

el BCR-724 que se usó más tarde para el cálculo de errores. Ambos ajustes fueron creados usando ponderación estadística mediante el programa Origin 2015. Las ecuaciones que se obtuvieron son:

$$\lambda = \exp(-13.062 + 11.560A) \quad (4.4)$$

$$\alpha = \exp(-12.165 + 10.038A) \quad (4.5)$$

Al igual que en el montaje anterior, estas ecuaciones permiten el cálculo de ambas propiedades térmicas de cualquier muestra solo con la medida del área que encierra el espectro de impedancia.

**4.2.3 Análisis del error**

El análisis del error incluye tanto el cálculo del error aleatorio como el error sistemático para ambas propiedades, para este cálculo se empleó la misma muestra de BCR-724 que se empleó en el montaje anterior. Para el cálculo del error aleatorio se empleó el mismo procedimiento que se muestra en el apartado 4.1.3 y los cálculos se muestran en la Tabla 6.

Propiedad	Media	$x_i$	$\partial(\lambda, \alpha)/\partial x_i$	$u(x_i)$	$u(x_i, x_j)$	$u_c$
$\lambda$	4,50 W/Km	A	51,63 W/ $\Omega^2$ Km	0,013 $\Omega^2$ (1,1%)	-0,424 $\Omega^2$	0,839 W/Km (18,6%)
		a	4,47 W/Km	0,704 (5,4%)		
		b	5,63 W $\Omega^2$ /Km	0,606 $\Omega^{-2}$ (5,2%)		
$\alpha$	1,62 mm <sup>2</sup> /s	A	16.17 mm <sup>2</sup> / $\Omega^2$ s	0,013 $\Omega^2$ (1,1%)	-0,091 $\Omega^2$	0,230 mm <sup>2</sup> /s (14,2%)
		a	1,61 mm <sup>2</sup> /s	0,327 (2,7%)		
		b	2,03 mm <sup>2</sup> $\Omega^2$ /s	0,281 $\Omega^{-2}$ (2,8%)		

**Tabla 6.** Valor medio de los tres valores sacados por la ecuación de calibración con el BCR-724, derivadas respecto de las variables afectadas de error, desviación estándar de las medidas del área u(A), el error estándar de los coeficientes del ajuste  $\lambda, \alpha = \exp(a + bA)$  (u(a) y u(b)), el error debido a la interdependencia de estos parámetros y el error total combinado tanto para la conductividad como para la difusividad térmica con el módulo y el bloque de cobre soldados. Los valores entre paréntesis muestran los porcentajes.

Los errores aleatorios obtenidos con el módulo soldado (18,6% y 14,2% para la conductividad térmica y la difusividad térmica, respectivamente) son mucho menores que los obtenidos mediante el montaje anterior (42,7% y 27,3% para la conductividad térmica y la difusividad térmica, respectivamente). Esto demuestra la considerable mejora en la repetitividad que introduce la soldadura.

En el cálculo de los errores sistemáticos, que fueron calculados comparando la media obtenida de las tres medidas realizadas con el BCR-724 con los valores certificados para esta misma muestra (4,09 W/Km para la conductividad térmica y 1,90 mm<sup>2</sup>/s para la difusividad térmica), se obtuvieron valores de error de 10,9% y 14,7% para la conductividad térmica y difusividad

## 4 RESULTADOS EXPERIMENTALES

térmica, respectivamente. Estos valores son mucho menores para la conductividad térmica y ligeramente mayores para la difusividad térmica que los obtenidos con el módulo sin soldar (20,8% y 13,8%, respectivamente). Combinando los errores aleatorios y los errores sistemáticos se obtienen valores de error de 21,6% y 20,4% para la conductividad y la difusividad térmica, respectivamente. Estos valores son mucho más bajos que los obtenidos con el montaje anterior, donde se obtuvieron valores de error total combinado de 47,5% y 30,6% para ambas propiedades, respectivamente.

#### 4.2.4 Conclusiones

La realización de la soldadura ente el módulo termoelectrico y el bloque de cobre ha permitido crear este segundo sistema de medida y sacar las siguientes conclusiones:

- La cantidad de grasa térmica entre el módulo termoelectrico y la muestra a medir afecta a la respuesta obtenida, aumentando el valor de área, por lo que es necesario poner siempre la cantidad adecuada para no introducir errores de repetitividad.
- La soldadura ha permitido mejorar el contacto térmico entre el módulo termoelectrico y el bloque de cobre, produciendo espectros con áreas más pequeñas. Además, ha permitido aumentar la repetitividad del sistema al mantener constante uno de los contactos térmicos y evitar el error introducido en cada medida por la creación de una capa nueva de grasa térmica entre el bloque de cobre y el módulo termoelectrico. La mejora se refleja en una disminución del error total combinado de 47,5% y 30,6% a 21,6% y 20,4% para la conductividad y la difusividad térmica, respectivamente.
- Los errores finales alcanzados, aunque algo altos, están próximos a los valores de error de equipos comerciales.
- La soldadura ha reducido el tiempo de preparación de las medidas ya que no es necesario realizar un contacto térmico entre el bloque de cobre y el módulo termoelectrico.

### 4.3 Estudio económico

En este apartado se realiza un estudio económico detallando el coste de cada una de las partes del nuevo método desarrollado y hacer así una comparación de costes con el método más empleado en este tipo de medidas, el láser flash. Como se ha visto anteriormente, la nueva técnica de medida requiere de un potenciómetro, las muestras para sacar las curvas de calibración (PTFE, pyrex y acero inoxidable), un módulo termoelectrico soldable, un bloque de cobre que actúa como disipador de calor, y grasa térmica para poner en contacto las muestras a medir con el módulo termoelectrico. Los precios de todos estos elementos se muestran en la Tabla 7. Además, se requiere de un ordenador para capturar los datos del potenciómetro, realizar los cálculos de las

## 4 RESULTADOS EXPERIMENTALES

integrales de las áreas de los espectros de impedancia y obtener las curvas de calibración. Éste suele venir incluido en la compra del potencióstato y así se ha calculado en la tabla.

Elemento	Precio (sin IVA)
Potencióstato con ordenador	8.000 €
Muestras para la calibración	261 €
Módulo termoeléctrico	49 €
Bloque de cobre	19 €
Grasa térmica	16 €
<b>Total</b>	<b>8.345 €</b>

**Tabla 7.** Precio de todos los elementos que se necesitan para la realización de medidas de las propiedades térmicas mediante este nuevo método.

El precio total de este sistema de medida es de 8.345 €, un precio muy inferior a un equipo comercial láser flash, que tiene un coste de unos 45.000 €. Esto hace que el nuevo método sea muy atractivo en este aspecto. Además, el uso de potencióstatos con analizadores de impedancia es extendido en centros de investigación, lo que podría hacer innecesario adquirir ese equipo, reduciendo a 345 € el coste del sistema. Por otro lado, la técnica no requiere el uso de vacío, ya que la calibración se ha realizado en condiciones normales, y las medidas y el montaje son muy sencillos, obteniendo resultados en unos 30 o 40 min. Sin embargo, en las condiciones de desarrollo actuales, presenta ciertas desventajas que no lo hacen altamente competitivo, como son los algo altos errores obtenidos, la posibilidad de solo poder medir a temperatura ambiente, la limitación a la geometría de la muestra estudiada (discos de 12,7 mm de diámetro y 2 mm de espesor) y el no ser adecuado para muestras con valores altos de conductividad y difusividad térmica. Sin embargo, es muy posible que la mayoría de estas desventajas puedan ser mejoradas realizando un desarrollo adecuado del producto.

## 5 Simulaciones teóricas

- 5.1 Método del cuadrupolo
  - 5.1.1 Fundamentos del método
  - 5.1.2 Computación de funciones hiperbólicas
  - 5.1.3 Aplicación a nuestro sistema de medida
- 5.2 Comparación con los resultados experimentales
- 5.3 Conclusiones

En este capítulo se presentan las simulaciones teóricas de las medidas experimentales realizadas para su comparativa con los resultados experimentales. La primera sección empieza introduciendo el método del cuadrupolo y la problemática que existe con la computación de funciones hiperbólicas cuando su argumento adquiere un valor muy grande. Luego, se presenta todo el desarrollo teórico realizado para la creación de los códigos (usando el programa Matlab) que han permitido la simulación de los espectros de impedancia. En la segunda sección se muestran los resultados obtenidos de las simulaciones y se comparan con los resultados obtenidos experimentalmente con el módulo soldado. Finalmente, en la tercera parte se muestran las conclusiones que se han podido extraer de estas simulaciones.

## 5.1 Método del cuadrupolo

### 5.1.1 Fundamentos del método

El método del cuadrupolo [31], [32] es un método matricial que relaciona las variaciones de temperatura de los extremos de un material con los flujos de calor que entran o salen de él. El método trabaja en el dominio de la frecuencia y facilita enormemente el cálculo de la temperatura en los extremos del material. Considerando un elemento de longitud  $L$  y área  $A$ , la variación de temperatura en el interior del material viene dada por las siguientes ecuaciones y condiciones de contorno,

$$\frac{\partial^2 \theta}{\partial x^2} = \frac{j\omega}{\alpha} \theta, \text{ en } 0 < x < L \quad (5.1)$$

$$\phi_0 = -\lambda \left( \frac{\partial \theta}{\partial x} \right)_0, \text{ en } x=0 \quad (5.2)$$

$$\phi_L = -\lambda \left( \frac{\partial \theta}{\partial x} \right)_L, \text{ en } x=L \quad (5.3)$$

donde  $\phi_0$  y  $\phi_L$  representan los flujos de calor que entran y salen del material en  $x=0$  y  $x=L$ , respectivamente, y que se igualan al flujo por conducción hacia el material. Se ha de recordar que como se definió en el apartado 3.1.2,  $\theta$  es la transformada de Laplace de la temperatura respecto a la temperatura inicial homogénea.

La solución general a la ecuación (5.1) tiene la siguiente forma,

$$\theta(x, j\omega) = K_1 \cosh(\beta x) + K_2 \sinh(\beta x) \quad (5.4)$$

donde,

$$\beta = \sqrt{\frac{j\omega}{\alpha}} \quad (5.5)$$

y las constantes  $K_1$  y  $K_2$  son determinadas resolviendo las ecuaciones de contorno (5.2) y (5.3).

A partir de la ecuación (5.4) y usando el método del cuadrupolo se obtiene el siguiente sistema matricial,

$$\begin{bmatrix} \theta_0 \\ \phi_0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} A & B \\ C & D \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \theta_L \\ \phi_L \end{bmatrix} \quad (5.6)$$

donde los coeficientes de la matriz principal son,

$$A = D = \cosh(\beta L) \quad (5.7)$$

$$B = \frac{\sinh(\beta L)}{\lambda \beta} \quad (5.8)$$

$$C = \lambda \beta \sinh(\beta L) \quad (5.9)$$

Este método matricial permite, a partir de un elemento con conocidas propiedades térmicas, relacionar la variación de temperatura entre sus extremos con los flujos de calor que entran y salen de él.

### 5.1.2 Computación de funciones hiperbólicas

Para la simulación de sistemas usando el método del cuadrupolo es necesario el cálculo de las ecuaciones (5.7), (5.8) y (5.9), que emplean funciones hiperbólicas. No obstante, es imposible la computación de funciones hiperbólicas cuando su argumento es muy grande, por lo que es necesario modificar el método del cuadrupolo original [32], haciendo estas modificaciones llegamos al sistema matricial,

$$\begin{bmatrix} \theta_0 \\ \phi_0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \exp(\beta L) \\ \exp(\beta L) \end{bmatrix} \left( \begin{bmatrix} \bar{A} & \bar{B} \\ \bar{C} & \bar{D} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \theta_L \\ \phi_L \end{bmatrix} \right) \quad (5.10)$$

donde los coeficientes de la matriz principal dejan de emplear funciones hiperbólicas y toman la siguiente forma,

$$\bar{A} = \bar{D} = \frac{1 + \exp(-2\beta L)}{2} \quad (5.11)$$

$$\bar{B} = \frac{1 - \exp(-2\beta L)}{2\lambda \beta} \quad (5.12)$$

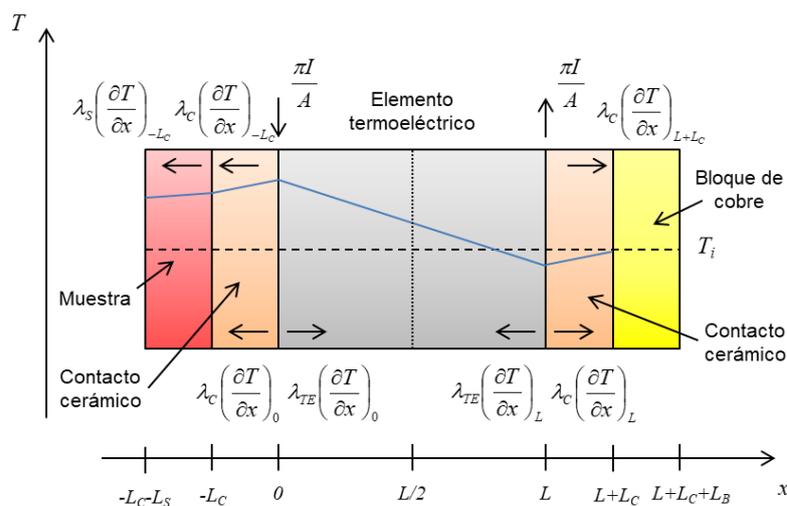
$$\bar{C} = \lambda\beta \frac{1 - \exp(-2\beta L)}{2} \tag{5.13}$$

Este sistema es equivalente al anterior, sólo que puede ser implementado en programas informáticos ya que no trabaja con funciones hiperbólicas, sino exponenciales.

### 5.1.3 Aplicación a nuestro sistema de medida

Como se ha visto en el apartado 3.2, para poder simular el espectro de impedancia de sistemas con elementos termoelectricos es necesario conocer la diferencia de temperaturas entre sus extremos. Dado que se parte de un montaje completamente nuevo (ver Fig. 38) es necesario conocer las condiciones de contorno de este sistema para conocer la variación de la impedancia con la frecuencia.

En la Fig. 50 se muestra una simplificación del sistema que se emplea para este método de medida, junto con los flujos de calor que aparecen y el perfil de temperaturas que se genera (línea azul) considerando un elemento termoelectrico de tipo n y una corriente positiva circulando a través de él. Este sistema se ha considerado unidimensional para simplificar, por lo que no tiene en cuenta los espacios existentes entre los elementos termoelectricos que componen el módulo ni la diferencia entre las geometrías del módulo termoelectrico y la muestra a evaluar. Además tampoco tiene en cuenta el efecto Joule ni las resistencias térmicas de contacto, considerándose sus efectos despreciables. Estas simplificaciones permiten desarrollar las ecuaciones que definen el comportamiento del sistema considerando solo un elemento termoelectrico en contacto con dos cerámicas, una de ellas en contacto con la muestra a evaluar y la otra en contacto con el disipador de calor (bloque de cobre).



**Fig. 50.** Esquema simplificado unidimensional del modelo empleado en las simulaciones (no a escala). La línea discontinua indica la temperatura inicial del sistema y la línea azul la temperatura cuando circula una corriente positiva a través del termoelectrico.

## 5 SIMULACIONES TEÓRICAS

Realizando balances de los flujos de calor que se presentan en la Fig. 50 y teniendo en cuenta que en la superficie de la muestra se considera una condición adiabática (se desprecia la convección y la radiación), y que el bloque de cobre se considera como un disipador de calor ideal (no varía su temperatura con el tiempo), se obtienen las ecuaciones,

$$\lambda_s \left( \frac{\partial \theta}{\partial x} \right)_{-L_C-L_S} = 0, \text{ en } x=-L_C-L_S \quad (5.14)$$

$$\lambda_C \left( \frac{\partial \theta}{\partial x} \right)_{-L_C} - \lambda_s \left( \frac{\partial \theta}{\partial x} \right)_{-L_C} = 0, \text{ en } x=-L_C \quad (5.15)$$

$$-\frac{\Pi i_0}{A} - \lambda_C \left( \frac{\partial \theta}{\partial x} \right)_0 = -\lambda_{TE} \left( \frac{\partial \theta}{\partial x} \right)_0 = \phi_0, \text{ en } x=0 \quad (5.16)$$

$$-\frac{\Pi i_0}{A} - \lambda_C \left( \frac{\partial \theta}{\partial x} \right)_L = -\lambda_{TE} \left( \frac{\partial \theta}{\partial x} \right)_L = \phi_L, \text{ en } x=L \quad (5.17)$$

$$\theta(L+L_C) = 0, \text{ en } x=L+L_C \quad (5.18)$$

donde  $L_C$  es el grosor de las cerámicas del módulo,  $L_S$  es el espesor de las muestras,  $L$  es la longitud de los elementos termoelectricos,  $\lambda_C$  es la conductividad térmica de las cerámicas del módulo,  $\lambda_s$  es la conductividad térmica de la muestra y  $\lambda_{TE}$  es la conductividad térmica de los termoelectricos que componen el módulo.

Estas ecuaciones sirven para relacionar las variaciones de temperaturas en los extremos de cada uno de los materiales y los flujos de calor entrantes o salientes. Esto permite implementar el método del cuadrupolo modificado que, como se ha visto en el apartado anterior, es un método que relaciona las variaciones de temperatura de los extremos de un material con los flujos de calor que entran o salen de él de forma matricial. Es necesario generar tantas matrices como materiales (capas) haya conectados en el sistema, en este caso cuatro,

$$\begin{bmatrix} \theta_0 \\ -P + \phi_{LC} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \exp(\beta_{TE} L_{TE}) \\ \exp(\beta_{TE} L_{TE}) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \bar{A}_{TE} & \bar{B}_{TE} \\ \bar{C}_{TE} & \bar{D}_{TE} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \theta_L \\ -P + \phi_{RC} \end{bmatrix} \quad (5.19)$$

$$\begin{bmatrix} \theta_L \\ \phi_{RC} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \exp(\beta_C L_C) \\ \exp(\beta_C L_C) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \bar{A}_C & \bar{B}_C \\ \bar{C}_C & \bar{D}_C \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 \\ \phi_B \end{bmatrix} \quad (5.20)$$

$$\begin{bmatrix} \theta_{-L_C} \\ \phi_{-L_C} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \exp(\beta_C L_C) \\ \exp(\beta_C L_C) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \bar{A}_C & \bar{B}_C \\ \bar{C}_C & \bar{D}_C \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \theta_0 \\ \phi_{LC} \end{bmatrix} \quad (5.21)$$

## 5 SIMULACIONES TEÓRICAS

$$\begin{bmatrix} \theta_{-LC-Ls} \\ 0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \exp(\beta_s L_s) \\ \exp(\beta_s L_s) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \bar{A}_s & \bar{B}_s \\ \bar{C}_s & \bar{D}_s \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \theta_{-LC} \\ \phi_{-LC} \end{bmatrix} \quad (5.22)$$

siendo el sistema matricial (5.19) para el material termoelectrico, (5.20) para la cerámica derecha, (5.21) para la cerámica izquierda y (5.22) para la muestra. Se ha considerado continuidad en la temperatura (ausencia de resistencias de contacto térmico) en todas las superficies en contacto ( $x=-L_C$ ,  $x=0$ ,  $x=L$  y  $x=L+L_C$ ) y se han introducido las condiciones de contorno de las ecuaciones (5.14) a (5.18) y las siguientes simplificaciones en la nomenclatura:

$$P = \frac{\Pi i_0}{A} \quad (5.23)$$

$$\phi_{LC} = -\lambda_C \left( \frac{\partial \theta}{\partial x} \right)_0 \quad (5.24)$$

$$\phi_{RC} = -\lambda_C \left( \frac{\partial \theta}{\partial x} \right)_L \quad (5.25)$$

$$\phi_B = -\lambda_C \left( \frac{\partial \theta}{\partial x} \right)_{L+L_C} \quad (5.26)$$

Donde hay que tener en cuenta que  $\beta$  cambia según el material ya que depende de la difusividad térmica. En estas ecuaciones los subíndices hacen referencia al material (LC a la cerámica izquierda, RC a la cerámica derecha y B al bloque de cobre).

A partir de estos sistemas matriciales se generó el código Matlab que aparece en el Anexo I y que sirve para la resolución del sistema de ocho ecuaciones con las ocho incógnitas que aparecen en los sistemas matriciales (5.19) a (5.22). En este código se resuelve el sistema de ecuaciones de forma matricial, multiplicando la inversa de la matriz que contiene los términos dependientes (matriz de ocho por ocho en el que cada columna representa los términos que acompañan a una incógnita, (5.27)) por la matriz de los términos independientes, (5.28). El resultado es una matriz de ocho por uno en el que cada fila contiene la resolución simbólica de una incógnita, como se puede ver . Dos de esas incógnitas son las temperaturas en los extremos del material termoelectrico, lo que permite calcular la expresión final que determina la impedancia total del sistema en función de la frecuencia. Las expresiones de estas temperaturas son introducidas en el código que se muestra en el Anexo II que es el encargado de generar la respuesta de impedancia del sistema y producir un documento de texto con los datos de las simulaciones.

## 5 SIMULACIONES TEÓRICAS

$$\begin{bmatrix} \frac{1}{\exp(\beta L_{TE})} & -\bar{A}_{TE} & 0 & -B_{TE} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -\bar{C}_{TE} & \frac{1}{\exp(\beta L_{TE})} & -\bar{A}_{TE} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -\bar{A}_{TE} & 0 & -\bar{B}_C & 0 & \frac{1}{\exp(\beta L_C)} & 0 & 0 & 0 \\ -\bar{C}_C & 0 & -\bar{A}_C & 0 & 0 & \frac{1}{\exp(\beta L_C)} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{\exp(\beta L_C)} & 0 & 0 & 0 & 0 & -\bar{B}_C & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{1}{\exp(\beta L_C)} & 0 & 0 & -\bar{A}_C & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -\bar{A}_S & -\bar{B}_S & 0 & \frac{1}{\exp(\beta L_S)} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -\bar{C}_S & -\bar{A}_S & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (5.27)$$

$$\begin{bmatrix} -\bar{B}_{TE}P \\ -\bar{A}_{TE}P \\ P \\ \frac{1}{\exp(\beta L_{TE})} \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} \quad (5.28)$$

Todos los espectros de impedancia simulados fueron creados usando los datos de la Tabla 8 para las propiedades de los elementos que componen el módulo termoelectrico y los datos de la Tabla 1 para las propiedades térmicas de las muestras.

Elemento	Longitud (mm)	Conductividad térmica (W/mK)	Difusividad térmica (mm <sup>2</sup> /s)	Seebeck (μV/K)
Termoelectricos	1,05	1,5	0,37	-190
Cerámicas	0,43	35,0	10	---

**Tabla 8.** Propiedades de los elementos termoelectricos y las cerámicas considerados para las simulaciones.

Los espectros de impedancia fueron generados con los parámetros del módulo real usado en las medidas experimentales (presentados en el apartado 3.3) mediante la siguiente ecuación,

$$Z = R - \frac{2NS(\theta_0 - \theta_L)}{i_0} \quad (5.29)$$

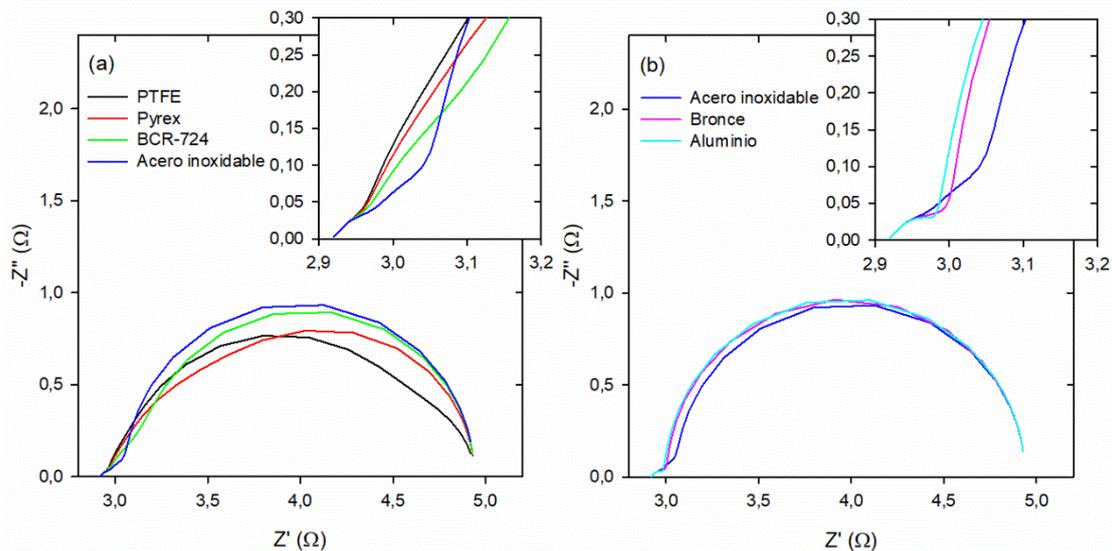
donde  $N$  representa el número de pares termoelectricos en el módulo (48),  $S$  es el coeficiente Seebeck (-190) y  $R$  es la resistencia óhmica de los elementos termoelectricos, definida mediante la ecuación (5.30), donde  $\rho$  representa la resistividad eléctrica de los elementos termoelectricos (0,01 ohm mm),  $L_{TE}$  la longitud de los elementos termoelectricos y  $A_{TE}$  el área de un elemento termoelectrico.

$$R = \frac{2N\rho L_{TE}}{A_{TE}} \quad (5.30)$$

Las áreas se calcularon con el programa Origin 8, tratando los datos de las simulaciones del mismo modo que se trataron los datos experimentales.

## 5.2 Comparación con los resultados experimentales

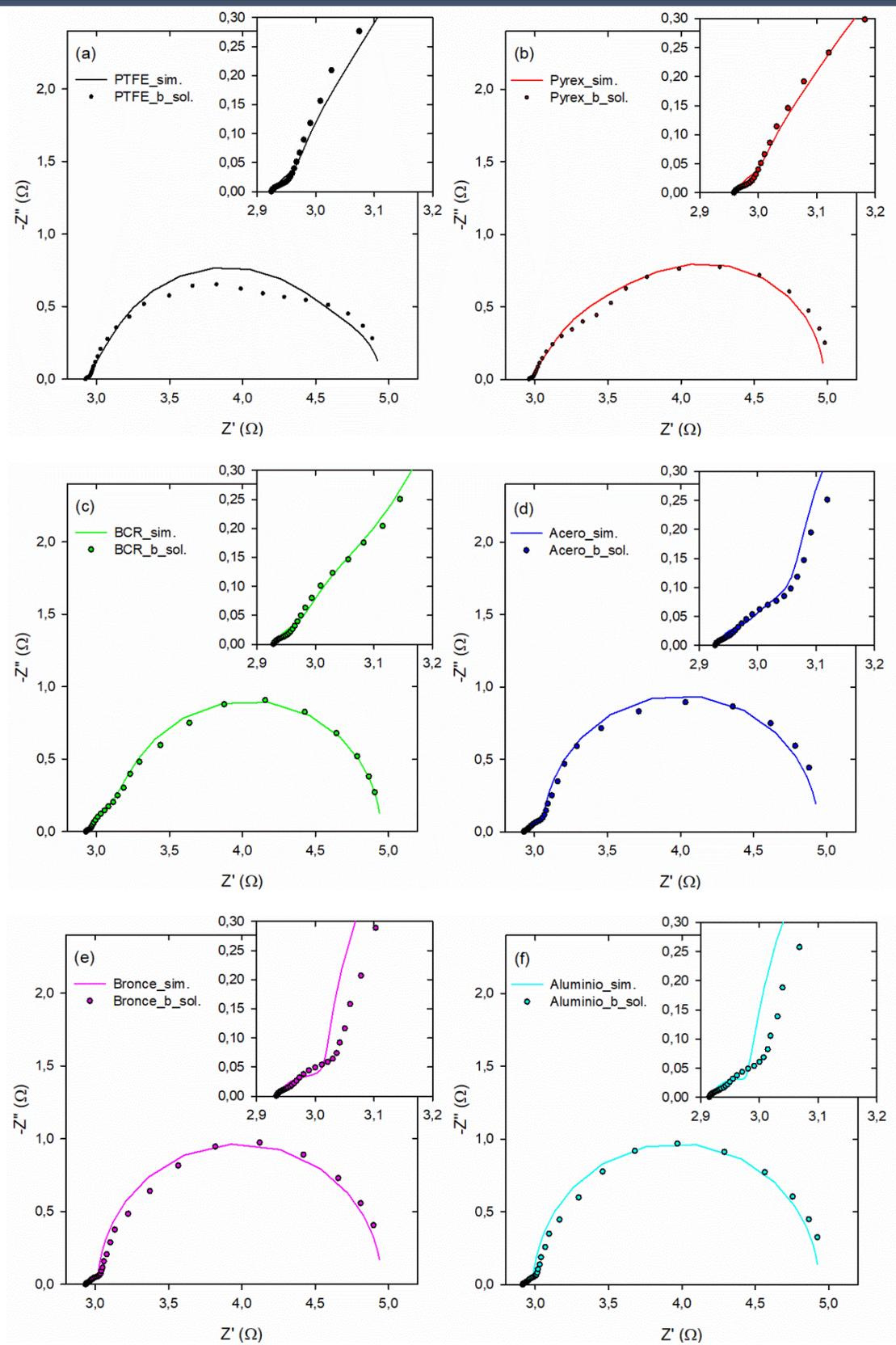
Las simulaciones obtenidas a partir de los códigos de Matlab para cada material se muestran en la Fig. 51, donde se observa el mismo comportamiento que los datos experimentales, aumentando el área que encierran a medida que aumenta la conductividad y la difusividad térmica de la muestra y perdiendo sensibilidad para las muestras con elevados valores de estas propiedades térmicas.



**Fig. 51.** Simulaciones teóricas de los espectros de impedancia con las muestras de menores conductividades y difusividades térmica (a) y de mayores conductividades y difusividades térmicas (b). El acero inoxidable se ha introducido en ambas gráficas para mejorar su comprensión. Los gráficos incrustados representan una ampliación de la parte de alta frecuencia.

En la Fig. 52 se muestran los espectros teóricos comparados con los experimentales para cada una de las muestras. Se observa buena correlación en general en todos los espectros, especialmente en las muestras de conductividad térmica intermedia (BCR-724 y acero inoxidable). Para las muestras de menor conductividad térmica (PTFE y Pyrex) se observan las mayores diferencias. En el caso de las dos muestras con mayor conductividad térmica (bronce y aluminio), se observa peor correlación a altas frecuencias. Las diferencias observadas se atribuyen a las simplificaciones realizadas en la creación de las simulaciones. La introducción de otros fenómenos que tienen lugar como la convección, la radiación o las diferencias geométricas entre las diferentes capas podrían permitir un mejor ajuste a los espectros experimentales.

5 SIMULACIONES TEÓRICAS

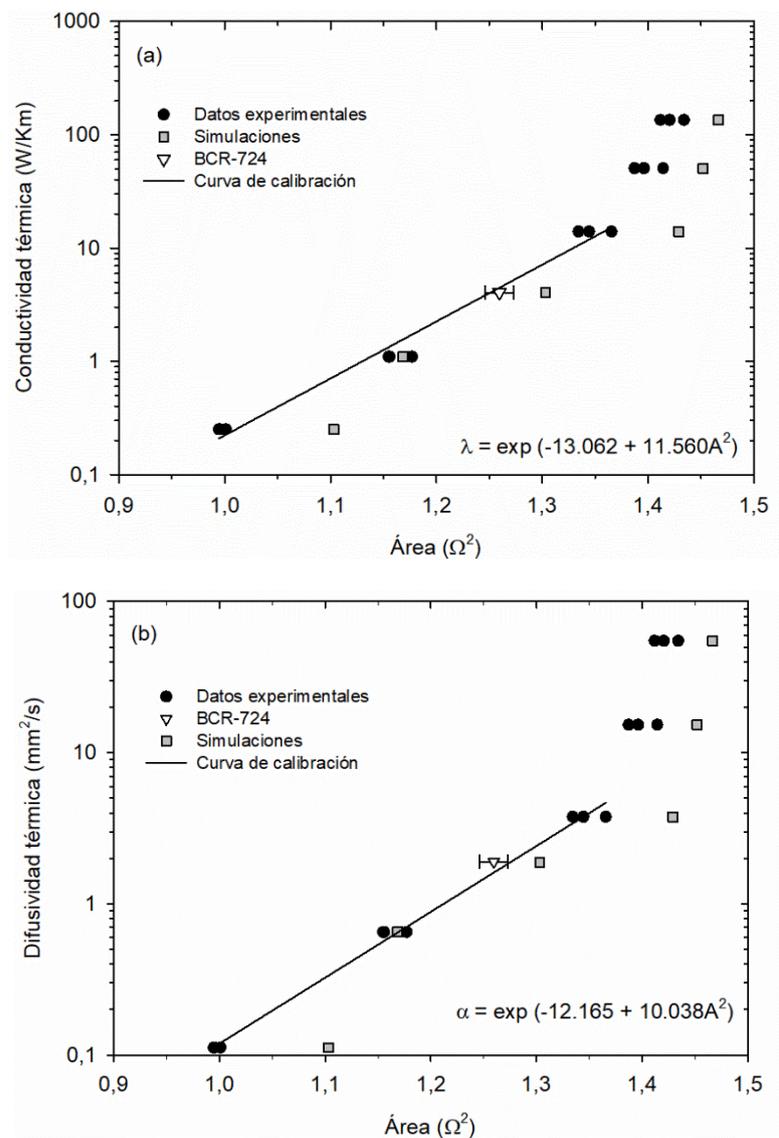


**Fig. 52.** Espectros de impedancia experimentales con el módulo soldado (puntos) y simulaciones (líneas) con las seis muestras de referencia (ver Tabla 1). Los gráficos incrustados muestran la ampliación de las zonas de alta frecuencia.

5 SIMULACIONES TEÓRICAS

A partir de los datos obtenidos mediante las simulaciones se han calculado las áreas del mismo modo que se calcularon para los datos experimentales (usando el programa Origin 8), que se muestran en la Fig. 53 junto a los valores experimentales.

Se observa que las simulaciones muestran la misma tendencia exponencial que se observó en los datos experimentales, demostrando de forma teórica la dependencia de las propiedades térmicas con el área de los espectros de impedancia. También se muestra la pérdida de sensibilidad a los valores mayores de  $\lambda$  y  $\alpha$ . Finalmente, en la mayoría de los casos los valores de área son algo mayores que los experimentales, lo que puede deberse a las simplificaciones realizadas en el modelo teórico como hemos comentado anteriormente.



**Fig. 53.** Correlación entre la conductividad térmica (a) y la difusividad térmica (b) con el área que encierran los espectros de impedancia. Los puntos representan las tres medidas realizadas a cada muestra con el módulo soldado y las líneas representan el ajuste a las ecuaciones incrustadas para las muestras de menor conductividad térmica (excluyendo el BCR-724). El triángulo representa la media del área obtenida para el material estándar de referencia, con la barra de error representando la desviación estándar. Los cuadrados representan las simulaciones realizadas.

### 5.3 Conclusiones

La realización de las simulaciones ha permitido demostrar de forma teórica que existe una correlación entre el área que encierran los espectros de impedancia y las propiedades térmicas de la muestra evaluada. Además ha permitido sacar las siguientes conclusiones:

- El método del cuadrupolo es un método matricial sencillo capaz de determinar las temperaturas y los flujos de calor en sistemas multicapa (varios materiales conectados) conociendo sus propiedades térmicas, geométricas y sus condiciones de contorno. Este método se ha implementado en el sistema de medida y mediante códigos Matlab se han podido generar simulaciones teóricas para las diferentes muestras.
- La correlación entre las simulaciones teóricas y los resultados experimentales es buena, observándose también una variación exponencial del área bajo los espectros simulados con las propiedades térmicas, además de la menor sensibilidad a valores altos de dichas propiedades.
- Las diferencias observadas entre las simulaciones y los resultados experimentales son atribuidas a las simplificaciones adoptadas en el modelo teórico. La introducción de fenómenos como la convección, la radiación o las diferencias geométricas entre las diferentes capas en el modelo teórico simplificado empleado podría permitir la realización de ajustes a los espectros de impedancia experimentales.

## **6 Conclusiones**

- 6.1 Discusión
- 6.2 Futuros desarrollos

---

En este capítulo se presentan las conclusiones generales del trabajo, que se han podido extraer después de la obtención de todos los resultados, así como los futuros desarrollos que podrían permitir la obtención de medidas con menores errores.

## 6.1 Conclusiones

- Se construyó un primer montaje uniendo un módulo termoeléctrico a un bloque de cobre, cuya función es disipar el calor, mediante grasa térmica para determinar los parámetros óptimos de medida. Se realizaron ensayos de impedancia a ese montaje para determinar la amplitud de la corriente óptima (20 mA), el rango de frecuencias a utilizar (2 kHz – 20 MHz), el espesor de la capa térmica a emplear (capa *muy fina*) y el acabado superficial del bloque de cobre (con acabado especular para cada medida). Con estos parámetros las medidas tienen una duración de unos 30 min.
- Se realizaron tres medidas con cada una de las muestras de referencia y se pudo observar un aumento exponencial del área que encierran los espectros de impedancia con la conductividad y la difusividad térmica de la muestra, consiguiéndose así un parámetro experimental adecuado para ser relacionado con estas propiedades térmicas. También se pudo observar una falta de sensibilidad para muestras con valores de conductividad y difusividad térmica superiores a 14 W/Km y 3,8 mm<sup>2</sup>/s, respectivamente.
- Se realizaron curvas de calibración para relacionar ambas propiedades con el área que encierran los espectros solo con las muestras de menor conductividad y difusividad térmica sin emplear el BCR-724 (PTFE, pyrex y acero inoxidable) y se obtuvieron valores de error total combinado muy altos (47,5% y 30,6% para la conductividad y la difusividad térmica, respectivamente).
- Se soldó el módulo termoeléctrico al bloque de cobre, permitiendo aumentar la repetitividad del sistema al mantener constante uno de los contactos térmicos y evitar el error introducido en cada medida por la creación de la capa de grasa térmica. Se volvieron a realizar tres medidas con cada una de las muestras y las curvas de calibración, obteniendo errores mucho más bajos (21,6% y 20,4% para la conductividad y la difusividad térmica, respectivamente). Estos errores, aunque son elevados, no se encuentran muy lejos de los equipos comerciales, dando validez a este sistema para la medida de propiedades térmicas.
- Se realizó un estudio económico detallando el coste de cada una de las partes del nuevo método desarrollado y se hizo una comparación de costes con el método más empleado en este tipo de medidas, el láser flash. El precio total de este sistema de medida es de solo 8.345 €, además, el uso de potencióstatos con analizadores de

## 6 CONCLUSIONES

---

impedancia es extendido en centros de investigación, lo que podría hacer innecesario adquirir ese equipo, reduciendo a 345 € el coste del sistema, un precio muy inferior a un equipo comercial láser flash (aproximadamente 45.000 €).

- Se realizaron simulaciones teóricas con Matlab implementando el método del cuadrupolo, lo que permitió confirmar la tendencia observada en los resultados experimentales. Además, futuros modelos podrían ser capaces de realizar ajustes.

### 6.2 Futuros desarrollos

Como se ha visto, el método de medida actual presenta algunos inconvenientes como los altos errores y la baja sensibilidad con muestras con altas conductividades y difusividades térmicas. Además, la curva de calibración actual solo permite la medida de discos con 12,7 mm de diámetro y 2,0 mm de espesor y medidas a temperatura ambiente. No obstante, a continuación se presentan diferentes posibles soluciones para estos problemas, que se espera poder implementar en futuros desarrollos de la nueva técnica:

- Aumentar el número de muestras medidas para sacar la curva de calibración podría disminuir el error de las medidas.
- Reducir la incertidumbre al realizar el contacto entre la muestra y el módulo termoelectrico usando metales líquidos en vez de grasa térmica.
- Usar dos muestras en vez de una (reemplazando el bloque de cobre por la segunda muestra) podría aumentar la sensibilidad del sistema y permitir la medida de muestras con elevadas propiedades térmicas.
- Fabricar un módulo termoelectrico de la misma geometría que las muestras a medir (con cerámicas circulares) y con mayor densidad de elementos termoelectricos podría permitir la medida de muestras con elevadas propiedades térmicas. También reducir la longitud de las patas termoelectricas del módulo favorecería mejorar la respuesta de muestras de mayor conductividad y difusividad térmica.
- Realizar otras curvas de calibración (con este mismo dispositivo o con otro similar) podrían permitir la medida de geometrías diferentes.
- Usando un calentador se podrían sacar curvas de calibración para diferentes temperaturas permitiendo realizar medidas a otras temperaturas, teniendo en cuenta las limitaciones del módulo termoelectrico empleado.

Además, la introducción de otros fenómenos que tienen lugar durante las medidas en el modelo teórico, como la convección, la radiación o las diferencias geométricas entre las diferentes capas podría permitir la realización de ajustes a los espectros de impedancia experimentales, y obtener a partir de estos ajustes las propiedades térmicas directamente, sin necesidad de calibraciones.

---

## 7 Referencias

- [1] G. Rogl and P. Rogl, “Skutterudites, a most promising group of thermoelectric materials,” *Curr. Opin. Green Sustain. Chem.*, vol. 4, pp. 50–57, 2017.
- [2] L. Huang, Q. Zhang, B. Yuan, X. Lai, X. Yan, and Z. Ren, “Recent progress in half-Heusler thermoelectric materials,” *Mater. Res. Bull.*, pp. 107–112, 2016.
- [3] Fitriani *et al.*, “A review on nanostructures of high-temperature thermoelectric materials for waste heat recovery,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 64, pp. 635–659, 2016.
- [4] R. Basu *et al.*, “Improved thermoelectric performance of hot pressed nanostructured n-type SiGe bulk alloys,” pp. 6922–6930, 2014.
- [5] J. Yang *et al.*, “On the tuning of electrical and thermal transport in thermoelectrics : an integrated theory – experiment perspective,” *Nat. Publ. Gr.*, no. October 2015, 2016.
- [6] M. Martín-gonzález, “Nanoengineering thermoelectrics for 21st century : Energy harvesting and other trends in the field,” vol. 24, pp. 288–305, 2013.
- [7] Y. Wu, L. Zuo, J. Chen, and J. A. Klein, “A model to analyze the device level performance of thermoelectric generator,” *Energy*, vol. 115, pp. 591–603, 2016.
- [8] D. Champier, “Thermoelectric generators : A review of applications,” *Energy Convers. Manag.*, vol. 140, pp. 167–181, 2017.
- [9] D. Zhao and G. Tan, “A review of thermoelectric cooling : Materials , modeling and applications,” *Appl. Therm. Eng.*, vol. 66, no. 1–2, pp. 15–24, 2014.
- [10] B. Orr, A. Akbarzadeh, M. Mochizuki, and R. Singh, “A review of car waste heat recovery systems utilising thermoelectric generators and heat pipes,” *Appl. Therm. Eng.*, vol. 101, pp. 490–495, 2016.
- [11] “Powering your car with waste heat.” [Online]. Available: <https://www.technologyreview.com/s/424092/powering-your-car-with-waste-heat/>.
- [12] N. Kempf and Y. Zhang, “Design and optimization of automotive thermoelectric generators for maximum fuel efficiency improvement,” *Energy Convers. Manag.*, vol. 121, pp. 224–231, 2016.
- [13] “Alphabet Energy.” [Online]. Available: <https://www.alphabetenergy.com/product/e1/>.
- [14] “Marlow.” [Online]. Available: <http://www.marlow.com/power-generators.html>.
- [15] D. Kraemer *et al.*, “High-performance flat-panel solar thermoelectric generators with high thermal concentration,” *Nat. Mater.*, vol. 10, no. 7, pp. 532–538, 2011.

- 
- [16] O. Beeri, O. Rotem, E. Hazan, E. A. Katz, and A. Braun, “Experimental realization and modeling Hybrid photovoltaic-thermoelectric system for concentrated solar energy conversion : Experimental realization and modeling,” vol. 2435032435, no. 2008, 2016.
- [17] G. H. Rinehart, “Design characteristics and fabrication of radioisotope,” vol. 39, no. 3, pp. 305–319, 2001.
- [18] “Powering Curiosity: Multi-Mission Radioisotope Thermoelectric Generators.” [Online]. Available: <https://www.energy.gov/ne/articles/powering-curiosity-multi-mission-radioisotope-thermoelectric>.
- [19] “RMT.” [Online]. Available: <http://www.rmtltd.ru/products/temodules/md/03/>.
- [20] H. Frei and L. Berkeley, *Thermoelectric Materials and Devices*. 2016.
- [21] “ThermTest Inc.” [Online]. Available: <https://www.thermtest.com/laboratory-instruments-global>.
- [22] D. G. Cahill, “Thermal conductivity measurement from 30 to 750 K: the  $3\omega$  method,” *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 61, 1990.
- [23] G. Walter, “A review of impedance plot methods used for corrosion performance analysis of painted metals,” *Corros. Sci.*, vol. 26, no. 9, pp. 681–703, 1986.
- [24] I. Mora-Seró, G. Garcia-Belmonte, P. P. Boix, M. A. Vázquez, and J. Bisquert, “Impedance spectroscopy characterization of highly efficient silicon solar cells under different light illumination intensities,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 2, no. 6, pp. 678–686, 2009.
- [25] X. Yuan, H. Wang, J. Colinsun, and J. Zhang, “AC impedance technique in PEM fuel cell diagnosis? A review,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 32, no. 17, pp. 4365–4380, 2007.
- [26] M. Swierczynski, D. I. Stroe, T. Stanciu, and S. K. K??r, “Electrothermal impedance spectroscopy as a cost efficient method for determining thermal parameters of lithium ion batteries: Prospects, measurement methods and the state of knowledge,” *J. Clean. Prod.*, vol. 155, pp. 63–71, 2017.
- [27] R. Kötz, M. Hahn, and R. Gallay, “Temperature behavior and impedance fundamentals of supercapacitors,” *J. Power Sources*, vol. 154, no. 2, pp. 550–555, 2006.
- [28] J. García-cañadas and G. Min, “Impedance spectroscopy models for the complete characterization of thermoelectric materials Impedance spectroscopy models for the complete characterization of thermoelectric materials,” *J. Appl. Phys.*, vol. 174510, 2014.
- [29] “Custom Thermoelectric: Specification Sheet.” [Online]. Available:

7 REFERENCIAS

---

- [http://www.customthermoelectric.com/tecs/pdf/04801-9C30-18RB\\_spec\\_sht.pdf](http://www.customthermoelectric.com/tecs/pdf/04801-9C30-18RB_spec_sht.pdf).
- [30] “Custom Thermoelectric: Soldadura.” [Online]. Available: <http://www.customthermoelectric.com/TECmounting.html>.
- [31] D. Mailet, S. André, J.-C. Batsale, A. Degiovanni, and C. Moyne, *Thermal Quadrupoles: Solving the Heat Equation through Integral Transforms*. New-York: John Wiley and Sons, 2000.
- [32] J. Pailhes *et al.*, “Thermal quadrupole method with internal heat sources,” *Int. J. Therm. Sci.*, vol. 53, pp. 49–55, 2012.

## **8 Anexos**

- 8.1 Anexo I
- 8.2 Anexo II

## 8.1 Anexo I

En este anexo se muestra el código que permite la resolución del sistema de ocho ecuaciones con las ocho incógnitas que es necesario resolver para obtener la solución a los sistemas matriciales ((5.19) a (5.22)).

```
syms A_barra_TE A_barra_C A_barra_S B_barra_TE B_barra_C B_barra_S
C_barra_TE C_barra_C C_barra_S P be_TE be_C be_S

matriz=[1/exp(be_TE) -A_barra_TE 0 -B_barra_TE 0 0 0 0
        0 -C_barra_TE 1/exp(be_TE) -A_barra_TE 0 0 0 0
        -A_barra_C 0 -B_barra_C 0 1/exp(be_C) 0 0 0
        -C_barra_C 0 -A_barra_C 0 0 1/exp(be_C) 0 0
        0 1/exp(be_C) 0 0 0 0 -B_barra_C 0
        0 0 0 1/exp(be_C) 0 0 -A_barra_C 0
        0 0 0 0 -A_barra_S -B_barra_S 0 1/exp(be_S)
        0 0 0 0 -C_barra_S -A_barra_S 0 0];
independientes=[-B_barra_TE*P; -A_barra_TE*P+P/exp(be_TE); 0; 0; 0; 0; 0; 0];

temp_fluj=inv(matriz)*independientes; % [T_0_TE, T_L_TE, F_LC, F_RC, T_-
LC_LC, F_S, F_HS, T_-LC-S_S]
simplify(temp_fluj)
```

## 8.2 Anexo II

Este anexo muestra el código que permite la simulación de todos los espectros de impedancias solo con cambiar las propiedades térmicas de la muestra.

```
clear all
f=2*logspace(-3, 3, 40);
w=2*pi*f;
Ti=300; %K
I=20e-3; %A
%TE element parameters
A_te=3.6e-7; %m2
L_TE=1.05e-3; %1e-3; %m
k_TE=1.5; %W/mK
S=-190e-6; %V/K
N=48; %Number of couples
rho_TE=1e-5; %ohm m
sigma_TE=1/rho_TE;
alpha_TE=3.7e-7/10; %m2/s
w_TE=alpha_TE/L_TE^2; %Hz
c_TE=(1j*w/w_TE).^0.5;
R=2*N*rho_TE*L_TE/A_te;
%ceramic parameters
%A_c=1e-4; %m2
L_C=0.47e-3; %m
k_C=35; %W/m K
alpha_C=0.1e-4/3; %m2/s
w_C=alpha_C/(L_C^2);
c_C=(1j*w/w_C).^0.5;
%Sample parameter
%A_s=1.327e-4; %m2
L_S=2e-3; %m
k_S=135; %W/m K
```

8 ANEXOS

```

density_S=2700; %Kg/m3
cp_S=910; %J/Kg K
alpha_S=(k_S/(density_S*cp_S))/10; %m2/s
w_S=alpha_S/(L_S^2);
c_S=(1j*w/w_S).^0.5;
%Other functions/parameters
P=S*Ti*I/A_te;

A_barra_TE=(1+exp(-2*c_TE))/2;
B_barra_TE=(1-exp(-2*c_TE))/(2*k_TE*(c_TE/L_TE));
C_barra_TE=(k_TE*(c_TE/L_TE))*((1-exp(-2*c_TE))/2);

A_barra_C=(1+exp(-2*c_C))/2;
B_barra_C=(1-exp(-2*c_C))/(2*k_C*(c_C/L_C));
C_barra_C=(k_C*(c_C/L_C))*((1-exp(-2*c_C))/2);

A_barra_S=(1+exp(-2*c_S))/2;
B_barra_S=(1-exp(-2*c_S))/(2*k_S*(c_S/L_S));
C_barra_S=(k_S*(c_S/L_S))*((1-exp(-2*c_S))/2);

T_0_TE=(P.*A_barra_C.*A_barra_S.*B_barra_C.*exp(-
c_TE)+P.*B_barra_C.^2.*C_barra_S.*exp(-c_TE)-
P.*A_barra_C.*A_barra_S.*B_barra_C.*A_barra_TE-
P.*B_barra_C.*C_barra_S.*B_barra_C.*A_barra_TE-
P.*A_barra_C.^2.*A_barra_S.*B_barra_TE-
P.*B_barra_C.*C_barra_S.*A_barra_C.*B_barra_TE)/(A_barra_C.^2.*A_barra_S.*A_barra_TE + A_barra_C.^2.*B_barra_TE.*C_barra_S +
B_barra_C.^2.*C_barra_S.*C_barra_TE +
A_barra_C.*A_barra_S.*B_barra_C.*C_barra_TE +
A_barra_C.*A_barra_S.*B_barra_TE.*C_barra_C +
2.*A_barra_C.*A_barra_TE.*B_barra_C.*C_barra_S +
A_barra_S.*A_barra_TE.*B_barra_C.*C_barra_C);

T_L_TE=(-B_barra_C.*P.*A_barra_C.*A_barra_S.*exp(-c_TE)-
B_barra_C.^2.*P.*C_barra_S.*exp(-
c_TE)+B_barra_C.*P.*A_barra_C.*A_barra_S.*A_barra_TE+B_barra_C.*P.*A_barra_C.*B_barra_TE.*C_barra_S+B_barra_C.*P.*A_barra_S.*B_barra_TE.*C_barra_C+B_barra_C.*P.*A_barra_TE.*B_barra_C.*C_barra_S)/(A_barra_C.^2.*A_barra_S.*A_barra_TE + A_barra_C.^2.*B_barra_TE.*C_barra_S +
B_barra_C.^2.*C_barra_S.*C_barra_TE +
A_barra_C.*A_barra_S.*B_barra_C.*C_barra_TE +
A_barra_C.*A_barra_S.*B_barra_TE.*C_barra_C +
2.*A_barra_C.*A_barra_TE.*B_barra_C.*C_barra_S +
A_barra_S.*A_barra_TE.*B_barra_C.*C_barra_C);

dT = T_0_TE-T_L_TE;

Z=R-2*N*S*(dT)./I;

plot(real(Z),-imag(Z),'.-')
xlabel('Real Z (\Omega)')
ylabel('-Imag Z (\Omega)')
axis equal

mat=[f' real(Z)' -imag(Z)'];
save -ascii arch.txt mat

```