

Materiais sinterizados para geração de energia elétrica.¹

Alexandre Polozine²
Lírio Schaeffer³

Abstract

This paper analyzes the sources of waste heat as well as thermoelectric technologies, devices and materials. Moreover, the performance of thermoelectric materials and fabrication of commercialized thermoelectric materials are considered.

Keywords: Metal Powder, Waste heat, Thermoelectric Materials, Termoeletrogeradores.

Resumo

Neste artigo foram analisadas as fontes de calor residual, as tecnologias baseadas na termoeletricidade, os dispositivos e os materiais termoelétricos. Além disso foram considerados o desempenho dos materiais termoelétricos e as tecnologias de fabricação dos materiais termoelétricos comercializados.

Palavras-chave: Metalurgia de Pó, Calor residual, Materiais Termoelétricos, Termoeletrogeradores.

1. Introdução

A crescente preocupação com o esgotamento dos recursos energéticos indispensáveis à vida moderna, tais como petróleo, gás natural e carvão estão alimentando o desenvolvimento de novas tecnologias baseadas no uso de recursos alternativos da natureza: energia solar, energia hidroelétrica, energia eólica, bioenergia, energia geotérmica, etc.

Quanto à energia térmica, ela ocupa um lugar especial nas atividades do homem, pois acompanha todos os processos industriais e da Natureza. Na maioria dos casos, esse calor residual é perdido sem utilidade econômica, causando o aquecimento do meio ambiente. Esse recurso energético não custa nada e pode ser aproveitado como a energia limpa e alternativa, para diminuir os efeitos da crise energética e atenuar o impacto ambiental. Portanto, a conversão direta de calor residual em eletricidade seja bem vinda e possa ser realizada pela tecnologia baseada no efeito Zeebeck.

O fenômeno de conversão direta de calor em energia elétrica foi descoberto pelo Thomas Johann Seebeck (em 1821) e pelo Jean Charles Athanase Peltier (em 1834). Esse fenômeno consiste na geração de corrente elétrica / energia térmica pelo um

¹ 33º SENAFOR / 10º Encontro de Metalurgia do Pó / 4ª COMEP - Conferência Internacional de Metalurgia do Pó – Brasil – RS

² Engenheiro Mecânico, Doutor em Engenharia, Pesquisador do Laboratório de Transformação Mecânica da UFRGS, Porto Alegre-Brasil. Beneficiário de auxílio financeiro da CAPES - Brasil

³ Professor Doutor Engenheiro, coordenador do Laboratório de Transformação Mecânica da UFRGS, Porto Alegre-Brasil.

dispositivo simples do tipo de um termopar baseado nos pares A e B de Materiais Termoelétricos (MTs) diferentes, metálicos ou não metálicos. O conversor de calor em eletricidade se chama Termoeletrógerador, ou TEG. O esquema de conversão direta de Energia Térmica em Eletricidade é mostrado na Figura 1.

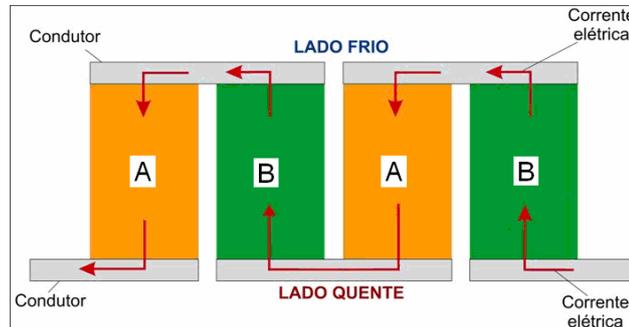


Fig.1. Termoeletrógerador ou pilha termoelétrica.

O termoeletrógerador moderno se apresenta na forma de múltiplos pares de peças termoelétricas A e B ligados em série por meio de condutores elétricos. A diferença de temperaturas entre os dois lados do TEG faz com que a cada par de peças gera um potencial elétrico chamado força eletromotriz da pilha. Os múltiplos pares de peças aumentam a força eletromotriz até o valor desejável. A força eletromotriz da pilha será maior, se combinar em pares as peças com a condutividade elétrica de natureza diferente, tipo “n” (negativo) e tipo “p” (positivo). A diferença contínua de temperaturas gera uma corrente elétrica no circuito fechado, composto por termoeletrógerador e a carga elétrica. Os geradores de energia elétrica baseados nos efeitos termoelétricos não dependem da natureza do calor aproveitado e, por isso, eles podem ser usados nas diferentes áreas.

A ação inversa de geração de termoeletricidade se chama efeito Pelties e consiste em conversão direta de eletricidade em frio. Comparando um Termoeletrógerador com um “Thermo-Electric Cooler” (TEC), descobrimos que eles são (quase) iguais. Assim, o TEG e o TEC é o mesmo dispositivo capaz de produzir os efeitos inversos: quando ele recebe calor e produz eletricidade, ele se chama TEG; quando ele recebe eletricidade e produz frio, ele se chama TEC .

Os dispositivos TEC foram desenvolvidos, na forma de pastilhas Peltier, para as aplicações de pequena capacidade, pouco espaço, sem partes móveis e sem importância de eficiência energética. Eles foram destinados exclusivamente para resfriamento de microcircuitos elétricos e controle de temperaturas dos componentes eletrônicos. Por estes motivos, as tecnologias de fabricação deste produto são orientadas para produção de pastilhas relativamente pequenas, como é mostrado na figura 2

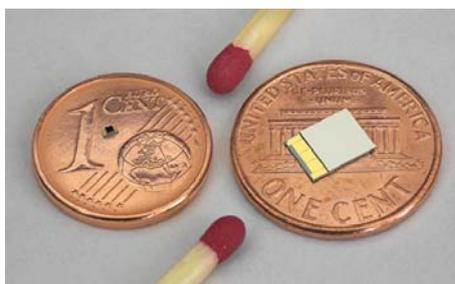


Fig.2. Módulos de TEC.⁴

⁴ Site da imagem: <http://www.micropelt.com/tech/advantages.php>

As pastilhas são compostas por peças miúdas, cuja fabricação e montagem são baseadas nas linhas robotizadas. As pastilhas Peltier também podem ser usadas na geração de energia elétrica, mas elas foram projetadas para outras tarefas, e por isso, não são adequadas ao processo de geração de eletricidade na escala industrial. Quanto à geração de eletricidade, são conhecidos vários tipos de termoeletrógeradores. Os fabricantes de MTs e de TEGs são representados por alguns países de Primeiro Mundo e pela China.

2. Materiais Termoelétricos

Desde a descoberta do Seebeck, vários materiais foram considerados úteis para a geração de termoeletricidade. Os primeiros termoeletrógeradores foram baseados nos condutores e semicondutores de eletricidade, tais como antimônio, bismuto, cobre, ferro, chumbo, zinco e diferentes ligas, entre outros [1]. Mais tarde, no século XX, foram desenvolvidos vários outros tipos de Materiais Termoelétricos: cerâmicas, compósitos, etc. Todos esses materiais foram obtidos empiricamente, por milhares de tentativas baseados, geralmente, na experiência. Quanto aos semicondutores antigos, eles continuam ser considerados MTs básicos em produção de efeitos termoelétricos.

2.1 Métodos de fabricação de Materiais Termoelétricos

Atualmente são usados vários métodos de fabricação de termoelétricos. Quanto aos termoelétricos mais usados, eles são fabricados por dois métodos básicos:

- Puxamento e cristalização direccional de monocristais a partir de uma massa fundida.
- Compressão e sinterização de material termoelétrico policristalino a partir de pós metálicos ou não-metálicos.

A compactação, no processo de metalurgia do pó, é feita com o intuito de atribuir ao pó o formato desejado, estabelecer as dimensões finais, obter a porosidade desejada, conferir resistência mecânica ao pó compactado e diminuir os efeitos negativos das altas temperaturas do processo de sinterização, tais como a difusão.

Nesta operação obtém-se a ligação final entre as partículas de pó. Consiste a sinterização num aquecimento a alta temperatura, da ordem geralmente de 2/3 a 3/4 da temperatura de fusão do material considerado. A operação de sinterização é realizada na presença de uma atmosfera protetora, para evitar fenômenos como oxidação, decarbonetação etc.

A fabricação de materiais termoelétricos por métodos de metalurgia de pós é uma tecnologia mais barata. As propriedades do produto final dependem das características físicas de pós. Quanto aos pós, as características deles dependem muito da sua origem e elas podem influenciar grandemente as propriedades finais dos produtos sinterizados. Por isso abre-se um grande espaço para pesquisar e fabricar os materiais termoelétricos o mais eficientes.

2.2 Desempenho do Material Termoelétrico

Desde o século XIX, os engenheiros procuraram construir um TEG eficiente e economicamente viável. Eles perceberam que o rendimento do gerador depende de vários parâmetros do mesmo e das propriedades do Material Termoelétrico. Mas apenas em 1909, o engenheiro Edmund Altenkirch expressou matematicamente a relação entre as propriedades físicas dos MTs e o rendimento de uma termopilha, ou TEG, simplificada. A equação do Altenkirch inclui, entre outros parâmetros e variáveis, a força eletromotriz, a

condutividade térmica e elétrica da termopilha. Ainda mais tarde, em 1949-1956, o famoso cientista russo Abram F. Ioffe [2] juntou os parâmetros listados no grupo Z (quantity Z ou parâmetro Z) e usou o novo parâmetro Z para calcular o rendimento dos dispositivos termoelétricos. Expresso desta forma, o parâmetro Z de Ioffe é dado pela fórmula:

$$Z = \alpha^2 \cdot \frac{\sigma}{\lambda}, \quad (1)$$

onde:

α – força eletromotriz do dispositivo, [V/K];

Z – desempenho (performance) do dispositivo, [1/K];

σ – condutividade elétrica do MT, [$\Omega \cdot m$];

λ – condutividade térmica do MT, [W/m·K].

Conforme Ioffe, o novo parâmetro foi introduzido para calcular o rendimento do “dispositivo termoelétrico ideal” de seguinte forma:

Os braços do dispositivo são formados por um par de materiais A e B de p/n tipo;

A força eletromotriz de cada um dos materiais A e B é igual;

O contato (elétrico e térmico) dos materiais A e B é ideal;

A diferença de temperaturas entre junta quente e junta fria do dispositivo é muito pequena.

As propriedades físico-químicas dos materiais A e B não se alteram ao longo do seu funcionamento. (Quanto ao dispositivo termoelétrico real, o cálculo de rendimento deve se basear na maior quantidade dos parâmetros do mesmo e dos materiais termoelétricos. Neste caso, o parâmetro z de Ioffe torna-se comum, como os outros parâmetros dos MTs).

É importante anotar que o “dispositivo termoelétrico ideal” de Ioffe é equivalente a um par de materiais em contato perfeito um ao outro. Portanto, o parâmetro Z de Ioffe pode ser usado para caracterizar o desempenho de pares de MTs.

Mas na prática, o desempenho de MTs é determinado para um par formado por Material Termoelétrico A e um supercondutor B [3]. Neste caso, o desempenho do par de materiais A e B se chama desempenho do material singular “A”. Expresso desta forma, o desempenho z de Material Termoelétrico singular é dado pela fórmula [3]:

$$z = \alpha^2 \cdot \frac{\sigma}{\lambda}. \quad (2).$$

Atualmente, o parâmetro z é muito usado nas pesquisas de MTs e é chamado como “Figura Termoelétrica de Mérito” (FTM). Esta característica de material define tanto a capacidade de geração de frio, como a de conversão direta de calor em eletricidade. Ela serve para facilitar a avaliação do desempenho dos MTs e compará-los com outros similares. Cabe salientar que as propriedades listadas de material dependem de temperatura. Em consequência disso, a FTM do Material Termoelétrico não é um número, mas uma função de temperatura. Frequentemente, o desempenho dos MTs é apresentado nos trabalhos científicos como o produto de (z) por temperatura (T). Expresso desta forma, o produto zT corresponde ao desempenho adimensional do MT.

Geralmente, o valor de T corresponde à temperatura máxima de operação, suportada pelo MT. Neste caso, o produto zT tem significado do desempenho máximo do material. O valor zT varia muito de um material a outro. Atualmente são conhecidos os MTs com o zT até 2,4 [4], mas não é conhecido um material com o $zT > 3$. A

composição de alguns Materiais Termoelétricos e as suas FTM são mostradas⁵ nas Figuras 3 e 4.

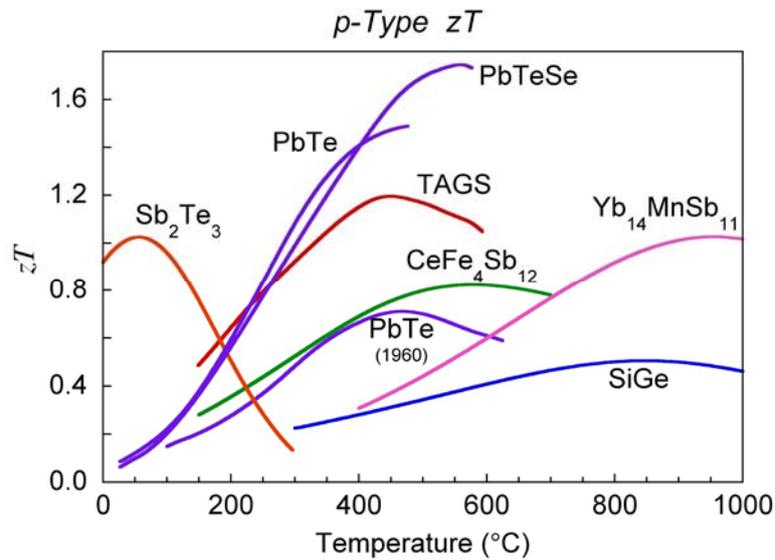


Fig.3. Materiais Termoelétricos de p-tipo.

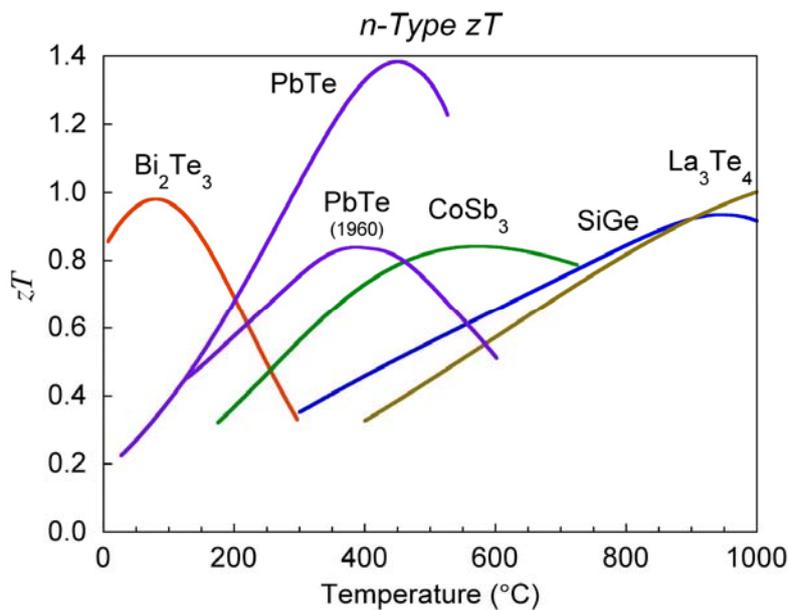


Fig.4. Materiais Termoelétricos de n-tipo.

Os tipos de MTs, atualmente considerados básicos [5] nas pesquisas científicas, são as seguintes: Bismuth Telluride; Lead Telluride and Related Compounds; Silicon-Germanium Alloys; Oxides; Zinc Antimonide; Half-Heusler Compounds; Metal Silicides e Boron Carbide entre outros.

A eficiência de MTs modernos fica na faixa de 5 a 15% [3].

As leis da física não proíbem a existência de materiais com o desempenho maior. Por isso as pesquisas de novos materiais continuam, e os avanços tecnológicos recentes

⁵ Site da imagem: <http://www.egr.msu.edu/~hogant/Group%20Web%20Page/Introduction%20to%20Thermo%20electrics%201.pdf>

[2,4,6-8] fizeram com que a viabilidade técnico-econômica dos MTs recentes supera significativamente a das células fotovoltaicas. Tendo em vista os avanços no desenvolvimento dos Materiais Termoelétricos [4,8], a eficiência de MTs de nova geração possa chegar a 21% nos próximos anos.

As pesquisas na área de termoeletricidade foram revitalizadas com a necessidade de desenvolvimento de tecnologias militares, de vôos espaciais e de refrigeração. Desde 1954 foram desenvolvidos vários novos MTs. Apesar desses avanços, são poucos MTs modernos de interesse industrial. Os Materiais Termoelétricos comercializados são mostrados na Figura 5.

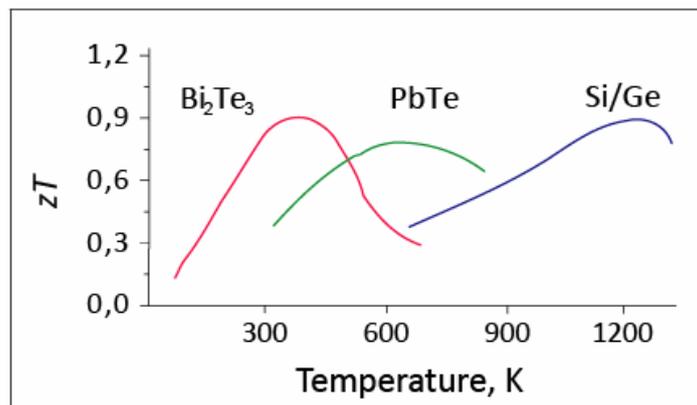


Fig.5. MTs comercializados [9].

A apresentação dos MTs na Figura 4 não é completa, mas ela mostra claramente que a quantidade de materiais comercializados é desprezível, e na área de MTs comercializados é observada uma longa estagnação [10]. Os Materiais Termoelétricos de uso em massa são baseados no telureto de bismuto. Geralmente o telureto de bismuto é usado, nas temperaturas baixas, para a refrigeração e para o controle de temperaturas de circuitos elétricos. A temperatura ótima de uso do telureto de bismuto é cerca de 450K. Mas, como a temperatura máxima de operação desse material é de 550-600K, o telureto de bismuto também possa ser usado para a geração da energia elétrica [5].

A faixa de temperaturas médias ($\approx 900K$) é ocupada por materiais baseados nas ligas de chumbo. A faixa de temperaturas ainda mais elevadas é ocupada pelas ligas de silício germânio. Estes Materiais Termoelétricos podem operar nas temperaturas até 1300K. Ambos estes materiais são usados nos geradores termoelétricos radioisotópicos

A distribuição de termoeletrógeradores por áreas de atividade humana é apresentada na Figura 6.

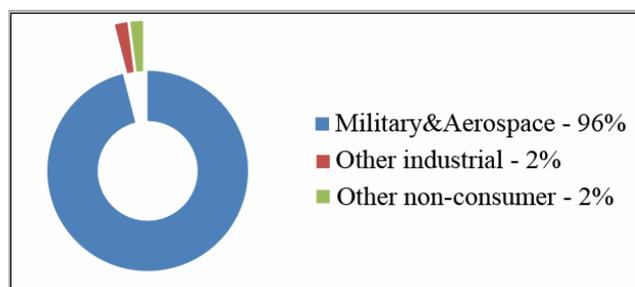


Fig.6. Áreas de aplicação dos TEGs comercializados (EUA, 2012) [11].

Os valores mostrados na Figura 5 correspondem aos investimentos globais em desenvolvimento e fabricação dos termoeletrógeradores.

3. Possibilidades teóricas para aumento do desempenho dos MTs

De fato, o desempenho e a eficiência dos MTs conhecidos são relativamente baixa, o que limita seus usos nas indústrias. Por este motivo, os MTs com a FTM mais elevada são muito esperados.

Para avaliar as possibilidades de aumento do desempenho dos MTs, a expressão matemática da FDM foi analisada. A análise da equação (2) aponta as abordagens para o aumento do desempenho dos MTs. Estas abordagens são as seguintes:

- a). Aumento da força eletromotriz α do MT. Essa abordagem é a mais promissora, pois o desempenho do MT é proporcional ao quadrado de α ;
- b). Aumento da condutividade elétrica do MT;
- c). Diminuição da condutividade térmica do MT.

Para lidar com isso, novos MTs de alta condutividade elétrica, de força eletromotriz elevada e de alta resistência térmica devem ser desenvolvidos.

A teoria de semicondutores é pouco desenvolvida. Por esta causa, a procura de MTs apropriados tem, geralmente, caráter empírico e envolve dezenas de milhares de compostos inorgânicos, o que dificulta muito o desenvolvimento de um novo material [12]. As novas abordagens para melhorar o desempenho e a eficiência de MTs são baseadas em nanotecnologias [9]. A ferramenta principal para a otimização de MTs é a chamada engenharia de fônons que promete o desenvolvimento de semicondutores com a condutividade térmica muito baixa. Os MTs de nova geração, que sejam mais adequados para geração de energia elétrica, são os skutterudites semicondutores, clathrates semicondutores, nanocompósitos, “complex incommensurate oxides” [9], etc.

4. Conclusão

Atualmente, na segunda década do século XXI, a geração de eletricidade por Materiais Termoelétricos é limitada por razões econômicas, técnicas e tecnológicas. São poucos os pares dos MTs tecnicamente e tecnologicamente viáveis, e a maior parte (96%) desses materiais é usada pelo setor militar e aeroespacial. Ainda 2% dos MTs são usados para os geradores de energia, destinados a funcionar em áreas remotas, hostis e de difícil acesso. Em ambos setores, o custo da energia gerada não é considerado importante.

A grande maioria das informações relativas à termoeletricidade, é concentrada em laboratórios militares e é confidencial. Por isso, não é possível avaliar com precisão o Estado da Arte Termoelétrica no setor militar e aeroespacial.

A prática mostra que as características cruciais dos MTs e TEGs são: custo e a durabilidade do material /gerador. Outras características (a potência, a força eletromotriz, a eficiência, a resistência elétrica e a condutividade térmica) são secundárias; elas dependem da construção do gerador e podem ser facilmente variadas.

A tecnologia mais barata e mais promissora de fabricação dos MTE é a metalurgia de pós.

5. Referências

- [1] WITZ, A., Problèmes et calculs pratiques d'électricité. Gauthier-Villais et Fils, Paris, 1883, 330p. (p.72-73).
- [2] ИОФФЕ, А. Ф., Полупроводниковые термоэлементы. Москва-Ленинград,. АН СССР, 1960, p.47 (188p.).

- [3] ALDO VIEIRA da ROSA. Fundamentals of renewable energy processes. 2.ed. Burlington: Academic Press is an imprint of Elsevier, 2009. 864p. (p.171-172).
- [4] [MM] Venkatasubramanian, R., Edward Siivola, Thomas Colpitts, and Brooks O'Quinn, Thin-film thermoelectric devices with high roomtemperature figures of merit," Nature, v. 413, Oct.2001, pp. 597-602.
- [5] H. JULIAN Goldsmid, Introduction to Thermoelectricity. Heidelberg: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2010. 250p.
- [6] TEG Power. 50 Watt Power Strip. [Morgantown, USA], TEG Power, 2011. Disponível em:<<http://www.tegpower.com/index.html>>. Acesso em: 25 maio de 2011.
- [7] TEG Power. 200 Watt Fluid to Fluid Heat Transfer TEG. [Morgantown, USA], TEG Power, 2012. Disponível em:<<http://www.tegpower.com/pro7.htm>>. Acesso em: 14 maio de 2012.
- [8] LEVIN, E. M., COOK, B. A., HARRINGA, J. L., BUD'KO, S. L., VENKATASUBRAMANIAN, R., SCHMIDT-ROHR, K., Analysis of Ce- and Yb-Doped TAGS-85 Materials with Enhanced Thermoelectric Figure of Merit. Advanced Functional Materials, feb. 2011, Wiley-VCH, v.21(3), p.441-447.
- [9] Наноструктурированные термоэлектрические материалы. Научно-образовательный центр по нанотехнологиям МГУ имени М.В. Ломоносова, Moscow, 2010, 58p. (P.7 e 58), (Materiais termoelétricos nanoestruturados- em russo). Disponível em: <<http://nano.msu.ru/files/challenges/2010/lecture05.pdf>>. Acesso em: 27 janeiro de 2013.
- [10] ZABROCKI, K., MÜLLER, E. Performance optimization of a thermoelectric generator element with linear, spatial material profiles in a one-dimensional setup. Journal Materials Research, Cambridge, 2011, v.26, n.15, p. 1963-1974.
- [11] Thermoelectric Generators: A \$750 Million market by 2022, Energy Harvesting Journal, Cambridge MA, United States, aug. 2012, IDTechEx. Disponível em: <<http://www.energyharvestingjournal.com/articles/thermoelectric-generators-a-750-million-market-by-2022-00004631.asp?sessionid=1>>. Acesso em: 08 de fevereiro de 2013.
- [12] Иоффе, А. Ф., Возможности и перспективы полупроводников. Вып.18, Ленинград, Дом научно-технической книги, 1957, p.4 (13p.).