

# Métodos modernos de fabricação e reciclagem de Materiais Termoelétricos

Alexandre Polozine<sup>1</sup>  
Lírio Schaeffer<sup>2</sup>

## Abstract

This paper describes the Thermoelectric Material production processes with emphasis on the use of Powder Technology. Main characteristics of these processes are considered. The recycling of thermoelectric material pieces is shown.

**Keywords:** Thermoelectricity, Thermoelectric Materials, Metal Powder, Sintering, Thermoelectric Material Performance, Thermoelectric Material Recycling.

## Resumo

Este trabalho descreve os processos de fabricação de Materiais Termoelétricos com ênfase em Metalurgia do Pó. As características principais de Materiais Termoelétricos são consideradas. A reciclagem de peças de material termoelétrico é mostrada

**Palavras-chave:** Termoeletricidade, Materiais Termoelétricos, Metalurgia de Pós, Sinterização, Eficiência de Materiais Termoelétricos, Reciclagem de Materiais Termoelétricos.

## 1. Introdução

### 1.1. Importância dos materiais termoelétricos.

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.

Portanto, a conversão direta de calor residual em eletricidade seja bem vinda e possa ser realizada pela tecnologia baseada no efeito Zeebeck.

---

<sup>1</sup> Engenheiro Mecânico, Doutor em Engenharia, Pesquisador do Laboratório de Transformação Mecânica da UFRGS, Porto Alegre-Brasil. Beneficiário de auxílio financeiro da CAPES - Brasil

<sup>2</sup> Professor Doutor Engenheiro, coordenador do Laboratório de Transformação Mecânica da UFRGS, Porto Alegre-Brasil.

## 1.2. Como funciona a termoelectricidade.

O fenômeno de conversão direta de calor em energia elétrica foi descoberto pelo Thomas Johann Seebeck em 1821. Esse fenômeno consiste na geração de corrente elétrica pelo um 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 Termoeletrogerador, ou TEG. O esquema de conversão direta de Energia Térmica em Eletricidade é mostrado na Figura 1.

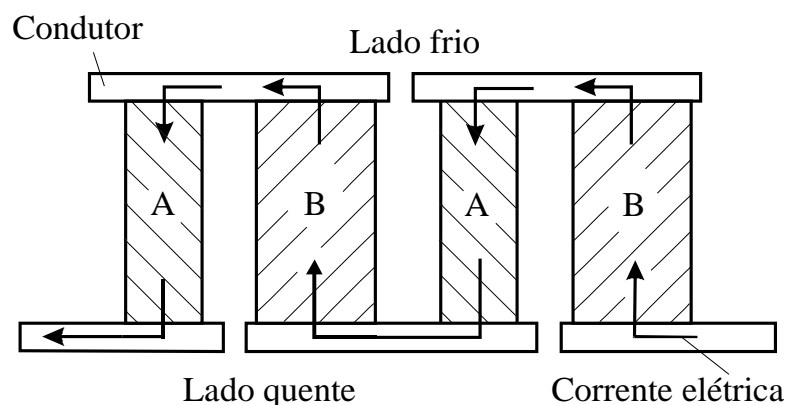


Fig.1. TEG (pilha termoeétrica).

O termoeletrogerador moderno se apresenta na forma de múltiplos pares de peças termoeétricas 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. 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). Os geradores de energia elétrica baseados nos efeitos termoeétricos não dependem da natureza do calor aproveitado e, por isso, eles podem ser usados nas diferentes áreas.

É importante anotar que o mesmo dispositivo pode ser usado inversamente para consumir a eletricidade e gerar o calor e frio. A ação inversa de geração de termoelectricidade se chama efeito Peltier ( descoberto em 1834). Neste caso, o dispositivo se chama "Thermo-Electric Cooler" (TEC).

## 2. Materiais Termoelétricos.

Qualquer par de materiais em contato elétrico gera um potencial elétrico no campo de temperaturas "não homogêneo". Porém, não todos eles são considerados úteis para a geração de termoelectricidade.

Desde a descoberta do Seebeck, vários materiais foram usados para a geração de termoelectricidade. Os primeiros termoeletrogeradores foram baseados nos condutores e

semicondutores de eletricidade, tais como antimônio, bismuto, cobre, ferro, chumbo, zinco e diferentes ligas, entre outros [1].

### 2.1 Variedade de Materiais Termoelétricos.

Os tipos de MTs, atualmente considerados básicos [2] na pesquisa e na indústria, são as seguintes: Telureto de Bismuto; Telureto de Chumbo e correspondentes Compósitos; ligas de Silício-Germânio; Óxidos; antimoneto de Zinco; Half-Heusler Compósitos; Metal Silicidas e Boron Carbide entre outros. A eficiência de MTs modernos fica na faixa de 5 a 15% [3].

Atualmente, os MTs mais populares são baseados no Telureto de Bismuto. 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 [2].

A faixa de temperaturas médias ( $\approx 900\text{K}$ ) 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 TEGs radioisotópicos.

### 2.2 Desempenho do Material Termoelétrico.

Desde o século XIX, os engenheiros perceberam que o rendimento do gerador depende de vários parâmetros do mesmo e das propriedades do Material Termoelétrico (força eletromotriz, condutividade térmica e elétrica do par de materiais termoelétricos).

Em 1956, o cientista Abram F. Ioffe [4] juntou os parâmetros listados no grupo  $Z$  (quantity  $Z$  ou parâmetro  $Z$ ) e usou o novo parâmetro  $Z$  para calcular o rendimento dos materiais / dispositivos termoelétricos. Expresso desta forma, o parâmetro  $Z$  de Ioffe é dado pela fórmula:

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

onde:

$\alpha$  – força eletromotriz do material / dispositivo, [V/K];

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

$\sigma$  – condutividade elétrica do MT, [ $\Omega \cdot \text{m}$ ];

$\lambda$  – condutividade térmica do MT, [ $\text{W}/\text{m} \cdot \text{K}$ ].

Atualmente, o parâmetro ( $z$ ) é muito usado e é chamado como “Figura Termoelétrica de Mérito”. 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. Frequentemente, o desempenho dos MTs é apresentado

nos trabalhos científicos como o produto de  $(z)$  por temperatura  $(T)$ . 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, como é mostrado na Figura 2.

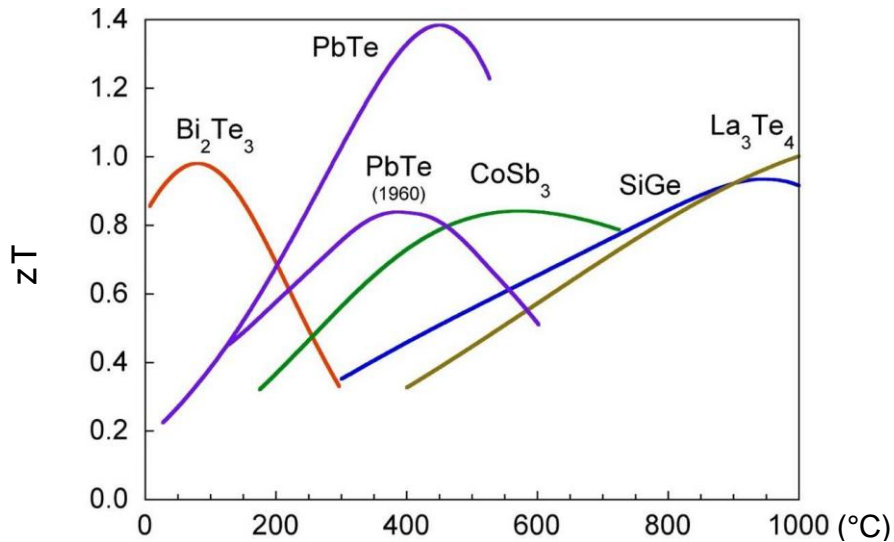


Fig.2. Figura Termoelétrica de Mérito de diferentes materiais (de n-tipo).

Entretanto, as numerosas pesquisas revelaram que o desempenho do Material Termoelétrico depende tanto de sua composição química, como também da microestrutura. Quanto a isso, a microestrutura do MT é definida pelo processamento do mesmo, principalmente pela sinterização.

### 2.3 Áreas de aplicação de Materiais Termoelétricos.

A distribuição de termoeletrogeradores por áreas de atividade humana é apresentada na Figura 3.

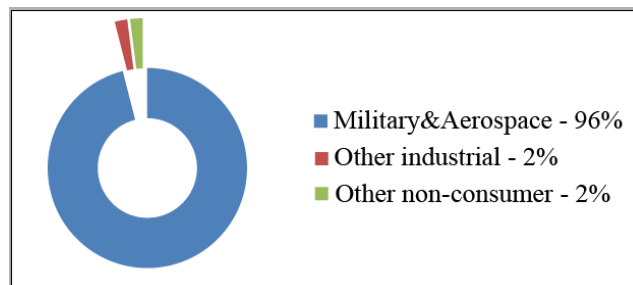


Fig.3. Áreas de aplicação dos TEGs comercializados (EUA, 2012) [5].

Os valores mostrados na Figura 3 correspondem aos investimentos globais em desenvolvimento e fabricação dos termoeletrogeradores.

### 3. Métodos de fabricação de Materiais Termoelétricos.

Atualmente são usados vários métodos de fabricação de Materiais Termoelétricos. Quanto aos MTs mais usados na construção de dispositivos termoelétricos, eles são fabricados por dois métodos básicos [6,7]:

- Obtenção de monocristais de MTs.
- Sinterização de material policristalino.

A uma das mais populares tecnologias usadas para obtenção de monocristais de MTs é baseada no processo Czochralski. O processo consiste em puchamento e cristalização direccional de monocristais a partir de uma massa fundida. A vantagem desta tecnologia é a possibilidade de obtenção de grandes lingotes cilíndricos de MTs com a eficiência termoelétrica elevada .

Para obtenção de um lingote monocristalino de MTs, um cristal-semente é imerso em massa fundida de material termoelétrico. A vara, com o semente na sua extremidade, é lentamente puxada para cima e rodada simultaneamente. Os parâmetros desse processo (gradientes de temperaturas, velocidade de rotação, etc.) devem ser rigorosamente controlados. Porem, a usinagem do monocristal para obtenção das peças termoelétricas (wafers) gera na sua superfície trincas, o que resulta em perda significativa do material termoelétrico e as propriedades mecânicas baixas das wafers, tornando o Material Termoelétrico mais caro e limitando o seu uso .

A sinterização de Pós Metálicos é um processo der compactação e formação de peças sólidas sob pressão sem fundição da matéria prima ao produto final. A sinterização consiste em elevar a temperatura do material até certo nível e mantê-la por algum tempo, da ordem geralmente de 2/3 a 3/4 da temperatura de fusão do material considerado. Nesta operação obtém-se a ligação final entre as partículas de pó. A operação de sinterização possa ser realizada na presença de uma atmosfera protetora, para evitar fenômenos como oxidação, etc. Infelizmente, a eficiência termoelétrica dos MTs sinterizados é menor (aproximadamente 20 a 30%) que dos monocristais.

As propriedades do produto (MT) final dependem das características físicas de pós. Quanto aos pós, as propriedades deles dependem muito da sua origem e método da sua fabricação. O método avançado de Síntese Mecânica (Mecanosíntese, Mechanical Alloying – MA) é um processo de síntese de materiais por moagem de misturas de pós elementares puros ou combinados em um moinho de alta energia. O processo MA é caracterizado como um método eficaz no processamento de ligas em estado sólido conferindo-lhes estruturas que podem ser microcristalinas, nanocristalinas, cristalinas e amorfas. Este processo pode ser usado para produzir ligas que são difíceis ou impossíveis de serem obtidas pelas técnicas de fundição, e

encontra sua maior aplicação na produção dos pós para Materiais Termoelétricos. A temperatura de sinterização do pó termoelétrico obtido pelo Síntese Mecânica fica na faixa de 400°C a 900°C.

A fabricação de materiais termoelétricos por métodos de metalurgia de pós é uma tecnologia promissora para diminuir o consumo dos Materiais Termoelétricos, melhorar as propriedades mecânicas das peças termoelétricas e diminuir o seu custo. Por isso, abre-se um grande espaço para pesquisar e fabricar os MTs o mais eficientes.

#### **4. Experimentos preliminares: sinterização das amostras de material termoelétrico.**

A materia prima para sinterizar as amostras de material termoelétrico foi obtida a partir dos TEGs inoperantes. As características principais desta materia foram as seguintes:

- Material: liga metálica.
- Forma: grânulos prismáticos, 1.3 x 1.3 x 1.3 mm.
- Composição química: telureto de bismuto ( $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , p-type ).

O processo de compactação e sinterização das amostras foi realizado em uma prensa manual (prensa hidraulica Marcon MPH-15) e uma matriz cilíndrica de aço AISI H13. Todas as amostras foram compactadas e sinterizadas em atmosfera de ar.

##### *4.1. Primeira etapa de processamento das amostras do material termoelétrico.*

As amostras de material termoelétrico com diâmetro de 9mm (Figura 4) foram compactadas à 500 MPa na temperatura de 25°C.



Fig. 4. Amostra ( $\varnothing$  9mm) obtida pela compactação e sinterização a frio dos resíduos dos MTs. Escala: 5:1.

##### *4.2. Segunda etapa de processamento das amostras do material termoelétrico.*

As amostras de material termoelétrico, que foram obtidas na primeira etapa, foram submetidas ao aquecimento indutivo de 25°C à 520°C, com taxa de aquecimento 100°C/min e sob mesma pressão (500 MPa). Uma das amostras obtidas nesta etapa é mostrada na Figura 5.



Fig. 5. Amostra ( $\varnothing$  9mm) obtida pela compactação a quente e sinterização dos resíduos dos MTs. Escala: 5:1.

As propriedades termoelectricas das amostras sinterizadas foram medidas e foram comparadas com aos dos MTs residuais. A variação das propriedades foi insignificante.

## 5. Conclusão.

Atualmente, a geração de eletricidade por Materiais Termoelétricos é limitada por razões econômicas. Portanto, os MTs são usados, geralmente, nos setores onde o custo da energia gerada não é considerado importante.

A reciclagem de MTs reduz o custo das peças termoelétricas. Os resíduos dos MTs, obtidos a partir dos TEGs inoperantes, possam ser usadas como matéria prima para a sinterização de Materiais Termoelétricos

## 6. Agradecimentos.

Os autores agradecem à CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior) e UFRGS (Universidade Federal do Rio Grande do Sul) pelo apoio ao projeto de pesquisa.

## 7. Referências

- [1] WITZ, A., Problèmes et calculs pratiques d'électricité. Gauthier-Villae et Fils, Paris, 1883, 330p. (p.72-73).
- [2] H. JULIAN Goldsmid, Introduction to Thermoelectricity. Heidelberg: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2010. 250p.

- [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] ИОФФЕ, А. Ф., Полупроводниковые термоэлементы. (Ioffe, A F., *Semiconductor Thermoelements*), АН СССР, Москва-Ленинград, p.47, 1960, in Russian.
- [5] Thermoelectric Generators: A \$750 Million market by 2022, *Energy Harvesting Journal*, Cambridge MA, United States, aug. 2012, IDTechEx.  
<http://www.energyharvestingjournal.com/articles/thermoelectric-generators-a-750-million-market-by-2022-00004631.asp?sessionid=1>.
- [6] Rowe, D. M., *CRC Handbook of Thermoelectrics*, CRC Press Boca Raton, London-New York-Washington, D.C., p.519, 1995.
- [7] Иванова, Л.Д., Современное состояние дел в области создания наноструктурированных материалов для термоэлектрических охладителей. (Ivanova, L.D., Current status on the development of nanostructured materials for thermoelectric cooling). Проект РФФИ № 13-08-00041а. Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, Moscow, 2014, in Russian, <http://www.ioffe.ru/Thermolab/seminar2014/oral/o11Ivanova.pdf>.