

Introdução, fundamentos e física de materiais termoelétricos

Pedro Pinto Araujo

Universidade Federal do ABC, Santo André, São Paulo, Brasil

(Orientadora: Profa. Dra. Leticie Mendonça Ferreira)

(Dated: 24 de abril de 2021)

Este trabalho apresenta uma revisão bibliográfica dos principais pontos da origem e desenvolvimento do fenômeno da termoeletricidade, visando o acesso introdutório e a compreensão de conceitos fundamentais, principais parâmetros de análise e a distinção entre um estudo investigativo teórico e uma modelagem empírica. Para isso, são apresentadas as deduções da figura de mérito e potência termoelétrica e os efeitos Peltier, Seebeck e Thomson através do formalismo da termodinâmica linear fora do equilíbrio. Os mesmos resultados são obtidos partindo da modelagem de um dispositivo termopar gerador. Por fim, é sumarizada a performance termoelétrica de uma perspectiva da Física de Materiais, comparando a figura de mérito ZT de materiais supercondutores com máquinas térmicas mecânicas, demonstrando as limitações e perspectivas futuras da tecnologia termoelétrica.

I. INTRODUÇÃO

A termoeletricidade oferece uma maneira de recuperar e converter energia térmica desperdiçada em energia elétrica disponível. Seu estudo data do próprio descobrimento da eletricidade e suas contribuições modernas abrangem sofisticados dispositivos, desde geradores de radioisótopos para missões espaciais à baterias nucleares para marca-passo cardíaco. O termo termoeletricidade refere-se a um conjunto de fenômenos físicos que correlaciona fluxo de calor (densidades de corrente de calor) e densidades de corrente elétrica com a temperatura, campos elétricos e seus gradientes. É um subconjunto de um conjunto maior de fenômenos que ocorrem, sob condições estacionárias, em um sistema termodinâmico mantido fora do equilíbrio por forças termodinâmicas.

Este trabalho pretende, ao realizar uma revisão ampla, permitir a compreensão do fenômeno da termoeletricidade através da consolidação de seus conceitos fundamentais e principais parâmetros de análise, compreender a distinção entre um estudo investigativo teórico formal e uma abordagem de modelagem empírica, além de contextualizar as linhas de pesquisa e desenvolvimento na área da física de materiais.

Serão apresentados formalismos focados em delimitar a eficiência termoelétrica como consequências de conceitos usualmente vistos em Teoria da Termodinâmica e Eletromagnetismo, na forma de termodinâmica linear, destacando-se o desenvolvimento dos parâmetros característicos da figura de mérito e da potência termoelétrica. Em seguida, os mesmos parâmetros serão deduzidos a partir da modelagem de um dispositivo, em um arranjo de termopar de dimensões conhecidas. Por fim, serão abordadas metodologias de análise de eficiência de geradores termoelétricos do ponto de vista da Física de Materiais, apontando definições e variações desta linha de pesquisa, a importância dos materiais termoelétricos e a necessidade de desenvolvimentos futuros.

A. Contexto Histórico

A primeira evidência direta da conversão entre energias térmica e elétrica foi observada em 1780, pelo cientista e filósofo italiano Luigi Galvani. Ao conduzir experimentos de eletricidade estática com animais, Galvani acidentalmente causou contrações musculares em um exemplar de sapo morto quando seus nervos crurais foram tocados por um arco metálico carregado, gerando faíscas [1].

Conduzindo experimentos similares, o físico e químico italiano Antonio Volta notou que arcos compostos de metais diferentes produziam contrações musculares mais proeminentes. Assumindo que o desequilíbrio elétrico era devido aos contatos metálicos, Volta propôs que as contrações eram induzidas por eletricidade produzida externamente.



Figura 1. Esquema representando os experimentos de Galvani (esquerda), Volta (centro) e Seebeck (direita), adaptado de [2].

Preparando um experimento onde colocou as extremidades de um sapo em dois baldes de água de temperaturas diferentes (conforme figura 1), Volta concluiu corretamente que uma força eletromotriz se originava da diferença de temperatura entre as junções de materiais condutores, caracterizando o efeito [3].

Em 1821, o físico alemão Johann Seebeck construiu um aparato experimental onde observou que um circuito fechado de metais dissemelhantes, ou termopar, defletia a agulha de uma bússola, com o ângulo de deflexão proporcional à diferença de temperatura das junções metálicas. Seebeck erroneamente acreditava ser um efeito magnético que chamou de *termomagnetismo* [4].

Apenas em 1825 foi que Hans Christian Ørsted, com ajuda de Jean Baptiste Fourier, utilizou o termo *termo-*

elétrico pela primeira vez e interpretou corretamente o fenômeno como um fluxo de carga no condutor induzido pelo gradiente de temperatura. Alguns anos depois, Ørsted apresentou a primeira pilha termoeétrica, de bismuto e antimônio. O fenômeno reverso, o surgimento de um fluxo de temperatura induzido por corrente elétrica, só foi observado por Jean Athanase Peltier em 1834 [5].

II. ABORDAGEM TEÓRICA

A. Termoeletricidade em Termodinâmica Linear

Os fenômenos termoeletricos são descritos pela termodinâmica de não-equilíbrio, cuja essência está na produção de entropia, o que implica em irreversibilidade temporal. Em termodinâmica fora do equilíbrio, são conceituadas duas variáveis de campo: forças termodinâmicas, que atuam para manter os processos fora do equilíbrio, e fluxos termodinâmicos, como resposta às forças. Ambas as variáveis são função da posição do sistema [6]. Além disso, define-se um sistema aberto como um sistema termodinâmico capaz de trocar matéria e energia com o meio, ou seja, como um sistema em que massa e energia podem fluir através de suas fronteiras. Assumindo um sistema formado por substância material, o fluxo de calor dentro desta é modelado a partir da Lei de Fourier, descrita como:

$$j = -\kappa \nabla T \quad (1)$$

em que j [$\text{W} \cdot \text{m}^{-2}$] é a densidade de corrente, ou fluxo calorífico, a constante κ [$\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$] é chamada condutividade térmica do material e T [K] é a temperatura absoluta [7].

Sejam j_q a densidade de corrente de calor fluindo através das fronteiras de um sistema, e j_N [$\text{m}^{-2}\text{s}^{-1}$] o fluxo de partículas. A densidade de corrente de entropia pode ser definida como:

$$j_S \equiv \frac{j_q}{T} \quad (2)$$

Assumindo que apenas elétrons fluem pelo sistema, então a densidade de corrente de energia é dada por:

$$j_E = j_q + \tilde{\mu}_e j_N \quad (3)$$

onde $\tilde{\mu}_e$ é o potencial eletroquímico do elétron.

Define-se então as forças termodinâmicas para partículas e energia:

$$F_N = \nabla \left(-\frac{\tilde{\mu}_e}{T} \right) \quad (4)$$

$$F_E = \nabla \left(\frac{1}{T} \right) \quad (5)$$

que, no limite linear, são expressas na forma matricial como:

$$\begin{bmatrix} j_N \\ j_E \end{bmatrix} = L \begin{bmatrix} F_N \\ F_E \end{bmatrix} \quad (6)$$

onde L é uma matriz 2x2 correlacionando linearmente forças e fluxos, um coeficiente fenomenológico. Considerando o sistema isotrópico, ou seja, se suas propriedades mecânicas são as mesmas em todas direções, então cada elemento de L é um escalar.

1. Sistema desacoplado: significado físico

O significado físico de L vem do desacoplamento das forças e fluxos [7]. Solucionando a equação (6) para um sistema isotérmico ($\nabla \frac{1}{T} \equiv 0$):

$$j = e j_N = -\frac{e L_{11}}{T} \nabla \tilde{\mu}_e \quad (7)$$

onde o potencial eletroquímico é $\tilde{\mu}_e = \mu_e + eV$, sendo V o potencial e $-\nabla V = E$ o campo elétrico.

Então:

$$j = \sigma_T E \quad (8)$$

com a condutividade elétrica isotérmica dada por $\sigma_T = \frac{e^2 L_{11}}{T}$, portanto

$$L_{11} = \frac{\sigma_T T}{e^2} \quad (9)$$

Alternativamente, (6) pode ser solucionada quando nenhuma corrente elétrica flui, ou seja, $j = j_N = 0$. Este cenário é análogo a um circuito elétrico aberto(*oc*) e escreve-se, em acordo com a lei de Fourier [7] :

$$j_{q_{oc}} = \kappa_{oc} \nabla T \quad (10)$$

de onde a condutividade térmica:

$$\kappa_{oc} = \frac{1}{T^2} \left(\frac{L_{21} L_{12} - L_{11} L_{22}}{L_{11}} \right) \quad (11)$$

Se, ao invés disso, o sistema for fechado(*cc*), uma corrente calorífica aparece com $\nabla \tilde{\mu}_e = 0$ e não há campo elétrico. A corrente calorífica é dada por:

$$j_{q_{cc}} = \kappa_{cc} \nabla T \quad (12)$$

com condutividade térmica:

$$\kappa_{cc} = \frac{L_{22}}{T^2} \quad (13)$$

2. Sistema acoplado: coeficiente de Seebeck

Considerando agora fluxos e forças acopladas em uma configuração de circuito aberto ($j \equiv 0$), da equação (6) temos:

$$-L_{11} \frac{\nabla \tilde{\mu}_e}{T} + L_{12} \nabla \left(\frac{1}{T} \right) = 0 \quad (14)$$

e pode-se definir o coeficiente de Seebeck α através da relação:

$$-\frac{1}{e} \nabla \mu_e \equiv \alpha \nabla T \quad (15)$$

de forma que $\alpha = \frac{1}{eT} \frac{L_{12}}{L_{11}}$, e obtém-se:

$$L_{12} = \frac{\alpha \sigma_T T^2}{e} \quad (16)$$

Por outro lado, em uma configuração de circuito fechado em condições isotérmicas, temos:

$$j = \frac{eL_{11}}{T} \nabla \mu_e \quad (17)$$

de forma que:

$$j_q = \frac{eL_{12}}{L_{11}} j \quad (18)$$

Pode-se definir, então, o coeficiente de Peltier Π como $j_q = \Pi j$, onde destaca-se a relação entre este e o coeficiente Seebeck:

$$\Pi = \frac{L_{12}}{eL_{11}} = \alpha T \quad (19)$$

Além disso, temos que, a partir das equações (2) e (6), a corrente de entropia tem a forma:

$$j_S = \frac{L_{21}}{eTL_{11}} j + \frac{L_{22}}{T} \nabla \left(\frac{1}{T} \right) \quad (20)$$

Esta equação mostra que a corrente de entropia possui dois termos: o primeiro está associado ao fluxo de partículas e o segundo termo à componente térmica padrão de j_S . Isto permite ver que o coeficiente de Seebeck pode ser interpretado como a média de contribuição na corrente de entropia pelos portadores de carga, ou seja:

$$j_S = \alpha j - \frac{\kappa_{cc} \nabla T}{T} \quad (21)$$

Como resultado adicional, destaca-se a correlação entre condutividade térmica para circuitos abertos e fechados:

$$\kappa_{cc} - \kappa_{oc} = T \alpha^2 \sigma_T \quad (22)$$

Fazendo a razão:

$$\frac{\kappa_{cc}}{\kappa_{oc}} = 1 + \frac{\alpha^2 \sigma_T T}{\kappa_{oc}} \quad (23)$$

podemos destacar no termo à direita a figura termoelétrica de mérito Z , tal que:

$$Z \equiv \frac{\alpha^2 \sigma_T}{\kappa_{oc}} \quad (24)$$

Na presença de gradientes grandes de temperatura, e como aplicação rigorosa de termodinâmica linear, temos que os coeficientes fenomenológicos da equação (6) são quantidades constantes [7]. A condutividade elétrica, os coeficientes de Seebeck e de Peltier dependem da temperatura, de forma que podem ser unificados pelo coeficiente de Thomson, dado por:

$$\tau = T \frac{d\alpha}{dT} \quad (25)$$

Este descreve a capacidade generalizada de um metal submetido a uma corrente elétrica e um gradiente de temperatura em absorver energia térmica ou gerar calor. Também pode ser entendido como a troca de calor de Peltier como resultado de coeficiente de Seebeck não nulo nos materiais (em adendo ao calor de Joule).

III. ABORDAGEM EMPÍRICA

A capacidade de transformar energia térmica residual em energia elétrica sugere a aplicação de materiais termoelétricos como geradores de energia.

Vimos que a abordagem teórica descreve e pressupõe um sistema genérico com condições de contorno ditadas pelas forças termodinâmicas em atuação. Apesar do comportamento de dispositivos termoelétricos ser fácil de descrever de maneira generalizada, não há maneira simples de explicar como acontece em dispositivos experimentais. Se utilizarmos mecânica clássica e partirmos da modelagem de distribuição de energia do elétron de Maxwell, seria possível provar que o efeito Peltier não existe, e que o efeito Thomson em metais é duas ordens de magnitude maior do que o observado [8].

Para aplicações de termoeletricidade surgem, então, variáveis e parâmetros com um grau extra de complexidade relativos à ciência de materiais e eletricidade. Os dispositivos termoelétricos são modelados empiricamente, determinando parâmetros específicos relativos à geometria e configurações de materiais escolhidos.

A simplicidade e confiabilidade desses dispositivos geradores faz com que sejam preferíveis em situações onde se deseja operação não supervisionada em detrimento da eficiência.

A. Termopar

Uma abordagem empírica consiste na modelagem de um dispositivo termoelétrico na configuração de termopar, para então deduzir os conceitos relevantes em abstração geral. Considera-se uma barra de material com os lados termicamente isolados, e com as duas extremidades mantidas a diferentes temperaturas, T_H , mais alta, e T_C , mais baixa. O calor flui através da barra pelo fenômeno da difusão. Sejam A a área de seção por onde flui e ℓ a distância, a condutância calorífica em [W/K] é:

$$\Lambda = \frac{\kappa A}{\ell} \quad (26)$$

Novamente, partindo da Lei de Fourier, define-se a potência calorífica que entra no material P_{HF} , e a que sai do material P_{CF} (em que o subscrito F denota condução de Fourier). A potência é definida como:

$$P_{HF} = P_{CF} = \Lambda(T_H - T_C) \quad (27)$$

Se, por outro lado, a barra não for submetida a um gradiente de temperatura, mas for percorrida por uma corrente elétrica I , calor será transferido para as extremidades devido ao efeito descrito pela primeira lei de Joule:

$$P \propto I^2 R \quad (28)$$

onde R é a resistência elétrica da barra. Diferentemente do efeito Peltier, que produz um gradiente de temperatura na junção entre condutores, o efeito Joule afeta todo o material condutor elétrico.

Assim, temos:

$$P_{HJ} = P_{CJ} = \frac{1}{2} R I^2 \quad (29)$$

onde J denota o calor gerado por efeito Joule.

Se considerarmos que a barra possui um gradiente de temperatura e que, simultaneamente, é percorrida por uma corrente, então a potência é dada pela superposição (soma linear):

$$P_{HF} = P_{CF} = \Lambda(T_H - T_C) \pm \frac{1}{2} R I^2 \quad (30)$$

em que o sinal positivo ou negativo denota o sentido do fluxo de calor.

Para materiais semicondutores, a designação *tipo-n* representa elétrons como portadores de carga, enquanto a designação *tipo-p* representa lacunas. Um termopar ideal consiste de dois materiais semicondutores diferentes (tipo-n e tipo-p) conectados utilizando dissipadores de energia térmica em arranjo que segue estas definições (dispositivos termoelétricos são tipicamente na forma de

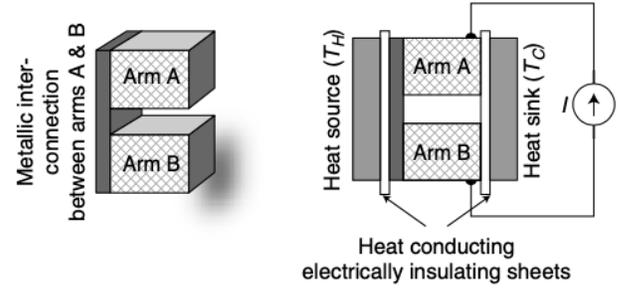


Figura 2. Termopar simples (esquerda) e em configuração de teste (direita) [8]

um módulo construído a partir de um ou mais termopares em diferentes arranjos geométricos) [9]. Em uma configuração de teste comum, este se dá conforme a figura 2

O efeito Peltier é definido como o transporte de calor reversível observado nesta configuração. Isto significa que, se a corrente estiver em uma direção, calor é transportado da origem para o sumidouro. Se na direção oposta, o transporte de calor também se inverte, do sumidouro para a origem.

O calor de Peltier transportado por efeito Peltier é determinado experimentalmente como:

$$P_{Peltier} = \Pi I \quad (31)$$

onde Π é o coeficiente de Peltier.

Se ao invés de um gerador de corrente fosse conectado ao termopar um voltímetro, este mediria o potencial elétrico dependente da diferença de temperatura $\Delta T \equiv T_H - T_C$. Na figura 3, observa-se que ao correlacionar esses dois parâmetros, com T_C constante em 173, 3 K, a inclinação da curva $V \times T_H$ nos dá o coeficiente de Seebeck, ou seja:

$$\alpha = \frac{dV}{dT} \quad (32)$$

que se relaciona com o coeficiente de Peltier por $\Pi = \alpha T$.

A tensão de circuito aberto é dada então por:

$$V = \int_{T_C}^{T_H} \alpha dT \quad (33)$$

mas, para fins de análise de geradores, é mais conveniente utilizar o coeficiente de Seebeck médio, então:

$$V = \langle \alpha \rangle (T_H - T_C) \quad (34)$$

O uso do valor médio permite descrever o termopar em termos de seus efeitos - Fourier, Joule, Seebeck e Peltier - ignorando o calor de convecção do efeito Thomson.

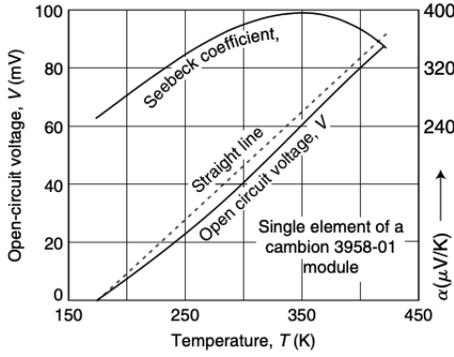


Figura 3. Tensão de circuito aberto e coeficiente de Seebeck [8].

B. Geradores termoeletricos

Em termodinâmica, qualquer dispositivo motor ou gerador tem o propósito de otimizar a conversão de energia do sistema em trabalho mecânico. Uma máquina térmica que opera no Ciclo de Carnot necessariamente possui eficiência térmica menor que a unidade, ou seja, apenas parte da energia em forma de calor de um reservatório em alta temperatura (fonte) está disponível para realizar trabalho. A energia restante é liberada para o reservatório de baixa temperatura (sumidouro) [8].

Um termopar, enquanto dispositivo termoeletrico, é capaz de produzir eletricidade atuando como um gerador de tensão a partir de uma diferença de temperatura. Sua eficiência é, portanto, limitada pela eficiência de Carnot, da forma:

$$\eta = \frac{W}{Q} = \frac{T_H - T_C}{T_H} \eta^* \quad (35)$$

onde a relação de temperaturas é a própria eficiência de Carnot η_{carnot} e η^* é um termo dependente da geometria do dispositivo e das propriedades do material.

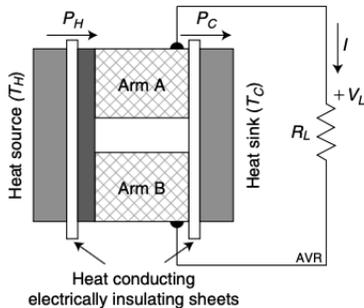


Figura 4. Termopar em configuração de gerador [8]

Considerando o termopar em configuração de gerador, como na figura 4, a resistência R e a condutância Λ são definidas como:

$$R = \frac{\ell_A}{A_A \sigma_A} + \frac{\ell_B}{A_B \sigma_B}$$

$$\Lambda = \frac{A_A \kappa}{\ell_A} + \frac{A_B \kappa}{\ell_B}$$

em que σ é a condutividade elétrica, κ é a condutividade térmica, A é a área da seção transversal e ℓ é o comprimento do braço do termopar. Tal configuração permite que os braços do termopar apresentem condução térmica em paralelo e condução elétrica em série [8]. A potência calorífica é dada pela equação (30) mas, na presença de uma corrente I , toma a forma com o termo adicional de Peltier:

$$P_{HF} = P_{CF} = \Lambda(T_H - T_C) + \Pi I - \frac{1}{2} R I^2 \quad (36)$$

Como o termo de Peltier é proporcional a T_H , e $\Pi = \alpha T$, logo:

$$P_{HF} = P_{CF} = \Lambda(T_H - T_C) + \alpha T_H I - \frac{1}{2} R I^2 \quad (37)$$

A corrente, a partir do diagrama da figura 4 fica:

$$I = \frac{\alpha(T_H - T_C)}{R + R_L} \quad (38)$$

Consequentemente, a potência pela carga L será:

$$P_L = \frac{\alpha^2(T_H - T_C)}{(R + R_L)^2} R_L \quad (39)$$

Considerando a potência teórica total da fonte de calor P_H , a eficiência pode ser considerada como $\eta = P_L/P_H$ que, para o dispositivo, fica:

$$\eta = \frac{T_H - T_C}{T_H} \times \left[\frac{(R + R_L)^2 \Lambda}{R_L \alpha^2 T_H} + \frac{1}{2} \frac{R}{R_L} + 1 + \frac{1}{2} \frac{R}{R_L} \frac{T_C}{T_H} \right] \quad (40)$$

Fazendo a substituição de forma a deixar explícita a relação linear entre a resistência da carga e a do circuito, na forma $R_L = mR$, em que m é uma variável, a expressão se torna:

$$\eta = \eta_{carnot} \times \left[1 + \frac{1}{2m} \left(1 + \frac{T_C}{T_H} \right) + \frac{(m+1)^2}{m} \frac{1}{T_H Z} \right]^{-1} \quad (41)$$

Assim, observando a equação (35), conclui-se:

$$\eta \equiv \eta_{carnot} \times \eta^* \quad (42)$$

Além disso, destaca-se que, na equação 40, Λ , α e R compõem a figura de mérito Z (em K^{-1}) na equação (41),:

$$Z \equiv \frac{\alpha^2}{\Lambda R} \quad (43)$$

Observando a equação (41), vemos que as características do termopar estão todas contidas em Z e, quanto maior Z , maior a eficiência. Para aumentar Z , deve-se escolher materiais que apresentem o maior coeficiente de Seebeck e o menor produto ΛR possíveis. Isto pode ser atingido através da escolha de materiais e geometrias que podem ser determinados experimentalmente [8].

Observa-se que, dada a relação na equação (26), as figuras de mérito em (24) e (43) são equivalentes. Sendo assim, fica evidente que é possível compreender os principais efeitos e parâmetros da termoelectricidade partindo de pontos distintos de uma configuração empírica para um termopar ou de um formalismo teórico de termodinâmica linear.

IV. MATERIAIS TERMOELÉTRICOS

Geradores termoeletricos possuem vantagens como alta confiabilidade, pequeno tamanho e ausência de ruído. Por estas medidas, tecnologia termoeletrica é altamente competitiva. A maior parte da pesquisa e desenvolvimento na área é voltada à busca por melhores materiais semicondutores tipo-n ou tipo-p.

Para uma abordagem do ponto de vista de física dos materiais, a figura de mérito Z como medida de eficiência é utilizada em sua forma adimensional ZT , sendo considerada uma propriedade intrínseca do material. Desta forma, é possível comparar a performance de materiais quando em configuração de termopar com outro material.

Medidas e predições teóricas mostram que o efeito Seebeck em junções de supercondutores é zero. Isto permite a definição de um coeficiente de Seebeck absoluto para condutores normais, em que o material é comparado com um supercondutor (em temperaturas suficientemente baixas para que seja possível observar o fenômeno) [8].

Historicamente, o valor α absoluto de uma série de materiais foi determinado a partir da medida de tensão termoeletrica em comparação com a do Chumbo no estado supercondutor, com temperaturas abaixo de 7,2 K. O coeficiente de Seebeck do Chumbo foi medido entre 7,2 K e 18 K, pois em temperaturas mais baixas o próprio chumbo se torna um supercondutor e não haviam supercondutores disponíveis para temperaturas mais altas, sendo calculados posteriormente utilizando medidas acuradas do efeito Thomson, da equação (25).

Em sólidos, o calor é propagado de duas maneiras distintas:

1. Pelos portadores de carga elétrica, cuja contribuição à condutividade térmica é denotada por κ_C .
2. Pelas vibrações térmicas na rede cristalina que se propagam em determinada frequência (i.e. por phonons) ao longo do material. Esta condutividade é chamada condutividade de rede κ_L .

O primeiro tipo de propagação é mais comum em metais, que contêm uma alta densidade de portadores de carga. A condutividade térmica total é dada, portanto, pela soma de ambas contribuições:

$$\kappa = \kappa_C + \kappa_L \quad (44)$$

Assim, a figura de mérito torna-se:

$$Z = \frac{\alpha^2 \sigma}{\kappa_C + \kappa_L} \quad (45)$$

Em metais, observa-se a lei Wiedemann–Franz, definida como:

$$\frac{\kappa}{\sigma} = LT \quad (46)$$

onde a constante de proporcionalidade L é o chamado número de Lorenz, dado por:

$$L = \frac{\kappa}{\sigma T} = \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{k_B}{e} \right)^2 = 2.44 \times 10^{-8} \text{ W } \Omega \text{ K}^{-2} \quad (47)$$

Em metais, esta razão possui o mesmo valor para uma mesma temperatura. Em comparação, os semicondutores têm uma razão κ/σ desfavorável, mas uma vantagem em α , fazendo com que sejam invariavelmente escolhidos em geradores termoeletricos, refrigeradores, bombas de calor, etc. Os metais são utilizados exclusivamente em termometria.

Avanços em física do estado-sólido se seguiram da formulação de mecânica estatística, e depois pela mecânica quântica na primeira metade do século XX, resultando em um entendimento mais profundo do fenômeno da termoelectricidade. O problema associado com a melhora da eficiência de dispositivos se associa então com a produção de semicondutores com maior valor de ZT , em faixas de temperatura altas, como pode ser visto para os materiais da figura 5. Além disso, é possível observar um padrão aproximadamente linear, em que existe um perfil com ZT máximo, seguido de diminuição do mérito, conforme aumenta-se a temperatura. Este padrão caracteriza a curva $ZT \prod T$.

Nos últimos 50 anos, através da manipulação da composição de ligas, foi possível criar materiais termoeletricos complexos e de alta performance, como a liga

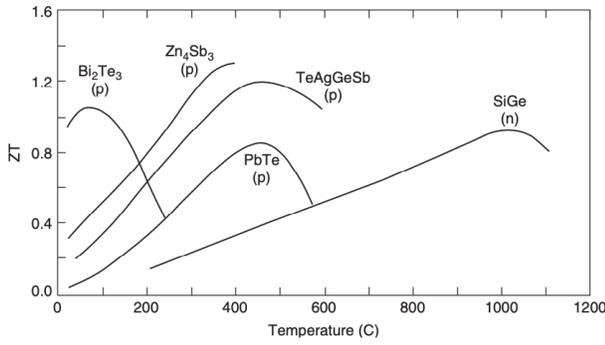


Figura 5. Relação de ZT com a temperatura para diferentes semicondutores [8].

de antimônio-bismuto-telúrio ($BiSb_4Te_{7.5}$). Porém, somente nos anos 1990 passou-se a investigar o potencial dos compostos do tipo skutteruditas para aplicações em termoelectricidade.

Skutterudita é o nome genérico da rocha de cobalto e níquel encontrada próximo de Skutterud, na Noruega, exemplificado por $(Co, Ni, Fe)As_3$. Esta possui uma estrutura tal que cada célula unitária contém dois espaçamentos relativamente grandes, conforme ilustrado pela figura 6. Os portadores de carga no cristal possuem grande mobilidade e alta massa efetiva, resultando em uma alta relação α^2/ρ . Porém, o material também apresenta alta condutividade térmica de rede.

A solução encontrada para reduzir a condutividade térmica da rede foi preencher as cavidades do cristal com átomos fracamente ligados, funcionando como dissipadores impedindo a propagação de phonons, transferindo a energia para os átomos, que vibram em suas cavidades. Foi demonstrado que os elementos lantanídeos obtêm sucesso nesta dinâmica, aproximando as skutteruditas de um "electron-crystal phonon-glass" idealizado, no sentido de que suas redes atuam de forma suficientemente cristalina como condutores de eletricidade e como substância suficientemente amorfa como o vidro, impedindo condução de calor [8].

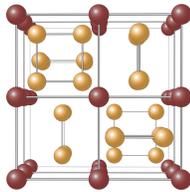


Figura 6. Estrutura genérica da célula unitária de Skutterudite [10].

Tentativas subsequentes empregam a mesma estratégia utilizada nas skutteruditas em diversos materiais, resultando em $ZT \approx 1$, até que experimentos determinaram formas mais sofisticadas de arranjos de semicondutores chamadas de "superlattices" ou super redes. Estas consistem de camadas alternadas entre dois semicondutores

diferentes (e.g. Bi_2Te_3 com Sb_2Te_3 ou $PbSe_{0,98}Te_{0,2}$ com $PbTe$).

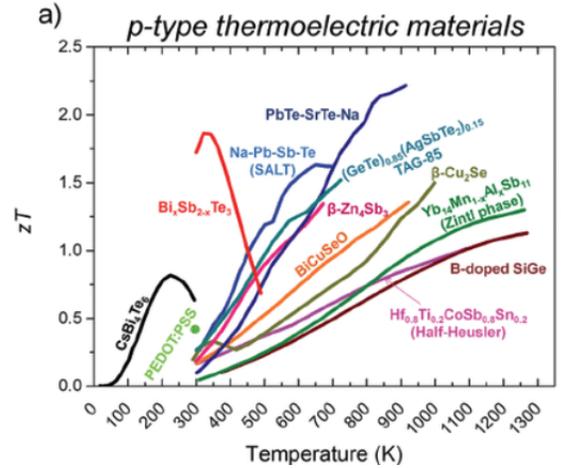


Figura 7. Relação entre ZT e temperatura para semicondutores tipo-p [11]

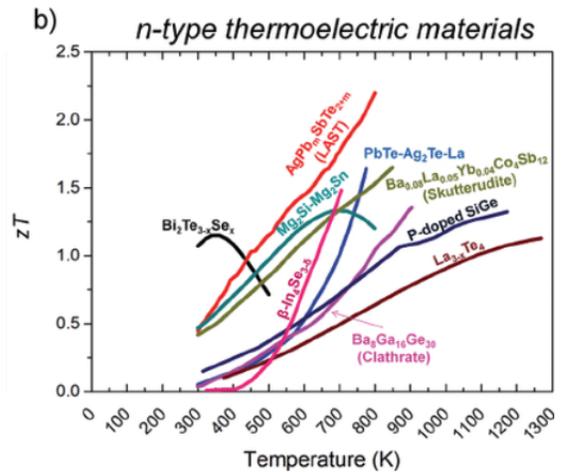


Figura 8. Relação entre ZT e temperatura para semicondutores tipo-n [11]

Super redes exploram o fato de que, frequentemente, o caminho livre médio percorrido por portadores de carga é substancialmente menor que o percorrido por phonons. Em silício fortemente dopado, por exemplo, o caminho livre médio dos elétrons é de 100 nm enquanto o de phonons é 300 nm. Além disso, ao considerar-se a espessura das camadas de material, foram desenvolvidos filmes-finos, em tentativa bidimensional de mitigar efeitos de transporte de energia térmica. Se o espaçamento entre camadas for feito de maneira que seja menor que o caminho livre de phonons e maior que o caminho livre dos portadores de carga, então os portadores conseguem se mover livremente, enquanto os phonons sofrem interferência das fronteiras inter-camadas adjacentes. Consequentemente, as condutividades elétrica e calorífica dos

portadores são mantidas, enquanto a condutividade térmica de rede é reduzida.

Nas figuras 7 e 8 podemos ver a relação de ZT com a temperatura para diferentes estruturas de semicondutores tipo-p e tipo-n [11]. Se condições de super redes forem atingidas para obtenção de $\alpha = 350\mu\text{V}/\text{K}$, então seria possível obter o valor idealizado de $ZT \approx 5$ [8]. No entanto, apenas três empreitadas em laboratório produziram valores de ZT superiores a 2. A super rede quantum-dot de Harman atingiu $ZT \approx 3,5$ a 575K [12], a super rede de Venkatasubramanian, com $ZT \approx 2,4$ a 300K e $ZT \approx 2,9$ a 400K [13], e "lead antimony silver telluride" de Hsu (LAST), material 'nanodot' com $ZT \approx 2,2$ a 800K [14]. Uma publicação recente sugere $ZT = 3$ como objetivo máximo da termoelétricidade, "dentro do alcance nos próximos anos" [15].

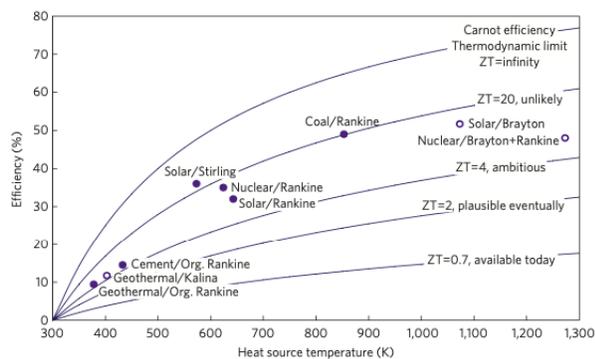


Figura 9. Eficiência de máquinas térmicas mecânicas comparada com estimativas otimistas de eficiência termoelétrica [9].

A figura 9 ilustra o desafio para a pesquisa e o desenvolvimento de materiais termoelétricos: sistemas mecânicos práticos e já existentes são muito mais baratos, de fácil implementação e eficientes do que materiais termoelétricos

possivelmente serão nas estimativas para um futuro próximo [9].

V. CONCLUSÃO

A preocupação crescente com as questões globais relativas à energia e a necessidade reconhecida de perseguir uma sociedade sustentável para assegurar prosperidade e saúde para as próximas gerações moveram a comunidade científica para o problema da eficiência energética e sustentabilidade. Materiais e tecnologia termoelétrica se mostram candidatos promissores, trazendo a necessidade de inserção e acessibilidade aos tópicos de vanguarda.

Quando combinados com motores convencionais, geradores termoelétricos propõe uma forma de reaproveitar o calor perdido, aumentando a eficiência total do sistema.

Neste trabalho foi apresentado o formalismo acerca dos principais parâmetros da eficiência termoelétrica a partir de considerações da termodinâmica linear, bem como a partir de uma modelagem de dispositivo termopar empírico. Destacou-se o desenvolvimento dos parâmetros característicos de mérito e potência termoelétricos. Além disso, foram discutidos conceitos introdutórios para uma análise de performance de geradores termoelétricos do ponto de vista da Física de materiais, apontando definições e variações desta linha de pesquisa, a importância dos materiais termoelétricos, suas limitações e a necessidade de desenvolvimentos futuros.

VI. AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer à minha orientadora, Prof. Dra. Leticie Mendonça Ferreira, pela orientação, solicitude e compreensão durante o desenvolvimento deste trabalho. À meus pais e irmã pelo apoio incondicional e aos amigos, que sempre estiveram ao meu lado.

-
- [1] L. GALVANI, De viribus electricitatis in motu musculari. commentarius, De Bonoiensium Scientiarum et Artium Intituo atque Academie Commentarii **7**, 363 (1791).
- [2] J. Anatyckuk, L.I., Thermoelectr. 2004–2, (2004).
- [3] A. Volta, Leoperedialessandrovolta,ulrico hoepli, milan, **VolumePrimo** (1918).
- [4] T. J. Seebeck, Ueber die magnetische polarisation der metalle und erze durch temperaturdifferenz, Annalen der Physik **82**, 253 (1826).
- [5] P. M. Roget, *Treatises on electricity, galvanism, magnetism, and electro-magnetism* (Baldwin and Cradock, 1832).
- [6] J. L. C. Silva, Termodinâmica fora do equilíbrio: Teorema de onsager e a reversibilidade temporal na termodinâmica e aplicações., (2008).
- [7] D. Narducci, P. Bermel, B. Lorenzi, N. Wang, and K. Yazawa, *Hybrid and Fully Thermoelectric Solar Harvesting* (2018).
- [8] A. V. da Rosa, Fundamentals of renewable energy processes (second edition) (Academic Press, Boston, 2009) second edition ed.
- [9] C. B. Vining, An inconvenient truth about thermoelectrics, Nature Materials **8**, 10.1038/nmat2361 (2009).
- [10] I. Oftedal, The crystal structure of skutterudite and related minerals, Norsk Geologisk Tidsskrift **8**, 250 (1926).
- [11] M. Rull, A. Moure, J. Fernández, and M. Martín-González, Skutterudites as thermoelectric materials: Revisited, RSC Advances **5** (2015).
- [12] Harman, T. C., Walsh, M. P., Laforge, B. E. Turner, G. W. J. Electron. Mater. **34**, L19–L22 (2005).
- [13] Venkatasubramanian, R., Silvola, E., Colpitts, T. O'Quinn, B. Nature **413**, 597–602 (2001).
- [14] Hsu, K. F. et al. Science **303**, 818–821 (2004).
- [15] Tritt, T. M., Böttner, H. Chen, L. Mater. Res. Soc. Bull. **33**, 366–368 (2008).