



Agenzia nazionale per le nuove tecnologie,
l'energia e lo sviluppo economico sostenibile



MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO



Ricerca di Sistema elettrico

Test preliminari e simulazioni di architetture di dispositivi da substrati rigidi e flessibili

Contento G., Di Benedetto F., Massaro M., Fucci R., Rizzo A.

Report RdS/PTR2020/270

TEST PRELIMINARI E SIMULAZIONI DI ARCHITETTURE DI DISPOSITIVI DA SUBSTRATI RIGIDI E FLESSIBILI

Contento G., Di Benedetto F., Massaro M., Fucci R., Rizzo A.

Giugno 2021

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021 - II annualità

Obiettivo: *Tecnologie*

Progetto: 1.3 Materiali di frontiera per usi energetici

Work package: WP 2 Sviluppo delle tecniche di formatura e interconnessione di microgeneratori termoelettrici e piroelettrici

Linea di attività: LA 2.2 Dispositivi termoelettrici - test di dimostratori in scala laboratorio a geometria semplice e test funzionali di giunzioni metallo-semiconduttore

Responsabile del Progetto: Daniele Mirabile Gattia ENEA

Responsabile del Work package: Amelia Montone ENEA

Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE	5
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI	6
2.1 DIMENSIONAMENTO DI DIMOSTRATORI DI DISPOSITIVI TEG	6
3 CONCLUSIONI.....	11
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	12

Sommario

Sono state effettuate simulazioni e test di architetture di dispositivi con accoppiamento alla sorgente termica del tipo verticale compatto. È stato possibile in prima battuta escludere sistemi basati su multistrati rigidi. Si è in alternativa optato per strutture del tipo origami da multistrati flessibili ottenibili in principio da deposizione di paste e materiali attivi via tecnica Dr. Blade.

1 Introduzione

L'architettura di base per una struttura TEG è essenziale per l'efficiente funzionamento di un dispositivo, destinato per sua natura al recupero "passivo" del calore di scarto. Non solo in ragione della maggiore o minore fattibilità pratica della struttura medesima, della sua scalabilità, del suo costo di realizzazione, seppur in prospettiva, ma bensì anche e semplicemente per le modalità di accoppiamento alla sorgente di calore. Ossia per la effettiva disponibilità di una adeguata quantità di calore, che compatibilmente con le contemporanee e talvolta non ovvie esigenze di isolamento (o conduzione) passiva, siano in grado di garantire un autentico "recupero" della energia altrimenti perduta. Per questa ragione l'attenzione di questo anno di lavoro, nei limiti del consentito dalle limitate possibilità, è stata posta alla valutazione ed al consolidamento, tanto di alcuni aspetti teorici, quanto di alcuni aspetti, piuttosto pratici, della realizzazione di un TEG, che fossero però effettivi a prescindere dagli specifici materiali adottati. Scopo ultimo, una generale applicabilità delle soluzioni studiate con criteri di flessibilità, connaturati con la particolare natura della applicazione di interesse.

2 Descrizione delle attività svolte e risultati

2.1 Dimensionamento di dimostratori di dispositivi TEG

Presso il C.R. Brindisi, come riportato nel precedente RT LA2.1, una analisi della letteratura specifica e considerazioni di carattere teorico, svolte anche con l'aiuto di simulazioni numeriche, hanno via via orientato l'interesse sulle potenzialità di una particolare classe di dispositivi TEG denominati verticali-compatti. Per comodità, si riporta in Fig.1 un possibile esempio della struttura di base di un tale dispositivo.

Tali strutture verticali sarebbero ottenibili sovrapponendo più substrati separati - isolanti elettrici rigidi o flessibili - su cui siano stati precedentemente depositati i materiali attivi. Tra le strutture più semplici ipotizzabili vi è quella riportata della parte destra della Fig.1 in cui la struttura è ottenuta dalla sovrapposizione alternata di strati n e p. Deve intendersi, ovviamente, che i materiali lì indicati come semiconduttori n e p nel caso generale siano, nel nostro specifico caso, Ag e Ni scelti come già detto quali materiali di prova. In tali strutture il flusso di calore avviene parallelamente ai piani di deposizione dei materiali attivi e dei substrati ed il flusso di corrente riguarda solo la sezione dei materiali attivi. A differenza che nel caso delle tradizionali strutture verticali bulk in questo caso il dispositivo finale non contiene spazi vuoti e ciò conferisce compattezza e robustezza meccanica alla struttura oltre che sopprimere naturalmente le perdite termiche per convezione fra i leg.

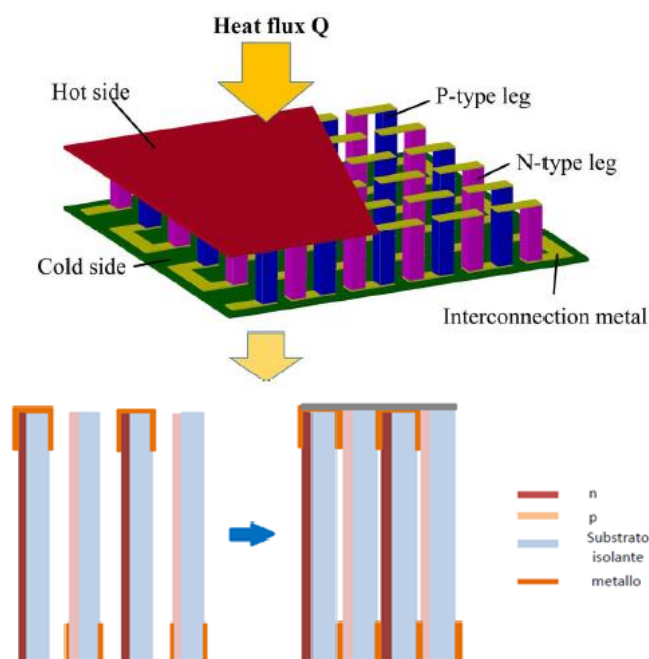


Figura.1. A sinistra schema di principio di una architettura TEG a struttura verticale realizzata con materiali usati sono del tipo bulk. A destra si riporta la sezione di un TEG di tale tipo ma implementato con film sottili depositati su substrati isolanti. In questo caso in particolare è schematizzata una delle possibili varianti ipotizzate, con contatti metallici a ponte ottenuti con materiale flessibile sovrapposto (ad esempio alluminio).

Una simile struttura non è l'unica plausibile come già fatto osservare nel rapporto tecnico LA2.1. In Fig.2 si riporta un altro possibile schema ottenuto con una doppia deposizione, tipo n e p, su ogni singolo substrato.

In questo caso ovviamente la sovrapposizione dei substrati può avvenire solo previo isolamento di ciascuno strato dal successivo attraverso un opportuno materiale di separazione, kapton, ad esempio.

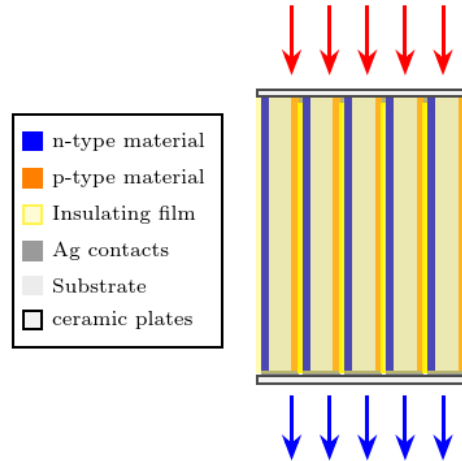


Figura.2. Schema di principio di una architettura TEG a struttura verticale in sezione ma implementato con doppia deposizione per ogni substrati isolanti. In questo caso nel sovrapporre gli strati è necessario predisporre un isolamento elettrico fra strati attivi affacciati e contigui.

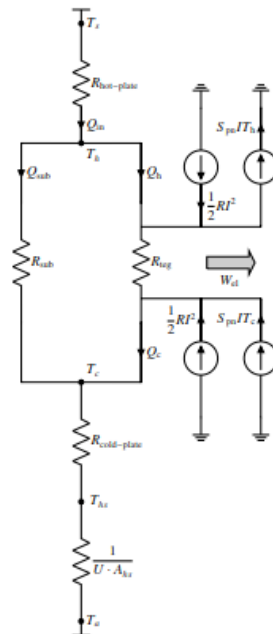


Figura.3. Schema equivalente di una architettura TEG funzionante sotto una differenza di temperatura fissata. Tale schema è stato adottato come base per l'impostazione di simulazioni di funzionamento di strutture verticali compatte a multistrato.

Per poter ricavare qualche importante caratteristica geometrica in più relativamente ad un simile TEG, ad esempio in relazione agli spessori dei materiali attivi, tenuto conto che i dispositivi proof-of.-concept dovrebbero essere realizzati usando Ag e Ni, sono state realizzate alcune simulazioni numeriche grazie all'uso dei programmi di calcoli specificatamente realizzati allo scopo facendo uso del programma di calcolo Mathematica.

In Fig.3, in particolare, si riporta uno dei possibili schemi termici equivalenti di un dispositivo del tipo compatto verticale TEG operante fra temperature estreme fissate superiore T_s ed inferiore T_{hs} ,,, rispettivamente dalla parte calda del TEG e dalla parte fredda dello stesso, a monte di un sistema di dissipazione termica che garantisca un efficace contatto termico con l'ambiente e sterno a temperatura T_a .

La routine di calcolo realizzata coinvolge le equazioni fondamentali del sistema termoelettrico indagato ed, in particolare, le equazioni della conservazione della energia e l'equazione fondamentale della termoelettricità. In particolare, la procedura di calcolo e simulazione messa a punto è in grado di tener conto della dipendenza dalla temperatura dei parametri termoelettrici dei materiali coinvolti lungo tutta la lunghezza del leg (vedi [1]). In ogni caso la non pronta disponibilità di tali parametri nel caso di Ag e Ni ha suggerito in prima battuta di realizzare tali simulazioni usando i valori di tali parametri costanti con la temperatura e pari a quelli ricavati al valore della temperatura ambiente. In particolare, per il caso di Ag e Ni, sono stati usati i dati riportati in [2].

Come si è avuto modo di precisare nel RT LA2.1, un parametro piuttosto significativo in relazione ai TEG è il cosiddetto fattore di efficienza [3]

$$\emptyset = \frac{P}{A \cdot \Delta T^2} \quad (1)$$

utile poiché consente di valutare la densità di potenza in qualche modo normalizzata alla differenza di temperatura, così consentendo di porre l'attenzione sulle caratteristiche intrinseche del dispositivo piuttosto che alle condizioni a contorno di esercizio.

Il modello rappresentato schematicamente in Fig.3, consente in particolare di ottenere la funzione fattore di efficienza come dipendente da un certo numero di variabili caratteristiche del dispositivo studiato, a parte ovviamente, che dai materiali. In particolare:

- il fill factor F, ossia il rapporto delle aree delle sezioni trasverse ai leg dei materiali attivi rapportate alle aree complessive, ossia comprensive dei substrati;
- il rapporto geometrico di aspettazione L/A , fra la lunghezza dei leg di ciascuna termocoppia e l'area della sezione complessiva della termocoppia stessa; la conducibilità termica del substrato;
- il valore del coefficiente di scambio termico del dissipatore esterno; la temperatura ambiente T_a ;
- la temperatura superiore T_s ;
- la differenza di temperatura a carico del TEG, ΔT ;
- il rapporto fra le aree delle sezioni attive di Ag e Ni sui substrati;
- il valore del carico elettrico esterno R_L . In particolare, si fissano la temperatura ambiente al valore di 20 °C ed il valore L/A viene per comodità ad un valore praticabile e pari a 1 cm⁻¹.
-

Riguardo i substrati sono stati selezionati tanto materiali plastici come kapton quanto vetro; in particolare a seguire si riporteranno esplicitamente ed a mo di esempio i risultati per il caso del vetro.

Le simulazioni sono state quindi ottenute come curve di potenza o di fattore di efficienza al variare della corrente, ossia del carico esterno, con il valore del rapporto fra spessori di Ag/Ni come parametro per $\Delta T=5, 10, 15$ e 20 K e $T_{hs} = 290, 300, 305, 310$ K. Ovviamente le ultime temperature necessitano di appropriati sistemi di raffreddamento dal lato freddo del TEG, di volta in volta opportunamente dimensionati. Allo scopo di illustrare i risultati ottenibili in Fig.4 si riporta il caso di $T_{hs} = 300$ K, $\Delta T=5, 10, 15$ e 20 K, $F=0.1$. Come è possibile vedere il massimo della densità di potenza termica al carico, per assegnata differenza di

temperatura, si ottiene come noto, sempre, per un ben preciso valore del carico esterno ma, più significativamente, esiste un valore del “ratio”, ossia del rapporto degli spessori dei materiali attivi che massimizza tale potenza sul carico. È possibile notare in particolare che nelle condizioni date il massimo di densità di potenza – per assegnato ΔT - si ottiene in corrispondenza del valore di ratio pari a 5 (curva continua), ossia per uno spessore di Ni cinque volte superiore a quello di Ag. Poiché poi il valore fissato per F è 0.1 è facile fare nel caso specifico una valutazione specifica di massima. Assunto infatti un substrato in vetro di spessore pari a 135 μm è agevole calcolare che sarà teoricamente possibile massimizzare l’uscita di potenza per qualsiasi intervallo di temperatura realizzando deposizioni di Ag di spessore pari 2.5 μm e di Ni pari a 12.5 μm . Ovviamente, il riferimento della cura in Fig.4 è al fattore di efficienza della equazione 1, ossia ad una quantità che per sua stessa natura non dipende dalla differenza di temperatura ai capi del dispositivo; è altresì ovvio, comunque, che la densità di potenza sarà, tanto maggiore quanto maggiore è la differenza di temperatura applicata ai capi del dispositivo attivo. Per chiarezza nelle Fig.5, e 6 si riportano le potenze massime per unità di superficie captante per il caso rispettivamente di $\Delta T=10$ K e 20 K.

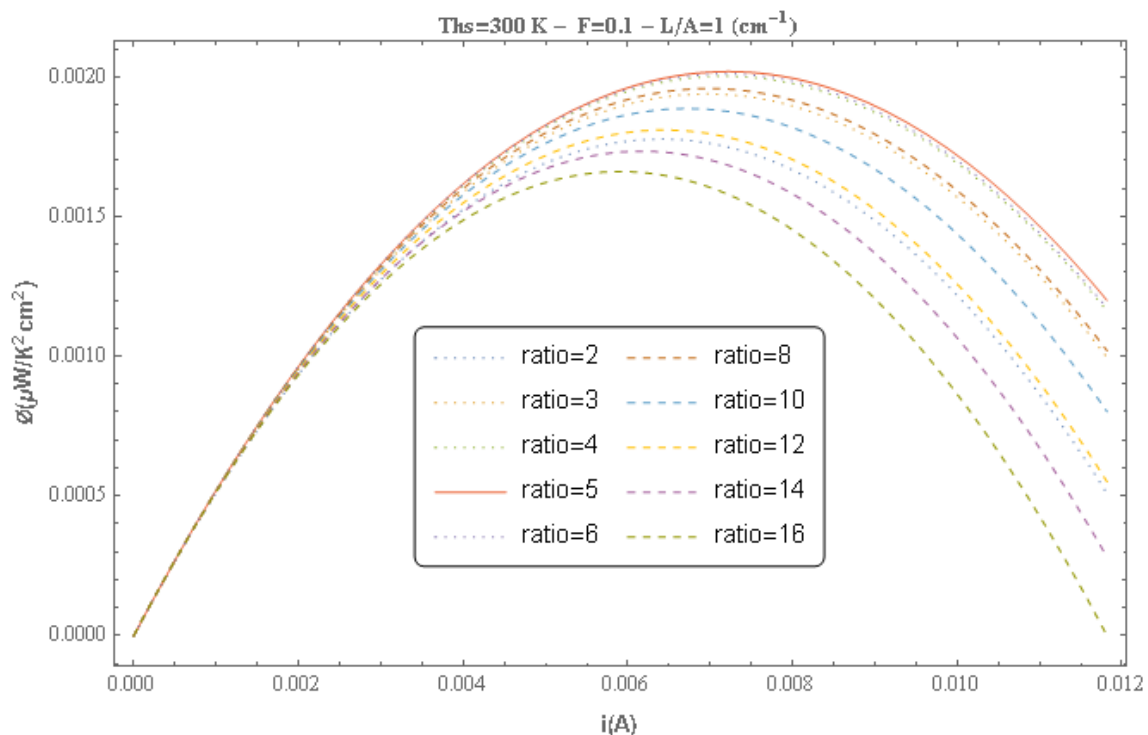


Figura.4. Fattore di efficienza in funzione della corrente (carico esterno) per fill factor $F=0.1$, $L/A=1 \text{ cm}^{-1}$, temperatura superiore dell’heatsink $T_{hs}=300 \text{ K}$, temperatura ambiente $T_a=20 \text{ }^\circ\text{C}$. Il rapporto fra lo spessore del Ni e quello dell’argento è lasciato variare da 2 a 16. Il massimo di potenza si ottiene per ratio=5 ed in un suo intorno pari a 4-8.

Questo genere di considerazioni è importante tanto per selezionare opportunamente il substrato ed il suo spessore quanto per determinare una tecnica di deposizione adatta. È evidente, infatti, che fill factor più bassi comportano la perdita per flussi parassiti attraverso il substrato maggiori e quindi per fissato salto termico minori potenze elettriche al carico. Per questo motivo diviene importante optare per una tecnica di deposizione che garantisca spessori sufficienti. Prima però di passare a discutere questo ed altri aspetti pratici facciamo qualche ulteriore considerazione sul numero di termocoppie per unità di superficie captante.

Infatti, come implicitamente ammesso in precedenza il dispositivo simulato è immaginato avere una superficie complessiva captante pari ad 1 cm^2 . Più precisamente, dal punto di vista del calcolo esso può essere rappresentativamente immaginato come composto da una sola termocoppia avente $L/A=1 \text{ cm}^{-1}$ ed in particolare spessore dato dalla somma del materiale attivo più il substrato e larghezza sufficiente a raggiungere il valore L/A assegnato. Così, una termocoppia alta 1 cm avrà larghezza 6.7 cm in modo che con uno spessore pari a 0.150 mm abbia area captante di 1 cm^2

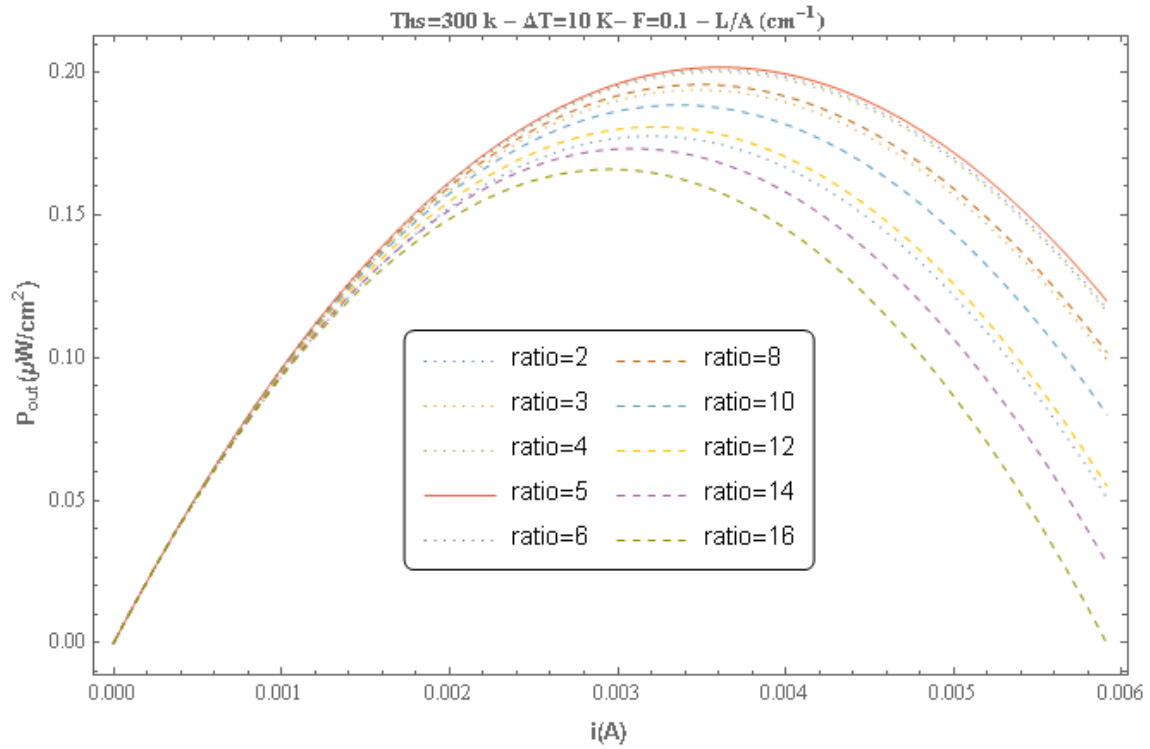


Figura.5 Potenza in funzione della corrente (carico esterno) fill factor $F=0.1$, $L/A=1 cm^{-1}$, temperatura superiore dell'heatsink $T_{hs}=300 K$, temperatura ambiente $T_a=20 ^\circ C$. Il rapporto fra lo spessore del Ni e quello dell'argento è lasciato variare da 2 a 16. Il massimo di potenza si ottiene per ratio=5 ed in un suo intorno pari a 4-8. Il ΔT simulato è in questo caso pari a 10 K.

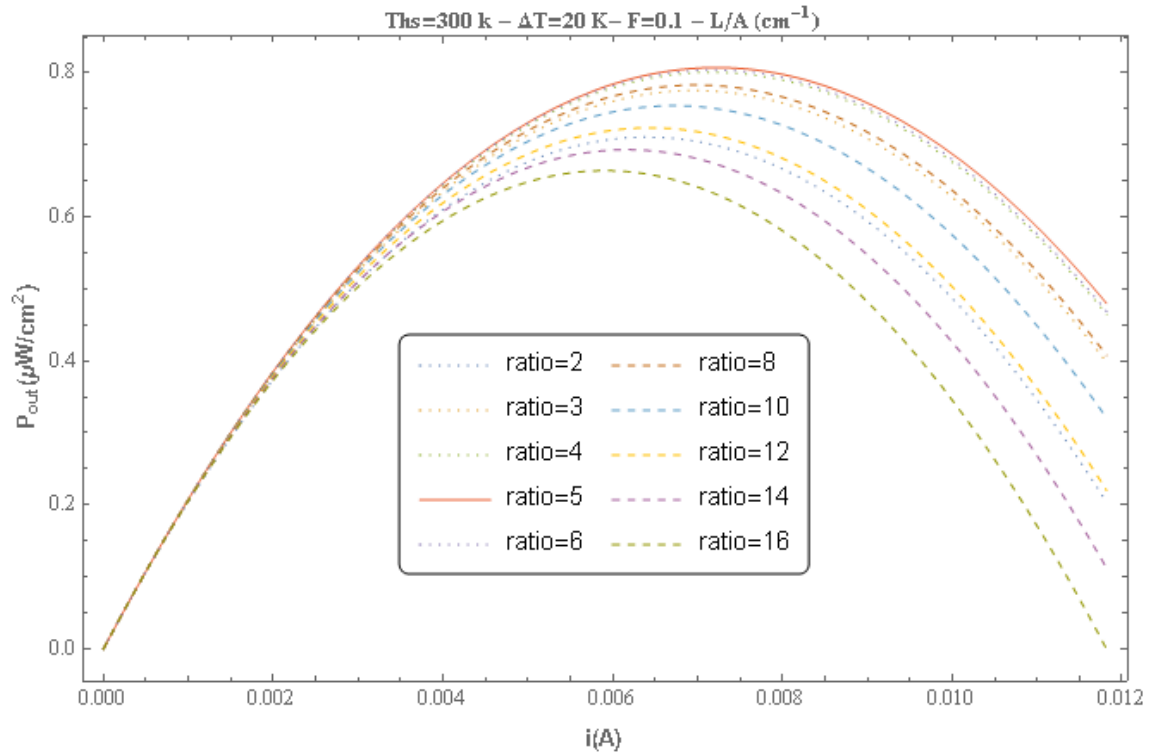


Figura.6 Potenza in funzione della corrente (carico esterno) fill factor $F=0.1$, $L/A=1 cm^{-1}$, temperatura superiore dell'heatsink $T_{hs}=300 K$, temperatura ambiente $T_a=20 ^\circ C$. Il rapporto fra lo spessore del Ni e quello dell'argento è lasciato variare da 2 a 16. Il massimo di potenza si ottiene per ratio=5 ed in un suo intorno pari a 4-8. Il ΔT simulato è in questo caso pari a 20 K.

Ovviamente dal punto di vista pratico un TEG del tutto equivalente a quello simulato potrebbe semplicemente ottenuto sezionando l'unica termocoppia in un qualsiasi numero n di leg più sottili da collegare in serie, ottenendo la medesima potenza in uscita ma con tensione n volte quella di partenza e corrente $1/n$ quella di partenza. Ciò garantisce una certa flessibilità di progettazione.

Ciò premesso, dopo alcune valutazioni preliminari simili a quella illustrata si è deciso di procedere ad alcuni test di realizzazione concreta.

Allo scopo di valutare tanto la semplicità di realizzazione quanto la tenuta meccanica della struttura sono state fatte alcune prove di strutture multistrato "verticali" del tipo di Fig.1, senza depositare, in prima battuta, i materiali attivi.

Tali semplici prove iniziali, si sono rivelate molto utili. Il complesso delle valutazioni effettuate ha infatti consentito di far emergere subito alcune criticità e soprattutto una certa laboriosità della procedura di realizzazione in vista di una eventuale scale-up a breve termine – soprattutto nella tenuta dei contatti fra gli strati depositati su due substrati successivi. A maggior ragione si è ritenuto fosse allo stato prematuro tentare di realizzare una struttura quale quella riportata nella Fig.2, poiché le fasi di realizzazione necessiterebbero in questo caso anche della messa a punto della procedura di isolamento fra starti, nonché della risoluzione delle problematiche di deposizione dei materiali attivi di cui discuteremo presto.

Pertanto, pur non escludendo in via definitiva la fattibilità di una simile struttura, e fermo restando il vantaggio immediato consistente nel garantire del tutto naturalmente l'isolamento elettrico fra due successivi strati attivi (garantito dal substrato stesso), si è preferito infine orientare l'attenzione su modalità alternative di realizzazione, come quella qui convenzionalmente indicata come "origami" – poi da ultimo usata per realizzare i primi due dispositivi proof-of-concept.

Nell'ultima parte della annualità l'attenzione si è quindi spostata sulla individuazione di una tecnica di deposizione a basso costo, altamente scalabile ed in grado di consentire in maniera semplice la deposizione di materiali attivi in paste, anche di tipo commerciale, con spessori consistenti, dell'ordine delle decine di micrometri su substrati rigidi o flessibili di opportuni materiali.

L'analisi di mercato ha permesso di individuare la tecnica di deposizione Dr Blade che permette la deposizione di film con spessori controllati e risponde alle esigenze di semplicità operativa e scalabilità. L'emergenza sanitaria COVID 2019 ha rimandato la consegna del relativo macchinario dopo la proroga del secondo anno.

3 Conclusioni

La messa a punto di programmi di calcolo e simulazione di strutture TEG dedicate al recupero del calore di scarto ha in via definitiva permesso di orientare le attività future del progetto in corso verso la realizzazione di strutture qui denominate verticali compatte.

In particolare, fermo restando taluni vantaggi immediati di strutture a multistrato rigido, si è deciso di optare infine su modalità alternative di costruzione qui convenzionalmente indicata come "origami" ottenute a partire da multistrati flessibili.

In particolare, è stata individuata una tecnica di deposizione a basso costo, altamente scalabile ed in grado di consentire in maniera semplice la deposizione di materiali attivi in paste, anche di tipo commerciale, con spessori consistenti, dell'ordine delle decine di micrometri su substrati rigidi o flessibili di opportuni materiali nota sul mercato come deposizione Dr. Blade.

Il relativo apparato di deposizione consente la applicazione di film con spessori controllati e risponde alle esigenze di semplicità operativa e scalabilità. L'acquisizione della apparecchiatura adatta a tale tecnica e la consegna del relativo macchinario è rimandata alla terza annualità di progetto.

4 Riferimenti bibliografici

1. Contento, G., Lorenzi, B., Rizzo, A., & Narducci, D. (2020). Simultaneous materials and layout optimization of non-imaging optically concentrated solar thermoelectric generators. *Energy*, 194, 116867.
2. Ankireddy, K., Menon, A. K., Iezzi, B., Yee, S. K., Losego, M. D., & Jur, J. S. (2016). Electrical conductivity, thermal behavior, and seebeck coefficient of conductive films for printed thermoelectric energy harvesting systems. *Journal of Electronic Materials*, 45(11), 5561-5569. ù
3. Selvan, K. V., Hasan, M. N., & Mohamed Ali, M. S. (2019). Methodological reviews and analyses on the emerging research trends and progresses of thermoelectric generators. *International Journal of Energy Research*, 43(1), 113-140.