

# Tech Hour La thermoélectricité

28/09/16

# ORGANISATEURS TECH HOUR

## LA THERMOÉLECTRICITÉ



Normandie AeroEspace, la filière d'excellence en Normandie dans l'aéronautique, le spatial, la défense et la sécurité.

ACSIEL Alliance Electronique, syndicat de l'électronique qui regroupe les ex-adhérents du GIXEL, du SITELESC, du SIMTEC et du GFIE

ASTech Paris Region, pôle de compétitivité dans le domaine de l'aéronautique, de l'espace et des systèmes embarqués



## Agenda du Tech Hour – 12h30 à 13h30 :

- Introduction
- Présentation de la technologie et de ses avancées
- Présentations d'applications

## Format et règles de fonctionnement :

- Le Tech Hour se déroule à la fois en présentiel à l'INSA de Rouen et via l'outil de conférence téléphonique Webex



Chaque présentation durera **20 minutes**, pendant lesquelles les **micros seront coupés**

- **Il n'y a pas de nécessité de connecter sa webcam**
- A l'issue de chaque présentation, vous pourrez poser vos **questions soit par oral, soit par le « chat » du Webex** (*pour les participants à distance*), pendant 10 minutes.
- Nous vous conseillons pour ceux qui seront en Webex d'utiliser **un casque**.



## Et après :

- En fonction des intérêts un **atelier / séminaire** pourra être organisé pour aller plus loin sur cette nouvelle technologie / process



Intervenants :

**Franck Gascoin** (maître de conférences à l'Université de Caen) et **Sylvie Hébert** (directrice de recherche au CNRS), du laboratoire CRISMAT, UMR6508 CNRS et ENSICAEN, Caen.

Les effets thermoélectriques ont été mis en évidence au cours du XIXème siècle, les plus connus étant l'effet Seebeck qui permet de transformer un gradient de température en gradient de potentiel électrique, et l'effet inverse, l'effet Peltier. Ces deux effets permettent des applications dans le domaine de la récupération d'énergie (la chaleur récupérée pouvant générer de l'électricité via un thermogénérateur) ou pour le refroidissement (via des modules Peltier). Ces deux effets seront présentés, ainsi qu'un état de l'art des différents matériaux thermoélectriques étudiés à ce jour, avec les différentes pistes de recherche suivies pour améliorer leurs propriétés thermoélectriques. Enfin, des exemples d'applications de la thermoélectricité seront également discutés.

**Bon Tech Hour**

# La Thermoélectricité

Franck Gascoin, Sylvie Hébert  
Laboratoire CRISMAT

Les effets thermoélectriques  
Recherche de nouveaux matériaux  
Applications de la thermoélectricité



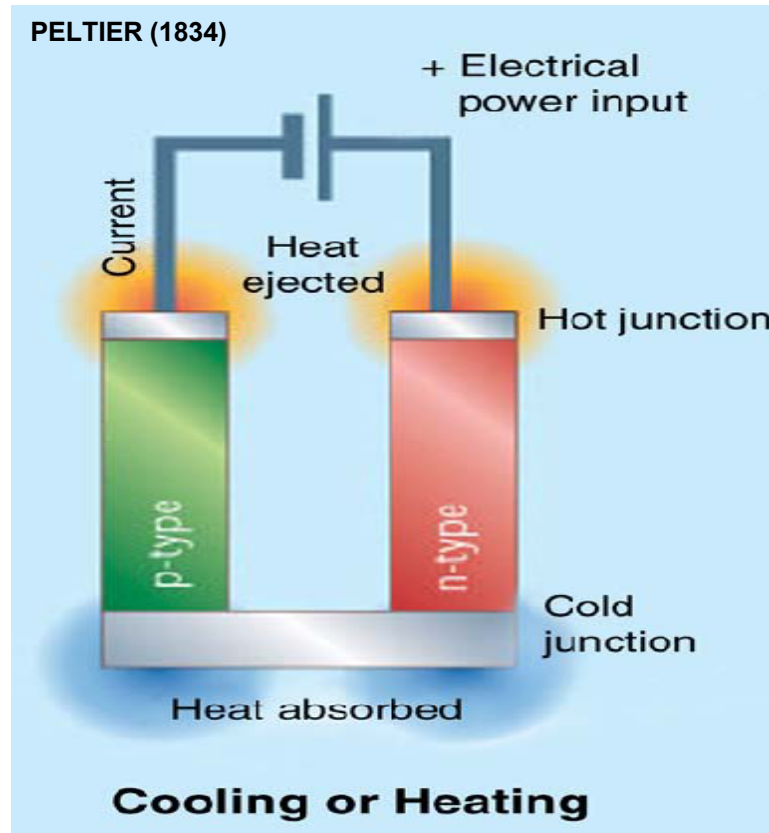
## Les effets thermoélectriques

Recherche de nouveaux matériaux

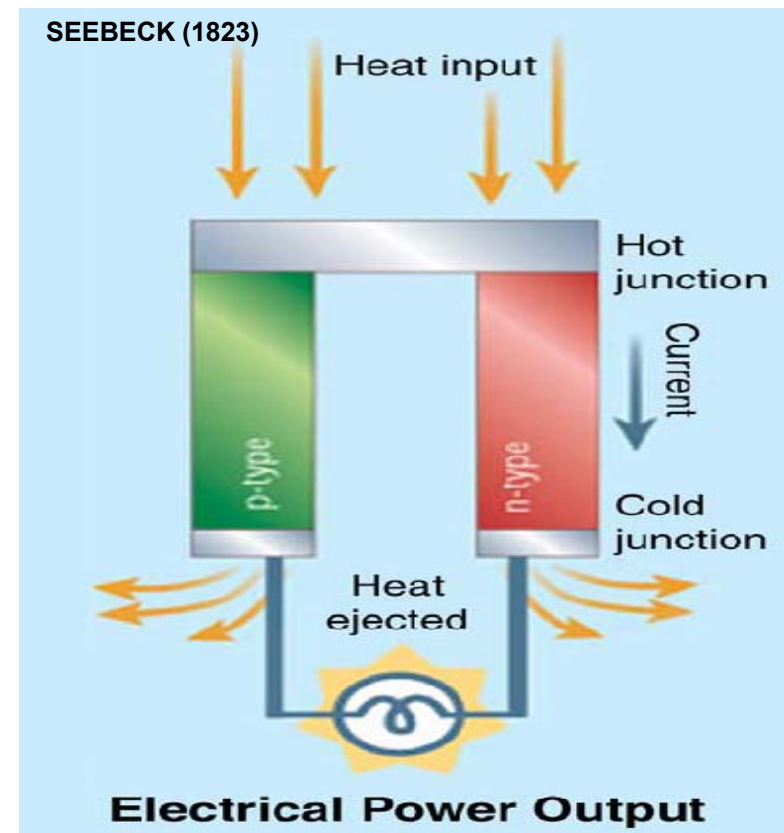
Applications de la thermoélectricité

# Les effets thermoélectriques

$$\Delta V \Leftrightarrow \Delta T$$



Facteur de mérite :  $Z = \frac{S^2}{\rho K}$

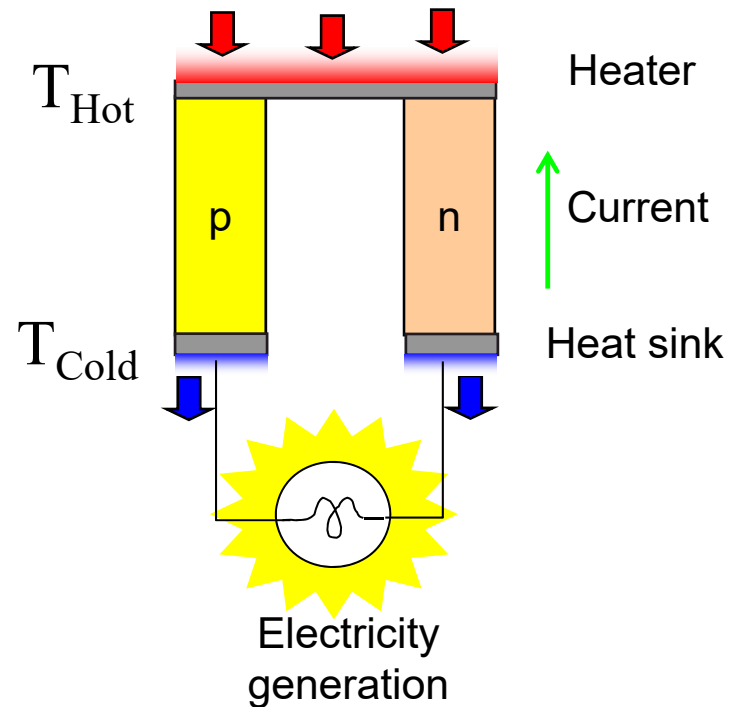


Facteur de puissance :  $PF = \frac{S^2}{\rho}$

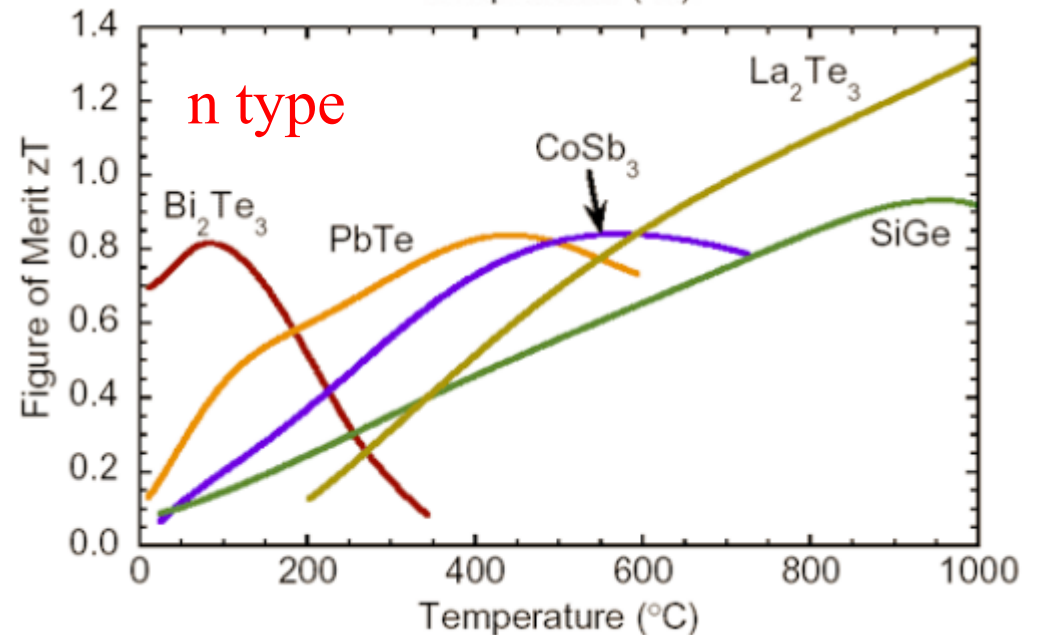
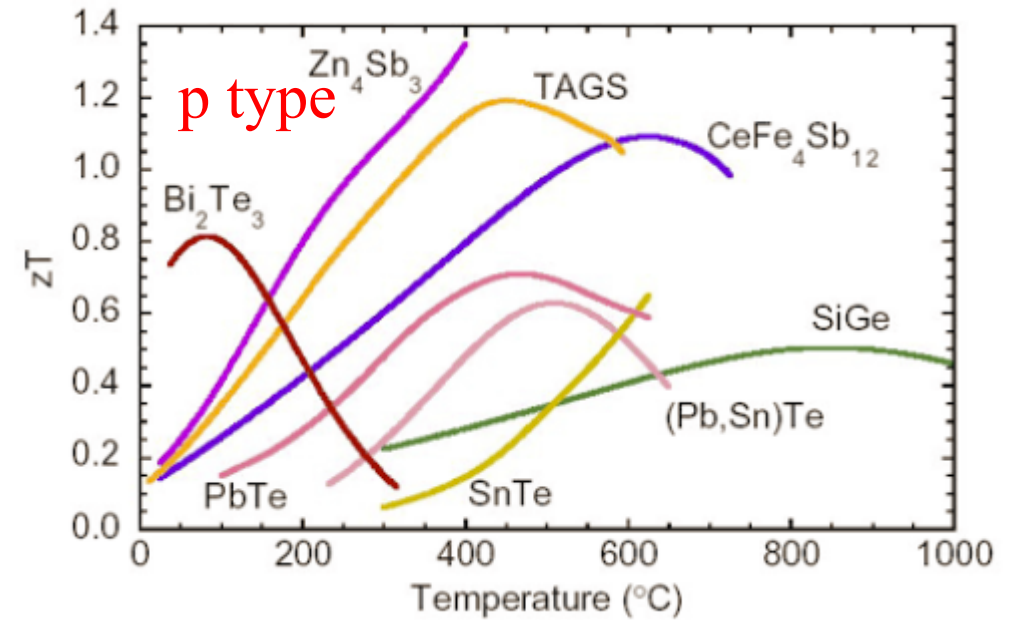
For applications : n and p type materials with  
**ZT ~1**

+ Nernst, Ettinghausen...

# Classical thermoelectrics



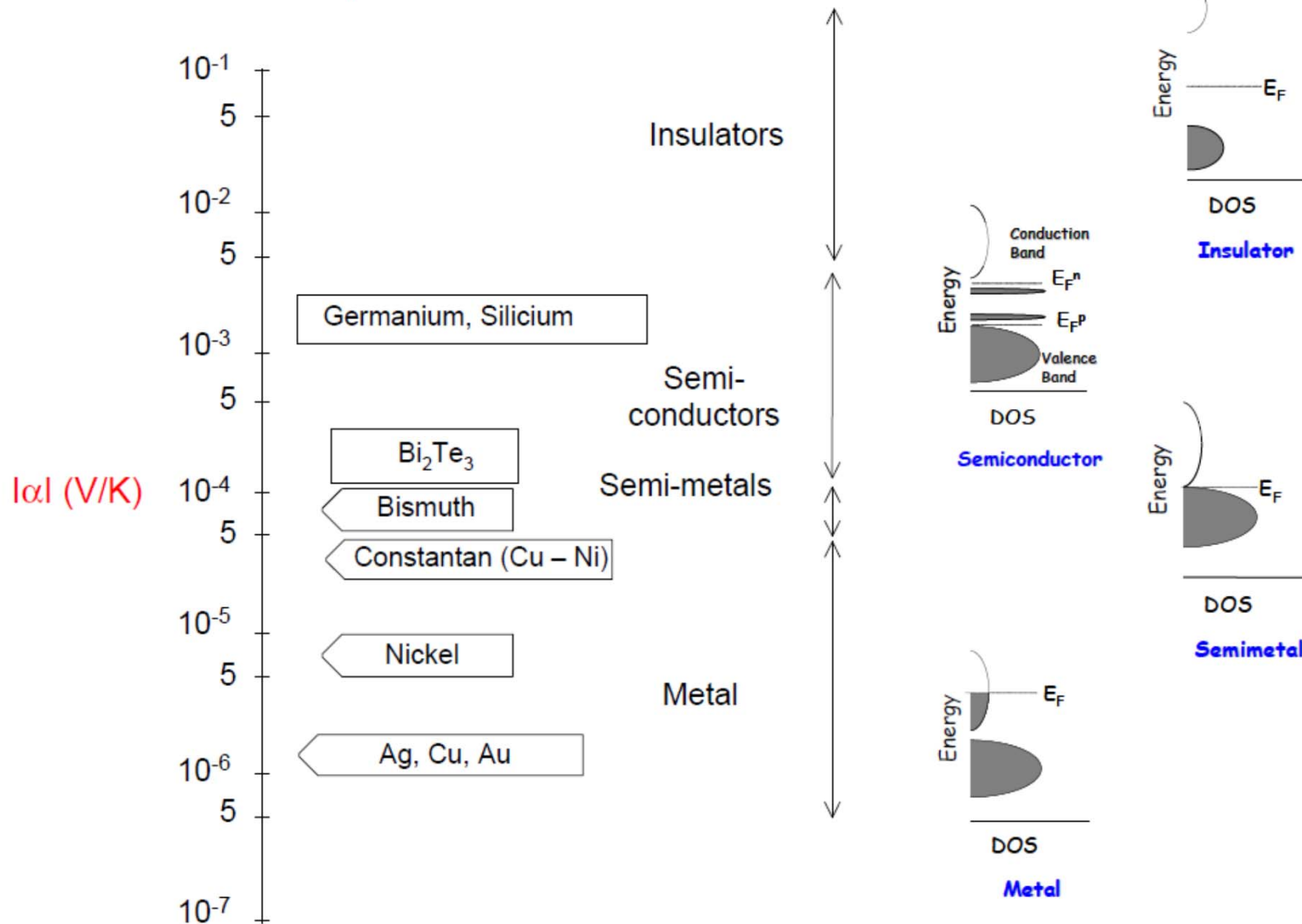
$$ZT = \frac{(S_p - S_n)^2}{\left[ (\rho_n \kappa_n)^{1/2} + (\rho_p \kappa_p)^{1/2} \right]}$$



*J. Snyder et al., Nature Materials 7, 105 (2008)*



# Thermopower-absolute value at 300 K



From J. Kunes

# Thermoelectric efficiency

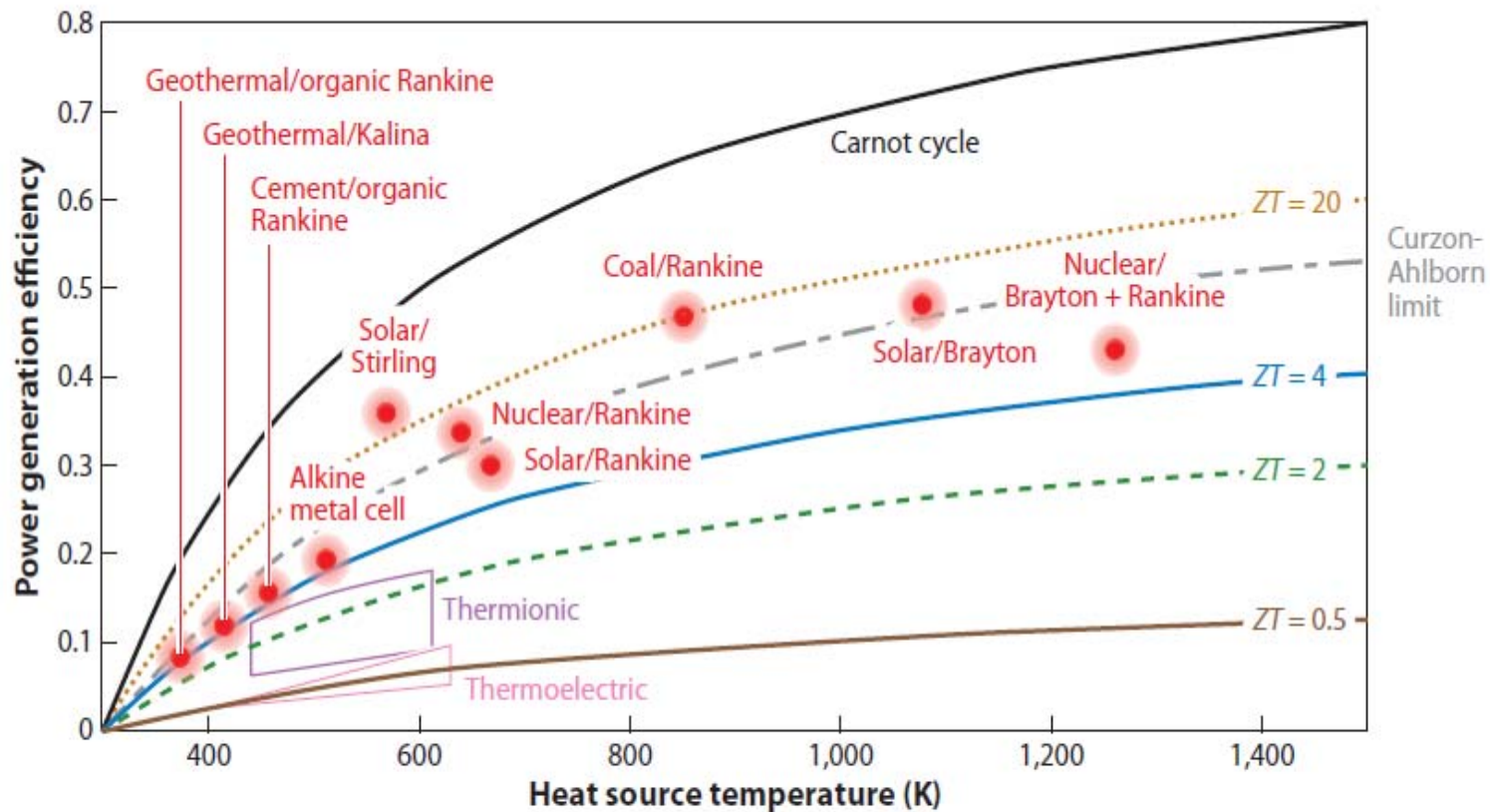


Figure 2

Thermoelectric power generation efficiency versus  $T_{\text{hot}}$  ( $T_{\text{cold}} = 300$  K). Efficiency for conventional mechanical engines as well as the Carnot limit and the Curzon-Ahlborn limit are also shown. Adapted from References 14 and 15.

Les effets thermoélectriques  
Recherche de nouveaux matériaux  
Applications de la thermoélectricité

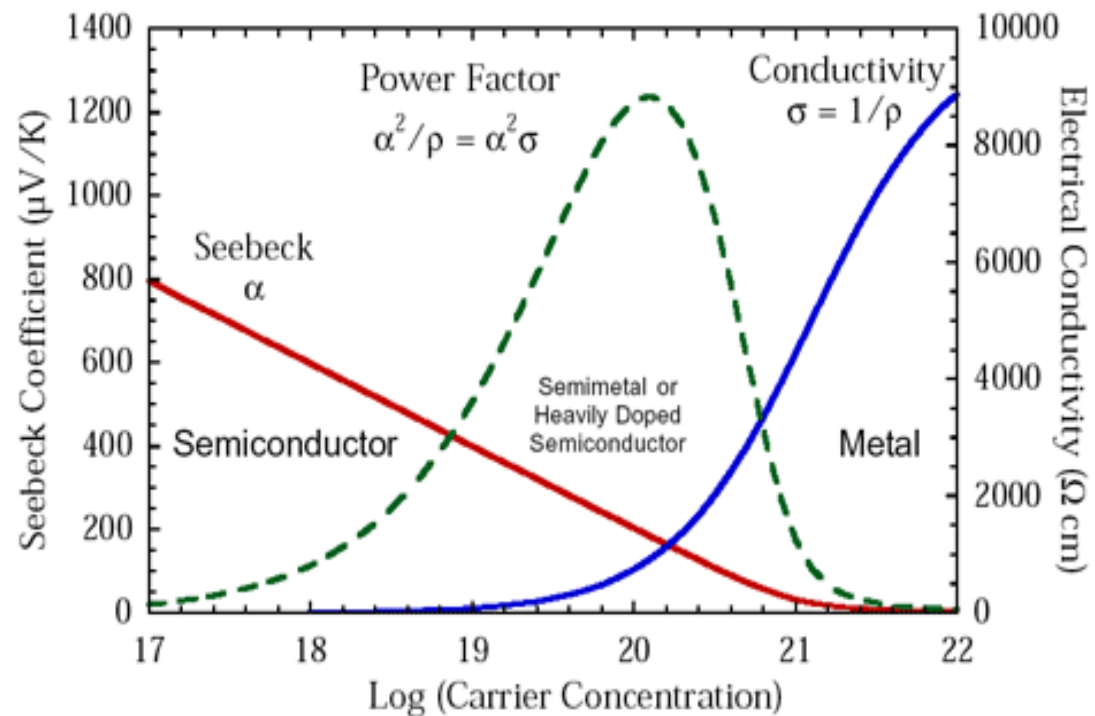
# Thermoelectric materials

How to get a large  $ZT = \frac{S^2 T}{\rho \kappa}$  ????

Problem :  $S$ ,  $\kappa$ ,  $\rho$  are linked through the Density of States ( $n$ )

$$PF = S^2/\rho$$

Heavily doped semi-conductors and semi-metals are the best candidates



$$ZT = \frac{S^2 T}{\rho \kappa} = \frac{S^2 T}{\rho (\kappa_e + \kappa_l)}$$

‘PGEC’

Phonon glass – Electron crystal

Découplage électrons – phonons?

*G. Slack, Handbook of Thermoelectricity (1995)*

Facteur de puissance

Modification de DOS

↪ Nanostructuration

↪ Corrélations électroniques

Conductivité thermique

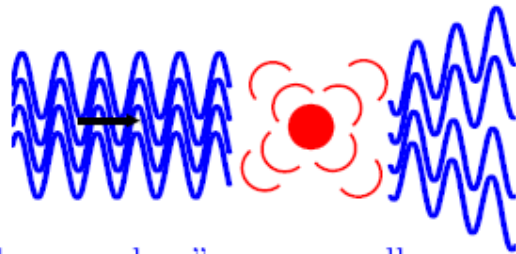
phononique

↪ ‘Rattling’

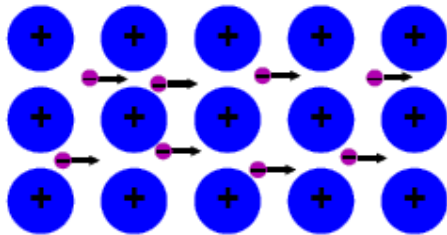
↪ Nanostructuration

# Phonon glass / Electron crystal

- Atomes lourds  
dans des cages ('rattling')



"Phonon glass"  $\rightarrow \kappa$  small



"Electron crystal"  $\rightarrow \sigma$  large

- Structures cristallines complexes

- Solutions solides

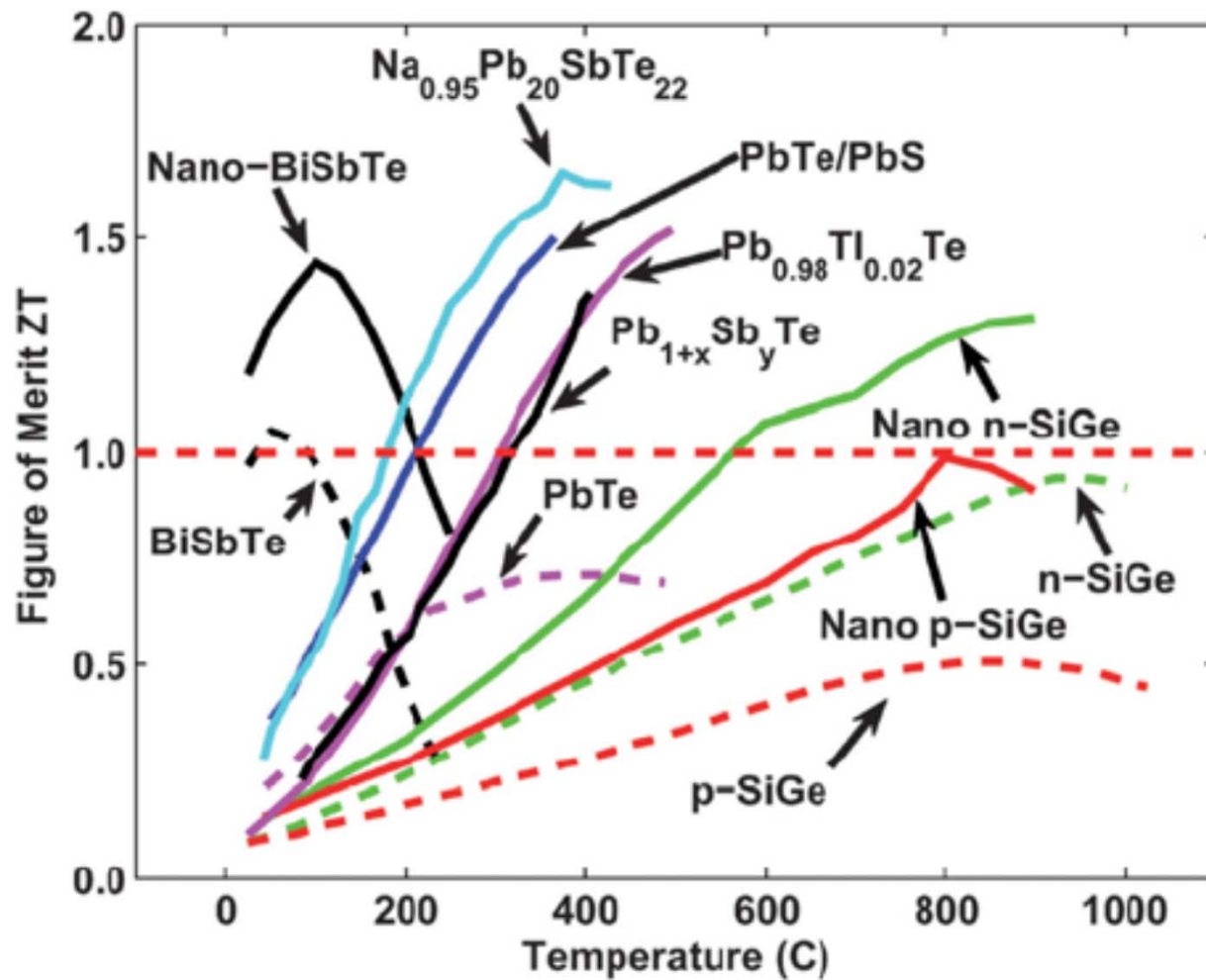
- Matériaux composites

Diffusion sur les défauts ponctuels  
Diffusion par les joints de grains

- Nanostructures

# New materials for thermoelectricity

- **Complex structures / Cage materials:**  
Skutterudites, clathrates, Half – Heusler, bores, Chevrel phases, tetrahedrites
- **Nanostructuration / Processing**  
SiGe, Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, Mg<sub>2</sub>Si...
- **Electronic correlations**  
Oxides, clathrates...
  - + Sulfides, selenides, oxyselenides, chalcopyrites, organic compounds...



Skutterudites  
Clathrates  
Half- Heuslers  
Siliciures  
Oxydes  
Sulfures  
Matériaux organiques...

Fig. 9.  $zT$  versus temperature (dashed lines for bulk-, plain line for nano-structured-materials) (Ref. [13]).

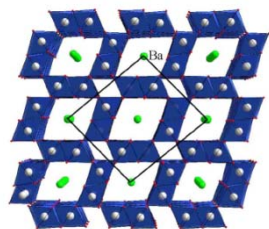
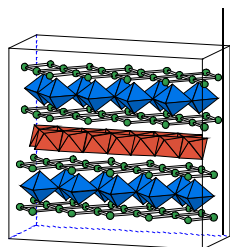


# Thermoelectric materials at CRISMAT

Electronic correlations

Conductivity

## Oxides



p type

Misfits  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ,  $\text{BiCaCoO}\dots$

n type

Bixbyites  $\text{In}_{2-x}\text{Ge}_x\text{O}_3$

Perovskites  $\text{CaMn}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_3$

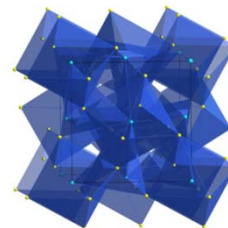
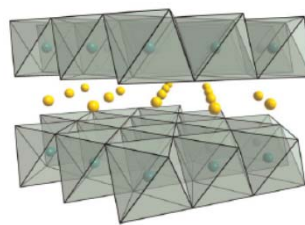
Power factor

$\sim 10^{-4} \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$

Low  $\kappa$

$\text{ZT} \sim 0.2 - 0.4$  at 800K

## Sulfides



$\text{TiS}_2$

$\text{Cu}_x\text{TiS}_2$

$\text{CoS}_2$

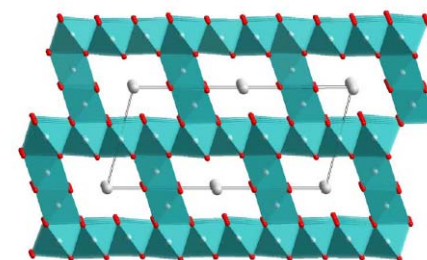
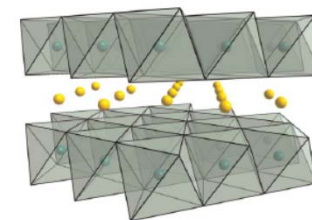
Power factor

$\sim 10^{-3} \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$

Large  $\kappa$

$\text{ZT} \sim 0.7$  at 800K

## Selenides



$\text{AgCrSe}_2$

Pseudo-hollandite

$\text{Ti}_x\text{Cr}_5\text{Se}_8$

Power factor

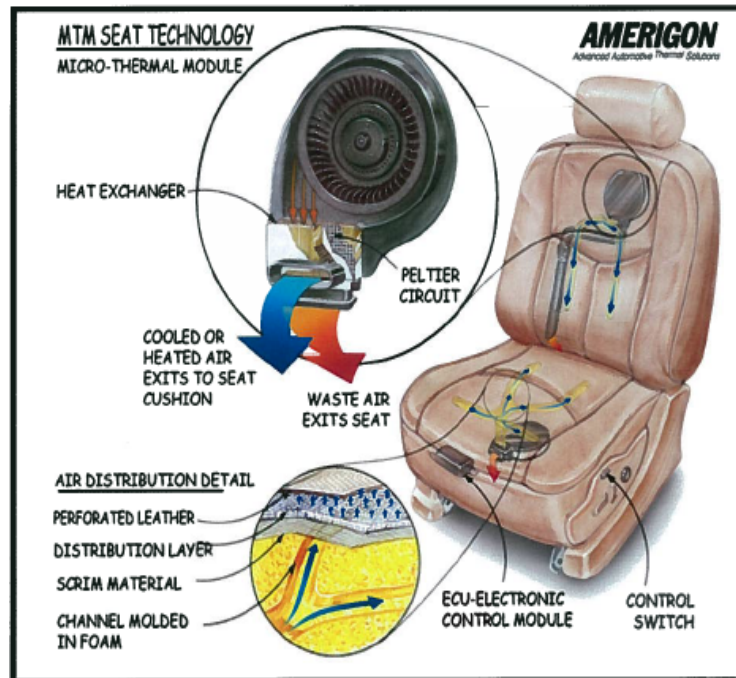
$\sim 10^{-4} \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$

Very small  $\kappa$

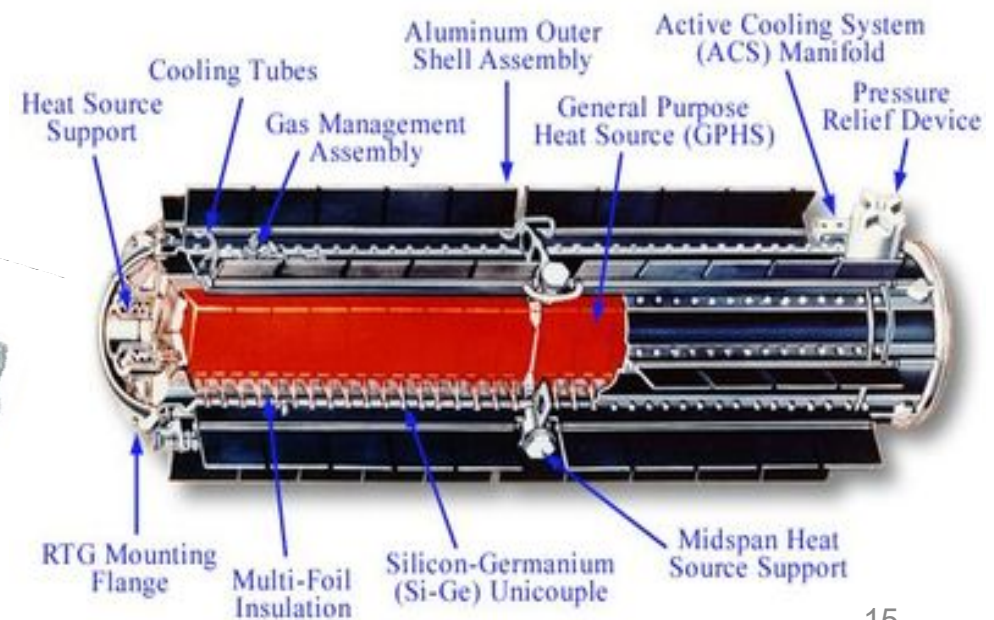
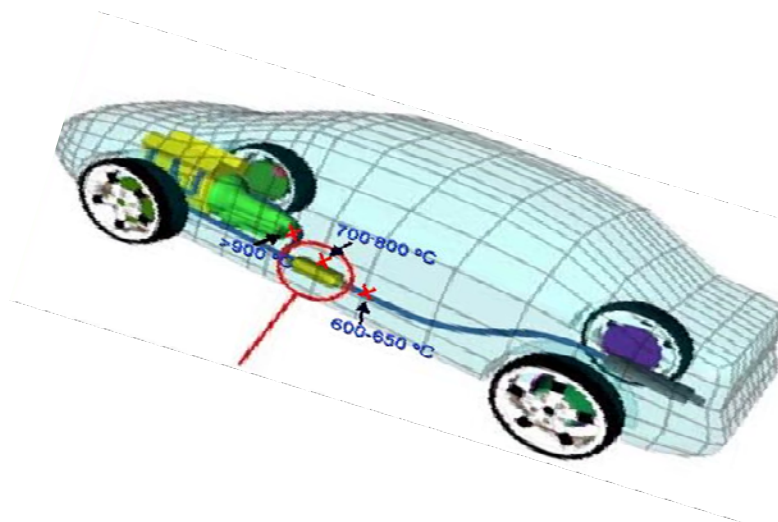
$\text{ZT} \sim 0.5$  at 800K

+  $\text{Mg}_2\text{Si}$ ,  $\text{Bi}_2\text{Te}_3\dots$  : microstructure impact  $\text{ZT} \sim 1$

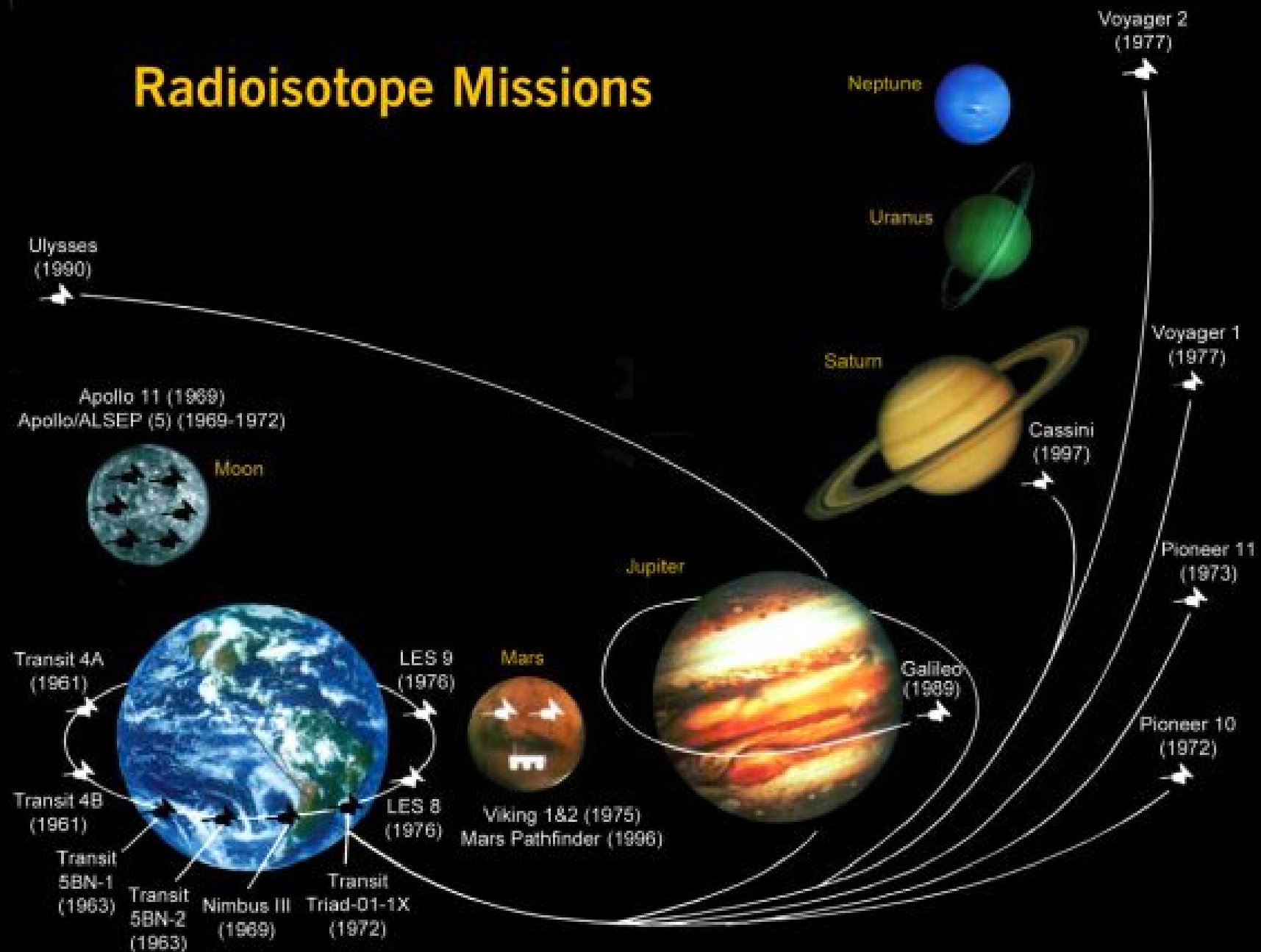
Les effets thermoélectriques  
Recherche de nouveaux matériaux  
Applications de la thermoélectricité



## GPHS-RTG

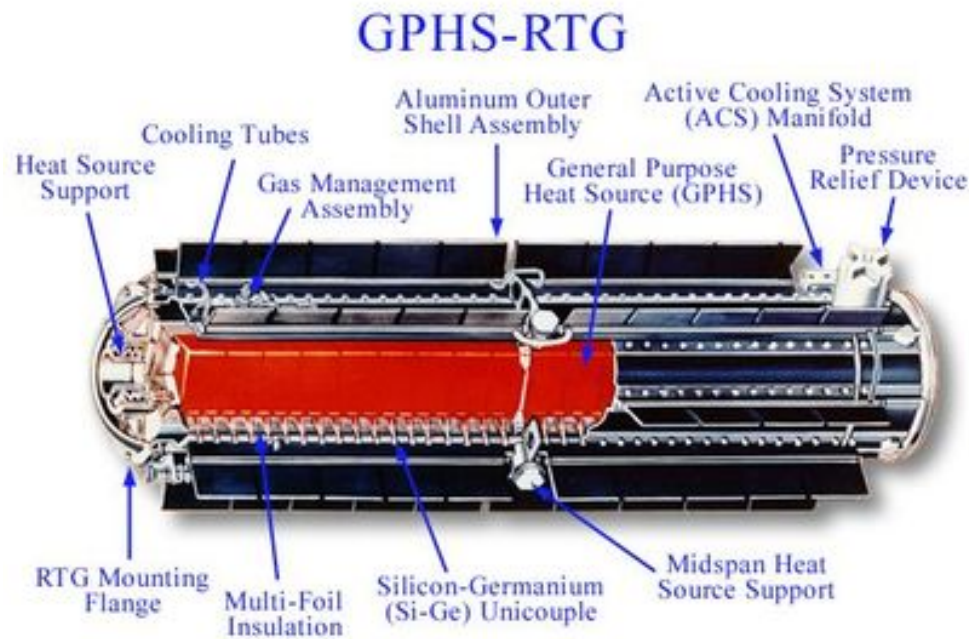


# Radioisotope Missions



Distances & Planets Are Not To Scale

# GPHS RTG



**56 kg**

**42.2 cm diameter**

**114 cm long**

**Needs about 100 kg of TE materials**

Cassini

$T_0 = 276 \text{ W}$

$T_{10.75} = 216 \text{ W}$

$T_{16} = 199 \text{ W}$

## GPHS RTG Description

\* The GPHS RTG consists of a cylindrical fuel supply surrounded by rings of thermocouples. There are cooling fins attached to the cold shoes of the thermocouples.

\* Plutonium-238 is the fuel source. The fuel elements are modularized with each module producing approximately 250 watts of thermal power. The fuel modules are encased in a heat and impact resistant shell designed to prevent any postulated vehicle accident from releasing plutonium.



# GPHS RTG

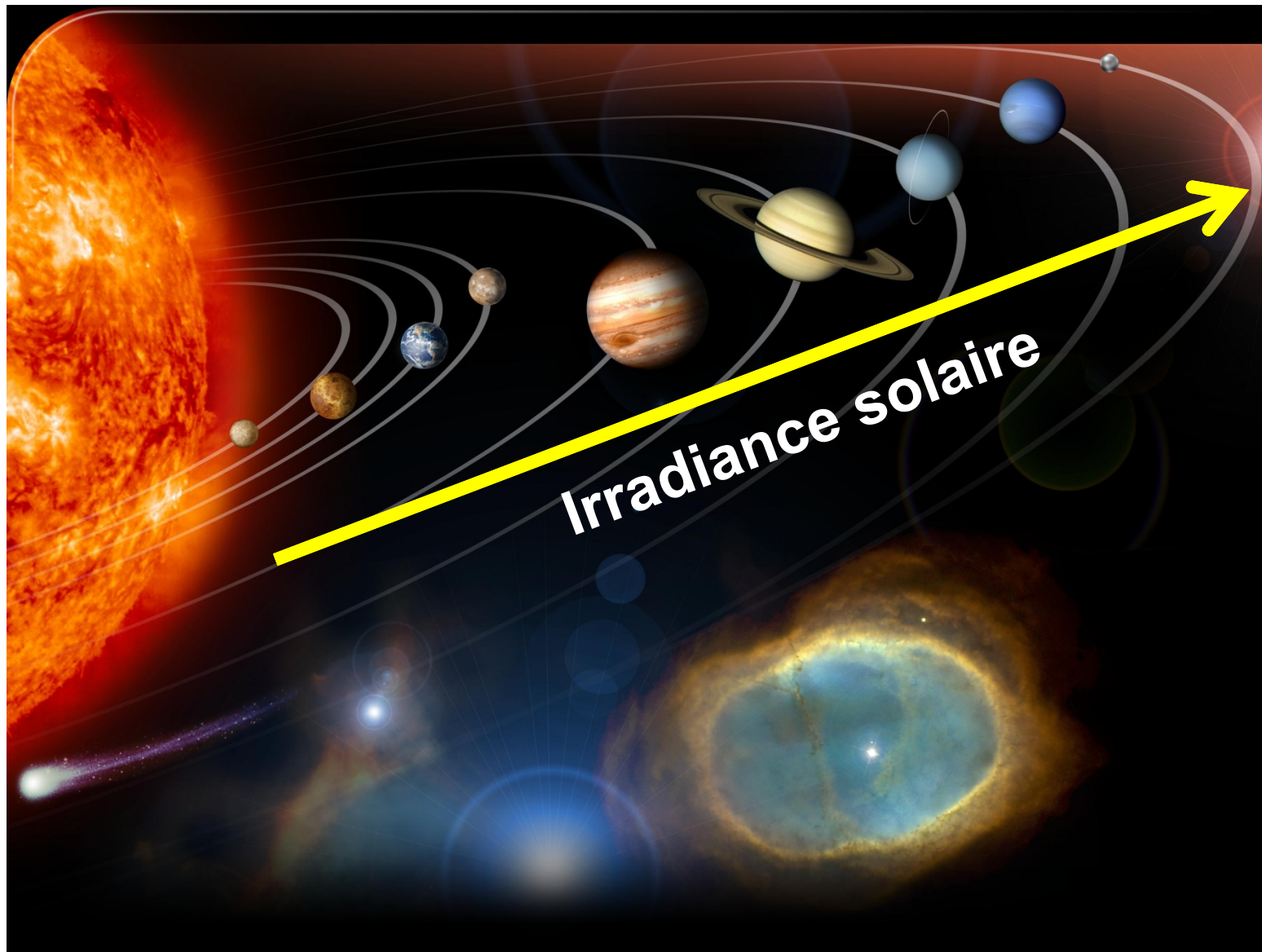


Exploring the habitable  
water worlds of Jupiter —  
Callisto, Ganymede, and Europa



<b>TE materials</b>	<b><math>\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}</math> p and n type</b>
<b>Hot Side T°</b>	<b>1000°C</b>
<b>Cold Side T°</b>	<b>500°C</b>
<b>efficiency</b>	<b>3 to 7%</b>

## Pourquoi des RTG



# Pourquoi des RTG

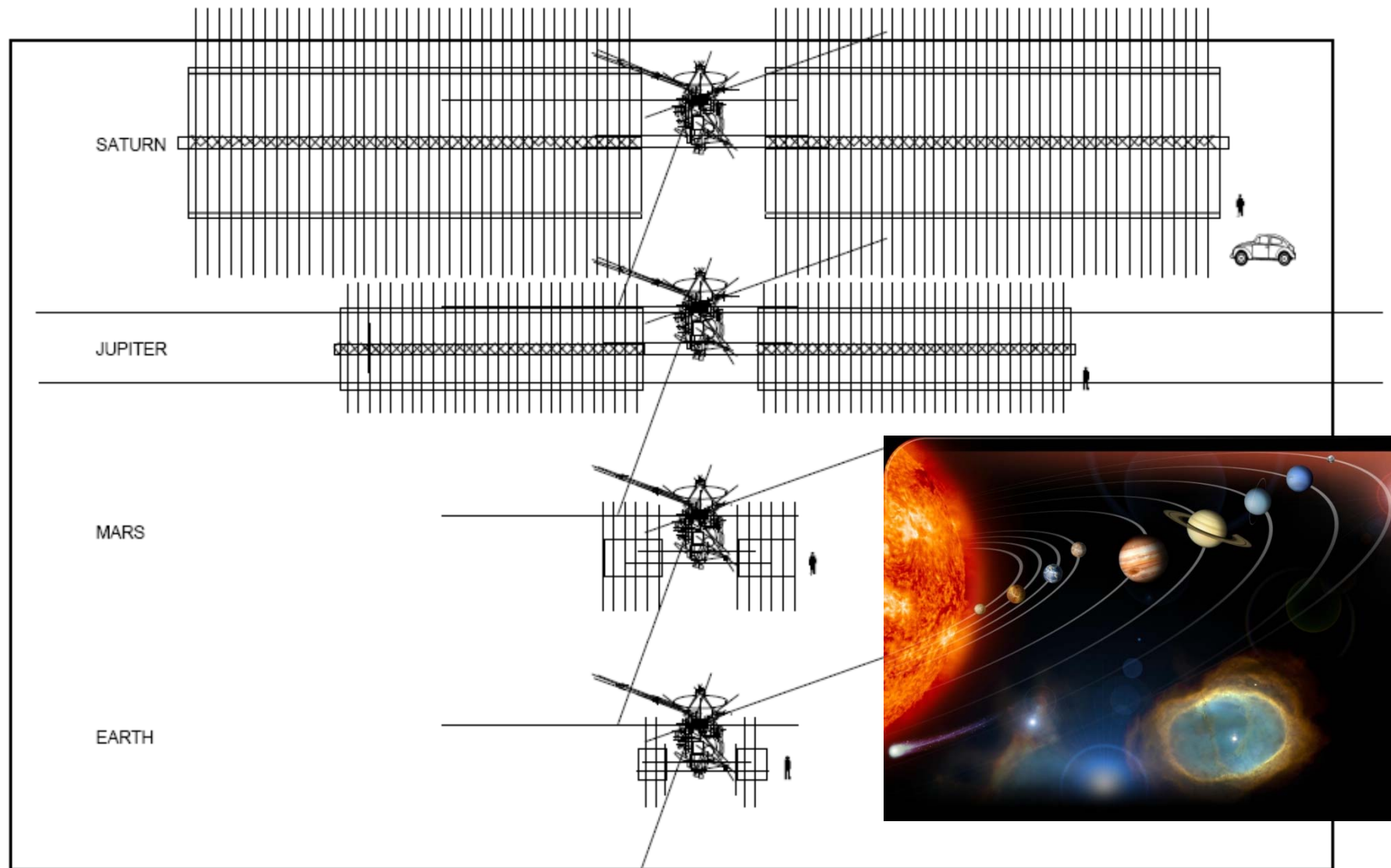
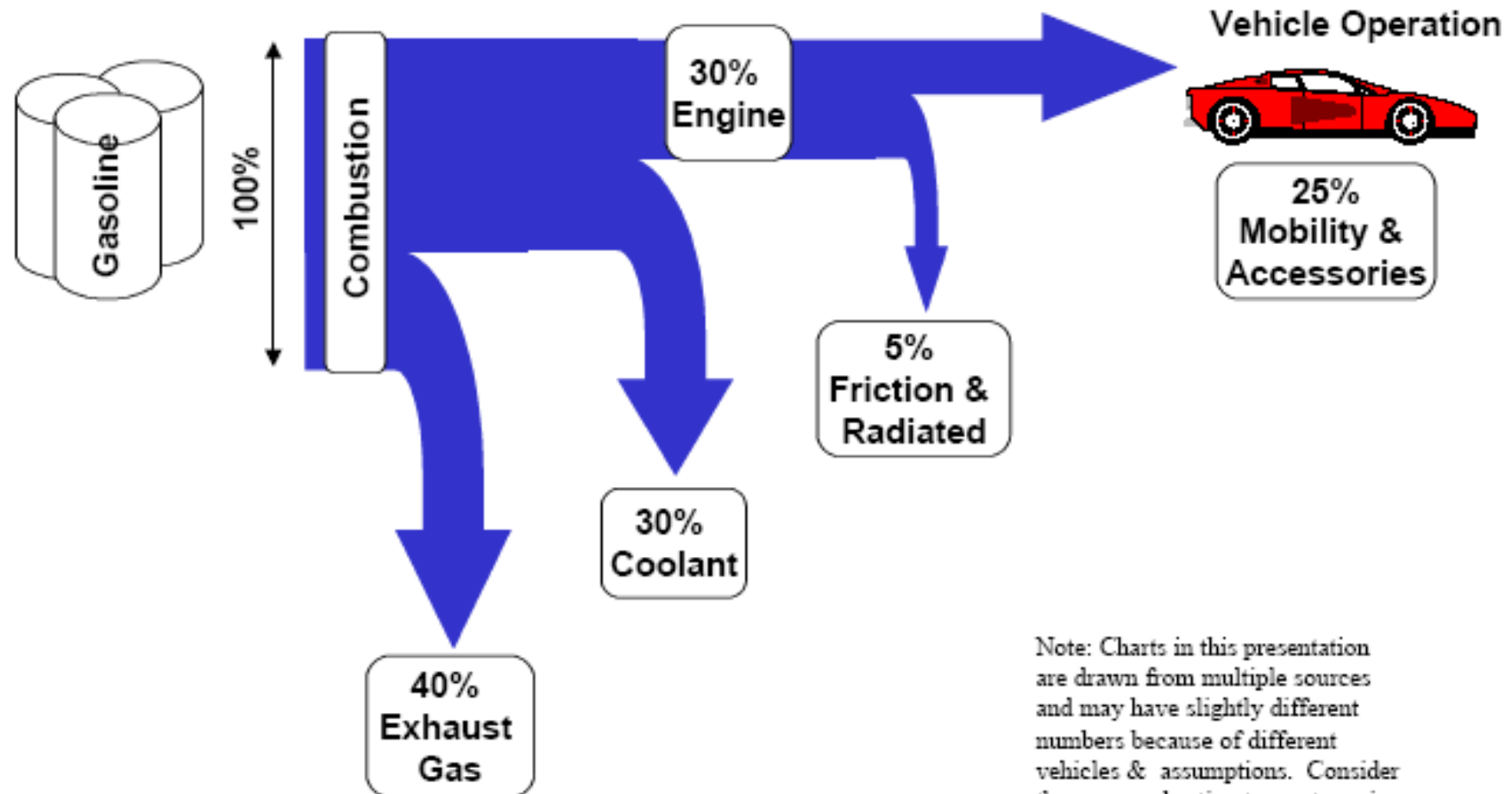


Figure 1. Relative Sizes of Theoretical Arrays



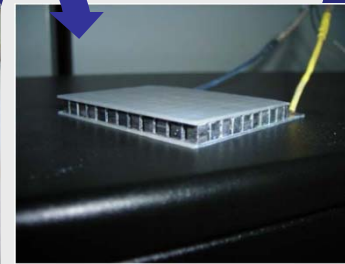
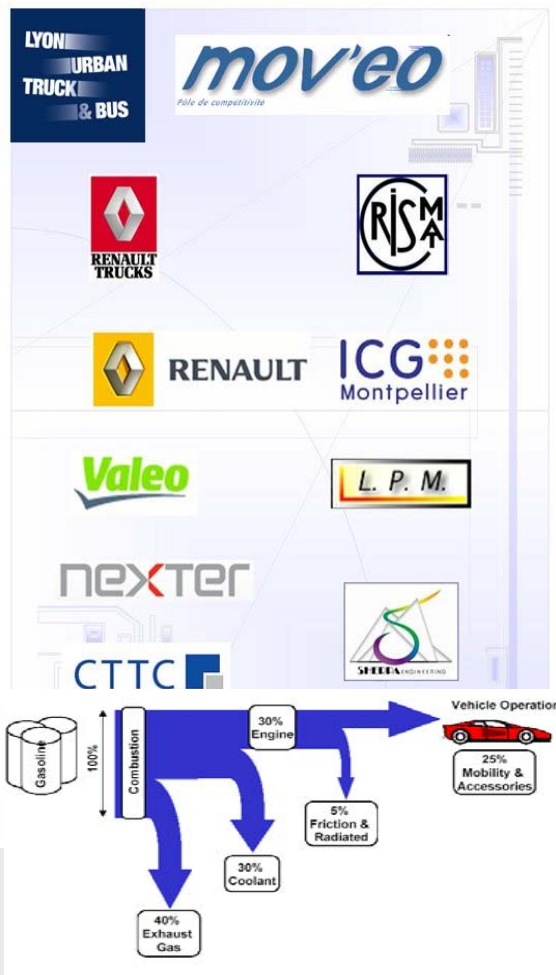
# Introduction

## Typical Energy Path In Gasoline Fueled Internal Combustion Engine Vehicle



Note: Charts in this presentation are drawn from multiple sources and may have slightly different numbers because of different vehicles & assumptions. Consider them general estimates, not precise analysis.

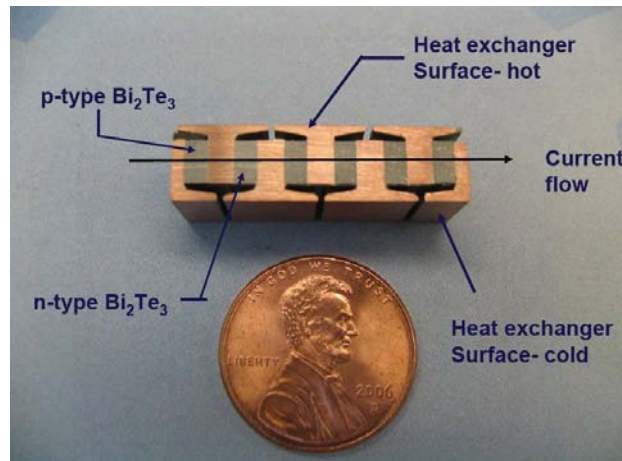
## ◇ Automotive application ◇



CodeSign!!

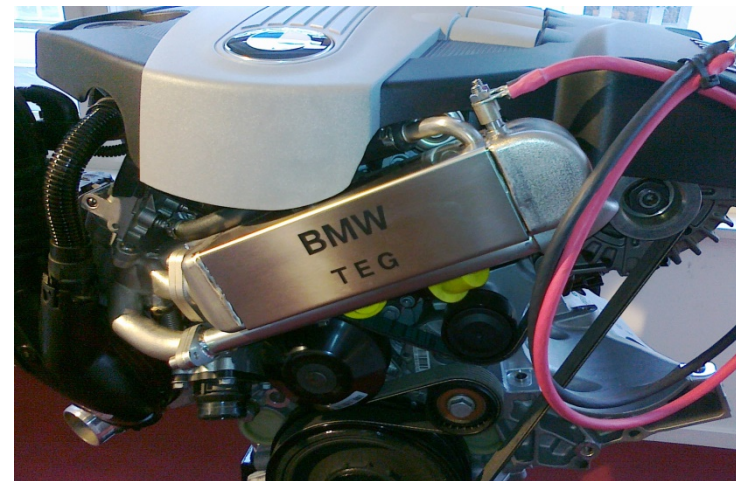
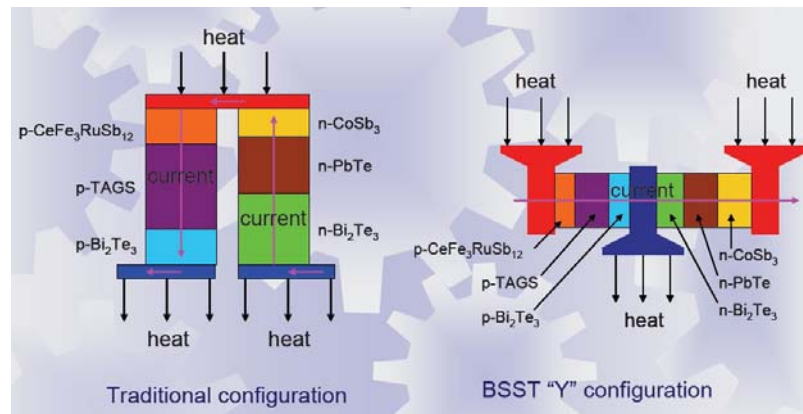
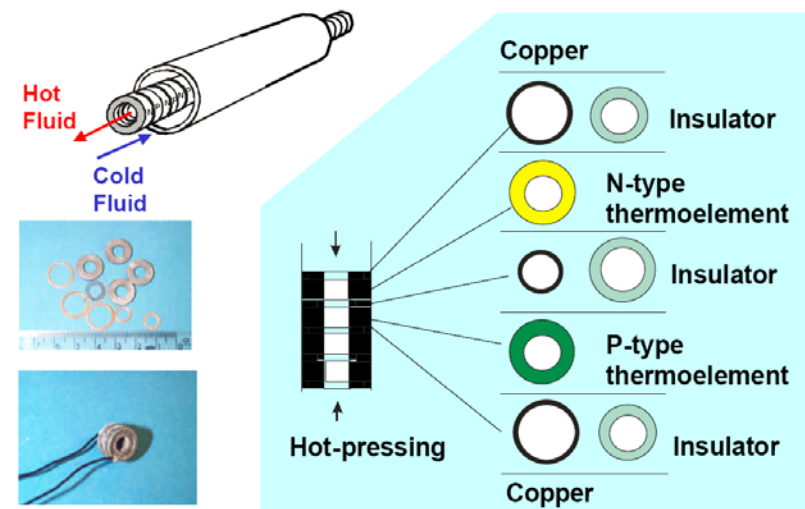


# Architecture.



BSST, Fairbanks 2008

## Ring-Structured Thermoelectric Module



BMW (IAV 2010)