

Des générateurs thermoélectriques basés sur des liquides ioniques : Une alternative pour récupérer l'énergie thermique perdue

Edith Laux, Laure Jeandupeux, Stefanie Uhl, Pilar Perez Lopes,
Alexandra Kaempfer-Homasy,
Ennio Vanoli and Herbert Keppner

Table de matière

1. Motivation
2. Les Générateurs thermoélectriques (TEG)
3. État de l'art
4. Innovation
5. Résultats de TEG basés sur ILS
 - 5.1 Mesures de conductivité thermique
 - 5.2 Mesures électriques
6. Autres observations
7. Démonstrateur TEG pour la mise en série de 34 cellules liquides
8. Packaging
9. Conclusion
10. Remerciements

1. Motivation

Récupération d'énergie perdue

Pourquoi perdue?

- Consommation d'énergie mondiale atteint 13'000 MToe (million tons oil equivalent) [1]; La perte thermique se chiffre à 20% -50% de toutes scénarios; 60%-70% pour des voitures avec des moteurs de combustion [2].

[1] "BP Statistical Review of World Energy," BP.com, (2015).

[2] "Waste Heat Recovery: Technology and Opportunities in U. S. Industry," U. S. Department of Energy (2008).

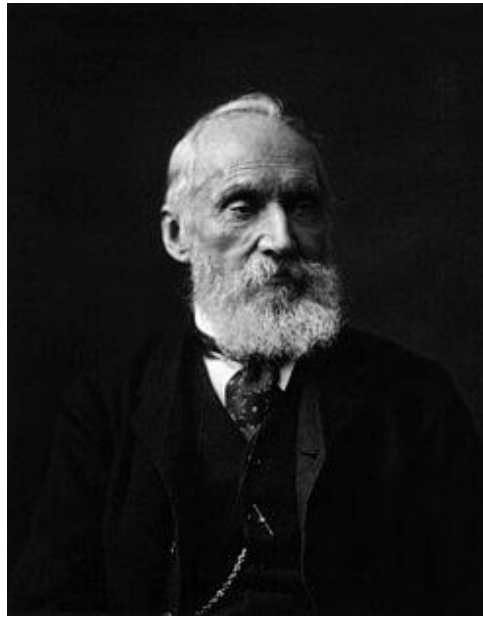
Energy harvesting pour des applications niche

- Utilisation de la chaleur du corps humain pour alimenter des microsystèmes dans le domaine de Biomédical.
- Des applications « stand alone » en complément avec des autres sources de conversion d'énergie.

2. Générateurs thermoélectriques (TEG) historique



Jean Charles Athanase Peltier
22.02.1785-27.10.1845

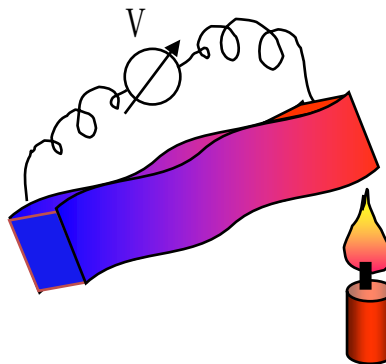


William Thomson (Lord Kelvin)
26.06.1824-17.12.1907



Thomas Johann Seebeck
09.04.1770-10.12.1831

$$\Delta V = \alpha_{AB} (T_H - T_C)$$



α_{AB} : Seebeck coefficient

2. Générateurs thermoélectriques (TEG)

Si un potentiel thermoélectrique $U = \alpha \Delta T$ est généré et mise en contact avec une charge (R_0); la puissance P sera:

$$U = a_{ab} DT$$

$$I = \frac{U}{R} = \frac{a_{ab} DT}{R_{int} + R_0}$$

Power to external load R_0 :
$$P = I^2 \cdot R_0 = \left(\frac{a_{ab} DT}{R_{int} + R_0} \right)^2 \cdot R_0$$

matching if $R = R_{int} = R_0$:
$$P_{max} = \frac{(a_{ab} DT)^2}{4 \cdot R}$$

Introduction du "figure of Merit":

(σ : conductivité électrique;

λ : conductivité thermique)

$$Z = a_{ab}^2 \frac{S}{I}$$

$$Z\bar{T} = \frac{(a_p - a_n)^2 \bar{T}}{\left(\frac{s_n}{I_n} \right)^{1/2} + \left(\frac{s_p}{I_p} \right)^{1/2} \bar{U}}$$

$$\bar{T} = \frac{T_H - T_C}{2}$$

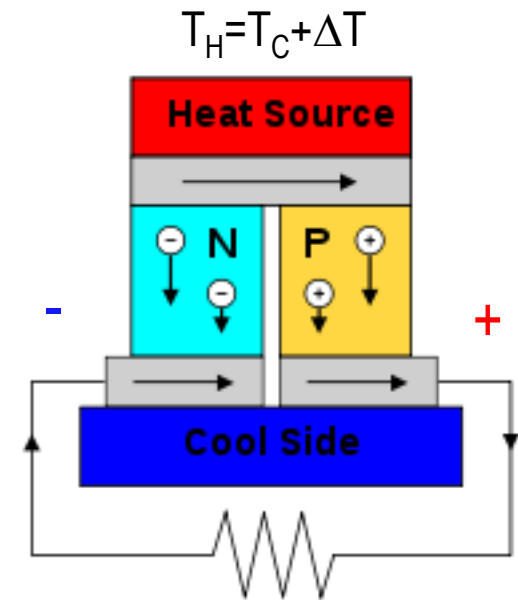
$$P_{max} = N \cdot \frac{(a_{ab} DT)^2}{4 \cdot R}$$

Anc beaucoup (N) de contacts type P et N :

$$h_{max} = \frac{DT}{T_H} \frac{\sqrt{1 + Z \cdot \bar{T}} - 1}{\sqrt{1 + Z \cdot \bar{T}} + \frac{T_c}{T_H}}$$

$$\frac{DT}{T_H} : \text{carnot efficiency}$$

Le rendement maximal est:



External load: R_0

3 État de l'art

L'activité de recherche international se focalise sur la réduction de la conductivité thermique des alliages Bi, Pb, Te, Sn, Sb pour obtenir un meilleur compromis pour:

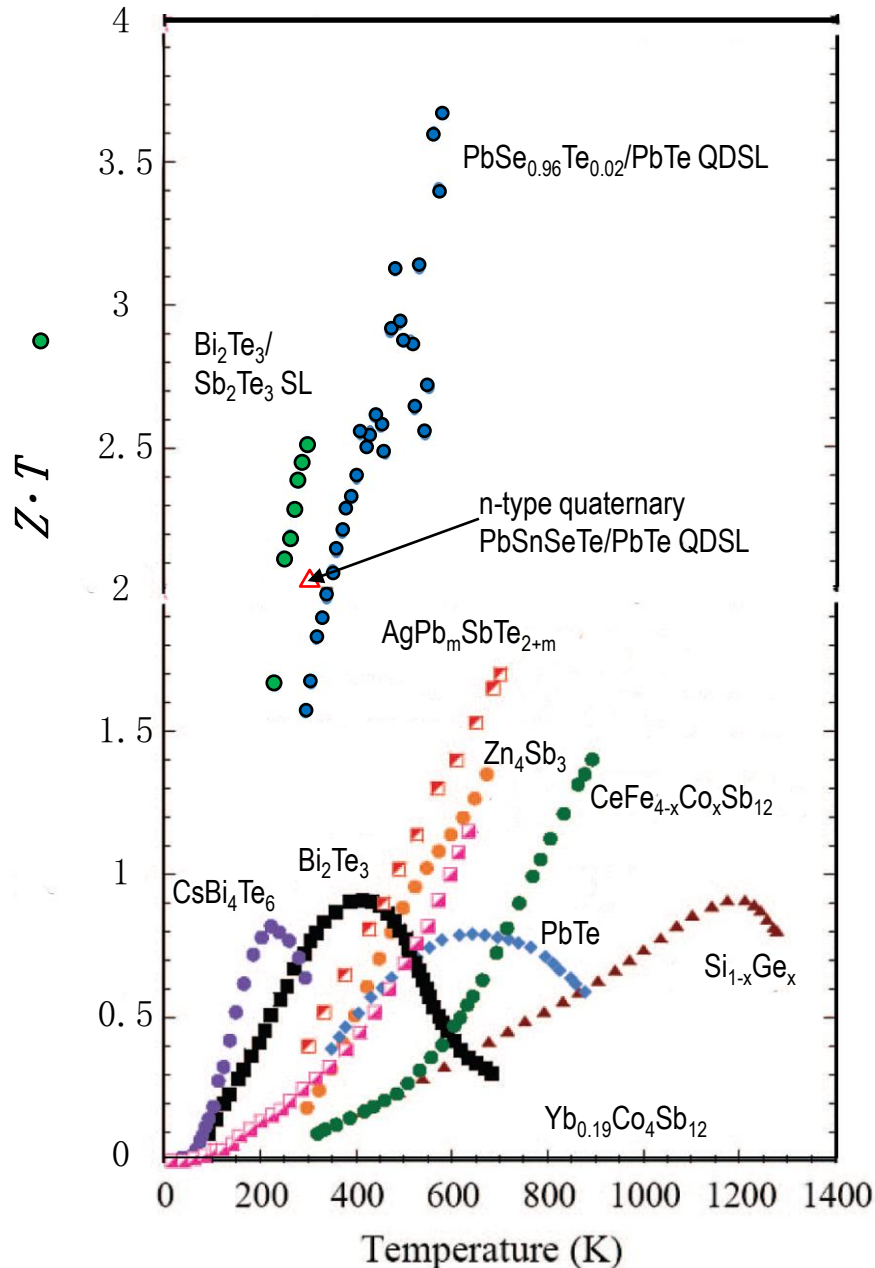


$$Z \cdot T = \alpha_{ab}^2 \frac{\sigma}{\lambda} \cdot T$$

Alternative: QDSL: Quantum dots Super lattices

Terry M. Tritt and M.A. Subramanian;
Thermoelectric Materials, Phenomena, and Applications:
A Bird's Eye View;
MRS BULLETIN • VOLUME 31 • MARCH 2006

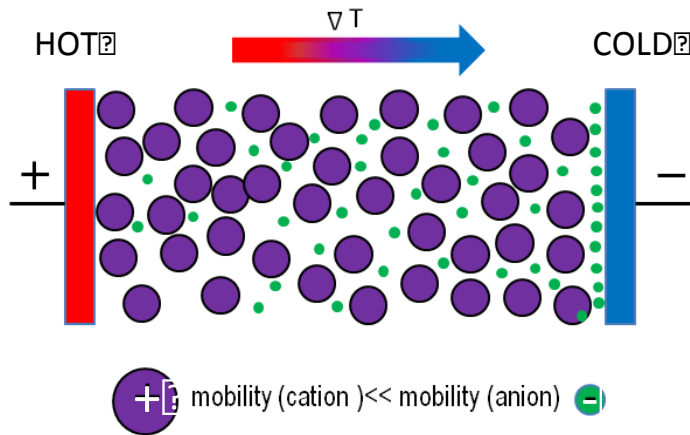
T.C. Harman, P. Taylor, M.P. Walsh, and B.E. LaForge,
Science **297** (2002) p. 2229.



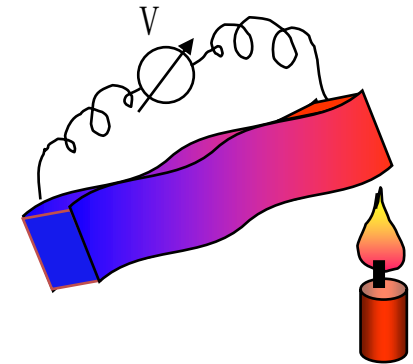
4. Innovation

Remplacer des alliages par des liquides; n'importe quel liquide montre une conductivité thermique 10 fois plus basse que n'importe quel alliage métallique ou semi-conducteur.

Par exemple des liquides ioniques, consistent à 100 % des anions et cations (pas de solvant)



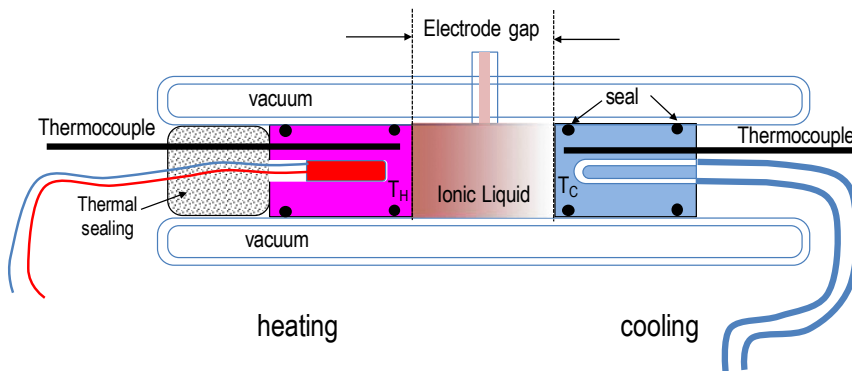
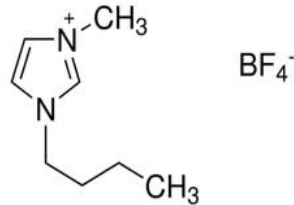
Séparation de charge
(anions et cations)
à cause de différentes mobilités.
(géométrie des ions)



Name	1-Butyl-3-methylimidazolium-tetrafluoroborate	1-Ethyl-3-methylimidazolium triflat	1-Hexyl-3-methylimidazolium iodide	Ethylammonium nitrate	1-Propyl-3-methylimidazolium iodid	1-Butyl-4-methylpyridinium-tetrafluoroborate
Abbreviation	[BMIM ⁺][BF ₄ ⁻]	[EMIM ⁺][CF ₃ SO ₃ ⁻]	[HMIM ⁺][I ⁻]	[EAN ⁺][NO ₃ ⁻]	[PMIM ⁺][I ⁻]	[BMPY ⁺][BF ₄ ⁻]
IOL structure						
Mass _{cation} / Mass _{anion} =	140 / 86 = 1.63	111 / 149 = 0.745	168 / 126 = 1.33	46 / 62 = 0.741	126 / 126 = 1	151 / 86 = 1.75
V _{cation} / V _{anion} =	161.7 / 8.9 = 18.25	157.9 / 20.2 = 7.81	176.7 / 5.3 = 33.47	38.1 / 6.7 = 5.7	133.1 / 5.3 = 25.2	197.3 / 8.7 = 22.3

Résultats de TEG basés sur ILS

5.1. Mesure de conductivité thermique λ pour: 1-Butyl-3-methylimidazolium-tetrafluoroborate:



Valeurs pour BMIM mesurés [W/m/K]

Electrode gap	Pure	0.01 mol redox
10 mm	0.754	0.926
5 mm	0.485	0.487
1 mm	0.26	0.360
0.1 mm	0.076	0.045
0.05 mm		

Valeur littérature pour BMIM: $\lambda = 0.184$ W/m/K

Explication:

le transport de chaleur est entièrement dominé par la convection,
l'apparence de turbulences donne un comportement contradictoire au flux thermique laminaire.

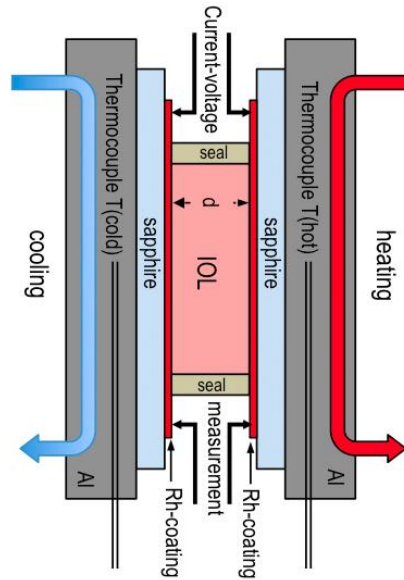
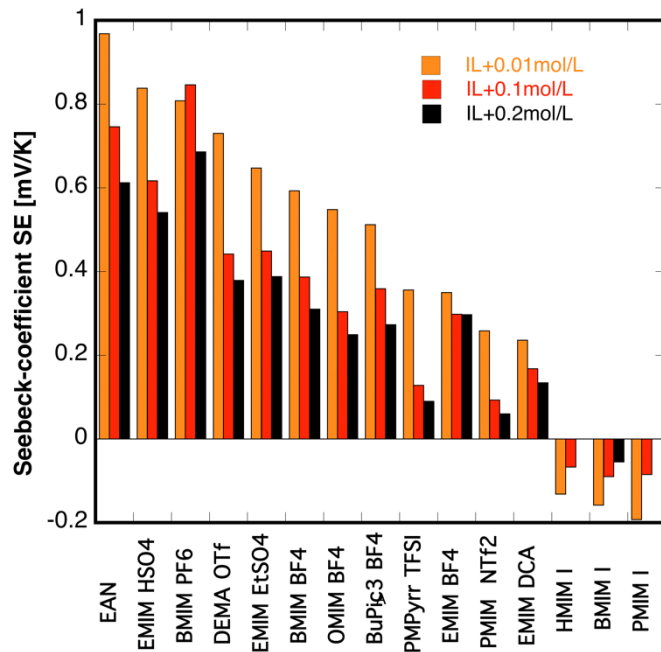
Conséquences: le « figure of merit »

$$Z \cdot T = \alpha_{ab}^2 \frac{\sigma}{\lambda} \cdot T$$

ne sera pas applicable pour ce type de TEG; donc le TEG ne devra pas fonctionner.

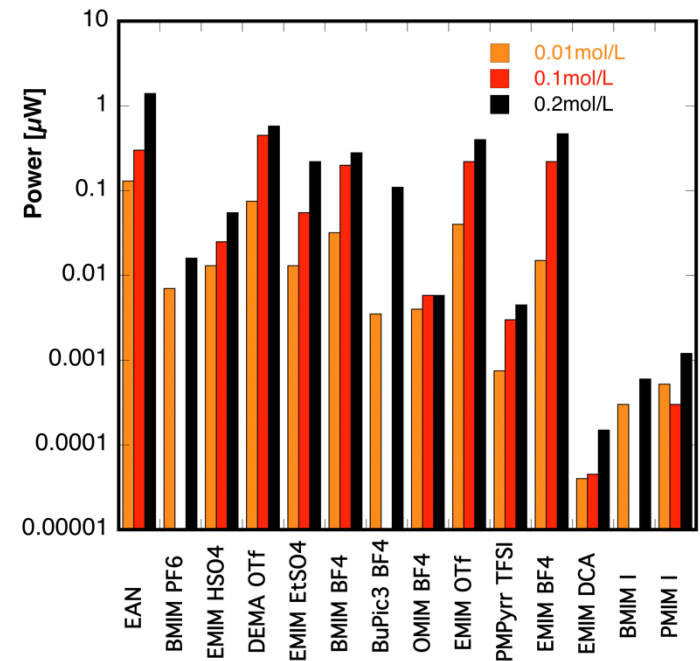
Mesures électriques

Coéfficient Seebeck [mV/K]



Puissance [W]

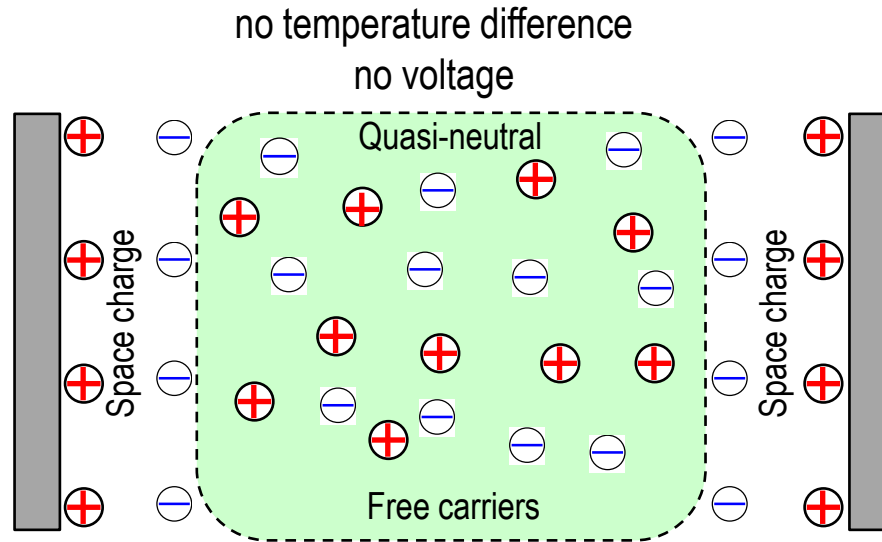
Remarque:
Pour sortir un courant
Il faut rajouter des couples
Redox au IL



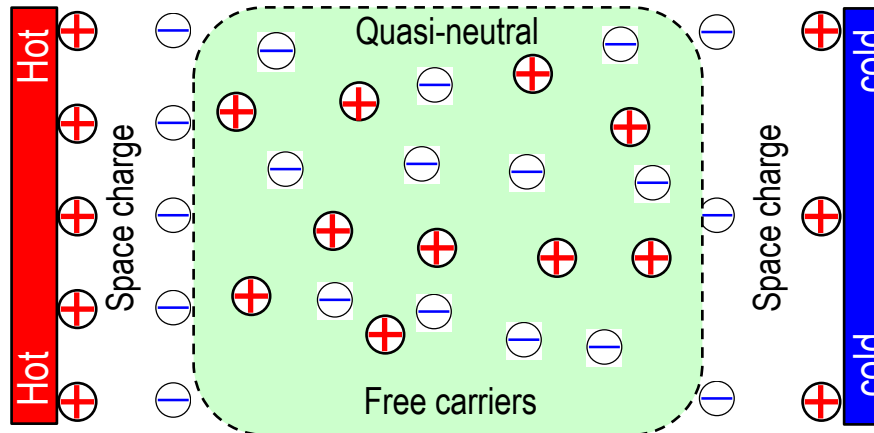
Observation: Malgré que le transport ne peut pas être expliqué, Le coefficient Seebeck pour les ILs est beaucoup plus grande que pour les Solid State TEGs.

Constat: il faut un autre modèle d'explication.

Simple model pour expliquer l'observation "autrement"

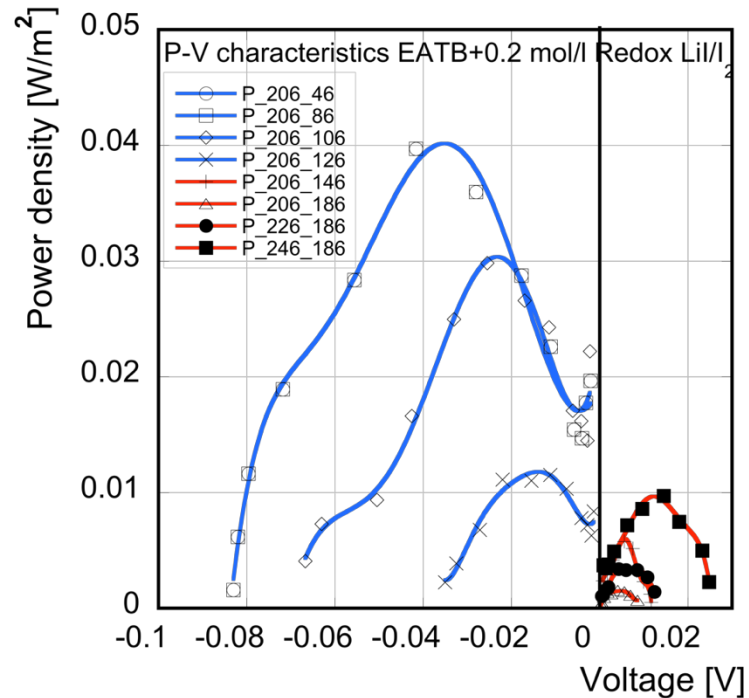
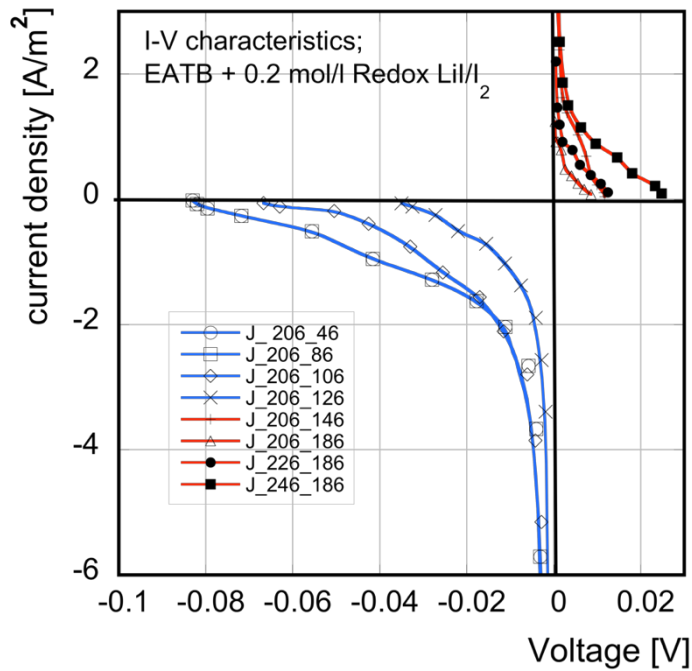


temperature difference $T(\text{hot})$ and $T(\text{cold})$



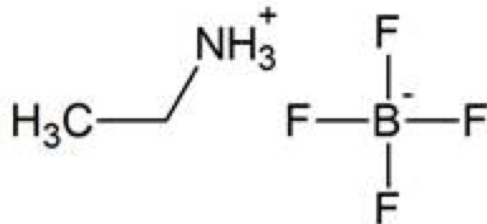
6. Autres observations

Le cas que le IL est solide à température ambiante



EATB

Ethylammonium
Tetrafluoroborate

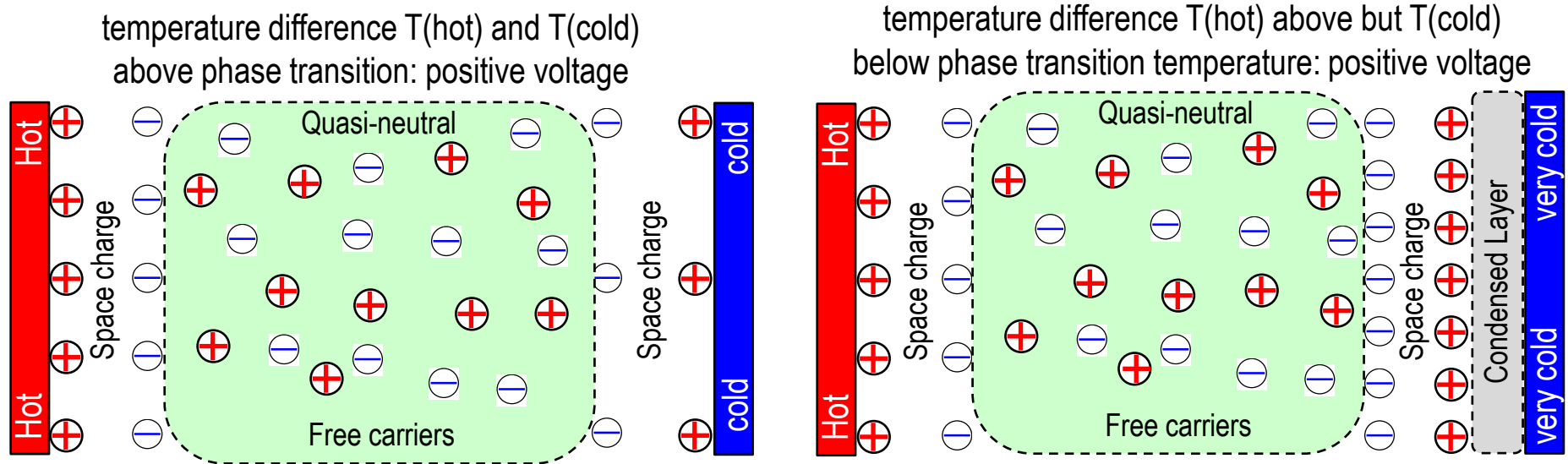


MP:167°C

Observation: Le coefficient Seebeck change le signe dès que la température de l'électrode froide est sous le point de fusion de EATB
Température limite: 246°C

Modèle pour expliquer l'observation EATB

Apparence d'une couche condensé



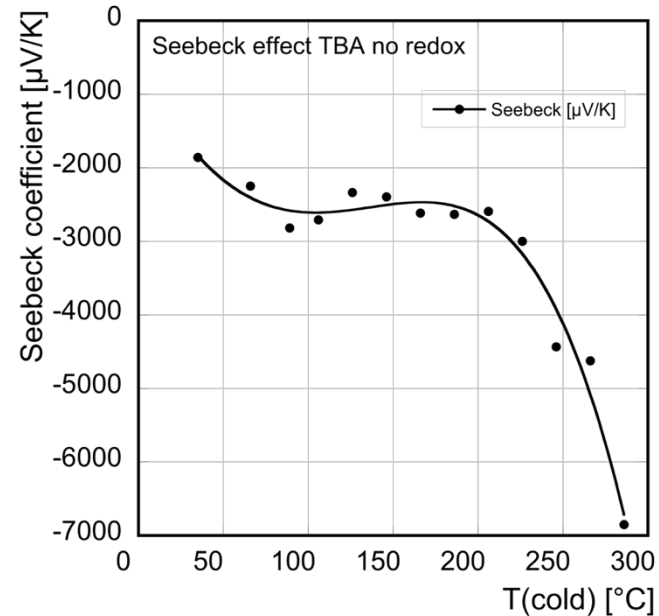
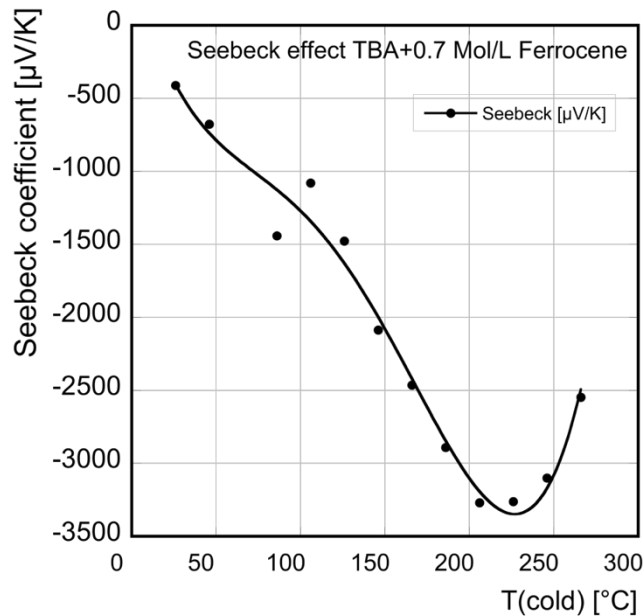
La couche condensé sur l'électrode froide attire la charge positive; le signe change.

Autres résultats

Coefficients Seebeck très hautes

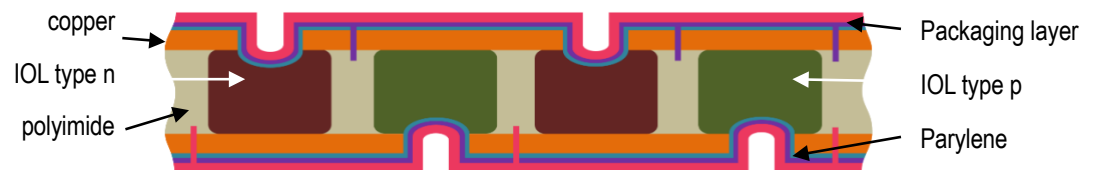
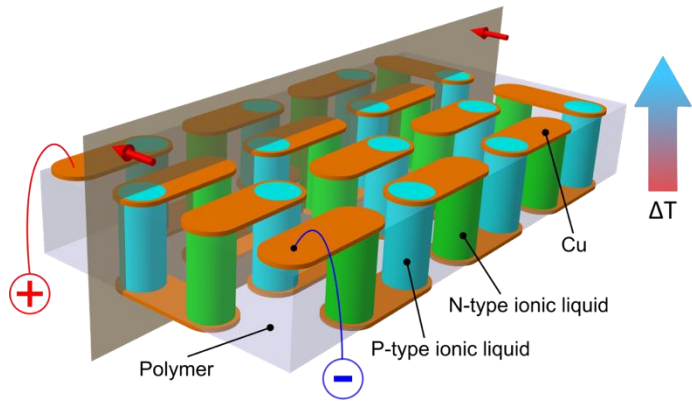
TBA Tetrabutylammonium Tetrafluoroborate MP 166°C

Avec 0.7 Mol/L Ferrocene: Coefficient Seebeck: -3.5 mV/K Redox couple MP: 176°C,
et 7 mV/K sans Redox



HE-ARC tient entre temps le record mondial en coefficient Seebeck de 15.3 mV/K

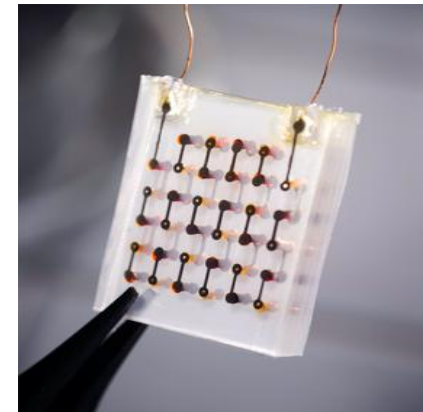
7. Démonstrateur TEG pour la mise en série de 34 cellules liquides (Stefanie Uhl)



TEG-Prototype flexible (1,5x1.5 cm)
basé sur un substrat de PDMS avec
34 cellules connectés en série.



Démonstration de la flexibilité
mécanique de ce module TEG



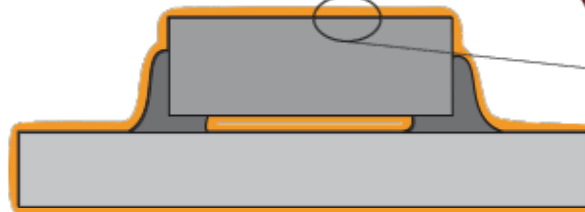
Module TEG prêt à utiliser
rempli avec des IL type Se+
/ Se- EAN / PMIM.

8. Packaging

1. Dépôt Solid on liquide avec Parylène sur IL (très basse pression de vapeur)
A. Homsy, E. Laux, L. Jeandupeux; J. Charmet, O. Banakh, Y. Rebetez, and H. Keppner ; General aspects of solid on liquid growth mechanisms ; Microelectronic Engineering 141 (2015) 267–279.

2. Innovative Thin-Film Packaging

Conformal multilayer packaging



Worldwide patented



Ceramic (SiO_2) layers which high tightness are integrated into conventional Parylene layers.

- Significant minaturisation
- Deposition at room temperature
- Transparent / flexible
- Reduced costs

A 10 μm Multilayer has the same protection performance than a epoxy layer of 20 μm and a silicone layer of 50 μm and is 2'000 times more waterproof than Parylene!

9. conclusions

- Les TEGs basées sur les liquides ioniques peuvent être considérés comme solution innovatrice dans les domaines de **recupérer l'énergie thermique perdue**
- Il y a **15'000 IIs à étudier** comme « terrain scientifique » pour trouver le IL idéal.
- Les IIs sont en général **pas toxique** et peuvent être fabriqué à **faible couts**.
- La faible conductivité thermique permet de créer avec moins de cellules par générateur des tensions nécessaire **pour alimenter des microsysteme**.
- Le démonstrateur pouvait être réalisé sur un **substrat flexible**, donc la vision d'utiliser les TEGs pour alimenter un système médicale avec la chaleur du corps est réalisable.
- Les rendement de conversion est toujours **limité par l'extraction du courant** par des couples Redox. Les développements futurs se concentre sur ce point.

10 Remerciements

- **Votre attention**
- The Swiss office of Energy BFE under contract SI/501212-01 “TELL”.
- The Swiss Space Center, contract 0009_CC_001_SSC01 HE-ARC Cfl2015; THESEUS.
- The Polish-Swiss research Programme project PSPB-051/2010, ENERLIQ.
- HES-SO Interdisciplinary project Nr. 011-2015-PI;
collaboration avec HE-FR pour la synthèse de nouveaux ILs
- International: European project H2020, FETPOACT-2016 RIA / 731976 MAGENTA.