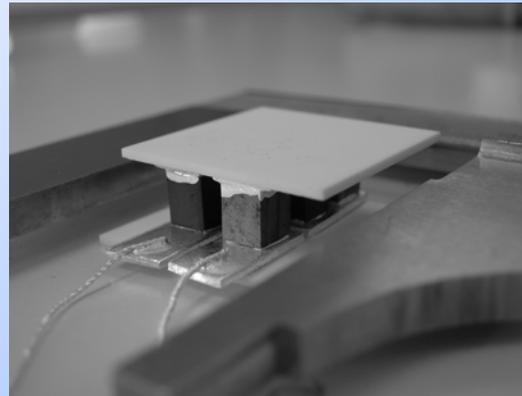


Du matériau $\text{Ca}_{1-x}\text{Sm}_x\text{MnO}_3$ au générateur thermoélectrique

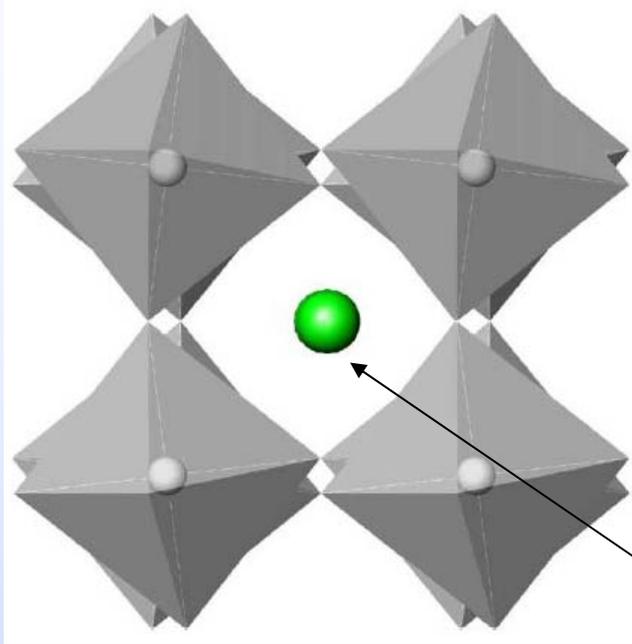


Sébastien Lemonnier, Emmanuel Guilmeau, Christophe Goupil, Marlène Prevel et Jacques Noudem

CRISMAT UMR6508 CNRS – ENSICAEN
6 Bd maréchal JUIN, 14000 Caen

- ★ Introduction
- ★ Présentation et synthèse par voie solide des composés $\text{Ca}_{1-x}\text{Sm}_x\text{MnO}_3$
- ★ Caractérisations structurales et thermoélectriques
- ★ Intégration dans un dispositif de conversion
- ★ Caractérisation d'un module
- ★ Conclusion et perspectives

La manganite CaMnO_3



Structure pérovskite orthorhombique

Octaèdre MnO_6

Cation Ca^{2+} en coordinence 12

Système Cristallin : Orthorhombique

Groupe d'espace: Pnma

a (Å): 5.2790, b (Å): 7.4480, c (Å): 5.2640

α, β, γ (°): 90.0000

Densité théorique (g/cm^3): 4.59



La manganite CaMnO_3

Pourquoi ce matériau?

Intérêts

- Matériau thermoélectrique de type n
- Stable à haute température
- Fort coefficient Seebeck ($-500 \mu\text{V/K}$)

Facteurs limitants

- Résistivité électrique élevée ($0.6 \Omega.\text{cm}$)
- Problème de tenue mécanique (fissures)

ZT de l'ordre de 0.045 à 1000K



Améliorer les propriétés thermoélectriques



Comment augmenter ZT ?

- La substitution par une terre rare : Samarium 1, 2 et 5%

Pourquoi cet élément?

- Rayon ionique proche de celui du Ca (1.24 contre 1.34 Å)
- Valence supérieure qui oblige le Mn à adopter une valence mixte 3+/4+ et donc permet de diminuer ρ .

- Par amélioration de la microstructure

- Augmentation et nature de la pression de mise en forme
- Augmentation de la température de frittage
- (le temps de frittage n'a pas eu d'effet)



La manganite $\text{Ca}_{1-x}\text{Sm}_x\text{MnO}_3$

→ Synthèse par voie solide, mélange des précurseurs CaCO_3 , MnO_2 et Sm_2O_3

→ Compositions $x = 0.01, 0.02, 0.05$

Chamottage $900^\circ\text{C} / 24\text{h} + \text{mise en forme}$

→ Mise en forme :

- presse uni-axiale : pastilles de diam. 25mm

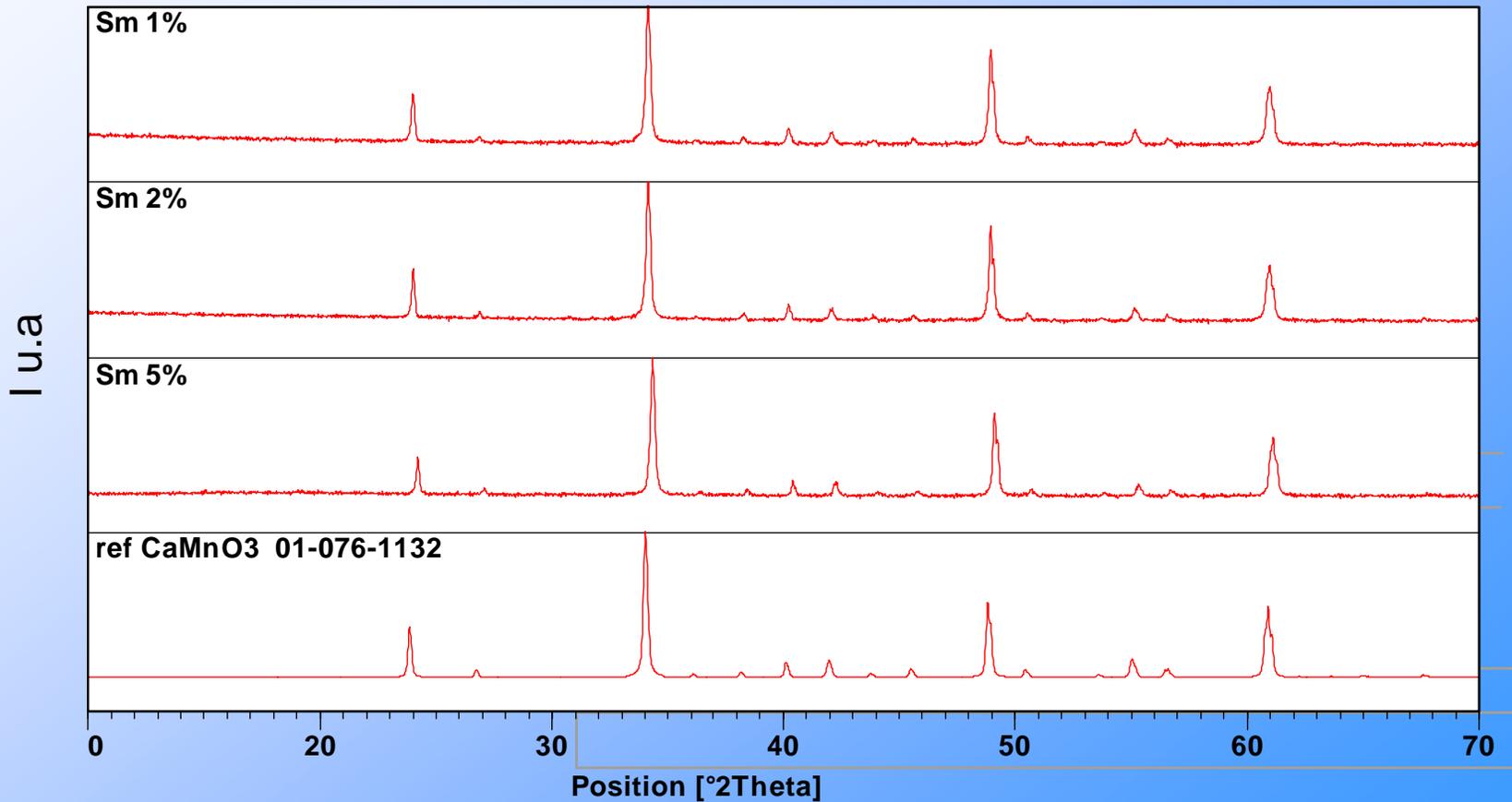
- presse iso-statique : barreaux cylindriques
pression de 3 à 5 t

Frittage → Températures 1350°C à 1450°C

Durée 2h

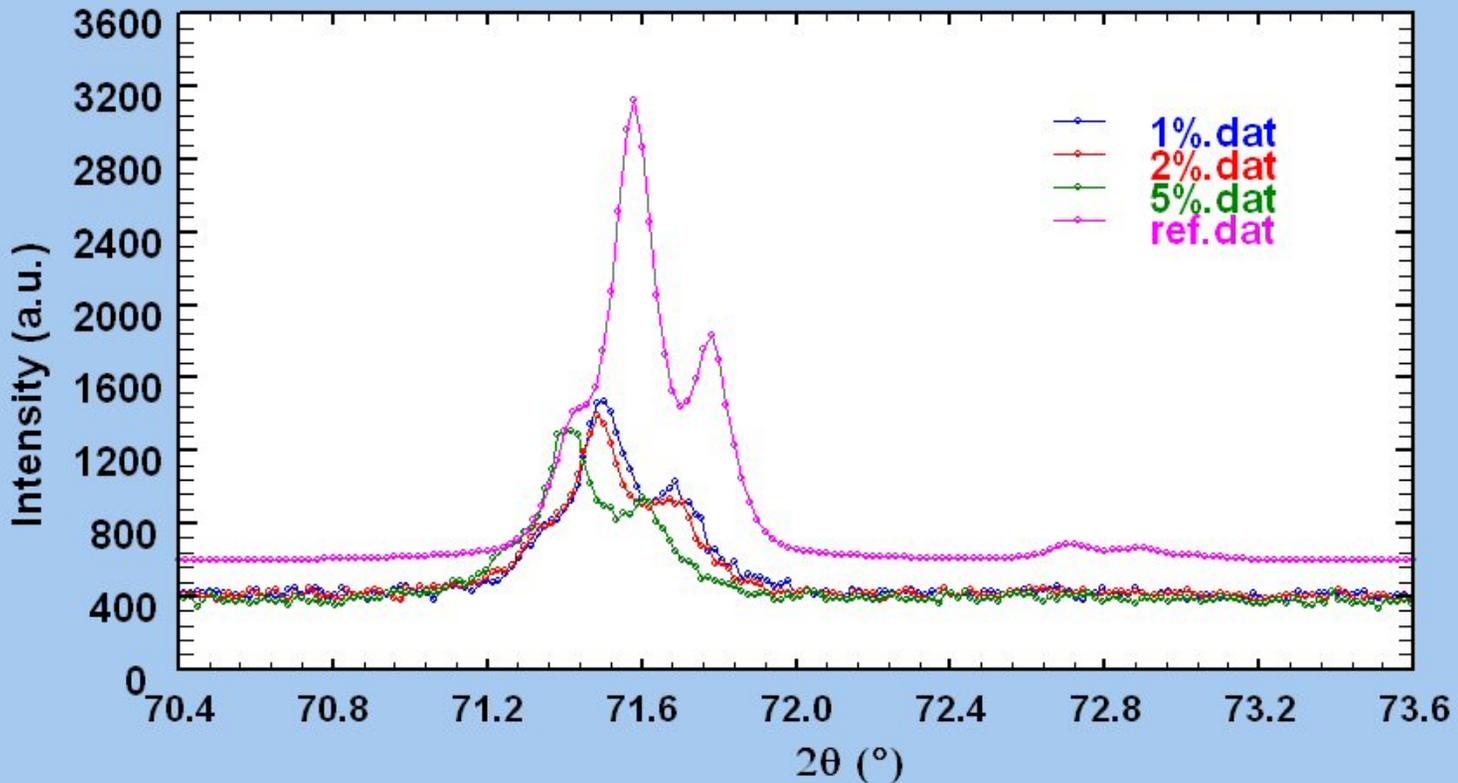
Diffractogrammes RX

→ Pas de pics de phase secondaire ni impureté observés





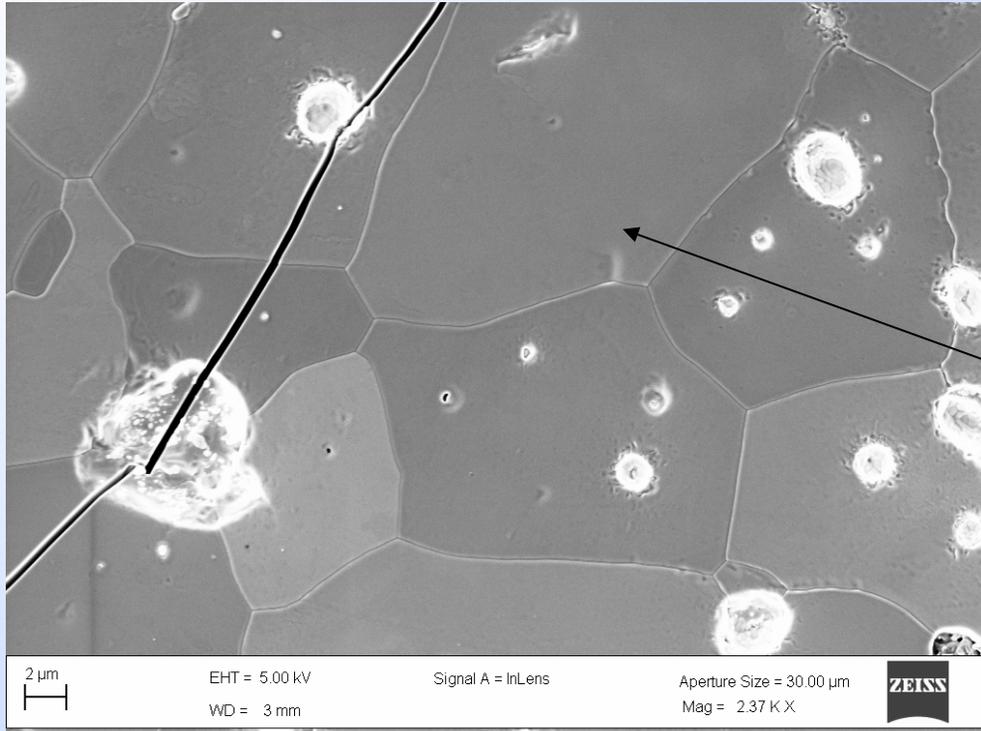
Diffractogrammes RX



Augmentation du position [2θ] de la maille en fonction du taux de substitution
→ Substitution du Ca par Sm

Micrographie MEB

Echantillon poli de $\text{Ca}_{0.95}\text{Sm}_{0.05}\text{MnO}_3$ fritté à 1450°C



Pas de phase
secondaire observée

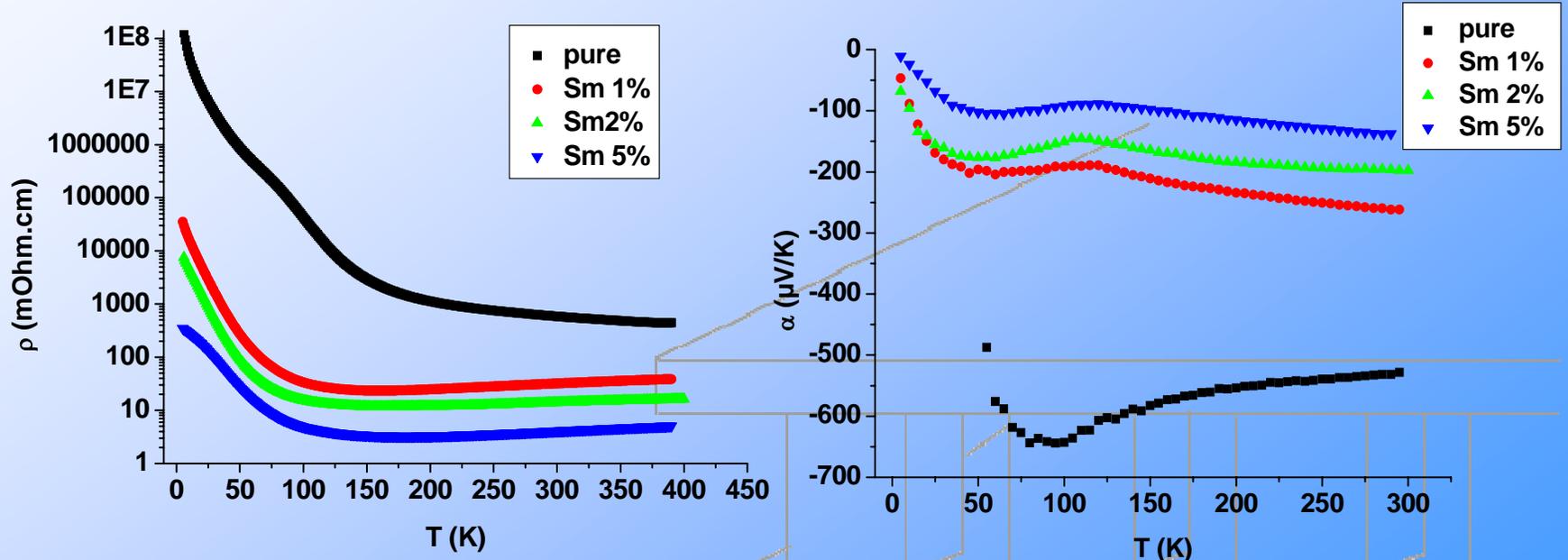
Analyse composition
des grains par EDS

Révélation des grains par trempé thermique a 1200°C
pendant 3 min

Grains de 5 à 10 μm de taille moyenne

Effet du taux de substitution sur les propriétés thermoélectriques

Echantillons frittés à 1450°C / 2h



Substitution/bivalence Mn →





Effet du taux de substitution sur les propriétés thermoélectriques

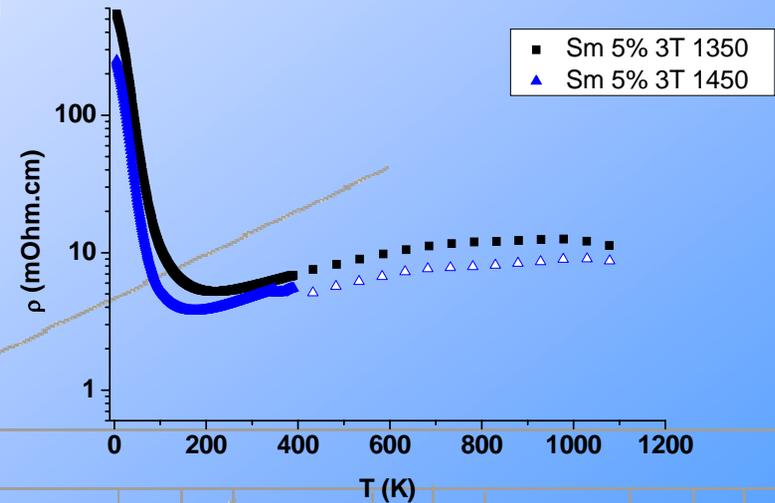
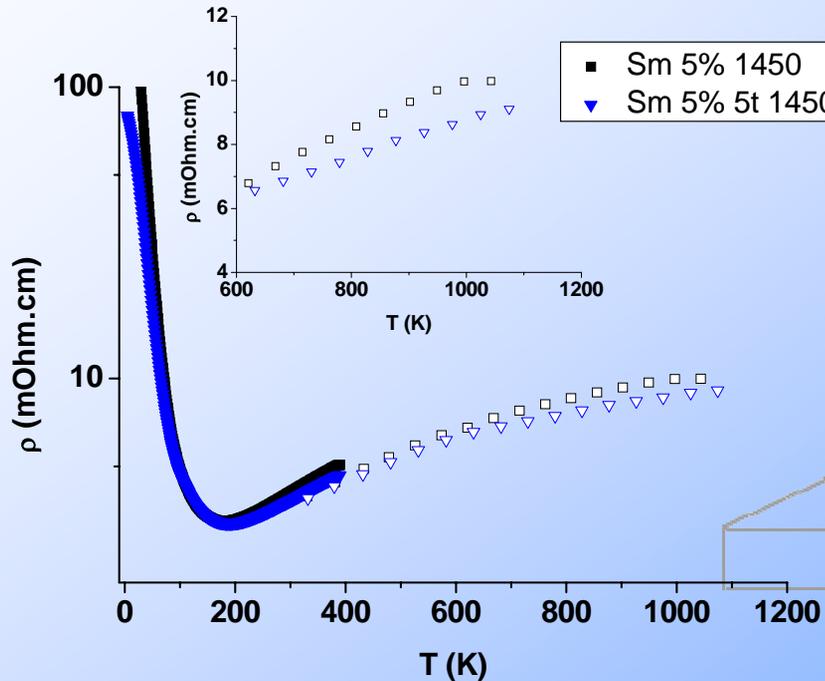
à 300K	pur	Sm 1%	Sm 2%	Sm 5%
ρ (m Ω .cm)	584	30	14	4.5
α (μ V/K)	- 530	- 280	-197	-150
P mW/(K ² m)	0.048	0.261	0.277	0.5

→ Substitution Sm 5% présente les meilleurs résultats...
(frittage 1450°C/2h)

La résistivité électrique

Influence de la mise en forme

Influence de la température de frittage



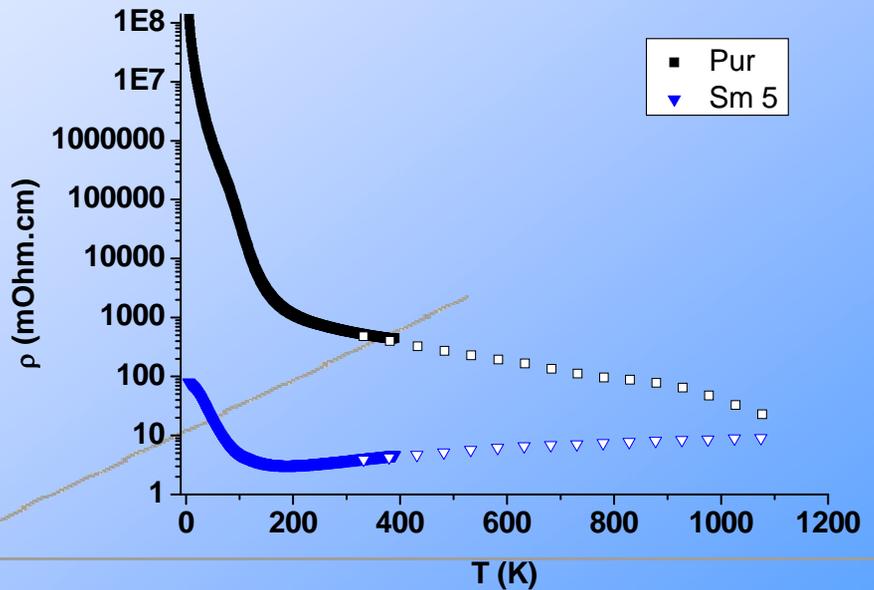
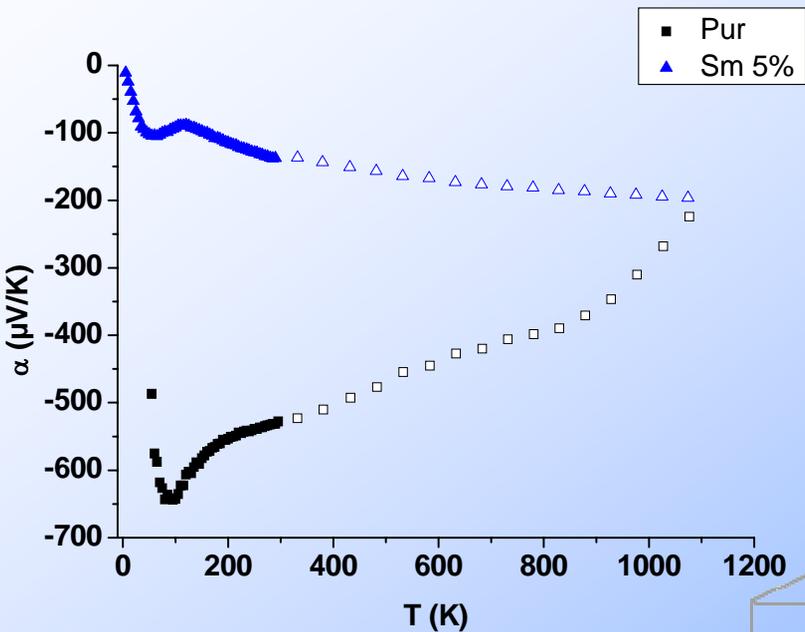
Paramètres de mise en forme et de température permettent d'augmenter la densité de 80 à 90% de la densité théorique
 Le coefficient de Seebeck n'est pas modifié, mais ρ diminué
 Très bon accord hte et basse T° (PPMS – ZEM3 ULVAC)



Conclusion sur $\text{Ca}_{0.95}\text{Sm}_{0.05}\text{MnO}_3$

Synthèse réussie, substitution sur le site du Ca vérifiée

Caractérisations Thermoélectriques



à 300K

à 800K

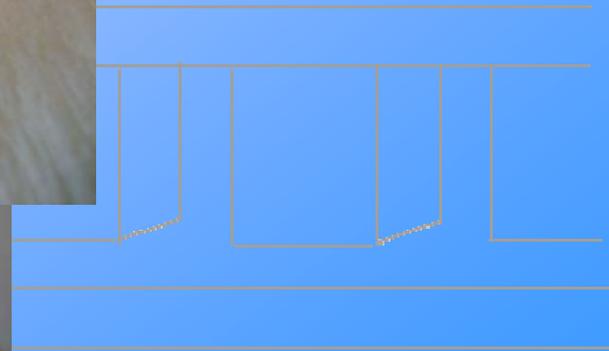
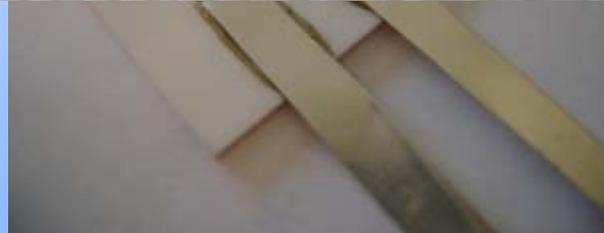
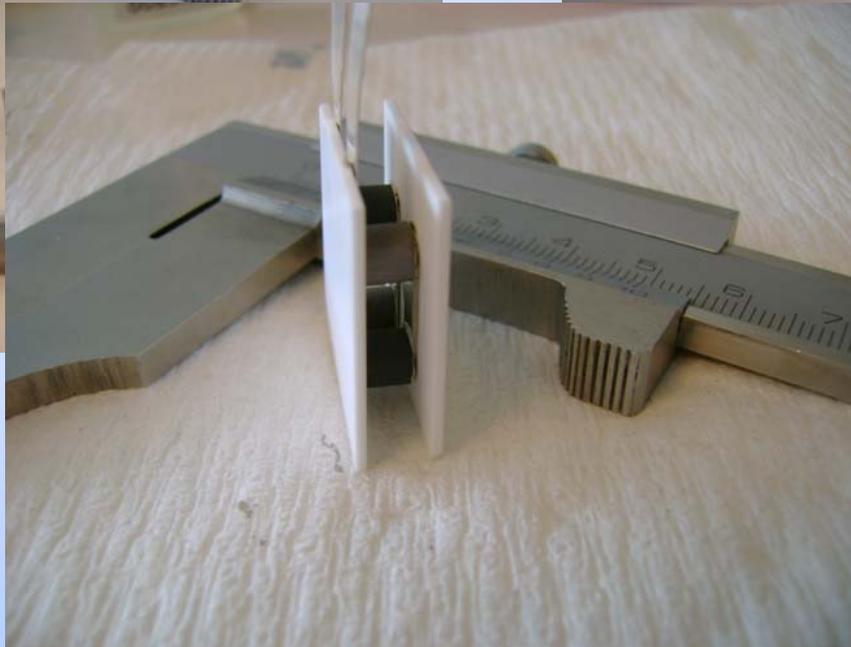
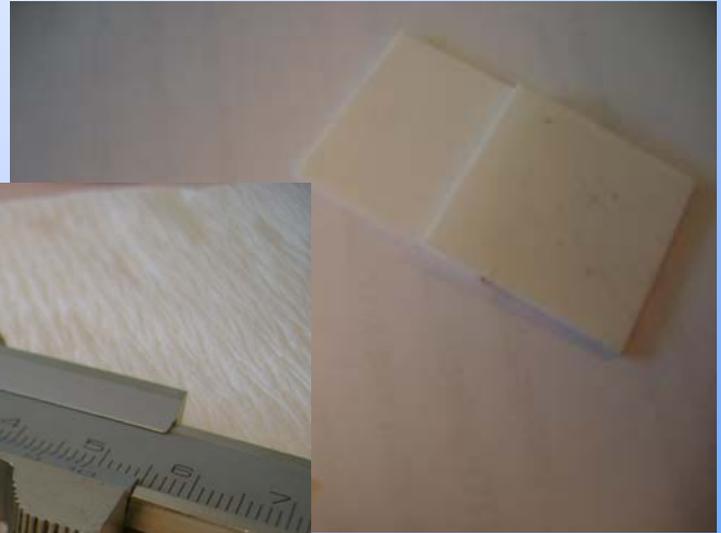
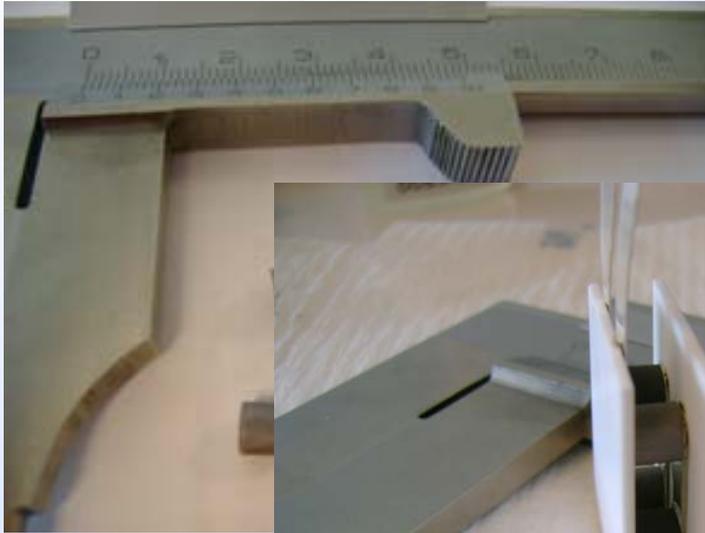
	pur	Sm 5%	pur	Sm 5%
ρ (m Ω .cm)	584	3.7	92	7.6
α (μ V/K)	- 530	- 150	-395	-185
P mW/(K ² m)	0.048	0.60	0.17	0.45

$$P = \alpha^2 / \rho$$



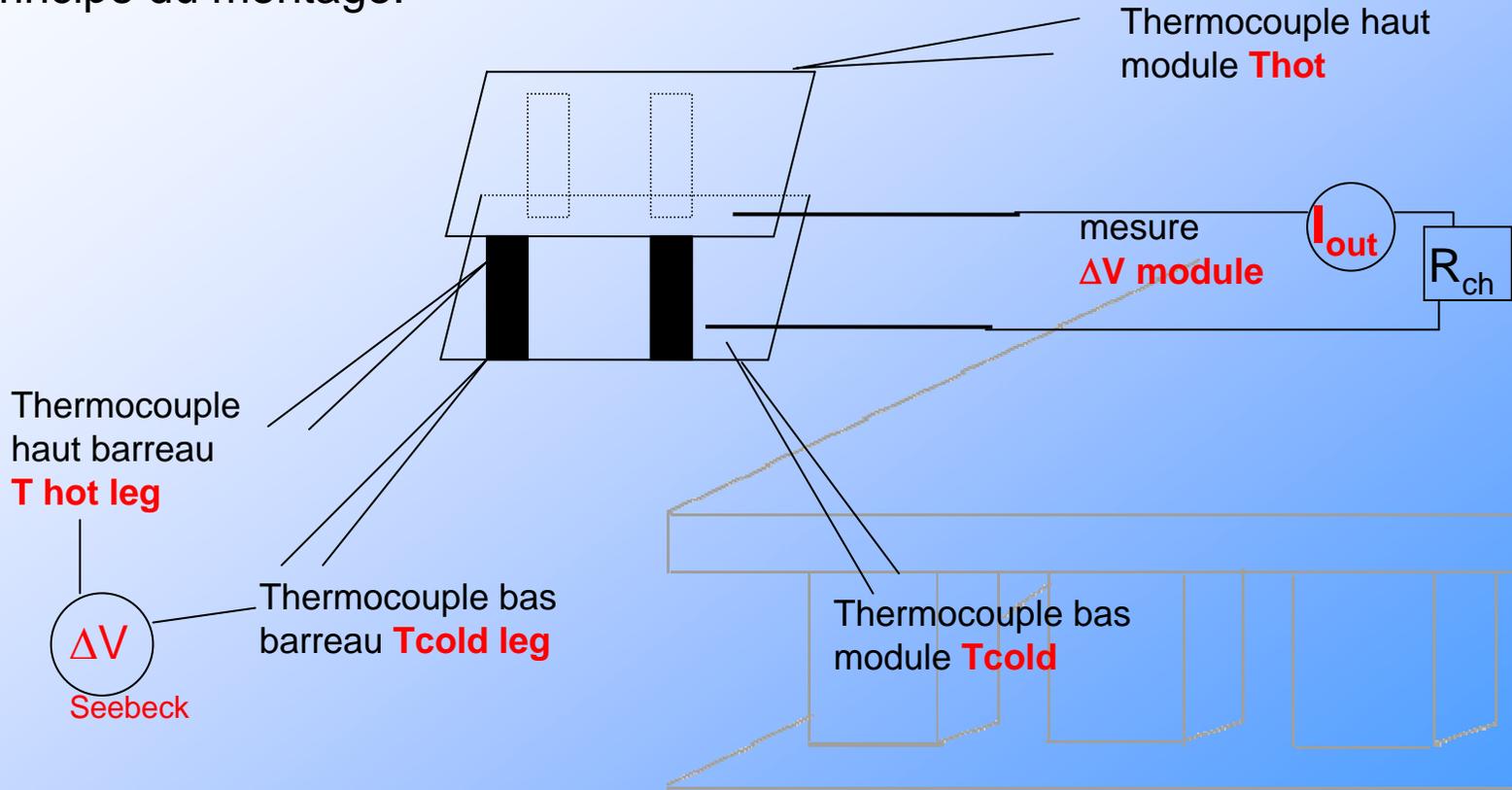
Le matériel nécessaire à la réalisation d'un module

Intégration dans un dispositif de conversion



Module et caractérisations

Principe du montage:



BUT : la caractérisation complète d'un générateur thermoélectrique



Module et caractérisations

Matériaux utilisés :

2 barreaux $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ (presse iso 5t + frittage 920°C /24h)

2 barreaux $\text{Ca}_{0.95}\text{Sm}_{0.05}\text{MnO}_3$ (presse iso 5t + frittage 1450°C /2h)

Introduction des paramètres technologiques:

L : longueur de la jambe (m)

A : section de la jambe (m^2)

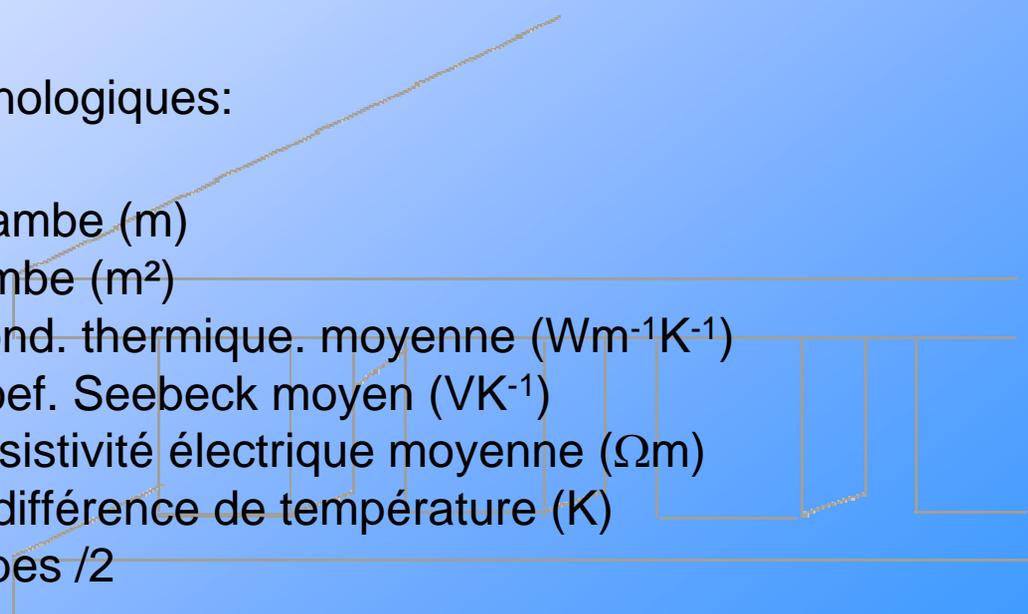
$\langle \kappa \rangle = (\kappa_p + \kappa_n) / 2$: cond. thermique. moyenne ($\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$)

$\langle \alpha \rangle = (\alpha_p - \alpha_n) / 2$: coef. Seebeck moyen (VK^{-1})

$\langle \rho \rangle = (\rho_p + \rho_n) / 2$: résistivité électrique moyenne (Ωm)

$\Delta T = (T_{\text{hot}} - T_{\text{cold}})$: différence de température (K)

N : nombre de jambes /2



Module et caractérisations

Cas idéal :

- on considère négligeables les résistances de contact thermiques et électriques
- R_{int} module = somme des résistances des jambes

Alors :

$$R_{int} = 2N < \rho > \frac{L}{A}$$

$$E_0 = 2N < \alpha > \Delta T$$

$$P_{adaptée} = \frac{NA < \alpha >^2 \Delta T^2}{2 < \rho > L}$$

Important : P_{out} = fct de α^2 et $(\Delta T)^2$

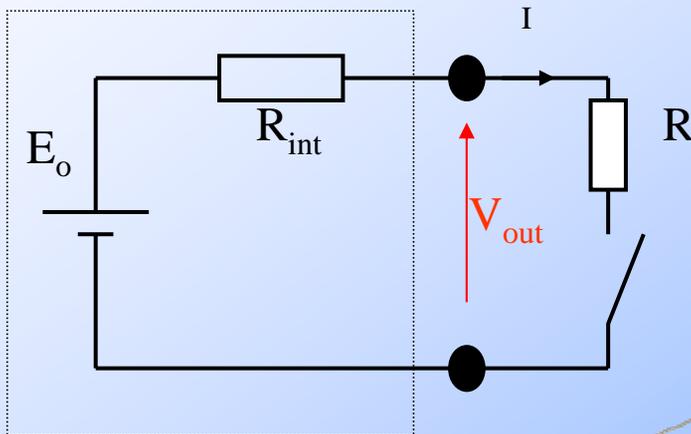
Mais les résistances de contact ne sont pas négligeables...il faut donc les évaluer

→ 2 mesures : à vide et en charge

Module et caractérisations

Comment caractériser le module?

1 mesure à vide :

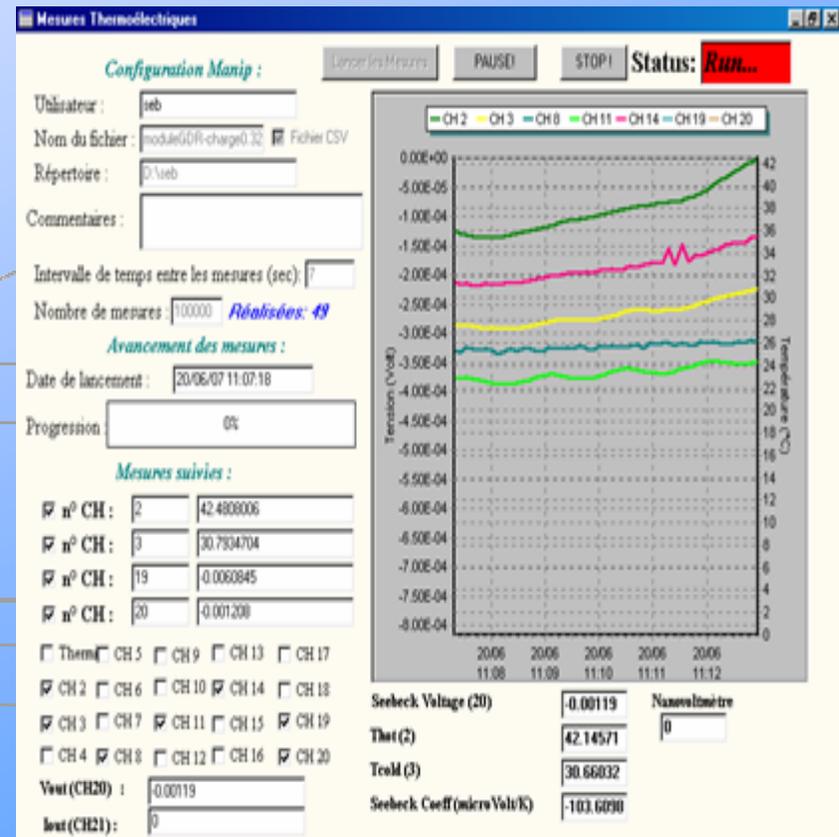


On va pouvoir mesurer alors :

α barreau mesuré ($\alpha = \Delta V / \Delta T$)

E_0 tension à vide ($= 2N \langle \alpha \rangle \Delta T$)

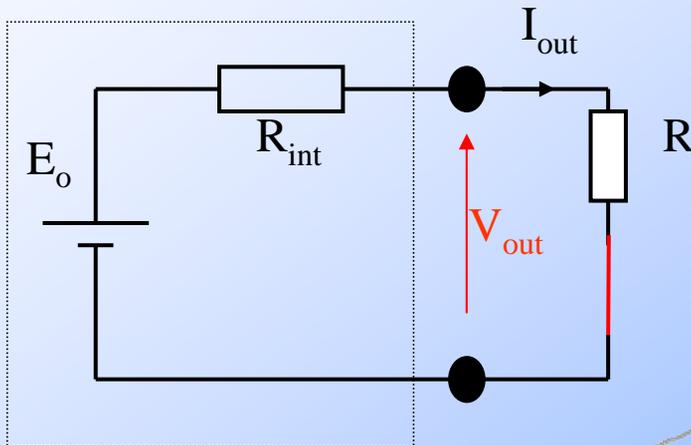
T_{hot} , T_{cold} module



Module et caractérisations

Comment caractériser le module?

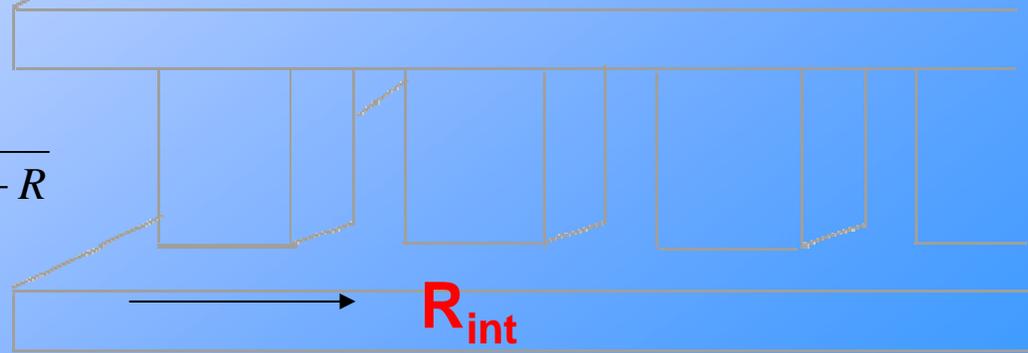
1 mesure en charge : charge R choisie (proche de R_{int} si possible)



Apparition d'un courant qui traverse le module I_{out}

On va pouvoir mesurer alors :

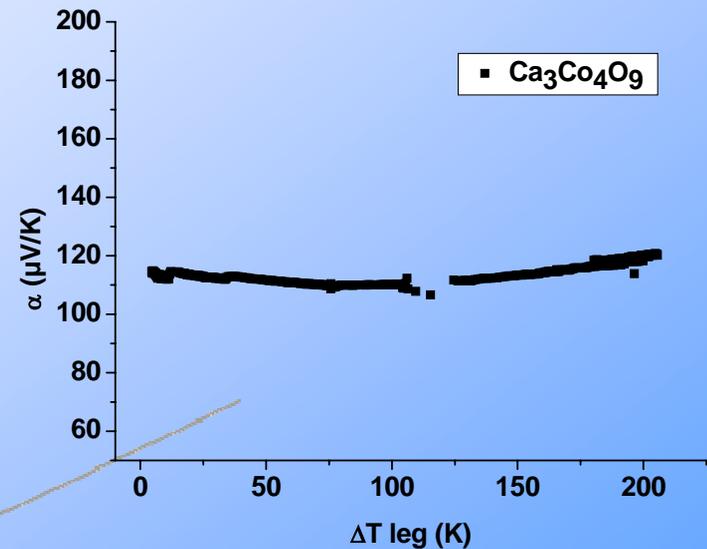
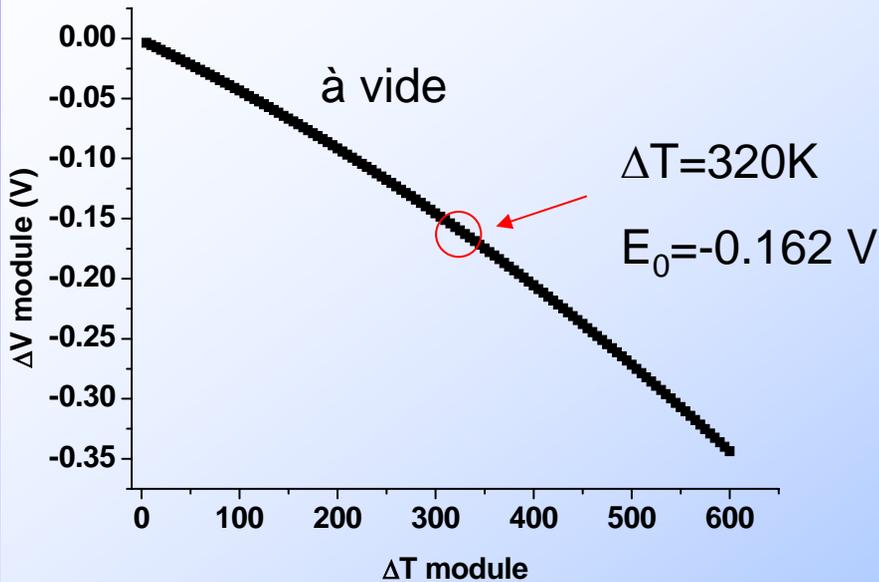
$$\left. \begin{array}{l} V_{out} \\ I_{out} \end{array} \right\} \begin{array}{l} V_{out} = E_0 \frac{R}{R_{int} + R} \\ I_{out} = \frac{E_0}{R_{int} + R} \\ \text{Donc} \\ V_{out} = E_0 - R_{int} I_{out} \end{array}$$





Résultats sur le module

$T_{\text{moy}}=306^{\circ}\text{C}$



$R=2.238 \Omega$

$\Delta T=320\text{K}$
 $V_{\text{out}}=0.141\text{ V}$
 $I_{\text{out}}=0.063\text{ A}$

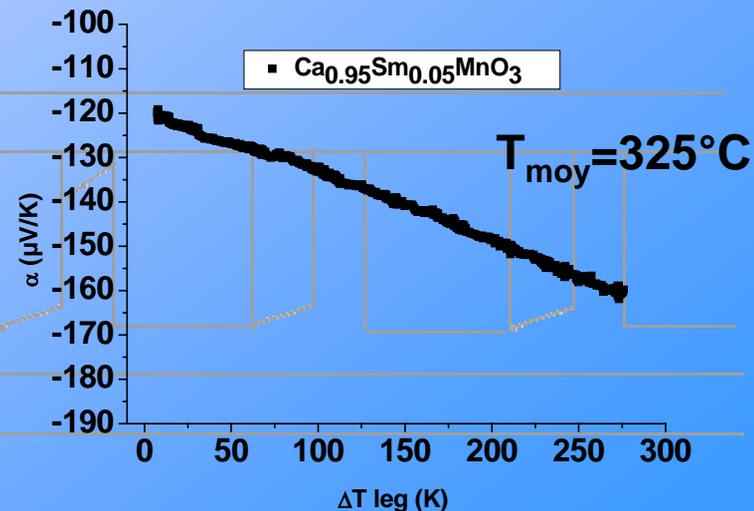
$R=1.008 \Omega$

$\Delta T=320\text{K}$
 $V_{\text{out}}=0.121\text{ V}$
 $I_{\text{out}}=0.120\text{ A}$

En charge

Trace $V_{\text{out}}=f(I_{\text{out}})$

Pente = R_{int}
= 0.348Ω





Thermoelectric module response.

INPUT DATAS

α	1.270E-1	V/K	LcE	1.420E-1	m
ρ	1.000E-1	$\Omega \cdot m$	LcT	0.000E+0	m
A	2.200E-1	m ²	N	2.000E+0	nb of legs/2
L	4.95E-01	m	R Load		
Th	6.500E+0	K	1.008 Ω		
ΔT	3.200E+0	K	<input type="checkbox"/> Adapted		
K	2.000E+0	W/K/m			

Simulate

Estimation Read Data

Draw Save Data

Electrical

ZT

Pow. Fact	1.613E-04	W/m/K ²
ZTh	5.242E-02	

Internal Resisittance

Rin_theo	9.000E-02	Ω
Rin_real	3.482E-01	Ω
Rcontact	2.582E-01	Ω

Ideal Output

Eo	1.626E-01	V
Vidéal	8.128E-02	V
Iidéal	9.031E-01	A
Pidéale	7.340E-02	W
Φ idéal	6.307E-03	
PsurfIdeal	8.341E-02	W/cm ²
PdensIdeal	1.685E-01	W/cm ³

Output

Vout	1.208E-01	V
Iout	1.199E-01	A
Pout	1.448E-02	W
Φ out	1.658E-03	
Psurf	1.646E-02	W/cm ²
Pdens	3.325E-02	W/cm ³
Man. Fact.	2.585E-01	

Manufacturing factor

$$MF = \frac{R_{int} \text{ théorique}}{R_{int} \text{ mesurée}}$$

Résultats sur le module

➔ MF = 26% Faible...

Causes probables:
résistivités sous-estimées (fissures)

Résistance de contact réellement élevées...

Rq : petite taille des barreaux d'où une plus gde contribution des contacts dans la résistance interne

Résultats - module

Conclusion

- ★ Amélioration des propriétés du matériau CaMnO_3 avec un P qui passe de 0.17 à 0.45 mW/(K²m) (à 800K) pour le composé $\text{Ca}_{0.95}\text{Sm}_{0.05}\text{MnO}_3$ fritté à 1450°C et mis en forme à la presse iso 5t
- ★ Intégration dans un dispositif fonctionnel
- ★ Caractérisation du module MF=26%

Perspectives

- ★ Amélioration du MF :
 Diminution résistances de contact du module
- ★ Réalisation de dispositifs de 36 jambes avec toute les caractérisations
- ★ Mesure de la conductivité thermique des barreaux avec le développement d'une méthode de mesure (Méthode Harman)