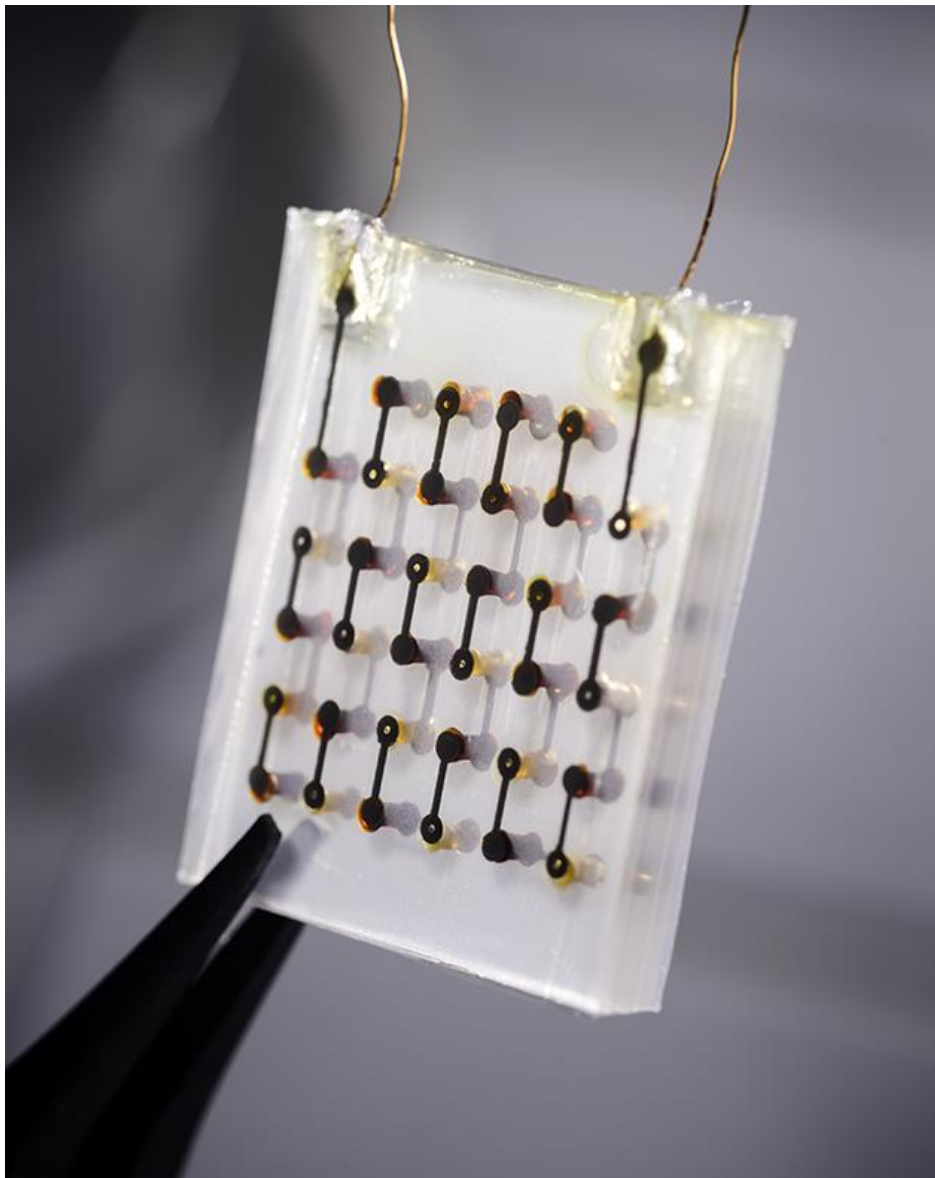




Schlussbericht vom 01.03.2016

Thermoelektrische Generatoren mit ioni- schen Flüssigkeiten





Datum: 01.03.2016

Ort: Bern

Auftraggeberin:

Bundesamt für Energie BFE
Forschungsprogramm Elektrizitätstechnologien
CH-3003 Bern
www.bfe.admin.ch

Auftragnehmer/in:

Haute Ecole Arc Ingénierie
17 éplatures grise
2300 La Chaux de Fonds
www.he-arc.ch

Autor/in:

Edith Laux, He-arc, edith.laux@he-arc
Stefanie Uhl, He-arc, stefanie.uhl@he-arc.ch
Herbert Keppner, He-arc, herbert.keppner@he-arc

BFE-Bereichsleiter: Dr. Michael Moser, michael.moser@bfe.admin.ch
BFE-Programmleiter: Roland Brüniger, roland.brueeniger@r-brueniger-ag.ch
BFE-Vertragsnummer: SI/501212-01

Für den Inhalt und die Schlussfolgerungen sind ausschliesslich die Autoren dieses Berichts verantwortlich.

Bundesamt für Energie BFE

Mühlestrasse 4, CH-3063 Ittigen; Postadresse: CH-3003 Bern
Tel. +41 58 462 56 11 · Fax +41 58 463 25 00 · contact@bfe.admin.ch · www.bfe.admin.ch



Zusammenfassung

Thermoelektrische Generatoren (TEG) wandeln einen Wärmestrom in elektrischen Strom um. Ziel des Projektes ist die Entwicklung eines flexiblen, leichten, dünnen und tragbaren TEG, der Endverbrauchergeräte im Nano- bis Mikrowattbereich (z.B. Implantate, Hörgeräte) versorgen kann. Die Verwendung von ionischen Flüssigkeiten in TEGs als Transportmedium des elektrischen Stromes ist innovativ und interessant, da ihre Wärmeleitfähigkeit fünf bis zehnmal kleiner ist im Vergleich zu Festkörpermaterien. Dies ist eine typische Eigenschaft von Flüssigkeiten im Allgemeinen. Eine niedrige Wärmeleitfähigkeit bedeutet, dass für einen gegebenen Wärmefluss ein hoher Temperaturunterschied im TEG aufrechterhalten werden kann und somit eine hohe Generatorspannung erzeugt werden kann. Die zugrundeliegenden Transportmechanismen in der Flüssigkeit und an den Elektroden-Oberflächen wurden im laufenden Projekt in Test-Zellen erforscht, um den Wirkungsgrad zu optimieren. Mittels Röntgen-Strukturanalysen wurden die Mechanismen aufgeklärt, die für den Stromtransport in der Lösung verantwortlich sind.

Bisher konnte darauf geschlossen werden, dass der Stromtransport bzw. der Innenwiderstand der Zelle entscheidend ist für den Wirkungsgrad. Es wurde festgestellt, dass durch eine geringe Erhöhung des Wärmeflusses der elektrische Strom überproportional ansteigt.

Es wurde gezeigt, dass flexible TEGs auf Basis von ionischen Flüssigkeiten entwickelt werden können, die auch im Niedertemperaturbereich und bei kleinster Temperaturdifferenz zwischen den beiden Seiten des Generators Strom liefern können. Somit zeichnen sie sich bestens aus als „Energy-harvester“, speziell zur Umwandlung von Körperwärme in elektrischen Strom. TEG-Prototypen wurden gefertigt und erfolgreich getestet.

Auf der Haut tragbare Generatoren sollten leicht und hoch flexibel sein, damit die Elektronik komfortabel getragen werden kann und über den Hautkontakt die Hautwärme vollständig genutzt werden kann. Unterschiedliche Polymere für die Herstellung von hochflexiblen TEGs wurden untersucht. Die langfristige Dichtigkeit und Verkapselung der TEGs muss geprüft werden.

Résumé

Générateurs thermoélectriques (TEG) convertissent un flux de chaleur en électricité. L'objectif du projet est de développer un TEG flexible, léger, mince et portable, capable d'alimenter les appareils grand public dans le bas de gamme actuelle (par exemple, les implants, les prothèses auditives). L'utilisation de liquides ioniques en tant que substance TEG actif pour le transport du courant électrique est innovant et intéressant, car leur conductivité thermique cinq à dix fois plus faible par rapport aux matériaux semi-conducteurs à l'état solide. Ceci est une propriété caractéristique des liquides en général. Un moyen d'une faible conductivité thermique que pour un flux thermique donné, une grande différence de température dans le TEG peut être maintenue, et génère ainsi un générateur de haute tension. Les mécanismes de transport sous-jacents dans le liquide et vers les surfaces d'électrodes seront étudiés dans le projet en cours dans les cellules de test en vue d'optimiser l'efficacité. Utilisation de X-ray analyse de la structure vise à élucider les mécanismes qui sont responsables de la transmission de l'électricité dans la solution.

Jusqu'à présent, il peut être conclu que le transport de courant et la résistance interne de la cellule est essentielle pour l'efficacité. Il a été constaté que l'augmentation du courant électrique a une plus haute proportion par une légère augmentation du flux de chaleur.

Il a été démontré que TEG flexibles peuvent être développés sur la base de liquides ioniques qui peuvent délivrer de la puissance à basses températures et à très faible différence de température entre



les deux côtés du générateur. Ainsi, ils se distinguent des ainsi que "collecteur d'énergie", en particulier pour la conversion de la chaleur du corps en électricité. Prototypes TEG ont été fabriqués et testés avec succès.

Sur la peau, les générateurs portables doivent être légers et très flexible, de sorte que l'électronique peut être portée confortablement et en contact avec la peau la chaleur de la peau peut être pleinement utilisée. Différents polymères pour la production de TEG très flexibles ont été examinés. L'étanchéité à long terme de l'encapsulation est à vérifier.

Abstract

Thermoelectric generators (TEGs) convert a flow of heat into electricity. The aim of the project is to develop a flexible, lightweight, thin and portable TEG, the consumer devices in the low current range (for example, implants, hearing aids) can supply. The use of ionic liquids in TEGs as a transport medium of the electric current is innovative and interesting, as their thermal conductivity five to ten times smaller compared to solid-state materials. This is a typical property of liquids in general. A low thermal conductivity means that for a given heat flow, a high temperature difference in the TEG can be maintained and thus generates a high voltage generator. The underlying transport mechanisms in the liquid and towards the electrode surfaces will be investigated in the current project in test cells in order to optimize the efficiency. Using X-ray structure analysis aims at elucidating the mechanisms that are responsible for electricity transmission in the solution.

So far, it can be concluded that the current transport and the internal resistance of the cell is critical to the efficiency. It was found that the electric current increases disproportionate to a small increase of the heat flow.

It has been shown that flexible TEGs based on ionic liquids can be developed: These TEGs can deliver power even at low temperatures and at very small temperature difference between the two sides of the generator. Thus, they are distinguished from well as "energy harvester", specifically for converting body heat into electricity. TEG prototypes were manufactured and successfully tested.

On the skin, portable generators should be light and highly flexible, so that the electronics can be worn comfortably and skin contact the skin heat can be fully utilized. Different polymers for the production of highly flexible TEGs were examined. The long-term sealing and encapsulation has to be checked.



Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung.....	3
Résumé.....	3
Abstract	4
Inhaltsverzeichnis	5
Abkürzungsverzeichnis	6
Einführung	7
Ziel der Arbeit	7
Ergebnisse	8
WP1: Reihenschaltung zur Herstellung eines hochintegrierten Prototyps	8
WP2: Untersuchung der Ladungsträgerextraktion via Redox-Paare (Ziel 2).....	11
WP3: Untersuchung des Generationsmechanismus freier Ladungsträger (Ziel 2)	18
WP4: Untersuchung des Trennungsmechanismus zur Befreiung der Ladungsträger (Ziel 2)	22
WP5: Push-Pull Studie zur Bestandsaufnahme der Ergebnisse und deren Valorisierungspotential ...	24
Diskussion / Würdigung der Ergebnisse	28
Schlussfolgerungen, Ausblick, nächste Schritte nach Projektabschluss	29
Referenzen	31



Abkürzungsverzeichnis

TEG	Thermoelektrische Generatoren
IL	Ionic Liquid
HE-ARC	Haute Ecole Arc
SOLID	Solid on liquid Deposition
LPCVD	Low Pressure Chemical Vapor Deposition
MEMS	Micro Electro Mechanical Systems
ENERLIQ	Energy conversion based on ionic liquids and novel SOLID technology
PDMS	Polydimethylsiloxan
PET	Polyethylenterephthalat
Nd:YAG –Laser	neodymium-doped yttrium aluminium garnet
PECVD	Plasma enhanced Chemical vapour deposition
HMDSO	Hexamethyldisiloxan
Rh	Rhodium
RT	Raumtemperatur
EAN	Ethylammonium-Nitrat
S_E	Seebeck Koeffizient
PMIM I	1-Methyl-3-propylimidazolium iodid
REM	Remark
MAGENTA	MAGnetic nanoparticle based liquid ENergy materials for Thermoelectric device Applications (Titel EU Projekt)
FETPROACT	Future Emerging Technologies Proactive
PDMS	Poly Di Methyl Silicon (Silikon-Kautschuk)



Einführung

An der HE-ARC wurde eine Technik entwickelt, die es erlaubt polymere Beschichtungsmaterialien direkt auf Flüssigkeiten abzuscheiden. Die Technik SOLID (Solid on Liquid Deposition) wurde zunächst am Polymer Parylen (poly-chloro-p-xylylen) vorgenommen (weltweites Patent [1]). Parylen wird mit LPCVD abgeschieden und ist deshalb auf (vakuumkompatible) Flüssigkeiten beschränkt, deren Dampfdruck ein bis zwei Größenordnungen unter dem Prozessdruck ist.

Eine Stoffklasse die das erfüllt sind ionische Flüssigkeiten. Mit Hilfe der SOLID-Technik können mikroelektromechanische Elemente (MEMS) hergestellt werden, bei denen Flüssigkeiten hermetisch und blasenfrei verkapselt werden können.

Ein Bauteil dieser Art ist ein hoch integrierter thermoelektrischer Generator (TEGs), bei dem die stromliefernde Komponente eine Flüssigkeit ist. Besonders geeignet sind ionische Flüssigkeiten (IL), die im Gegensatz zu Festkörpern in jedem Fall eine niedrigere thermische Leitfähigkeit besitzen.

Die Forschung an IL-basierenden TEGs wird an der HE-ARC seit vier Jahren betrieben und wurde zuerst durch ein Schweiz-polnisches Projekt (ENERLIQ) gefördert. In diesem Projekt wurden 20 verschiedenen ILs getestet; die Universität von Danzig nahm molekulare Simulationen vor um besonders geeignete ILs vorherzusagen. Die HE-ARC konnte im Rahmen dieses Projektes erste TEGs realisieren.

In einem weiteren Projekt (ein laufendes Projekt, von der HES-SO gefördert) sollen die vielversprechendsten ILs synthetisiert werden und in Devices verwendet werden.

Ziel der Arbeit

1. Realisierung eines ersten Devices das von der Generatorspannung potentielle Verbraucher betreiben könnte.
2. Weiterentwicklung in Richtung Material und Verständnis.

Das Projekt gliedert sich in folgende Workpackages:

WP1: Reihenschaltung zur Herstellung eines hochintegrierten Prototyps (Ziel 1)

WP2: Untersuchung der Ladungsträgerextraktion via Redox-Paare. (Ziel 2)

WP3: Untersuchung des Generationsmechanismus freier Ladungsträger. (Ziel 2)

WP4: Untersuchung des Trennungsmechanismus zur Befreiung der Ladungsträger (Ziel 2)

WP5: Push-Pull Studie zur Bestandsaufnahme der Ergebnisse und deren Valorisierungspotential (Ziel 1)

Ergebnisse

WP1: Reihenschaltung zur Herstellung eines hochintegrierten Prototyps

Milestone: Herstellung eines funktionierenden hoch integrierten TEGs mit ILs

Herstellungsmethode, Konzept, Prozessschritte. Wahl der Materialien:

Die globale Zielsetzung (Anwendung im Medizinbereich, Flexibilität, Hautverträglichkeit, Biokompatibilität) fordert Materialien wie Silikone, Polyurethane oder PET. In unserem Fall wurde Polydimethylsiloxan (PDMS) gewählt. PDMS hat eine geringe Wärmeleitfähigkeit von circa 0.15 W/mK. Dieser Wert ist vergleichbar mit den Wärmeleitfähigkeiten der ionischen Flüssigkeiten und gewährleistet somit eine Aufrechterhaltung des Temperaturgradienten im Generator.

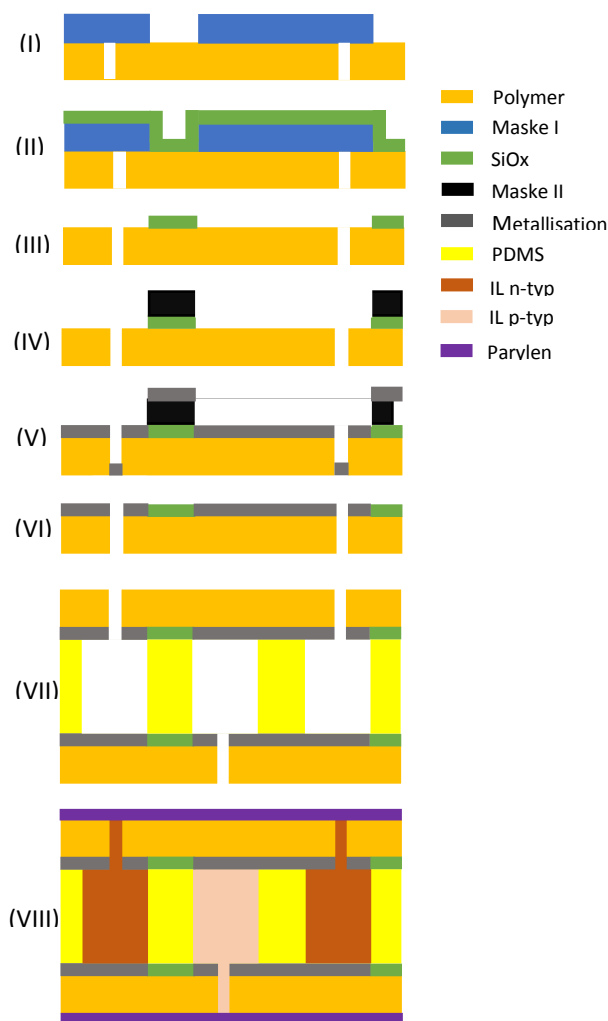


Fig. 1. Prozessschritte zur Herstellung der TEGs:

Für die Zellen in Reihenschaltung wurde Rhodium als Elektrodenmuster auf eine Polymerfolie (Mylar®, Dickenbereich 0.36-0.75µm) aufgedampft. Auf beiden Seiten des PDMS-Substrates werden solche Mylar-Folien gebondet, der TEG wird dann mit jeweils einem „p-typ“ IL und einem „n-typ“ IL gefüllt.

Das Schema links zeigt die einzelnen Prozessschritte:

Die Mylar-Folie wird mittels Nanosekunden-Laser (Typ Nd: YAG-Fresko-Ultra, Fab. Coherent, Spot-size 20 µm) strukturiert und teilweise mit „Blue-tape“ maskiert (I). Die Löcher haben einen Durchmesser von 0,3 mm und der maskierte Bereich entspricht der Elektrodenstruktur (Ø1.2mm, Stegbreite 0,8 mm, Steg-Länge 13 mm). Das Substrat wird in einem späteren Prozess mit Rhodium beschichtet (siehe Fig. 2). mittels eines plasmaunterstützten Abscheidungsprozesses (PECVD) wird eine SiOx-Schicht mit einer sich allmählich ändernden Zusammensetzung aufgedampft (II) und (III). Die Schicht startet mit einer anorganischen SiO₂-Schicht (Verhältnis 2 O₂ / HMDSO) und endet mit einer organischen Zusammensetzung (Verhältnis 15 O₂ / HMDSO).



Diese Haftschrift ist notwendig, um eine starke Haftung zwischen der Mylar-Folie und dem PDMS-Substrat zu erreichen. Der Bereich für die Metallelektroden wird ausgespart (IV), Rhodium wird als Elektrodenmaterial mittels eines physikalischen Dampfabcheidungsverfahrens (PVD) auf das Mylar aufgetragen. Die Dicke der Rhodium-Schicht beträgt 500 nm (V). Anschließend wird die Maske abgezogen (VI) und die strukturierten Polymerfolien mittels Plasma-Bonding (N_2 , 10 Pa, 50W / 40sec, Aus härten 2h / 60 ° C) auf beiden Seiten des PDMS-Substrat gebondet (VII).



Fig. 2: Ungefüllter Hohlraum mit Füll-Loch ($\varnothing$ 0.3mm) oben. Hohlraum gefüllt mit IL (unten)



Fig. 3: Fülltechnik für die Kavitäten: das IL wird auf das Substrat aufgetragen und in eine Vakuumkammer gegeben.

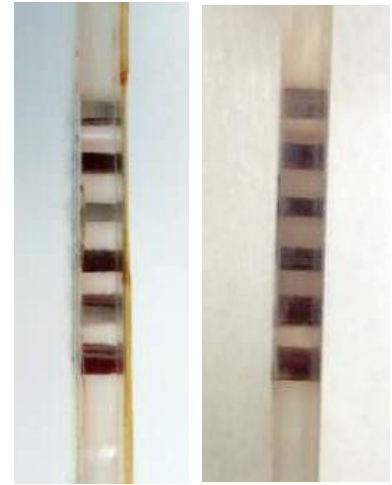


Fig. 4: Seitenansicht des Prototyps: TEG-Modul mit p-typ IL gefüllt (links) mit beiden ILs gefüllt, rechts.

Vor dem Füllen der Hohlräume werden die Oberflächen mit einem Plasma (Ar 10 Pa, 20W / 60sec) aktiviert, um eine gute Benetzbarkeit zu erreichen. Die Zellen des Generators werden in einer Vakuumkammer auf beiden Seiten mit unterschiedlichen ILs (p – n typ) gefüllt. Dazu wird das jeweilige IL auf die Oberfläche aufgebracht. Die Zellen-Hohlräume füllen sich blasenfrei unter Vakuum über einen kleinen Einlass (Loch von $\varnothing$ 0.3 mm), Fig. 2 und Fig.3. Figur 5,6 und 7 zeigen einen TEG-Prototypen, gefertigt auf der Basis eines flexiblen Silikon-Substrats aus Polydimethylsiloxan (PDMS), mit einer Dicke von 0.25-3.2mm. PDMS wurde aufgrund seiner Flexibilität, chemischen Inertheit und niedrigen Wärmeleitfähigkeit ($\lambda = 0,15 \text{ W/(mK)}$) als Substrat gewählt.



Fig. 5: TEG-Prototyp (1,5x1.5 cm) auf Silikonbasis, mit 34 Zellen in Reihenschaltung



Fig. 6: Demonstration der Flexibilität des TEG-modules

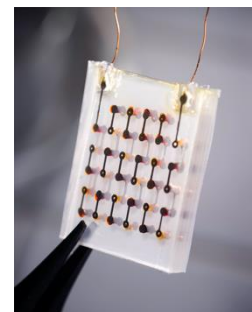


Fig. 7: Fertiges TEG Modul mit IL (typ p und n) gefüllt und kontaktiert



Charakterisierung des ersten TEGs mit Reihenschaltung, Strom-Spannungs- und Leistungs-Werte der Prototypen.

Die Charakterisierung der Prototypen wurde im Set-up vorgenommen, der in Fig. 11 und 12 beschrieben ist. Dieser Set-up wurde für alle Testzellen zur Charakterisierung (I/V/P) und zur Messung der Seebeck Koeffizienten verwendet. Um den Gesamt Seebeck-Koeffizienten des TEGs zu bestimmen, wurden die 34 Zellen in Serie geschaltet. Wie in früheren Arbeiten gezeigt wurde [5], konnten positive und negative Seebeck-Koeffizienten gefunden werden. Für den Generator in Fig. 7 wurden folgende Werte gemessen:

$$\begin{aligned} \text{EAN} + \text{I}_2/\text{LiI} \ 0.2 \text{ mol/L} &\rightarrow S_E = 629 \mu\text{V/K} \\ \text{PMIM I} + \text{I}_2 \ 0.2 \text{ mol/L} &\rightarrow S_E = -56 \mu\text{V/K} \end{aligned}$$

17 Zellen des Prototyps wurden mit EAN und 0,2 mol/L an I_2/LiI , gefüllt (p-typ IL) und 17 Zellen wurden mit 1-Methyl-3-propyl-imidazolium-iodid (PMIM I) und 0,2 mol/L an I_2 gefüllt (n-typ IL).

Theoretisch sollte das TEG-Modul einen Gesamt-Seebeck-Koeffizienten haben von $S_{E_total} = 17 \times 629 \mu\text{V/K} - 17 \times (-56 \mu\text{V/K}) = 11.6 \text{ mV/K}$

Tatsächlich wurde ein Seebeck-Koeffizient von 9.24 mV/K gemessen. Die Differenz wurde als teilweiser Verlust des thermischen Kontaktes während des Aufheizens und Abkühlens der 34 Zellen gedeutet.

Betrachtet man die Gesamt-Leistung des Prototyps (Fig. 8, 9) die im Nano-Watt-Bereich liegt, stellt man eine grosse Differenz zwischen der Leistung des TEG-Moduls mit EAN mit positiven Seebeck-Koeffizienten ($0.7 \mu\text{W}$, Fig. 16) und der des TEG-Moduls mit PMIM I, dem IL mit negativen Seebeck-Koeffizienten (1.8 nW , Fig. 9) fest.

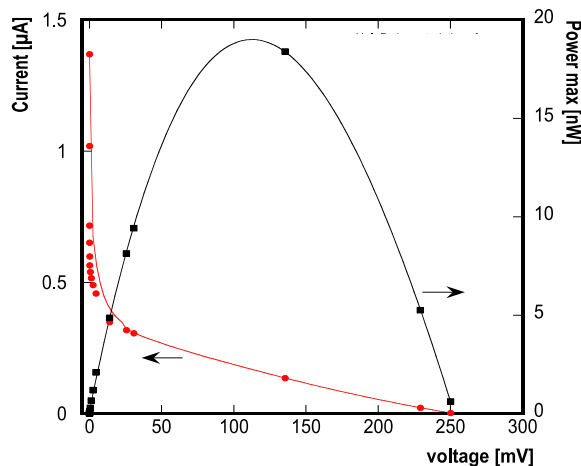


Fig. 8: V-I-P-Charakteristik des Prototyps mit 34 Zellen in Reihenschaltung: 17 Zellen gefüllt mit EAN + $0.2 \text{ mol/L I}_2/\text{LiI}$ und 17 Zellen gefüllt mit PMIM I + 0.2 mol/L I_2 , bei $\Delta T = 27 \text{ K}$. Strom-Spannungsverhalten (I-V, rote Kurve) und Leistungs-Spannungsverhalten (P-V, schwarze Kurve) mit berechneten MPP (maximal power-point).

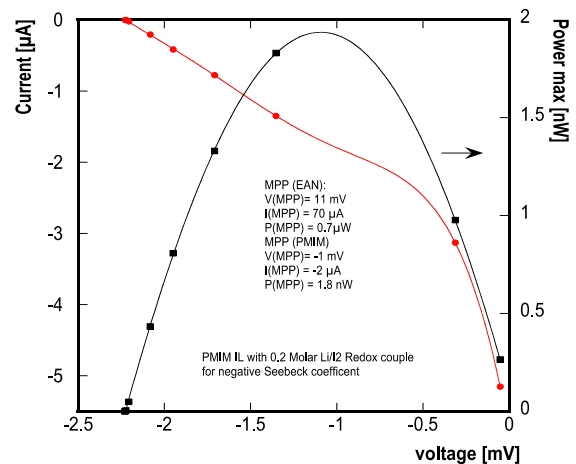


Fig. 9: V-I-P-Charakteristik von PMIM I mit 0.2 mol/L I_2 (Messung des ILs mit negativen Seebeck-Koeffizienten im Set-up (Fig. 11, 12)). Die rote Kurve zeigt das I-V-Verhalten, die schwarze Kurve das Leistungs-Spannungsverhalten mit berechneten MPP (maximal power-point). Die gelisteten Werte in der Graphik für EAN und PMIM im Vergleich.



Aus den Werten kann geschlossen werden, dass der Innenwiderstand der mit PMIM I-gefüllten Zellen sehr hoch ist und dies den Strom limitiert. Fig. 8 und Fig. 9 illustrieren das Missverhältnis im Detail. Für die Reihenschaltung (alle 34 Zellen in Serie) entspricht der Gesamtstrom dem Strom einer Einzelzelle, die beim Prototypen mit 1.2 mm Durchmesser nur einer Querschnittsfläche von 0.0113 cm^2 entspricht.

Aus Fig. 8 und 9 geht hervor, dass die Leistung des Moduls (Fig. 7) vollständig vom sehr hohen Innenwiderstand der n-typ-Flüssigkeit begrenzt wird. Abhilfe könnte weitere Forschung bringen, die neue n-Materialien erschließt, oder die Einsetzung eines „Vias“, der bei der Reihenschaltung zwar keinen (bisher ohnehin kleinen) Spannungsbeitrag liefert, jedoch den Gesamtstrom nicht begrenzt. Dieses Konzept wird in nächster Zukunft weiterverfolgt. Die TEG-Strukturen mit Via ist schematisch in Fig. 10 dargestellt:

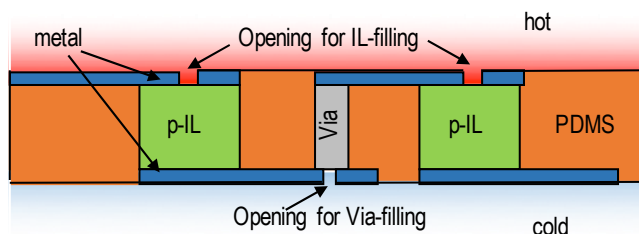


Fig. 10. Ersetzen des strombegrenzenden n-IL durch leitfähige „via“ struktur die eine Reihenschaltung ermöglicht.

Die folgende Abschätzung zeigt, basierend auf der Messung am ersten TEG Modul, die Werte, die potentiell gewonnen werden können, wenn: a) der Mismatch zwischen p und n ILs ausgeglichen werden kann, und b) die aktive Querschnittsfläche 1 cm^2 beträgt. Die Abschätzungen basieren auf den Werten die aus Einzelzellen im Zuge der Optimierung gemessen wurden. Wie die Daten erhoben wurden ist in Tab. 1 unter REM genannt.

Tab. 1: Messwerte und Abschätzungen die aus dem ersten Modul gewonnen werden können

TEG modul $\Delta=25^\circ\text{C}$ Area [cm^2]	# p / # n	V_{OC} [mV]	V_{MAX} [mV]	I_{MAX} [μA]	P_{MAX} [μW]	REM
0.0113	17 / 17	249	112	0.175	0.019	Measured (Fig. 8)
1	17 / 17	249	112	15.4	1.72	calculated
0.0113	17 / via	244	125	1.35	0.169	Extrapolated
1	17 / via	244	125	119	14.85	Extrapolated
0.0113	17 / 17	500	250	1.35	0.34	Extrapolated
1	17 / 17	500	250	119	29.7	Extrapolated

WP2: Untersuchung der Ladungsträgerextraktion via Redox-Paare (Ziel 2)

Milestone: Erhöhung Thermostromdichte auf 500 mA/m^2 mit einem IL und einem geeigneten Redox-Paar.



1) Ermittlung der Strom-Spannungs-Charakteristik der Ionischen Flüssigkeiten:

Um die Vielzahl der ionischen Flüssigkeiten auf eine schnelle und einfache Art charakterisieren zu können, wurde eine Test-Zelle (siehe Figs. 11, 12) entwickelt, mit deren Hilfe die Strom-Spannungs-Charakteristik aller ILs ermittelt wurden. Die Test-Zelle besteht aus 2 thermisch gut leitenden Saphir-Platten, die mit 1µm Rhodium beschichtet wurden. Die chemisch sehr stabilen Rhodium-Schichten dienen als Elektroden. Ein Silikonring, der zwischen die Elektroden geklemmt wird, dient als Kammer für das IL. Der Abstand der beiden Elektroden-Oberflächen wird über die Höhe des Silikonringes definiert. Eine thermische Widerstands-Heizung (Vitelec, Frankreich) und eine Kühlung (Thermostat Frigiterm, J.P. Selecta S.A, Barcelona, Spanien) wurde in Aluminium-Scheiben eingearbeitet, die die Elektroden im Abstand des Silikonringes aneinanderpressen. Die zu testende ionische Flüssigkeit wird in die Kammer eingefüllt und eine externe 4-Punkt-Mess-Anordnung ermöglicht es die Strom-Spannung-Leistungs-Messungen in Abhängigkeit von der Temperatur zu erhalten. Um einen externen Stromfluss zu generieren wurde dem IL ein Redox-Paar (I_2/LiI) in unterschiedlichen Konzentrationen beigemischt. Die Temperaturdifferenz generiert eine Potentialdifferenz an den Elektroden. Die Quellen-Spannung (V_{OC}) wird unter Last mit einem Hoch-Impedanz-Voltmeter (Data Acquisition System 34970A /34901A, Agilent, Santa Clara, CA, USA) gemessen.

Zwischen den beiden Elektroden wurden Hoch-Präzisions-Widerstände (als Kaskade, zwischen 5Ω und 100MΩ) geschaltet, die es erlauben den äusseren elektrischen Stromfluss zu messen. Die Widerstände haben eine Toleranz von 0.1%. Die Messungen erfolgen alle 10 Sekunden und die Messunsicherheit beträgt weniger als 1 µV und ±1.5 K. Der Fehler in der Temperaturmessung, der von den thermischen Widerständen an den Kontakten ausgeht, wurde nicht berücksichtigt.

Ionische Flüssigkeiten wurden von der Fa. Iolitec (Deutschland) bezogen und mit einer Reinheit von ca. 98% verwendet. Der Messfehler, bedingt durch die Einwaage des Redox-paare wird auf ±10 % geschätzt.

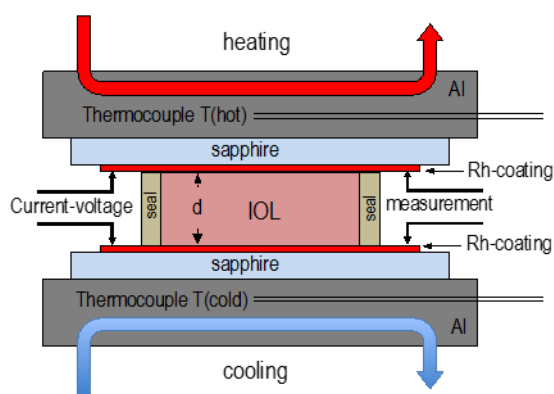


Fig. 11: Schema der Test-Zelle zur Charakterisierung der ILs



Fig. 12: Set-up der Test-Zelle zur Charakterisierung der ILs

Verwendete Ionische Flüssigkeiten (ILs):

Ethylammonium nitrat (EAN), 1-Butyl-3-methylimidazolium hexafluoro-phosphat (BMIM PF_6), 1-Ethyl-3-methylimidazolium hydrogensulfat (EMIM HSO_4), Diethylmethylammonium triflat (DEMA OTf) 1-Ethyl-3-methylimidazolium ethylsulfat (EMIM $EtSO_4$), 1-Butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborat (BMIM BF_4), 1-Butyl-3-methyl-pyridinium tetrafluoroborat (BuPic3 BF_4), 1-Methyl-3-octylimidazolium tetrafluoroborat (OMIM BF_4), 1-Methyl-1-propylpyrrolidinium bistrifluoromethylsulfonylimid (PMPyrr TFSI) Triethylsulfonium bis(trifluoromethylsulfonyl)imid (SEt3 TFSI), 1-Butyl-4-methylpyridinium tetrafluoroborat (BuPic4 BF_4), 1-Ethyl-3-methylimidazolium trifluoromethansulfonat (EMI triflate), 1-Methyl-1-propylpyrrolidinium bis[(trifluoromethyl)sulfonyl]imid (PMPyrr TFSI), 1-Ethyl-3-



methylimidazolium tetrafluoroborat (EMIM BF₄), 1,2-Dimethyl-3-propylimidazolium bis[(trifluoromethyl)sulfonyl]imid (PDIMIM TFSI), 1-Ethyl-3-methylimidazolium dicyanamid (EMIM DCA), 1-Ethyl-3-methylimidazolium diethylphosphat (EMIM DEP), 1-Hexyl-3-methylimidazolium iodid (HMIM I), 1-Butyl-3-methylimidazolium iodid (BMIM I) 1-Methyl-3-propylimidazolium iodid (PMIM I).

Bestimmung des Seebeck-Koeffizienten (S_E)

Der relative Seebeck-Koeffizient wurde über die Steigung der Spannungs-Temperaturmessungen bestimmt, nach:

$$S_E = (U_{\max} - U_{\min}) / (\Delta T_{\max} - \Delta T_{\min})$$

Eine Serie von mehr als 15 ILs wurde charakterisiert. Pro IL und Konzentration wurde eine Messung durchgeführt Sowohl positive (p-Typ IL) als auch negative Zellspannungen (p-Typ IL) wurden gemessen. Für alle ILs steigt die Zell-Spannung mit der Temperatur an (nicht gezeigt). Die höchsten S_E -Werte wurden für protische ILs wie Ethylammonium Nitrat (EAN), 1-Ethyl-3-methylimidazolium hydrogensulfat (EMIM) und Diethylmethylammonium triflat (DEMA OTf) erreicht, mit 968 $\mu\text{V/K}$ für EAN (Fig. 3) erreicht. Diese ILs haben die Fähigkeit über Wasserstoffbrücken-Bindungen zu assoziieren. Niedrigste S_E -Werte wurden für ILs mit Iodiden als Anionen enthalten. Generell wird durch Zugabe des Redox-Paares eine Erniedrigung des S_E beobachtet.

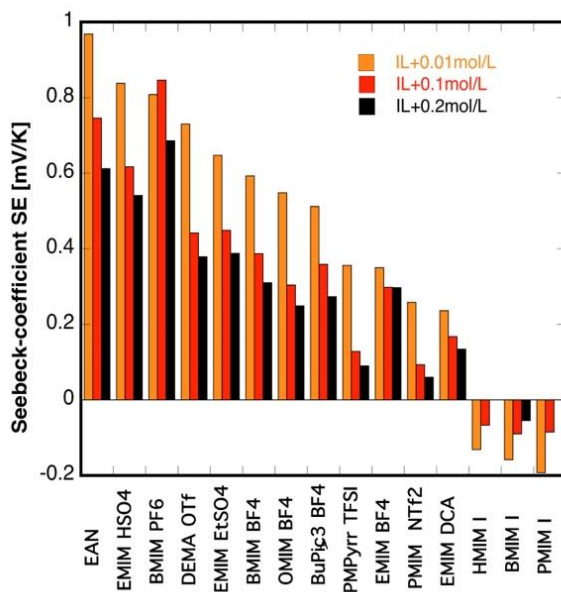


Fig. 13 : Ermittelte Seebeck-Koeffizienten von 15 verschiedenen ILs mit unterschiedlichen Konzentrationen an Redox-Paar I_2/LiI .

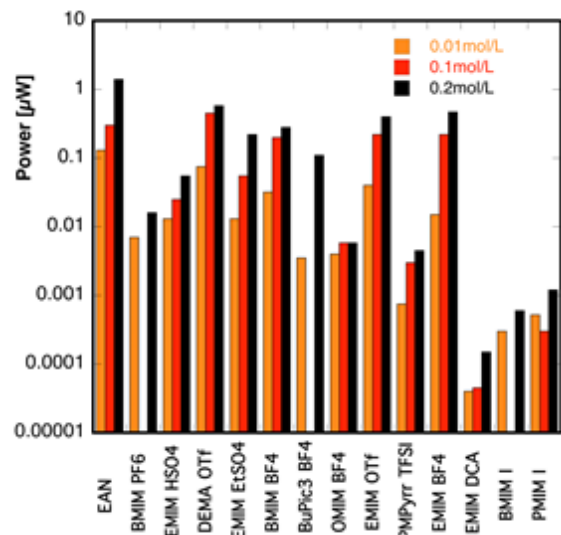


Fig. 14 : Ermittelte Leistungs-Werte von 14 verschiedenen ILs mit unterschiedlichen Konzentrationen an Redox-Paar I_2/LiI .

Messung der Leistung:

In Abhängigkeit von der Redox-Konzentration (0.01 mol/L bis 0.2 mol/L) können Leistungen zwischen einigen nW und mehr als 1 μW für die verschiedenen ILs in der Testzelle gemessen werden (Fig. 14).

In diesem Konzentrationsbereich steigt die Leistung mit der Konzentration des Redox-Paares, aber nicht linear mit der Konzentration. Höchste Leistungswerte liefern sowohl protische als auch aprotische ILs.



Beachtenswert ist, dass die ILs mit den höchsten Leistungswerten aus nicht-polarisierbare Anionen bestehen. Somit wird ein starker Einfluss der Natur der Anionen auf die Stromausbeute vermutet.

Von allen gemessenen ILs zeigt EAN (Ethylammonium-Nitrat) die besten Leistungs-Werte. Für EAN wurde der Strom in Abhängigkeit von der Redox-Konzentration (0.1 mol/L bis 2.0 mol/L) gemessen (Fig. 5 und Fig. 6). Eine maximale Leistung von ca. 1.5 μW wurde für eine Konzentration von 0.4 mol/L erzielt.

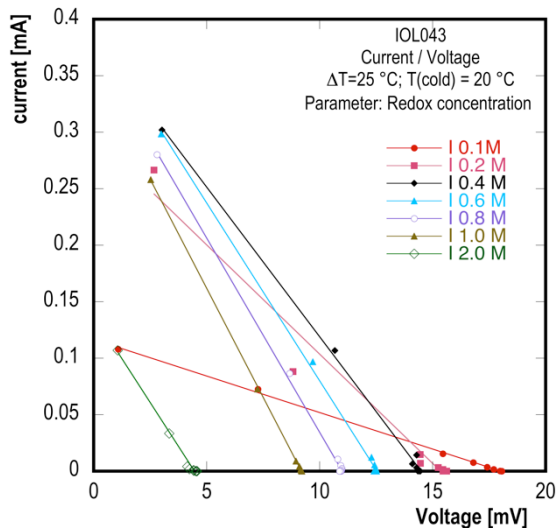


Fig. 15: Strom-Spannungskurve von EAN (IOL043) mit Redox-Konzentrationen zwischen 0.1 und 2 mol/L: $T(\text{kalte Elektrode}) = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$; $\Delta T = 25^{\circ}\text{C}$

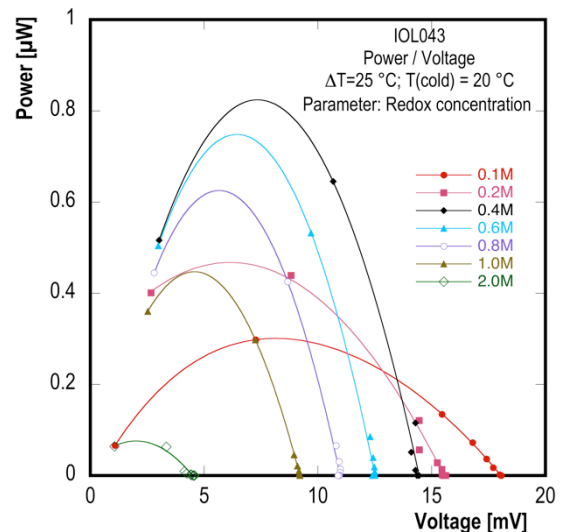


Fig. 16: Leistungs-Spannungskurve von EAN (IOL043) mit Redox-Konzentrationen zwischen 0.1 und 2 mol/L. $T(\text{kalte Elektrode}) = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$; $\Delta T = 25^{\circ}\text{C}$

Maximale Leistungen der Test-Zelle wurden mit EAN als IL erreicht, in dem 0.4 mol/L (I_2/LiI) eingemischt wurde (Fig. 5). Für die niedrigste und höchste Konzentration an Redox-Paar (0.1 und 2 mol/L) wurden die geringsten Stromausbeuten gemessen. (Fig.16).

Mit den Werten aus Figur 16 kann der maximale Leistungspunkt (V_{MPP}) ermittelt werden und mit Werten aus Figur 15 der innere Zellwiderstand. In Figur 7 wird ersichtlich, dass der innere Widerstand des Generators mit EAN, in dem 0.4 mol/L (I_2/LiI) eingemischt wurde, ein ausgeprägtes Minimum besitzt und demnach den höchsten Strom liefert. Vergleicht man V_{MPP} - und V_{OC} -Werte aus Figur 8, so wird sichtbar, dass beide Kurven nicht die gleiche Form besitzen und somit offensichtlich kein direkter Zusammenhang von Redox-Konzentration, Leistung und V_{OC} besteht.

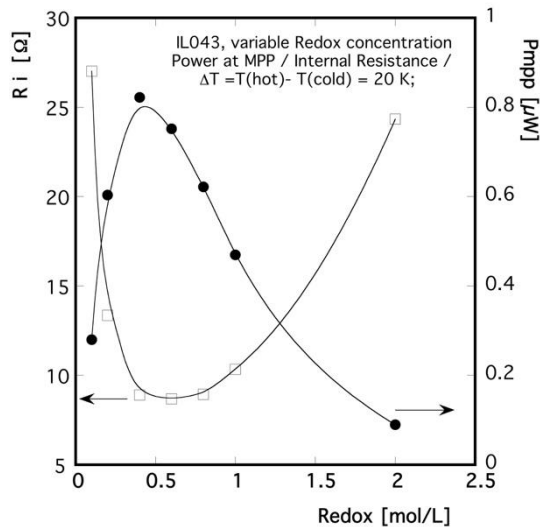


Fig. 17: Innere Widerstandsmessungen von der Testzelle mit IL EAN mit verschiedenen Redox-Konzentrationen am maximalen Leistungspunkt (MPP) bei $\Delta T = 20$ K

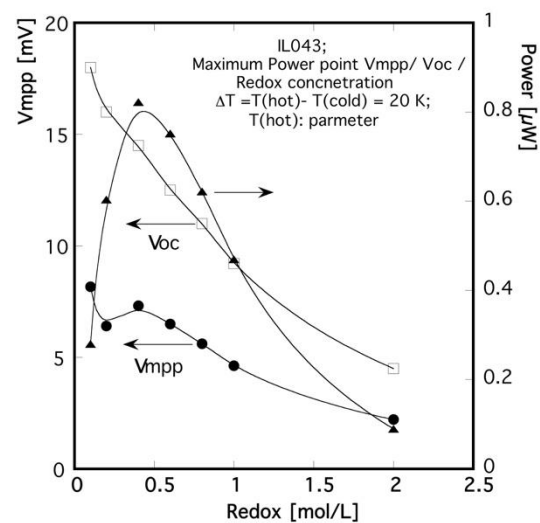


Fig. 18: Maximale Leistung der Testzelle mit unterschiedlichen Redox-Konzentrationen im Vergleich zu den Spannungswerten von MPP und V_{OC} bei $\Delta T = 20$ K

Die Messungen zeigen, dass der Strom nicht linear mit der Konzentration der Ladungsträger anwächst. Somit kann der Ladungsträger-Transport in der Zelle und der Ladungsübergang an der Grenzfläche Elektrode/IL als leistungslimitierender Faktor identifiziert werden.

2) Leistungen des TEG in Abhängigkeit von den Elektroden-Temperaturen:

Die Temperaturabhängigkeit des TEG wurde auf zweierlei Weise untersucht:

- ΔT wird konstant gehalten, während die heiße Elektrode ($T(\text{hot})$) Temperaturen zwischen 30°C und 80°C besitzt.
- $T(\text{hot})$ wird konstant gehalten auf 58°C , während die Temperatur auf der kalten Seite ($T(\text{cold})$) variiert wird und somit auch die Temperaturdifferenz.

Variation der Temperatur an der heißen Elektrode bei konstanter Temperaturdifferenz

Figur 19 zeigt die Abhängigkeit der Leistung des TEG von der Temperatur: Wird die Elektrodentemperatur erhöht und dabei die Temperaturdifferenz $T(\text{hot})-T(\text{cold})$ konstant gehalten ($\Delta T=20^\circ\text{C}$) kommt es zu einer Leistungssteigerung. Dieses Verhalten steht im Gegensatz zu Festkörper-TEG, deren Leistung über einen grossen Temperaturbereich konstant bleibt, solange auch ΔT konstant bleibt.

V_{MPP} (Fig. 11), der aus Figur 9 bestimmt wird, ist annähernd konstant zwischen 5mV und 7 mV, wohingegen die Leistung bei einer Temperaturerhöhung von $T(\text{hot})$ konstant ansteigt

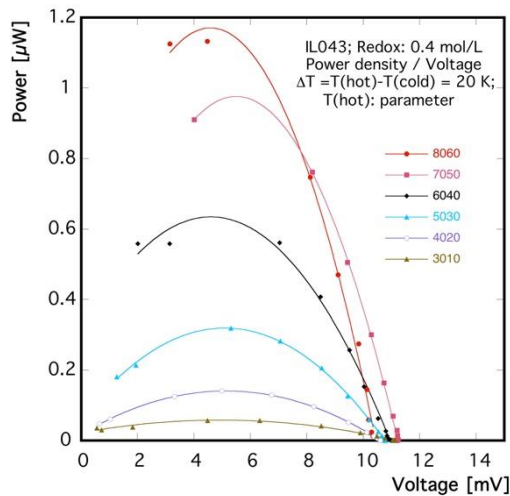


Fig. 19 Leistungs- Spannungs-Charakteristik eines TEG mit EAN (IL043) bei 0,4 mol/L Redox-Konzentration. Die Temperaturdifferenz zwischen T (hot) und T (cold) wurde mit 20 K konstant gehalten wird, während T (hot) variiert wird

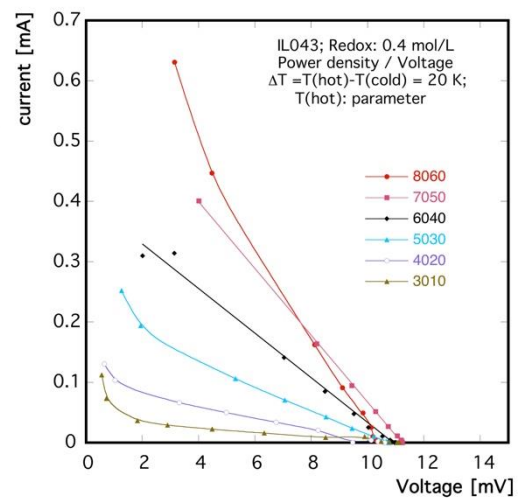


Fig. 20: Strom-Spannungs-Charakteristik eines TEG mit EAN (IL043) bei 0,4 mol/L Redox- Konzentration. Die Temperaturdifferenz zwischen T (hot) und T (cold) wurde mit 20 K konstant gehalten wird, während T (hot) variiert wird

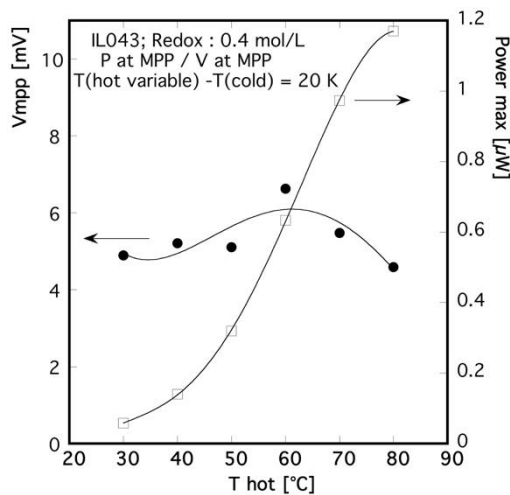


Fig. 21 V_{MPP} und Leistung von TEG, gefüllt mit EAN (IL043) und 0,4 mol/L I_2/LiI

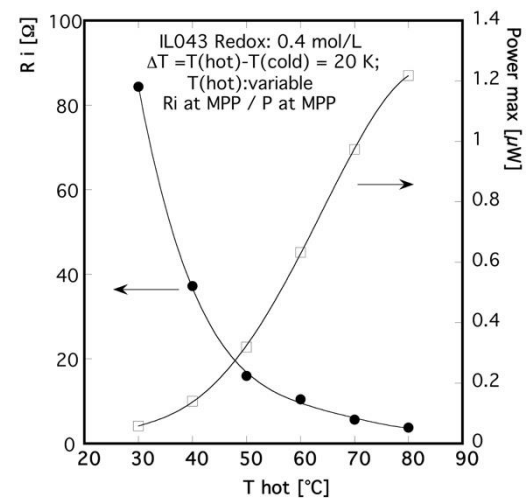


Fig. 22: Innerer Widerstand $R_i = V_{MPP}/I_{MPP}$ für TEG, gefüllt mit EAN (IL043) und 0,4 mol/L I_2/LiI

Im nächsten Schritt wurde die Frage gestellt ob eine weitere Steigerung der Betriebstemperatur (bei Beibehaltung der Temperaturdifferenz zwischen kalter und warmer Elektrode einen Einfluss auf das Generatorverhalten aufweist. Dazu wurde die Temperatur der heissen Elektrode bis auf die maximale Belastungstemperatur gesteigert (Undichtigkeit des PDMS-Ringes, SEAL genannt in Fig. 11). Dabei erwies sich 165° C als Maximaltemperatur. Die I / V und die P / V Charakteristik ist in Fig. 27 und Fig. 28 dargestellt.

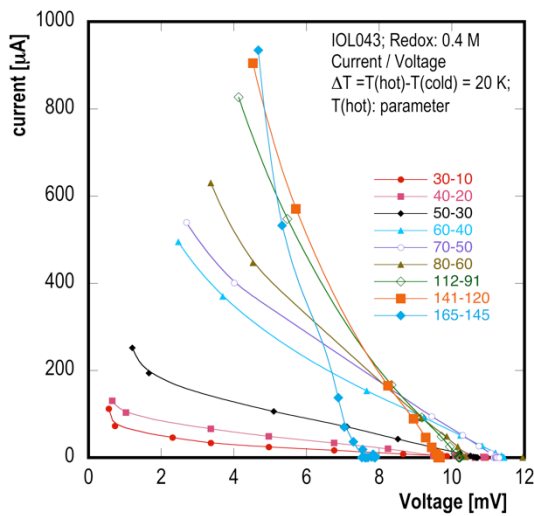


Fig. 23: I / V Charakteristik eines TEG mit EAN + 0.4 mol/L I_2/LiI in Funktion der heissen Temperatur, wobei die Temperaturdifferenz auf 20° gehalten wurde

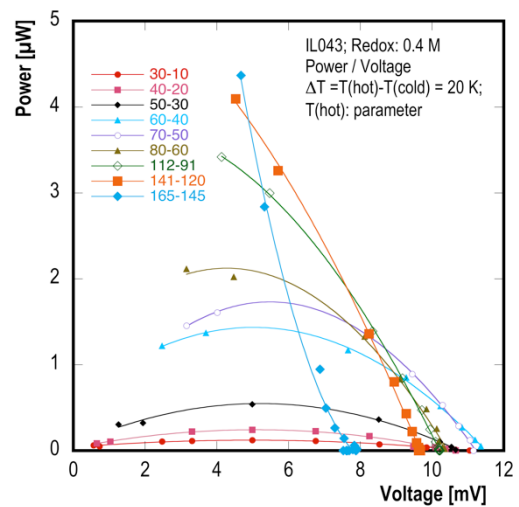


Fig. 24: P / V Charakteristik eines TEG mit EAN + 0.4 mol/L I_2/LiI in Funktion der heissen Temperatur, wobei die Temperaturdifferenz auf 20° gehalten wurde

a) Variation der Temperatur der kalten Elektrode bei konstanter warmer Elektrode:

Als nächstes wurde die Temperaturabhängigkeit untersucht, indem die Temperatur $T(hot)$ konstant gehalten wurde und die $T(cold)$ variiert wurde. Figur 13 und 14 zeigen die dazugehörige I-V-P- Charakteristik.

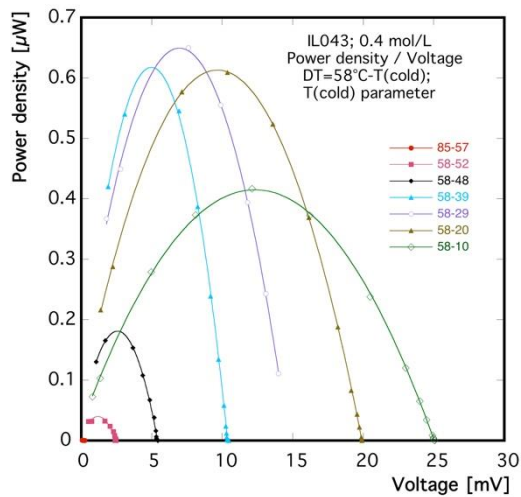


Fig. 25: Leistungs-Spannungs-Charakteristik von TEG, gefüllt mit EAN (IL043) und 0,4 mol/L I_2/LiI

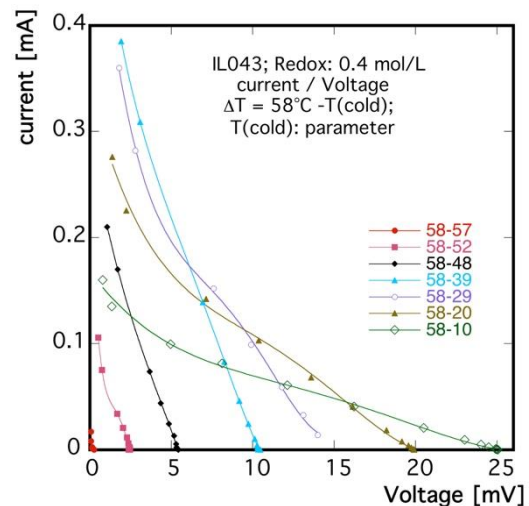


Fig. 26: Strom-Spannungs-Charakteristik von TEG, gefüllt mit EAN (IL043) und 0,4 mol/L I_2/LiI

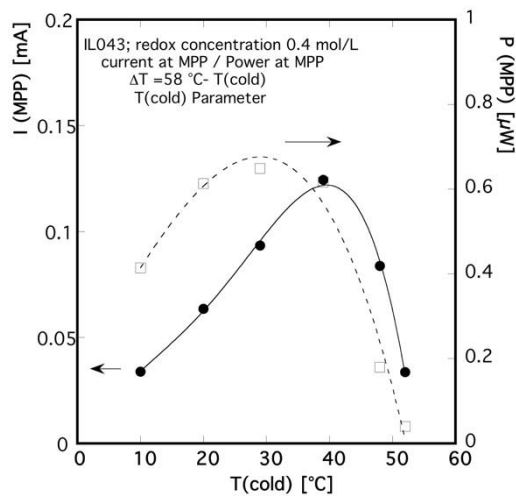


Fig. 27: V_{MPP} und Leistung von TEG, gefüllt mit EAN (IL043) und 0,4 mol/L I_2/LiI bei konstanter $T(\text{hot})$.

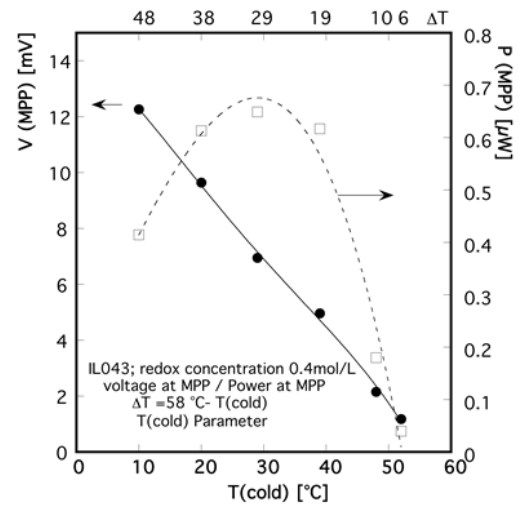


Fig. 28: Spannung und Leistung am MPP von TEG, gefüllt mit EAN (IL043) und 0,4 mol/L I_2/LiI bei konstanter $T(\text{hot})$.

Figur 27 zeigt den überraschenden Effekt, dass der TEG bei einer $T(\text{cold})$ von 29°C bei verminderten ΔT von 29°C , eine höhere Leistung liefert als der TEG bei ΔT von 38°C , mit einer $T(\text{cold})$ von 20°C . Anscheinend ist der Temperaturunterschied ΔT und damit ein hoher SE nicht die einzige Voraussetzung für den Erhalt einer höheren TEG-Leistung, sondern auch die Bedingungen an der kalten Elektrode. Figur 28 zeigt das Leistungsverhalten des Generators am MPP bei unterschiedlichen Temperaturen an $T(\text{cold})$. Es wird ersichtlich, dass der Strom am Punkt mit der höchsten Leistung nicht im Maximum ist.

Diese Messungen liefern den Hinweis, dass eine zusätzliche thermische Aktivierung an der kalten Elektrode die Leistung des TEGs erhöht.

WP3: Untersuchung des Generationsmechanismus freier Ladungsträger (Ziel 2)

Milestone: Experimentelle Bestätigung des Modells zu Erzeugung freier Ladungsträger.

Die Beobachtung von Fig. 27 und 28 zeigt einen Effekt der dringend hinterfragt werden muss: Er zeigt, dass derselbe TEG bei $T(\text{hot})-T(\text{cold}) = 20^\circ\text{C}$ für $T(\text{hot}) = 165^\circ\text{C}$ etwa 35-mal mehr Leistung generiert als für $T(\text{hot}) = 30^\circ\text{C}$. Dieses Verhalten ist unbekannt bei solid-state TEGs. Das Maximum konnte noch nicht gefunden werden; dazu müsste man zu einer thermisch robusteren Bauweise übergegangen werden.

Es liegt nahe zu vermuten, dass die erhöhte „overall“ Temperatur mehrere Mechanismen aktiviert. Ein erster Ansatz betrachtet direkt die ionische Flüssigkeit. Kommt man auf die generelle Wirkungsweise aller Generatoren zurück, findet man zwei fundamentale Forderungen:



1. Freie Ladungsträger müssen generiert werden
(in unserem Fall thermogeneriert via des Energieflusses)
2. Die freien Ladungsträger müssen getrennt werden.
(in unserem Fall an der Grenzfläche Flüssigkeit - Elektrode)

1. Generation freier Ladungsträger.

In der klassischen Seebeck-Theorie sind Ladungsträger über die Entartung des Halbleiters (z.B. Bi_2Te_3) bereits vorhanden; Ihre Trennung geschieht mittels der Thermokraft. Im IL trennt die Thermokraft die Ladungsträger nicht weil wir eine völlig turbulente Strömung beobachten. Bei ionischen Flüssigkeiten gibt es eine Coulomb-Wechselwirkung zwischen den Kationen und den Anionen; diese schränkt die freie Beweglichkeit der Ladungsträger ein. In Fig. 29 wird die thermisch zurückgehende elektrostatische Kopplung zwischen den Anionen und Kationen als Vergrößerung der Debye-Länge gesehen. Fig. 30 zeigt den Arrhenius-Plot mit dessen Hilfe die Aktivierungsenergie der Leitfähigkeit aus der Temperatur-erhöhung bestimmt wird.

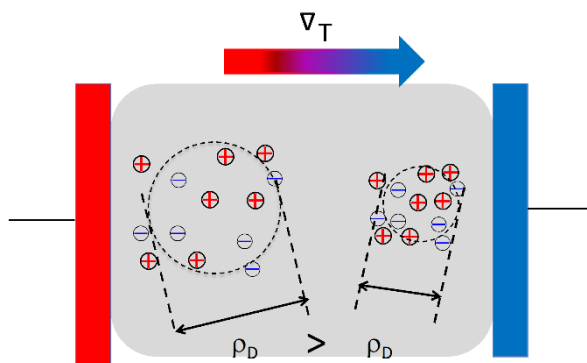


Fig. 29: Modell für die Generation freier Ladungsträger: Die thermische Energie (Brown'sche Bewegung vergrößert den Radius der Debye Kugel).

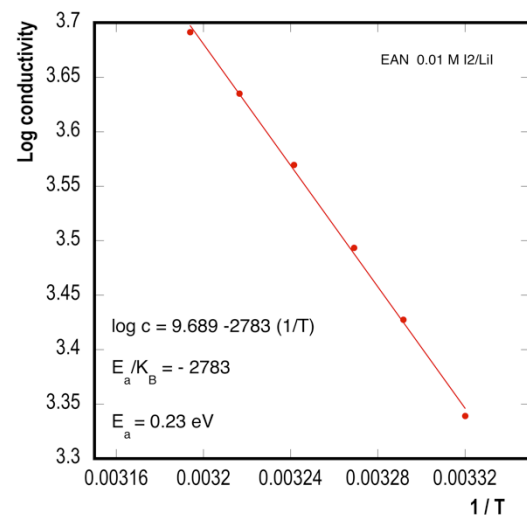


Fig. 30: Arrhenius-Plot der Leitfähigkeit von EAN: die Aktivierungsenergie beträgt 0.23 eV (2000K). Das bedeutet, dass bis zur thermischen Zersetzung von EAN die Leitfähigkeit zunimmt.

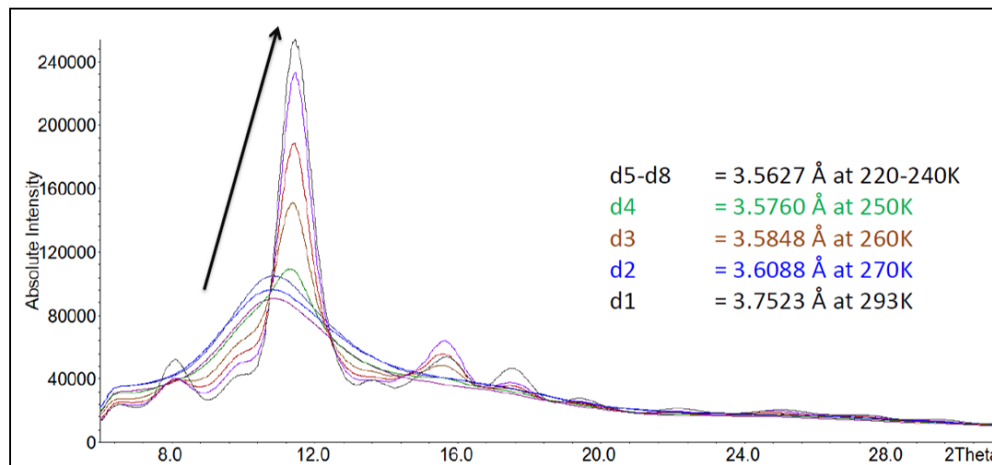


Fig. 31: Temperaturabhängige Röntgenmessung von EAN:

Zunahme der molekularen Ordnung von RT (293 K) bis 220K. Geringere thermische Bewegung und stärkere Wechselwirkungen der Ionen sind in einer Verlagerung der Maxima zu kleineren d-Abständen zu beobachten. Kristallisation beginnt ungefähr bei 250K. Unter 200K nimmt die Grösse der geordneten Domänen zu, während die Halbwertsbreite (FWHM) abnimmt..

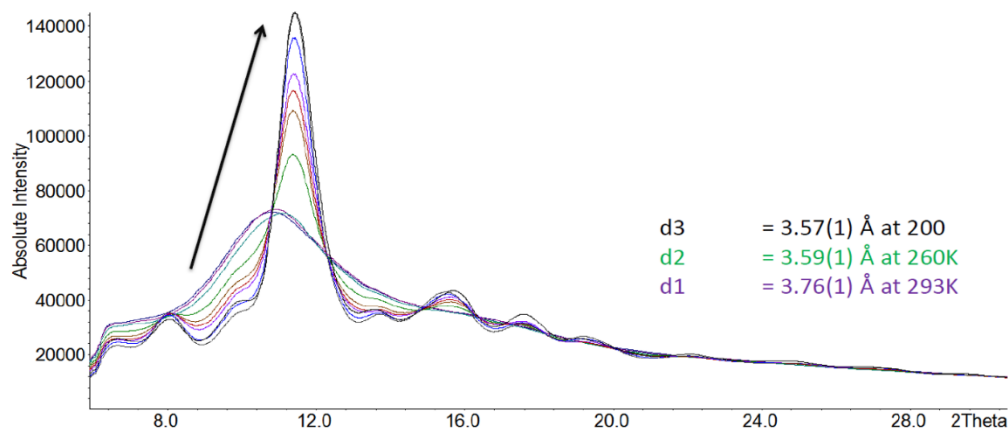


Fig. 32: Temperaturabhängige Röntgenmessung von EAN+ I₂ (0.2mol/L):

Ähnliches Verhalten wie EAN (Fig. 31): Zunahme der molekularen Ordnung von RT (293 K) bis 220K. Geringere thermische Bewegung und stärkere Wechselwirkungen der Ionen sind in einer Verlagerung der Maxima zu kleineren d-Abständen zu beobachten. Kristallisation beginnt ungefähr bei 250K. Unter 200K nimmt die Grösse der geordneten Domänen zu, während die FWHM abnimmt. I₂ verändert nicht die kristalline Ordnung von EAN.

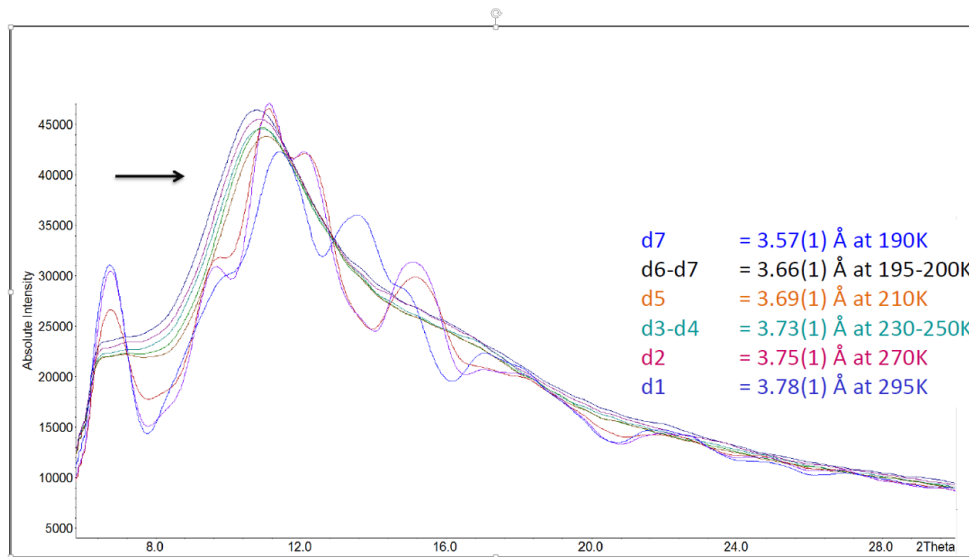


Fig. 33: Temperaturabhängige Röntgenmessung von EAN+ I₂ + Lil (0.2mol/L):

Zunahme der molekularen Ordnung von RT (295 K) bis 190K. Geringere thermische Bewegung und stärkere Wechselwirkungen der Ionen sind in einer Verlagerung der Maxima zu kleineren d-Abständen zu beobachten. Die FWHM ist viel grösser als bei EAN und EAN + I₂. Strukturelle Änderungen beginnen bei viel niedrigeren Temperaturen (bei 200K verglichen zu 250K (EAN und EAN + I₂)). Kristallisation beginnt ungefähr bei 250K.

Die temperaturabhängigen Röntgenmessungen (Fig. 31-33) an IL Ethylammonium-Nitrat (EAN) zeigen deutlich das Kristallisierungsverhalten das bei 250 K beginnt. Bei höheren Temperaturen jedoch ist eine Fernordnung sichtbar, die über die Peak-Breite ausgedrückt werden kann (Messungen von Partner EMPA, Dr. A. Neels).

Die monotone Zunahme des Umwandlungswirkungsgrades des IL-TEG kann problemlos mit der thermischen Aktivierung der Leitfähigkeit korreliert werden. Es muss präzisiert werden, dass die Leitfähigkeit mittels Hochfrequenz (kontaktfrei) ermittelt wurde. Sie steht deshalb in einem direkten Zusammenhang mit der freien Ladungsträgerdichte.

Aktivierung über die Kontakt-Barriere

Eine weitere Möglichkeit, welche die starke Erhöhung der Leistung bei höherer Umgebungstemperatur erklären kann, ist die Aktivierung des Überganges der Ladungsträger von der Flüssigkeit zur Elektrode. Der Stromtransport geschieht ausschließlich über Oxidation/Reduktion des Redox-Paares an der Elektrode, wobei die heiße Elektrode Ladungsträger übertreten lässt, die kalte hingegen die Ladungsträger wieder eintreten lassen muss. Zu diesem Zweck wurde ein Arrhenius-Plot zur Bestimmung der Aktivierungsenergie über die Kontaktbarriere vorgenommen. Ein Beispiel ist in Fig. 34 gezeigt:

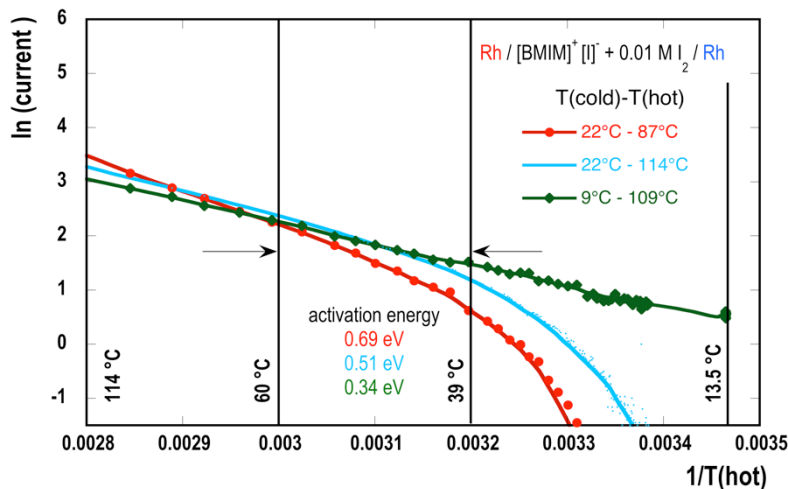


Fig. 34. Arrhenius-Plot zur Bestimmung der Aktivierungsenergie der Extraktion von Ladungsträgern in der Umgebung Flüssigkeit/Elektrode am Beispiel von BMIM BF₄ als IL. Es muss bemerkt werden, dass an dieser Messung der gesamte Generator involviert ist, der bei jeder Temperaturdifferenz eine Potentialdifferenz generiert, die den Ladungsträgerübergang mit einem elektrischen Potential unterstützt.

Das Problem der Entkoppelung der thermischen Aktivierung und dem unterstützenden elektrischen Potential wie es in Fig. 34 gezeigt ist, bedarf einer detaillierteren Untersuchung und wurde hier nicht weiter verfolgt.

WP4: Untersuchung des Trennungsmechanismus zur Befreiung der Ladungsträger (Ziel 2)

Milestone: Erzielung einer hohen Thermospannung durch die Wahl des Elektrodenmaterials und dessen Affinität eine hohe Ladungsdichte an den Elektroden zu erzeugen (hohe Thermospannung). Herstellung einer grossen Oberfläche durch Nanostrukturierung der Oberfläche.

Studie der Abhängigkeit vom Kontaktmaterial:

Die Ergebnisse aus WP3 konnten Argumente liefern, welche die Zunahme des Umwandlungswirkungsgrades eines IL-TEG in Funktion der globalen Umgebungstemperatur (unter Konstanthaltung der Temperaturdifferenz über dem Generator) erklären konnte.

Die Effizienz der Ladungsträgertrennung bei dominierender Konvektion konnte nicht mit der Thermokraft über dem Generator erklärt werden. Eine Erklärung kann in der temperaturabhängigen selektiven Anlagerung von Ionen an den Elektroden gefunden werden. Es ist bekannt, dass Iodide sich bevorzugt an Edelmetallen (Pt, Rh, Ir, etc) anlagern. Zu diesem Zweck wurden verschiedene leitfähige Kontaktmaterialien auf die Saphir Trägerlektrode (Fig. 11) aufgebracht. Dabei wurden zwei Aspekte besonders beobachtet:

1. Ist die Elektrode eigentlich stabil (zahlreiche reversible Aufheiz- und Abkühlzyklen)?
2. Kann eine erhöhte Selektivität (erhöhter Seebeck-koeffizient) gefunden werden?



Die Ergebnisse dieser Untersuchung sind in Tab. 2 zusammengefasst.

Tab. 2 Seebeck Koeffizient in Funktion verschiedener Elektrodenmaterialien:

Elektrode+ IL	Seebeck-Koeffizient	Bemerkung
EAN + 0.4 mol/L I ₂ /LiI oder BMIM + 0.2 mol/L I ₂ /LiI		
Rh+EAN	533 mV	Stabil, keine Hysterese
Al+ EAN	-	Starke Hysterese (Batterie effekt)
Ti+ EAN	-	Hoher Offset bei Benetzung (Batterie-effekt)
Cu+Graphen + EAN	600 mV	Eine stabile Probe, Probleme der Reproduzierbarkeit
Glas-C+BMIM	360 mV	Stabil, keine Hysterese
Kupfer + BMIM	-	instabil

Aus Tab. 2 ist ersichtlich, dass sich selektive Anlagerungen (Iodid an Rhodium-Elektrode) positiv auf die Ladungsträgertrennung auswirkt und einen hohen Seebeck-Koeffizienten generieren können. Für Forschungszwecke hat sich die Rhodium-Beschichtung auf Saphir bewährt.

Messungen des Wärmeflusses.

Einer der grundlegenden Vorteile bei der Verwendung von IL in TEG besteht in der Möglichkeit zur starken Reduzierung der thermischen Leitfähigkeit des Generator-Materials. In früheren Arbeiten [3] wurde erwähnt, dass für ILs typische Werte für einen laminaren Wärmefluss von 0.184 W/(mK) gefunden wurden, welcher gering ist im Vergleich zu Bi₂Te₃ (1.2 W/(mK)). In unserem System wurden 0.076 W/(mK) für den konvektiven Anteil am Wärmefluss gemessen.

Um den Einfluss von Turbulenzen des konvektiven Anteils am Wärmefluss näher zu untersuchen, wurde die Testzelle aus Fig. 1 und 2 modifiziert. Die Zelle wurde mit einer Kupferelektrode mit hoher Wärmekapazität ausgestattet und in ein Vakuumsystem gegeben, um parasitäre Wärmeverluste zu vermeiden. Bei einem Druck von 5 Pa wurde die reale Wärmeleitfähigkeit der ionischen Flüssigkeit EAN, gemischt mit 0,4 mol/L I₂/LiI, gemessen.

Für das Experiment wurde der Kupfer-Körper aufgeheizt. Nach Abschalten der Heizeinrichtung wurde die gespeicherte thermische Energie durch die Probe in den gekühlten Aluminium-Körper freigesetzt. Das Experiment wurde sowohl mit einer leeren Zelle, als auch mit IL gefüllter Zelle (EAN (+0,4 mol/L I₂/LiI)) durchgeführt. Zur Überprüfung wurde der Versuch in einem weiteren Experiment, nur mit der Anordnung Kupfer / Saphir / Saphir / Aluminium, durchgeführt. Die Ergebnisse der Messungen sind in Fig. 35 zusammengefasst.

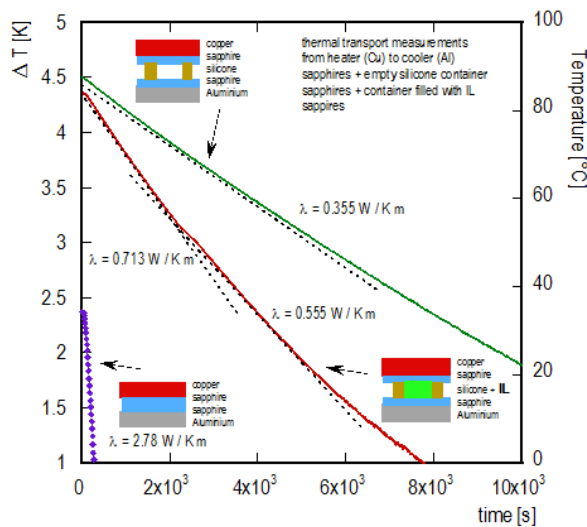


Fig. 35: Messungen des Wärmeflusses an 3 verschiedenen Zell-Konfigurationen. Die mittlere Kurve zeigt den Temperaturverlauf der Zelle mit IL EAN + 0,4 mol/L I₂/LiI

Wie erwartet, zeigt der linke Graph für die Anordnung Cu/Saphir- Saphir/ Saphir - Saphir /Al den stärksten und linearen Temperaturabfall. Die Gesamtleitfähigkeit ist 20mal kleiner als die von Saphir (42 W/(mK)). Die obere Kurve zeigt den Verlauf für die ungefüllte Zelle mit einer Wärmeleitfähigkeit von $\lambda = 0.355 \text{ W/(mK)}$. Die mit IL gefüllte Zelle zeigt zwei leicht unterschiedlicher Regime. Zwischen 80°C und 50 ° C ist λ mit 0,713 W / (mK) stärker ausgeprägt als im Bereich von 50° C bis 30° K, mit $\lambda = 0,555 \text{ W / (mK)}$).

Aufgrund der Tatsache, dass die Zellen des Generators eine grosse Querschnittsfläche ($A = 176,7 \text{ mm}^2$) bei geringer Dicke ($d = 4 \text{ mm}$) haben, ist der Wärmetransport stark konvektiv. Verstärkte Konvektionsströmung bei generell höheren Temperaturen erhöht scheinbar die Gesamt-Wärmeleitfähigkeit, was zu einer verminderten Temperaturdifferenz in der Nähe der IL- Elektrode-Grenzfläche führt.

WP5: Push-Pull Studie zur Bestandsaufnahme der Ergebnisse und deren Valorisierungspotential

Am Ende dieses Projekt sollten folgende Einsichten vorliegen, die das Valorisierungspotential dieser Technologie beschreiben:

- **In welchem Temperaturbereich kann mit dieser Technologie ihren besten Wirkungsgrad erreichen?**

Die Studie hat gezeigt dass bei gleicher Temperaturdifferenz über dem TEG die Umgebungstemperatur möglichst hoch sein muss. Bei 165°C (heiße Elektrode) und 145° kalte Elektrode konnte eine 35-mal höhere Leistungsausbeute als bei 30° C (heiße Elektrode) und 10° C (kalte Elektrode) erzielt werden. Wo die Leistungsobergrenze für IL-TEGs liegt wissen wir zum gegebenen Zeitpunkt nicht, der Grenzwert muss noch im Hochtemperaturbereich ausgeschöpft werden.

- **Ist dieser Wirkungsgrad rein durch die Temperatur-Differenz gegeben und weniger durch einen entsprechenden Bereich?**



Der Wirkungsgrad ist immer durch eine hohe Temperaturdifferenz erhöht, jedoch bei höherer Umgebungstemperatur ist er immer höher. Der Wirkungsgrad hängt zudem vom Redox-Paar dessen Konzentration ab. Die Obergrenze (bzgl.) Umgebungstemperatur konnte noch nicht ausgeschöpft werden, die Experimentelle Anordnung für diese Messung der hohen Temperatur angepasst werden (300-400 °C)

- **In welchen Bereichen ist diese Technologie erfolgsversprechend?**

Aus Gründen der hohen Flexibilität wurde als erstes Anwendungsgebiet (Valorisierung) die Medizintechnik identifiziert; aufgrund der Messungen könnte es sinnvoll sein, auch Hochtemperaturanwendungen zu evaluieren. Eine Parallelstudie wurde im Rahmen eines Swiss-Space Projektes gestartet (THESEUS). Diese interessante Hochtemperatureigenschaft ist in Figs. 36 und 37 dargestellt:

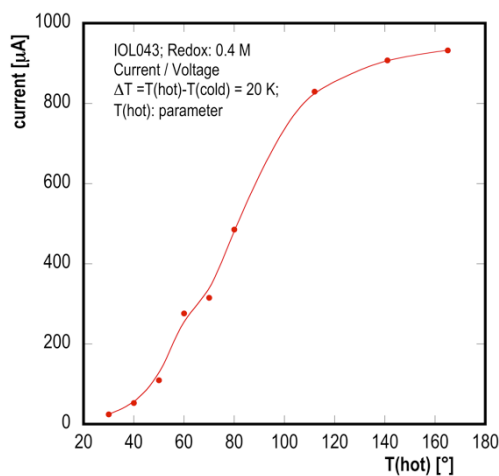


Fig. 36: Stromes am maximum power point (MPP) des TEGs. Die 3 Plateaupunkte im oberen Bereich sind die Punkte am Ende der monotonen Fig. 23

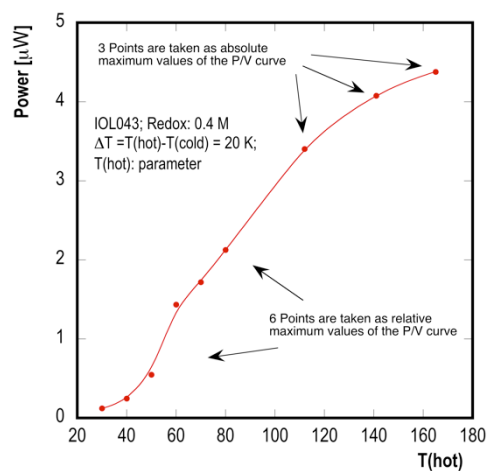


Fig. 37: Leistung am MPP der Kurven aus Fig. 24. Die drei oberen Punkte sind die Werte am Ende der monotonen Kurve; die anderen wurden vom lokalen Maximum genommen.

Anhand der Kurven in Fig. 36/37 wird ersichtlich, dass ein Sättigungsstrom noch nicht erreicht wurde. Ermittelt man den Maximalen Power Point aus Fig. 24, findet man ein relatives Maximum höchstens für die Kurve 80 – 60. Ab den Kurven 110 -91 würde die wahren Maxima höher liegen. Unter Berücksichtigung dieser Tatsache geht aus Fig. 37 hervor, dass der global heissere Generator bei der gleichen Temperaturdifferenz eine etwa 35-mal höhere Leistung bei $T(\text{hot})=165^{\circ}\text{C}$ als bei $T(\text{hot}) = 30^{\circ}\text{C}$ liefert.

- **Welche Anwendungen stehen im Vordergrund und wie sieht ein Vergleich mit konventionellen TEGs aus?**

1. Mechanische Flexibilität:

Für IL-TEGs stehen Anwendungen im Vordergrund, bei denen mit geringen Wärmeströmen (z.B. Körperoberfläche) Systemspannungen generiert werden können, bei denen Mikrosysteme zu medizinische Kontroll- und Überwachungsaufgaben herangezogen werden sollen. Dabei wird



besonders an den DC-DC Konverter von EM-Marin gedacht (E 8500), der für die Anlaufphase (Kaltstart) lediglich 300 mV an Spannungsdifferenz benötigt und im Normalbetrieb schon bei 80 mV arbeitet.

Zur Verdeutlichung, dass bei geringen Wärmeströmungen bereits eine „verwendbare“ Betriebsspannung generiert werden kann, soll dieser einfache physikalische Zusammenhang dienen:

$$\frac{dQ}{dt} = \lambda \cdot A \frac{\Delta T}{l}$$

$$S_E = \frac{\Delta U}{\Delta T} \quad \Delta U = S_E \cdot \Delta T$$

$$\Delta U = \frac{S_E \cdot l \cdot \dot{Q}}{\lambda \cdot A}$$

dQ/dt : Wärmestrom:

S_E : Seebeck Koeffizient

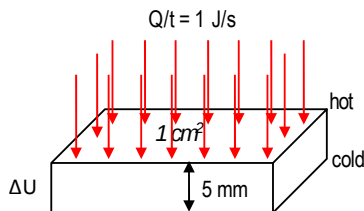
ΔT : Temperaturunterschied zwischen den Elektroden

ΔU : Spannungsdifferenz die sich aufbaut.

λ : Wärmeleitfähigkeit W/m K.

l : Dicke des Generators

A : Fläche durch die der Wärmestrom fließt.



Beispiel 1: Ein TEG aus Bi_2Te_3 wird von einem Wärmefluss von 1 J/s durchsetzt. ($\lambda=1.2 \text{ W/mK}$; $S_E=287 \mu\text{V/K}$).

Die generierte Spannung ergibt 0.012 V und die Temperaturdifferenz zwischen den Elektroden beträgt 41°C.

Beispiel 2: Ein TEG aus EAN (IL) ($\lambda=0.18 \text{ W/mK}$; $S_E=629 \mu\text{V/K}$)

Die generiert bei selbem Wärmefluss die Spannung von 0.175 V und eine Temperaturdifferenz zwischen den Elektroden von 276°C.

In beiden Beispielen wurden 5 mm Dicke und 1 cm² Fläche angenommen

Es ist aus der unteren Gleichung ersichtlich, dass sich bei geringerer Wärmeleitung (gleichem Wärmefluss per Generatorfläche und Dicke und Seebeck-Koeffizient), eine große Potentialdifferenz aufbauen kann. Für TEGs basierend auf ILs kann die Wärmeleitfähigkeit zehnmal geringer sein als bei Solid-state TEGs.

2. Hoch Temperatur Anwendungen:

Die Thermische Stabilität von ILs ist hoch im Gegensatz zu Bi_2Te_3 (Zersetzungstemperatur 250 ° C); es gibt ILs TEGs wie Tetraethylammonium-tetrafluoroborat $[\text{TEA}]^+[\text{BF}_4]^-$, die bis 750° C stabil sind. Solche Substanzen können wegen der höheren Carnotwirkungsgrades in Betracht kommen. Die Wahl der Materialien für das ‚Housing‘ der Flüssigkeit im Generator müsste dann entsprechend angepasst werden. Bis 400 °C könnte PEEK in Frage kommen, für höhere Temperaturen müssten Keramiken zum Einsatz kommen; es ist klar dass dann von mechanischer Flexibilität keine Rede mehr ist.

3. Weltraum-Anwendungen:

Im Projekt THESEUS (von Swiss Space Center gefördertes Projekt) konnte gefunden werden, dass sich auf einer Silikon-Folie(3 mm dicke) im Weltraum-Vakuum, die je nach Sonnen /Schatten Beschichtung 200°-168° einstellt. Die Wärmeleitfähigkeit von Silicon (Kautschuk) typischerweise 0.15 W/mK was praktisch identisch mit der Wärmeleitfähigkeit der ILs ist. Man kann davor ausgehen dass man relativ einfach ein Device hat dass sich im Weltraumeinsatz eignet.



- **Welche Anwendungen stehen bei dieser Technologie im Vordergrund und welches ist der energetische (Enabler) und/oder umwelttechnische Nutzen (Batterie-Ersatz). Gibt es allenfalls weitere Anwendungen, die fürs BFE von Interesse sein könnten?**

Ionische Flüssigkeiten sind unvergleichbar ökologischer als Bi_2Te_3 in seiner Herstellung und Entsorgung; Das Kostenreduktionspotential ist für ILs interessant weil z.B. EAN aus C, H, N, O besteht und Bismut und Tellur zu 0.002 ppm in der Erdkruste vorkommen und als Spekulationselemente zu bezeichnen sind. Die reduzierte Giftigkeit der ILs sind natürlich im gesamten medizinischen Bereich willkommen. Für den Mitteltemperaturbereich würden Anwendungen auf dem Gebiet der E-Automobiltechnik Sinn machen, hierbei entstehen beim Lade- Entladeprozessen von Li-Batterien höhere Temperaturen die mit Hilfe von IL-TEGs verstromt werden könnten, weiterhin in Bremsanlagen wo einerseits Energie zurückgespeist wird jedoch ein Teil unweigerlich in Form von Wärme anfällt.

- **Wie steht die Technologie im Vergleich zu heute käuflichen TEGs. Was sind die wesentlichen Vor- und auch Nachteile und was zeichnet diese Technologie besonders aus.**

IL-TEG sind noch in sehr frühem Stadium; die heutige TEG Technologie greift beinahe auf 100% auf Bi_2Te_3 zurück. Die IL-Technologie, hingegen, kann auf eine breite Plattform verschiedener vielversprechender Materialien in Form von ILs zurückgreifen.

Flüssigkeiten als aktives thermoelektrisches Material erlauben den Aufbau eines flexiblen, biegbaren TEG-Moduls, das sich der Oberfläche anpasst. Dies ermöglicht neue Anwendungsgebiete (Stichwort: Wearable Electronics).

- **Was ist das theoretische Potential bezüglich Wirkungsgrad, wo sind die Limiten.**

Wir beobachten einen monotonen Anstieg der absoluten Leistung wenn $T(\text{hot})$ zunimmt. Die generierte Ausgangsleistung hängt ebenfalls vom Redox-Paar und dessen Konzentration ab. Bisher wurde nur das Redox-Paar Iodide/Triiodide in unterschiedlichen Konzentrationen verwendet.

- **Wer forscht sonst noch weltweit an dieser Technologie (Wo befinden sich weitere Forschungsgruppen) und was ist der weltweite Stand der Technik.**

Es gibt im wesentlichen eine Gruppe in Australien, die Materialstudien vornimmt, jedoch wenig auf dem Sektor Devices macht [3,4].

- **Ist die Schweiz dabei führend, oder wie positioniert sich die Schweiz im internationalen Umfeld.**

Wir glauben, dass wir auf dem Device- und Materialsektor eine Führungsrolle innehaben; ein wichtiger Aspekt sind zwei Background Patente zur Realisierung der Reihenverschaltung und des Packagings von Flüssigkeiten [1,2].



- **Welche Forschungsschritte stehen an und was würden diese konkret bedeuten.**

Das Potential der ILs ist sehr gross und muss ausgeschöpft werden (Synthese weiterer vielversprechender ILs). Die Verständnis der Transporteffekte ist im Detail noch ungenügend bekannt und muss deshalb soweit getrieben werden bis Vorhersagen getroffen werden können. Weiterhin muss die Rolle der Redoxpaare präzisiert werden; über sie geht der Thermostrom. Ebenfalls Strombestimmend ist die Ladungsträgerextraktion aus der Flüssigkeit zu den Elektroden.

- **Welche technischen Herausforderungen sind in kommenden Forschungsanstrengungen zu bearbeiten.**

Sicherlich muss im nächsten Schritt der Hochtemperaturaspekt voll ausgelotet werden, für unsere Studien hat sich EAN als bester Kandidat herausgestellt; diese Flüssigkeit wurde dann bis 165°-145° getestet. EAN ist ein protisches IL das als relativ instabil ab 350° gewertet wird. Völlig offen ist wie sich andere ILs bei hohen Temperaturen (z.B. 450°-500°) verhalten. Tendentiell konnte man beobachten dass alle gemessenen Aktivierungsenergien um 0.1 – 0.3 eV liegen, das bedeutet dass die elektrische Leitfähigkeit monoton gegen 1000° (bis zum „chemischen Exitus“ der Flüssigkeit) zunimmt, während die Viskosität monoton abnimmt. Es ist nicht klar ob die Zunahme der Leitfähigkeit für die 35 fache Erhöhung der Wärmeflusskonversion ausschlaggebend ist oder ob die Aktivierung von Ladungsträgern über die Flüssigkeits-Elektroden Barriere einen entscheidenden Einfluss darauf hat.

Es muss aber bedacht werden, dass die Herstellung von IL-TEGs technologisch völlig unüblich ist: Ein Volumen von einigen Mikrolitern an Flüssigkeit muss verkapselt und elektrisch verschaltet werden. Unsere Arbeit hat gezeigt, dass dies im Niedertemperaturbereich möglich ist. Der Weg zum kommerziellen Produkt geht jedoch über die Standardisierung und das Yield-Management der Einzelschritte. Hohe Integrierbarkeit, Anpassbarkeit an Nischen-Problemstellungen, Umweltaspekte, Kombination mit neuen Bauteilen besonders an den von EM-Marin entwickelter DC-DC Konverter type E8500 (Kaltstart bei 300 mV, nach Kaltstart Funktionalität bei 80 mV). Dieser Konverter hat den höchsten Konversionswirkungsgrad hinsichtlich der Stromerzeugung mit menschlicher Körperwärme.

Diskussion / Würdigung der Ergebnisse.

Eine Serie von mehr als 15 ILs wurde charakterisiert. Sowohl positive (p-Typ IL) als auch negative Zell-Spannungen (p-Typ IL) wurden gemessen. Für alle ILs steigt die Zell-Spannung mit der Temperatur an. Die höchsten S_E –Werte wurden für Ethylammonium-Nitrat (EAN) gemessen. Eine maximale Leistung von ca. 1.5 μ W wurde für eine Konzentration von 0.4 mol/L gemessen.

Die Messungen zeigen, dass der Strom nicht linear mit der Konzentration der Ladungsträger anwächst und der Ladungsträger-Transport in der Zelle und der Ladungsübergang an der Grenzfläche Elektrode/IL als leistungslimitierender Faktor identifiziert werden konnte.

Es wurde der Nachweis erbracht, dass eine zusätzliche thermische Aktivierung an der kalten Elektrode die Leistung des TEG erhöht.

Ein Prototyp mit 34 Zellen in Reihenschaltung wurde gefertigt. Eine Seite des TEGs (17 Zellen) werden mit einem „p-typ“ IL und 17 Zellen von der anderen Seite aus mit einem „n-typ“ IL gefüllt. Mit diesem Prototyp wurde ein Seebeck Koeffizient von 9.24mV/K gemessen. Die Leistung des TEG-Moduls wurde gemessen. Mit EAN („p-typ“ IL) konnten 0.7 μ W und mit PMIM I („n-typ“ IL) 1.8 nW



erzielt werden. Eine Gesamtleistung des Prototyps von 20 nW konnte gemessen werden. Aus den Werten kann geschlossen werden, dass der Innenwiderstand der mit PMIM I-gefüllten Zellen sehr hoch ist und dies den Strom limitiert. Dank des Projektes konnten wichtige Weiterentwicklungen basierend auf den Ergebnissen des CH-POL Projektes ENERLIQ durchgeführt werden.

Das wichtigste Ergebnis besteht in der zuvor unbekannten Annomalie, dass der Wirkungsgrad bei gleicher Temperaturdifferenz zwischen heisser und kalter Elektrode von der Temperatur des Umfeldes abhängt und bei globaler Erwärmung um den Faktor 35 von 30° C (hot) auf 165°C (hot), gesteigert werden kann. TEGs basierend auf ILs waren ursprünglich für die Verstromung menschlicher Körperwärme vorgesehen; die Kompatibilität bei hohen Temperaturen setzt neue Aspekte.

Weiterhin trug die Förderung durch dieses Projektes dazu bei, den ersten funktionierenden serienverschalteten Prototypen mit 34 Kontakten zu realisieren.

Ergebnisse dieses Projektes wurden auf dem 4th. International Symposium on Energy challenges & Mechanics /Aberdeen Scotland 2015, präsentiert. Eine Publikation ist akzeptiert und in Druck.

Schlussfolgerungen, Ausblick, nächste Schritte nach Projektabschluss

TEGs konvertieren thermische Energieflüsse weiterhin mit geringem Wirkungsgrad und können sich, gemessen an photovoltaischen Lösungen, nur auf Nischenanwendungen beschränken.

Aufgrund der etwa zehn mal geringeren Wärmeleitfähigkeit als konventionelle Festkörper können ionische Flüssigkeiten bei geringeren Wärmeflüssen höhere Generatorspannungen aufbauen.

Im Vergleich zu konventionellen solid-state Lösungen für TEGs kann bei Ionischen Flüssigkeiten als thermoelektrisch aktive Substanzen auf umweltfreundlichere Elemente wie C, N, H, O, Cl, I anstelle Bi, Te, Sb, etc., zurückgegriffen werden.

Nächste Schritte

Die Pioniererfahrung der HE-ARC auf dem Gebiet flüssiger TEGs wurde von einem H2020 Konsortium geschätzt und die HE-ARC wurde zur Teilnahme an einem FETPROACT Projekt eingeladen. Das Projekt MAGENTA wurde am 12.04.2016 eingereicht. Die Aktivitäten der HE-ARC im Rahmen des EU-Projektes ist die Herstellung und Untersuchung von Mittel-Temperatur TEGS (250°C-450°C) Generatoren, sowie die Rolle der selektiven Elektrodenbelegung zur Erzeugung der Generatorspannung. In dem Projekt ist weiterhin die Herstellung von Prototyten von magneto-thermoelektrische Generatoren für die Automobilindustrie geplant.

In der Schweiz hat ein von der HES-SO gefördertes Projekt begonnen (01.02.2016)*, bei dem neue ILs basierend auf den Ergebnissen der Simulation aus dem CH-POL Projekt ENERLIQ synthetisiert werden sollen. Diese Arbeiten werden von prof. E. Vanoli der HE-Fribourg durchgeführt. Im selben Projekt werden an der HE-ARC komplette hoch integrierte Devises hergestellt; dabei wird auf die Ergebnisse, die in diesem Projekt erarbeitet wurden, zurückgegriffen. Weiterhin werden an der HE-ARC Via-strukturen getestet (Fig. 10). Es gibt immer noch Bedarf an ILs die gleichwertige Generatoren allerdings mit negativem Seebeck Koeffizient liefern können. Hier ist weiterhin Basisarbeit notwendig.



* IL-TEG (Synthèse et modification de la structure des liquides ioniques pour optimiser leurs propriétés thermoélectriques) funded by HES-SO, 2016-2018, Grant Nr. 011-2015-PI.

Als anwendungsorientiertes Projekt in der Schweiz ist ein KTI Projekt mit der EPFL und ASULAB geplant. Hierbei sollen die flexiblen TGs mit ionischen Flüssigkeiten and den von Elektronik-Marin entwickelten DC-DC Konverter Typ E8500 angepasst werden. Hiermit soll ein Energieeintrag erzielt werden, der es ermöglicht, bei Körpertemperatur Dank der Differenz zur Umgebungstemperatur Mikrosysteme zu betreiben. Hierbei wird besonders an medizintechnische- und Konsumeranwendungen gedacht.

Zusätzlich sind wir bestrebt, den „Hochtemperatur“-Aspekt weiter zu verfolgen. Die ausserordentliche Stabilität von ILs erlaubt es, in den konventionellen Automobilbereich einzudringen. Die dabei auftretenden Temperaturunterschiede (Verbrennungsmotor, Abgas, etc) erlauben es, wesentlich höhere Carnot-Wirkungsgrade zu erzielen.

In einem vom Swiss Space Center Projekt geförderten Projekt wurde eine etwa 3 mm dicke Silikon-Folie (PDMS) auf einer Seite mit einer schwarzen Grafitsschicht und auf der abgekehrten Seite mit einer Aluminiumschicht versehen. Die Folie (Thermoblanket) wurde im Hochvakuum (10^{-7} mbar) auf einer Seite einer mit AM0 vergleichbaren Lichtquelle bestrahlt, die abgekehrte Seite verlor ihre Energie über Wärmestrahlung. Mit dieser Anordnung heizte sich die Sonnenseite auf 188° C auf, wobei die abgekehrte Seite 32° C kälter war. Das „Thermoblanket“ besitzt nun die selbe Leitfähigkeit wie typische ionische Flüssigkeiten (0.18 W(Km)), weshalb die Generatoren direkt in Silikonblankets eingegossen werden können. Sicherlich wird auch in diesem Falle der Wirkungsgrad viel geringer sein als bei Solarzellen; jedoch sind die Strukturen sehr robust gegen Erschütterungen und können im Stand-alone Betrieb kleine Kameras und Netzwerke versorgen.

Zu finden in: <http://www.space.ethz.ch/for-professionals/Call-for-Ideas-2015/Cfi-2015-Results.htm>

In einem späteren Projekt werden dann effizientere Beschichtungen entwickelt, die ohne Kühlung, „einfach in die Sonne gehängt“, grössere Temperaturunterschiede erzeugen können. TEGs im Weltraum können als 4 Terminal Lösung in Verbindung gebracht werden. Hierbei trägt der TEG zu Kühlung der Solarzelle bei.

Für ein zukünftiges Projekt würden Generatoren im mittel bis Hochtemperaturbereich entwickelt werden.

Wissenstransfer

Eine erste Valorisierung geschieht in Verbindung mit dem H2020 FETPROCT Projekt; hierbei wird mit Industriepartnern im EU Umfeld zusammengearbeitet (FIAT) und über EU-Förderung kann die Technologie weiter verbessert und erschlossen werden. Im Sinne der Schweizer Wirtschaft wurden vor der internationalen Zusammenarbeit zwei Background Patents erteilt; dadurch kann eine Valorisierung erzielt werden, selbst wenn die entwickelte Technologie von einem ausländischen Partner umgesetzt wird.

Für zukünftige Projekte sucht die HE-ARC weitere Partner und Förderunterstützung in der Schweiz.



Referenzen

- [1] H. Keppner, M. Benkhaira, *Method for producing a plastic membrane device and the thus obtained device*, Patent WO/2006/063955, 2004.
- [2] H. Keppner, Highlyintegrated miniature thermoelectric converter, Patent WO/2003/063257 PCT/CH2003/000016, 2003.
- [3] T. Abraham, et al., "High Seebeck coefficient redox ionic liquid electrolytes for thermal energy harvesting", Oregon: RSC, *Energy & Environmental Science*, 2013.
- [4] V. Zinovyeva, S. Nakamae, M. Bonetti, M. Roger. "Enhanced Thermoelectric Power in Ionic Liquids", *ChemElectroChem*, vol 1, issue 2, pp. 426-430, 2014

Unsere Publikationen auf dem Gebiet:

- [5] S. Uhl, E. Laux, T. Journot, L. Jeandupeux, J. Charmet, H. Keppner ; *Development of Flexible Micro-Thermo-electrochemical Generators Based on Ionic Liquids* ; *Journal of Electronic Materials* ; DOI: 10.1007/s11664-014-3126-1 © 2014 TMS.
- [6] Stefanie Uhl , Michaël Pellet, Jessica Tschanz, Edith Laux, Tony Journot, Laure Jeandupeux, Herbert Keppner ; *Fabrication of highly-integrated thermoelectric generators based on Ionic Liquids* ; submitted to: Elsevier Science direct *Materials Today* ; *Proceedings of the 12th European Conference on Thermoelectrics Madrid*, 2014.
- [7] H. Keppner, S. Uhl, E. Laux, L. Jeandupeux, J. Tschanz, T. Journot. "Ionic Liquid-based Thermoelectric Generator: Links between Liquid Data and Generator Characteristics", *Materials Today: Proceedings* 2, pp. 680-689, 2015.
- [8] E. Laux, S. Uhl, T. Journot, J. Brossard, L. Jeandupeux, H. Keppner. "Aspects of protonic ionic liquid as electrolyte in thermoelectric generators", *Journal of Electronic Materials: Conference Proceedings ICT & ECT* 2015.
- [9] Stefanie Uhl, Edith Laux, Tony Journot, Loïc Piervittori, Laure Jeandupeux and Herbert Keppner, *Potential of Thermoelectric Generators based on Ionic Liquids*; to be published in *Journal of energy Challenges and Mechanics*, Volume 1, 2015.

Weitere Publikationen

- M. Naddaka, F. Asen, S. Freza, M. Bobrowski, P. Skurski, E. Laux, J. Charmet, H. Keppner, M. Bauer, J.-P. Lellouche, Functionalization of Parylene During Its Chemical Vapor Deposition, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, Vol. 49, 2952--2958 (2011).
- D. Wileńska, I. Anusiewicz, S. Freza, M. Bobrowski, E. Laux, S. Uhl, H. Keppner, P. Skurski, Predicting the viscosity and electrical conductivity of ionic liquids on the basis of theoretically calculated ionic volumes, *Molecular Physics*, 2015, Vol. 113, No. 6, 630--639, <http://dx.doi.org/10.1080/00268976.2014.964344>,
- Anita Sosnowska, Maciej Barycki, Agnieszka Gajewicz, Maciej Bobrowski, Sylwia Freza, Piotr Skurski, Stefanie Uhl, Edith Laux, Tony Journot, Laure Jeandupeux, Herbert Keppner and Tomasz Puzyn, Towards the application of structure-property relationship modeling in material science: Predicting the Seebeck coefficient for ionic liquids, *ChemPhysChem* 2016, 17, 1--11, DOI: 10.1002/cphc.201600080