

Thomas Stöcker

Delafossite für die thermo-
elektrische Energiewandlung
bei hohen Temperaturen

Delafossite für die thermoelektrische Energiewandlung bei hohen Temperaturen

Von der Fakultät für Ingenieurwissenschaften
der Universität Bayreuth
zur Erlangung der Würde eines
Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)
genehmigte Dissertation

von

Thomas Stöcker, M.Sc.

aus

Bayreuth

Erstgutachter: Prof. Dr.-Ing. Ralf Moos

Zweitgutachter: Prof. Ph.D. P.A. Fuierer

Tag der mündlichen Prüfung: 18. Oktober 2018

Lehrstuhl für Funktionsmaterialien

Universität Bayreuth

2018

Bayreuther Beiträge zu Materialien und Prozessen

Band 9

Thomas Stöcker

**Delafossite für die thermoelektrische
Energiewandlung bei hohen Temperaturen**

Shaker Verlag
Aachen 2019

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

Zugl.: Bayreuth, Univ., Diss., 2018

Copyright Shaker Verlag 2019

Alle Rechte, auch das des auszugsweisen Nachdruckes, der auszugsweisen oder vollständigen Wiedergabe, der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen und der Übersetzung, vorbehalten.

Printed in Germany.

ISBN 978-3-8440-6496-4

ISSN 1866-5047

Shaker Verlag GmbH • Postfach 101818 • 52018 Aachen

Telefon: 02407 / 95 96 - 0 • Telefax: 02407 / 95 96 - 9

Internet: www.shaker.de • E-Mail: info@shaker.de

Imagination is more important than knowledge.
For knowledge is limited,
whereas imagination embraces the entire world,
stimulating progress, giving birth to evolution.

Albert Einstein

Vorwort der Herausgeber

Strom aus Wärme mit sogenannten thermoelektrischen Generatoren zu erzeugen, kann dazu beitragen, Energieumwandlungsprozesse effizienter zu gestalten. Der Vorteil thermoelektrischer Generatoren besteht darin, dass keine bewegten Teile notwendig sind und spezifisch weniger Volumen benötigt wird.

Für den Einsatz bei hohen Temperaturen werden in jüngster Zeit vermehrt oxidische Materialien für den Einsatz in thermoelektrischen Generatoren diskutiert. Vorteilhaft kommt hinzu, dass man – zumindest dem ersten Anschein nach – bei Oxiden erwarten kann, dass sie in Luft bei hohen Temperaturen oxidationsstabil betreibbar sind und daher keine Alterungseffekte auftreten sollten.

Hier setzt die vorliegende Arbeit an. Es werden auf Kupfer und Eisen basierende Delafossite untersucht, die als Alternative zu den aktuell verwendeten Hochtemperatur-Thermoelektrika in der Literatur einige Beachtung finden. Hintergrund ist, dass sie sowohl gut elektrisch leitfähig sind als auch einen großen Seebeck-Koeffizienten und damit eine hohe ZT-Zahl (Figure of Merit) aufweisen und gemäß Literatur bis zu einer Temperatur von 1000 °C eingesetzt werden können.

Fragen der Stabilität, der thermoelektrischen Eigenschaften und der elektrischen Leitfähigkeitseigenschaften bei hohen Temperaturen bei von Luft abweichenden Umgebungsatmosphären sind ein Teil dieser Arbeit. Weiterhin beschäftigt sie sich mit den thermodynamischen Bedingungen, um phasenreine Delafossite herstellen zu können. Mit Hilfe von Ellingham-Diagrammen wurde ein Prozessfenster zur einphasigen Herstellung und zum stabilen Betrieb der Kupfer-Eisen-Delafossite entwickelt. Im weiteren Verlauf der Arbeit wird auch das vielversprechende neuartige Verfahren der aerosolbasierten Kaltabscheidung (auch Aerosoldepositions-methode, ADM) eingesetzt, um aus den phasenrein dargestellten keramischen Pulvern dichte Dickschichten herzustellen. Grundlegende defektchemische Betrachtungen, die das Verhalten der Schichten als Funktion der Temperatur und des Sauerstoffpartialdrucks erklären können, runden die Arbeit ab.

Bayreuth im November 2018

Prof. Dr.-Ing. Ralf Moos, Prof. Dr.-Ing. Gerhard Fischerauer

Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Synthese, Prozessierung und Charakterisierung von Kupfer-Eisen-Oxiden für deren Einsatz in thermoelektrischen Generatoren bei hohen Temperaturen. Ziel war es, eine ganzheitliche Bewertung dieser thermoelektrischen Materialien vorzunehmen und im Besonderen deren Verhalten bei Temperaturen über 700 °C detailliert zu untersuchen. Ein Hauptaugenmerk lag dabei auf der Optimierung der Herstellungs- und Prozessparameter, um eine wirtschaftliche Auslegung hochtemperaturtauglicher thermoelektrischer Generatoren zu ermöglichen.

Die untersuchten Kupfer-Eisen-Oxide gehören der Klasse der Delafossite an. Zwar konnte bei diesen bereits ein gutes thermoelektrisches Potential nachgewiesen werden, es existierte jedoch keine Herstellungsrouten zur phasenreinen Synthese von CuFeO_2 hoher Ausbeute. Aus diesem Grund sollte in dieser Arbeit eine optimale Herstellungsrouten dafür gefunden und die Möglichkeit der Dotierung von Delafossiten zur Verbesserung der thermoelektrischen Eigenschaften evaluiert werden.

Außerdem zeigte sich in früheren Veröffentlichungen, dass der Sauerstoffpartialdruck eine wichtige Einflussgröße während des Prozessierens darstellt. Deshalb sollte dessen Einfluss auf die Phasenstabilität untersucht und auf die thermoelektrischen Eigenschaften von CuFeO_2 ausgedehnt werden. Darüber hinaus stand ebenfalls die wirtschaftliche Prozessierung der Delafossite im Fokus. Hierfür wurde eine neuartige Beschichtungsmethode (Aerosol-Depositionsmethode) als kostengünstige Alternative zu konventionellen keramischen Technologien angewendet. Abschließend sollten die thermoelektrischen Eigenschaften dieser Schichten mit konventionell hergestellten Sinterkörpern verglichen und ein erstes, sehr einfaches defektchemisches Modell dotierter Delafossite erstellt werden.

Folgende Ziele standen somit bei dieser Arbeit im Mittelpunkt:

- Die phasenreine Synthese von CuFeO_2 , deren materialwissenschaftliche Charakterisierung und die Ermittlung einer optimalen Herstellungsrouten
- Die Beantwortung der Frage hinsichtlich der Phasenstabilität von CuFeO_2 in Abhängigkeit des Sauerstoffpartialdrucks
- Das Prozessieren der Delafossite mit Hilfe der Aerosol-Depositionsmethode und mittels konventioneller keramischer Technologien

- Die simulationsbasierende Entwicklung eines speziellen Transducers um die thermoelektrischen Größen von mittels der Aerosol-Depositions-Methode hergestellten Schichten zu messen
- Die thermoelektrische Charakterisierung der Delafossite bei hohen Temperaturen und unter variierendem Sauerstoffpartialdruck

Zunächst wurden die Delafossite synthetisiert, materialwissenschaftlich charakterisiert und deren Phasenstabilität untersucht. Dabei konnte anhand des Ellingham-Diagrammes in Kombination mit materialwissenschaftlichen Charakterisierungsmethoden gezeigt werden, dass es nur ein enges Prozessfenster gibt, in dem sich der Delafossit während der Synthese ausbildet und bei hohen Temperaturen stabil ist. Hinsichtlich der Phasenstabilität konnte gezeigt werden, dass es bei hohen Einsatztemperaturen und hohen Sauerstoffkonzentrationen zu einer Phasenumwandlung zu CuFe_2O_4 und CuO kommt. Dabei ändert sich ebenfalls der Leitfähigkeitsmechanismus, was ungewollte bipolare thermoelektrische Effekte zur Folge hat. Um dies zu vermeiden, wurde ein Sauerstoffpartialdruck-Stabilitätsfenster für die Anwendung von CuFeO_2 bei hohen Temperaturen ermittelt.

Delafossite wurden zunächst mit konventionellen keramischen Technologien prozessiert. Die hergestellten Sinterkörper waren sowohl mechanisch stabil und ließen sich auch gut prozessieren. Als alternative Herstellungsmethode wurde in dieser Arbeit die Aerosol-Depositions-Methode (ADM) verwendet, die es ermöglicht dünne, dichte keramische Schichten bei Raumtemperatur herzustellen. Durch den Wegfall des Hochtemperaturschrittes und der einfachen Verfahrensweise besitzt diese Technologie beträchtliche ökonomische Vorteile. Es konnten erfolgreich dünne CuFeO_2 -Schichten mit Schichtdicken bis zu 50 μm hergestellt werden, deren materialwissenschaftliche Charakterisierung ein porenfreies und dichtes Gefüge mit Korngrößen unter 100 nm aufzeigte.

Um die thermoelektrischen Eigenschaften dieser Schichten zu untersuchen, wurde ein neuartiger Transducer konzipiert, simulationsbasiert entwickelt und in Dickschichttechnik hergestellt. Gleichzeitig wurde auch die bisher verwendete thermoelektrische Messmethodik hinsichtlich der Messungen bei hohen Temperaturen und bei variablem Sauerstoffpartialdruck optimiert, um die Messgenauigkeit zu erhöhen.

Die anschließenden thermoelektrischen Untersuchungen fanden sowohl an Delafossit-Sinterkörpern, als auch an mittels der ADM hergestellten CuFeO_2 -Schichten statt. Zunächst wurde die Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit und des Seebeck-Koeffizienten bestimmt und der Einfluss der beiden Prozessierungsverfahren miteinander verglichen. Dabei wurde festgestellt, dass die Aktivierungsenergie aerosolprozessierter Delafossite größer als bei gesinterten CuFeO_2 ist. Als Ursache hierfür konnte das durch die Aufprallverfestigung entstandene feinkörnige, wenige zig-nm große Gefüge der Schichten

ermittelt werden. Bei diesem überwiegt der Einfluss der Korngrenzen auf die thermische Aktivierung der elektrischen Leitfähigkeit, da die Ladungsträger hier weitaus mehr Korngrenzen überwinden müssen als bei den konventionell hergestellten Sinterkörpern.

Im Gegensatz hierzu zeigte der Seebeck-Koeffizient bis 600 °C keinen Unterschied zwischen den Herstellungsverfahren, jedoch wiesen die aerosolprozessierten Delafossite bei höheren Temperaturen eine erhöhte Thermokraft auf. Im Unterschied zu den Ergebnissen der Untersuchungen zur elektrischen Leitfähigkeit ist dies jedoch nicht auf die Nanostrukturierung zurückführbar, da die Thermokraft eine geometrieunabhängige Größe darstellt. Der Effekt konnte jedoch mit dem Ausbau von Sauerstoff aus dem Kristallgitter erklärt werden. Dieser temperaturabhängige Diffusionsprozess ist bei hohen Temperaturen und dünnen Schichten besonders ausgeprägt, da sich hier das Defektgleichgewicht aufgrund der viel geringeren Schichtdicken deutlich schneller einstellt als bei dickeren Sinterkörpern. Um den Nachweis zu erbringen, dass die Sauerstoffkinetik von CuFeO_2 ein diffusionskontrollierter Vorgang ist, wurde der Einfluss des Sauerstoffpartialdruckes auf die thermoelektrischen Eigenschaften bei hohen Temperaturen untersucht.

Diese Messungen bestätigten dabei die Ergebnisse zur Temperaturabhängigkeit und ergaben ein schlüssiges Gesamtbild. Während an den dickeren Delafossit-Sinterkörpern selbst bei 900 °C auch nach 20 Stunden noch keine Gleichgewichtseinstellung beobachtet werden konnte, reagierten die dünnen, aerosolprozessierten Delafossit-Schichten innerhalb von Minuten auf die Sauerstoffpartialdruckwechsel. Dabei konnte an diesen Proben auch zum ersten Mal *in-operando* der Phasenwechsel von CuFeO_2 zu CuFe_2O_4 und CuO beobachtet werden. Diese Reaktion war sowohl bei den Untersuchungen zur elektrischen Leitfähigkeit als auch bei den Messungen des Seebeck-Koeffizienten feststellbar und erfolgte bei charakteristischen Sauerstoffpartialdrücken, die mit den berechneten Daten des Ellingham-Diagramms übereinstimmten. Auch die Seebeck-Koeffizienten der bei hohem Sauerstoffpartialdruck auftretenden bipolaren Mischphase stimmen sehr gut mit den berechneten Werten überein. Da diese Phase elektronenleitend ist, ist bei der Verwendung von Delafossiten in thermoelektrischen Generatoren darauf zu achten, dass sich der Sauerstoffpartialdruck innerhalb der Stabilitätsgrenzen von CuFeO_2 befindet, da sonst der Phasenwechsel dessen thermoelektrische Effizienz vermindert.

Die Untersuchungen zur Sauerstoffpartialdruckabhängigkeit der Delafossite waren auch ein erster Schritt zur defektchemischen Beschreibung dieser Materialklasse. Hierbei spielte vor allem die Aerosol-Depositions-Methode eine entscheidende Rolle, da aufgrund des geringen Sauerstoffdiffusionskoeffizienten von CuFeO_2 nur an den dünnen Schichten belastbare Messungen in Abhängigkeit des Sauerstoffpartialdrucks durchführbar waren. Nur damit konnte ein erstes, einfaches defektchemisches Modell dotierter Delafossite aufgestellt werden.

In dieser Arbeit wurde CuFeO_2 erfolgreich materialwissenschaftlich beschrieben und deren thermoelektrische Eigenschaften detailliert untersucht. Zwar weisen die vorgestellten Delafossite keine besonders hohe thermoelektrische Effizienz auf, dennoch stellen sie einen attraktiven Kandidaten für Hochtemperaturanwendungen thermoelektrischer Werkstoffe dar, da sie einfach herstellbar, kostengünstig und nicht-toxisch sind. Mit der Aerosol-Depositions-Methode wurde zudem ein Verfahren angewendet, mit dem sehr leicht und ökonomisch große Materialmengen prozessiert werden können, so dass Delafossite ein gutes Potenzial als kostengünstiges Hochtemperatur-Thermoelektrikum für die Verwendung in thermoelektrischen Generatoren aufweisen.

Summary

The present work deals with the synthesis, processing and characterization of Copper-Iron-Oxides and their usage in thermoelectric generators at elevated temperatures. The intention of this thesis was to develop a holistic evaluation of this thermoelectric material, with special focus on the application at temperatures above 700 °C, since up to now only few materials exhibit good thermoelectric properties at high temperatures. It was a key aspect to optimize both synthesis parameters and process parameters in order to achieve an economic design of a thermoelectric generator.

Copper and Iron are abundant. Their investigated Oxides belong to the Delafossites. While their good thermoelectric performance has already been proven, no synthesis route to obtain phase-free CuFeO_2 with high yield has been known up to now. Therefore, an optimized synthesis route and the possibilities of doping the Delafossites should have been evaluated, in order to improve their thermoelectric properties.

Previously published work showed a strong dependence of the oxygen partial pressure on the processing of Delafossites. For this reason, its influence on the phase stability was investigated and expanded to the thermoelectric properties of CuFeO_2 . Over and above, the economic processing of the Delafossites was in the focus, whereby the novel Aerosol Deposition Method as cost-efficient alternative to conventionally used ceramic technology was employed. Finally, the thermoelectric properties of the CuFeO_2 films were compared to Delafossites sintered bodies and a first, simple defect-chemical model of doped CuFeO_2 was introduced.

Subsequently, the present work focuses on:

- The free of phase-shift synthesis of CuFeO_2 , its material characterization and the determination of an ideal synthesis route
- The investigation of the phase-stability with subject to the oxygen-partial-pressure
- The processing of Delafossites with the Aerosol Deposition Method and conventional ceramic technologies
- A model-based design of a novel measurement transducer for the aerosol processed films

- The thermoelectric characterization of CuFeO_2 at elevated temperatures with varying oxygen partial pressures

First of all, the Delafossites were synthesized and both the material specific properties and the phase stability were investigated. By combining the Ellingham-Diagram for CuFeO_2 and the material characterization, a narrow process window was found in which the Delafossites form during the synthesis and remain stable at elevated temperatures. A phase-change to CuFe_2O_4 and CuO was observed at high temperatures and high oxygen partial pressures, resulting in undesired bipolar thermoelectric effects. Consequently, operating parameters with respect to the oxygen partial pressure for the usage of CuFeO_2 at high temperatures were specified.

Initially, the Delafossites were processed using standard ceramic technologies and the obtained sintered bodies exhibit a very good mechanical stability and facile workability. The Aerosol Deposition Method was used as an alternative process technology, enabling the formation of thin, dense ceramic films at room temperature. CuFeO_2 films with thicknesses up to 50 μm were successfully produced with the Aerosol Deposition Method and their material properties showed a non-porous texture with grains sizes below 100 nm.

In order to measure the thermoelectric properties of the films, a novel transducer was FEM-based designed and successfully produced in thick film technology. Simultaneously, the as yet utilized method for measuring thermoelectric properties at elevated temperatures with varying oxygen partial pressure was optimized in order to enhance the measurement accuracy.

Finally the investigation of the thermoelectric properties of the Delafossite sintered bodies and AD-films was conducted. First of all, the temperature dependence of the electrical conductivity and the Seebeck coefficient was determined and the influence of the process technology itself was examined. The results indicated a higher activation energy of the conductivity for aerosol deposited films compared to sintered bodies. The fine texture at the nanoscale of aerosol-processed films was identified as the source. Here, the charge carriers need to overcome numerous grain-boundaries in comparison to sintered bodies, hence this effect predominates the thermal activation of the electrical conductivity.

Contrarily, the Seebeck coefficient showed no difference with respect to the process technologies up to 600 °C, but at higher temperatures the AD-films exhibited an increased Seebeck coefficient. In contrast to the results of the activation energy, this behavior could not be explained with the texture, since the thermopower is independent of geometry. However, this effect was attributed to the removal of oxygen from the crystal lattice. This temperature-controlled diffusion process is especially pronounced with thin aerosol deposited films, since the equilibrium state is reached much faster compared to thick sintered

bodies. To prove that the oxygen equilibration kinetics is controlled by diffusion, the influence of the oxygen partial pressure on the thermoelectric properties at high temperatures was examined.

These measurements confirmed the results of the temperature dependency and provided a coherent general view. While the thick Delafossite sintered bodies didn't reach an oxygen equilibration at 900 °C even after 20 h, the thin aerosol deposited films responded on the oxygen partial pressure variations within minutes. Moreover, the phase transformation of CuFeO_2 to CuFe_2O_4 and CuO could be observed *in operando* for the first time. This reaction was observed in both electrical and thermopower measurements and occurred at characteristic oxygen partial pressures, in good agreement with the calculated Ellingham-Diagram. The thermoelectric properties of the bipolar mixed phase, occurring at high oxygen partial pressures, were in good compliance with the calculated values. Since this phase exhibits n-type conduction, the formation needs to be prevented when using Delafossites in thermoelectric generators, otherwise the thermoelectric efficiency will decrease.

The studies on the dependency of the conductivity on the oxygen partial pressure were also a first step in the defect-chemical description of these materials. Above all, the novel aerosol deposition method played a decisive role. As a result of the low coefficient of oxygen-diffusion of CuFeO_2 , resilient measurements were solely feasible at the thin aerosol processed CuFeO_2 -films and a first, simple defect-chemical model of doped Delafossites could be set up.

In this work, Delafossites were successfully described in terms of material science and its thermoelectric properties were examined in detail. Although the presented CuFeO_2 do not have a particularly high thermoelectric efficiency, they nevertheless represent an attractive candidate for high-temperature applications of thermoelectric materials, since they are easy to produce, inexpensive and non-toxic. In addition, the Aerosol Deposition Method has been employed, enabling to process very large quantities of material in an economic way, giving Delafossites a good potential as a low cost, high temperature thermoelectric for use in thermoelectric generators.

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung	i
Summary	v
1 Einleitung	1
2 Grundlagen	4
2.1 Theorie des thermoelektrischen Effektes	5
2.2 Energiewandlung auf Basis des thermoelektrischen Effekts	11
2.3 Materialien für die Anwendung in thermoelektrischen Generatoren	16
2.3.1 Thermoelektrische Materialien für Hochtemperaturanwendungen	16
2.3.2 Delafossite als neue Materialklasse für thermoelektrische Anwendungen	23
3 Zielsetzung der Arbeit und neuartige Idee	30
4 Synthese und materialwissenschaftliche Charakterisierung von Delafossiten	32
4.1 Materialsynthese und Variation der Herstellungsbedingungen	32
4.2 Charakterisierung der Delafossite und Diskussion der experimentellen Befunde	34
4.3 Stabilität von Delafossiten	44
4.4 Zusammenfassung der Materialsynthese	54
5 Probenherstellung und Messmethoden	56
5.1 Herstellung der Probekörper	56
5.1.1 Herstellung von Sinterkörpern	56
5.1.2 Herstellung von Schichten mit der Aerosol-Depositions-Methode	59
5.1.3 Transducerentwicklung zur thermoelektrischen Charakterisierung dünner Schichten	65
5.2 Messmethode zur Bestimmung der thermoelektrischen Eigenschaften	68
5.2.1 Messaufbau für Hochtemperaturmessungen	68
5.2.2 Messung der thermoelektrischen Eigenschaften	69
5.3 Messablauf, Auswertung und Fehlerbetrachtung	72
5.3.1 Messung der thermoelektrischen Eigenschaften	72

5.3.2	Auswertemethodik der thermoelektrischen Messungen	73
5.3.3	Allgemeine Fehlerbetrachtung	75
6	Thermoelektrische Charakterisierung von Delafossiten	77
6.1	Temperaturabhängigkeit der thermoelektrischen Kennwerte	77
6.1.1	Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit	78
6.1.2	Temperaturabhängigkeit des Seebeck-Koeffizienten	84
6.2	Einfluss des Sauerstoffpartialdruckes auf die thermoelektrischen Kennwerte	88
6.2.1	Sauerstoffpartialdruckabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit . .	89
6.2.2	Sauerstoffpartialdruckabhängigkeit des Seebeck-Koeffizienten . . .	98
6.2.3	Zusammenfassung der Sauerstoffpartialdruckabhängigkeit	106
6.3	Zusammenhang elektronischer und thermoelektrischer Kennwerte	108
7	Fazit und Ausblick	114
	Anhang	117
A.1	Herleitung des Seebeck-Koeffizienten aus der Boltzmann-Transportgleichung	118
A.2	Kostenabschätzung thermoelektrischer Materialien	121
A.3	Berechnung der Ellingham-Diagramme	123
A.4	Materialsynthese von CuFeO_2	125
A.5	Brennprogramme der verwendeten Edelmetallpasten	126
A.6	Einstellkinetik von CuFeO_2	127
	Abkürzungen und Symbole	129
	Literatur	131
	Verzeichnis der eigenen Publikationen	144
	Danksagung	150