

NEUE MATERIALIEN FÜR THERMOELEKTRISCHE GENERATOREN

Thermoelektrizität ist ein vielversprechender Effekt, um (Ab-)Wärme wartungsfrei in elektrische Energie umzuwandeln. Um diese Technik auch wirtschaftlich nutzen zu können, müssen effiziente, stabile und kostengünstige thermoelektrische Materialien entwickelt werden.

TEXT: Angelika Veziridis, Anke Weidenkaff, Empa FOTOS: Empa

Die Verknappung traditioneller Ressourcen und die damit verbundenen steigenden Kosten zwingen allein aus ökonomischer Sicht zu einer effizienteren Energienutzung. Beim Betrieb technischer Geräte und Anlagen gehen zum Teil bedeutende Mengen an Energie in Form von Abwärme verloren.

Thermoelektrische Generatoren können diese Abwärme direkt, ohne mechanisch bewegte Teile in Strom umwandeln. Sie stellen somit eine umweltfreundliche, langlebige und wartungsarme Methode zur Energiegewinnung dar. Bisher ist der Einsatz dieser Technik jedoch auf Nischenanwendungen (beispielsweise Energieversorgung von Raumsonden, Leucht- und Funkbojen) beschränkt, da es an kostengünstigen und effizienten thermoelektrischen Materialien mangelt. Der Schlüssel zu einer breiteren Anwendung von Thermoelektrizität (TE), ist die Entwicklung neuer kostengünstiger Materialien, die einen hohen Wirkungsgrad und eine ausreichende Temperaturstabilität miteinander vereinen.

Herausforderung bei TE-Materialien

Ein Maß für die Güte eines TE-Materials ist die temperaturabhängige „Figure of Merit“ Z

$$Z = \frac{S^2 \cdot \sigma}{\kappa^{-1}}$$

wobei S der Seebeck-Koeffizient (Thermokraft), σ die elektrische Leitfähigkeit und κ die thermische Leitfähigkeit ist.

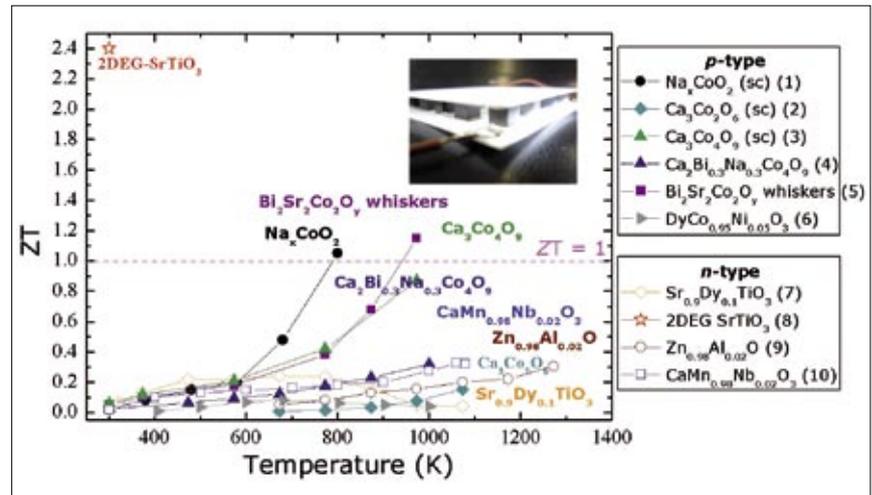
Zur Beurteilung der Leistungsfähigkeit eines TE-Materials bei einer bestimmten Temperatur T wird meist das dimensionslose Produkt ZT angegeben, das direkt in die Berechnung des Wandlungswirkungsgrads η_{TE} einfließt.

$$\eta_{TE} = \frac{(1 + ZT)^{1/2} - 1}{(1 + ZT)^{1/2} + \frac{T_{kalt}}{T_{heiss}}} \cdot \eta_{Carnot}$$

Geeignete Verbindungen zeichnen sich dementsprechend durch einen hohen Seebeck-Koeffizienten $|S|$, eine gute elektrische Leitfähigkeit σ und eine geringe thermische Leitfähigkeit κ aus. Allerdings stehen diese Materialeigenschaften in einer gegenseitigen Abhängigkeit, die die gezielte Änderung lediglich eines Parameters erschwert. Eine höhere elektrische Leitfähigkeit geht meistens auch mit einer gesteigerten thermischen Leitfähigkeit einher.

Das Optimum ergibt sich bei Halbleitermaterialien. Herkömmliche TE-Materialien auf der Basis von Bi_2Te_3 , PbTe , oder SiGe haben einen $ZT \sim 1$ entsprechend einem Wirkungsgrad von 3 bis 8 Prozent. Die in diesen Halbleitern enthaltenen Elemente sind nicht nur selten, teuer und toxisch. Einen wesentlichen Nachteil stellt auch ihre sehr geringe Temperaturstabilität (maximal 300 °C) dar.

Als Alternative zu diesen konventionellen Werkstoffen haben sich komplexe Übergangsmetalloxide erwiesen, da sie geeignete Eigenschaften für den Einsatz als TE-Materialien besitzen (beispielsweise hohe Seebeck-Koeffizienten). Darüber



Temperaturabhängigkeit der Kennzahl ZT komplexer Oxide: In TE-Modulen werden p- und n-Leiter kombiniert und getestet.

hinaus zeichnen sie sich durch gute thermische und chemische Widerstandsfähigkeit aus. Sie sind temperaturstabil bis 1000 °C, oxidationsunempfindlich, ungiftig und gleichzeitig preiswert.

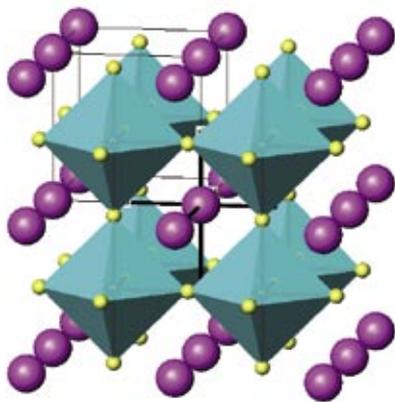
Kristalline Verwandlungskünstler

Ein weiterer entscheidender Vorteil komplexer Oxide ist, dass man durch geeignete Substitutionen die Anzahl der Ladungsträger und damit die elektrische Leitfähigkeit sowie die thermoelektrischen Eigenschaften des Materials in einfacher Weise optimieren kann. Als besonders aussichtsreiche Kandidaten für den Einsatz als Thermoelektrika haben sich Perowskite mit der allgemeinen Summenformel ABO_3 herausgestellt. Die äußerst flexible Kristallstruktur ermöglicht signifikante Änderungen ihrer chemischen Zusammensetzung und damit eine Feinabstimmung ihrer physikalischen Eigenschaften quasi nach dem „Baukasten-Prinzip“. Durch gezielte Kationen- und/oder Anionensubstitution in perowskitartigen Titanaten, Manganaten, Cobaltaten, Ruthenaten oder Nickelaten lassen sich die thermoelektrischen Eigenschaften der Oxide optimieren.

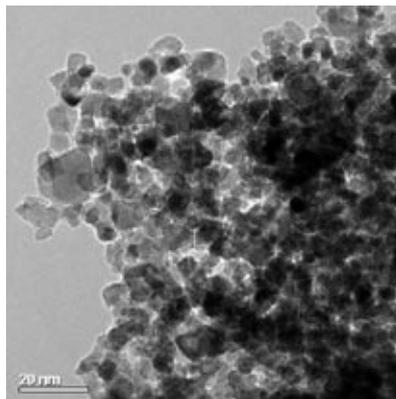
Neben anderen komplexen Übergangsmetalloxiden wurde die Eignung verschiedener perowskitartiger Cobaltate für TE-Anwendungen untersucht. Die Cobaltate gehören wie die meisten anderen komplexen Übergangsmetalloxide zur Gruppe der stark korrelierten Systeme, bei denen die Elektronen der inneren, nur teilweise gefüllten Elektronen-Schalen stark miteinander wechselwirken. Diese Korrelationen verursachen eine Reihe bemerkenswerter Phänomene und werden auch für

die hohe Thermokraft der Cobaltate verantwortlich gemacht. Bei unseren Untersuchungen haben wir Substitutionen an der A- und B-Position von LaCoO_3 vorgenommen und die thermoelektrischen Transporteigenschaften der Produkte in einem weiten Temperaturbereich untersucht. Substitutionen an der B-Position durch Ni oder Ti beeinflussen die Ladungsträgerkonzentration und damit die elektrische Leitfähigkeit. Ein Ni-Gehalt von 2 Prozent führte zu einer deutlichen Herabsetzung des elektrischen Widerstands von 10 Ωcm auf 0,07 Ωcm . Der Ersatz des La-A-Kations durch kleinere Seltenerdelemente führt zu einer Erhöhung der Thermokraft, was auf der Stabilisierung des Low-spin-Zustands der Co^{3+} -Ionen beruht. Messungen zeigen, dass die Thermokraft komplexer Cobaltate maßgeblich von der Entartung der Spinzustände beziehungsweise von der elektronischen Struktur der Co-Ionen abhängt [1-2].

Ergänzend zu Substitutionen im Kationenteilgitter können die Eigenschaften perowskitartiger Oxide auch durch den Ersatz von Sauerstoff durch Stickstoff beeinflusst werden. Durch Ammonolyse von Oxiden erhält man die entsprechenden Oxynitride. Das höhere Energieniveau der 2p-Orbitale von Stickstoff führt zu einer Verringerung der Bandlücke, was für die starke Farbigekeit der Oxynitride verantwortlich ist. Da N^{3-} eine höhere negative Ladung als O^{2-} trägt, hat der Einbau von Stickstoff in das Sauerstoffteilgitter außerdem die formale Erhöhung des Oxidationsgrads der B-Kationen zur Folge. Die damit verbundene Veränderung der Ladungsträgerkonzentration wirkt sich auf die elektrische Leitfähigkeit aus.



Perowskit-Kristallstruktur: Durch den Austausch bestimmter Elemente lassen sich die Materialeigenschaften gezielt verändern.



Nanokristallite: Elektronenmikroskopische Aufnahme von Titanat-Partikeln.

Optimierung durch Nanostrukturen

In Festkörpern wird Wärme sowohl elektronisch als auch durch Gitterschwingungen (Phononen) transportiert. Bei Oxiden überwiegt der phononische Anteil deutlich. Maßnahmen zur Reduzierung der Wärmeleitfähigkeit müssen also darauf abzielen, die Phononenstreuung zu erhöhen. Eine solche Möglichkeit besteht in der Erzeugung von Störstellen, die als Streufaktoren wirken. Entsprechend ist die geringere Wärmeleitfähigkeit von Ti-substituierten Cobaltaten auf die Zunahme der Unordnung im Gitter zurückzuführen [3].

Eine weitere Option bietet die Nanostrukturierung des Materials. Die damit verbundene Zunahme der Korngrenzen verringert die mittlere freie Weglänge der Phononen. Eine elegante Methode zur Reduzierung der Korngrößen ist die Anwendung sogenannter „Soft Chemistry“-Verfahren (SC). Hierbei wird zunächst ein wasserlöslicher Polymerkomplex aus den entsprechenden Kationen hergestellt, der anschließend bei moderaten Temperaturen getrocknet und schließlich kalziniert wird. Im Gegensatz zu den herkömmlichen Festkörperreaktionen (Solid State Reactions, SSR), erhält man bei diesem Vorgehen poröse Substanzen mit einem korallenartigen Aufbau. Dadurch kann die Wärmeleitfähigkeit verringert und gleichzeitig die elektrische Leitfähigkeit verbessert werden. Im Fall von $\text{CaMn}_{0,98}\text{Nb}_{0,02}\text{O}_{3\pm\delta}$ ergab sich bei 1060 K für das SC-Produkt eine Verdopplung der Kennzahl ZT gegenüber dem SSR-Produkt [4].

Zusammenfassung und Ausblick

Mit perowskitartigen komplexen Übergangsmetalloxiden wurde eine Stoffgruppe gefunden, die sich aufgrund ihrer Stabilität und Flexibilität ideal zur Entwicklung von TE-Materia-

lien eignet. Durch zweckmäßige Kombination von p- und n-leitenden Oxiden lassen sich leistungsfähige thermoelektrische Module aufbauen.

Wesentlich für die Wirtschaftlichkeit wird allerdings die Erreichung einer Materialkennzahl ZT von 1,2 bis 1,5 sein. Damit ließen sich beispielsweise Generatoren zur Wärmerückgewinnung aus Autoabgasen realisieren, deren Leistung zur weitgehenden Versorgung des Bordnetzbedarfs ausreichen würde.

Der Seebeck-Koeffizient nimmt nachweislich mit abnehmender Materialdicke zu. An einem zweidimensionalen Elektronengas in einer SrTiO_3 -Elementarzelle konnte ein Wert von $ZT \sim 2,4$ bei Raumtemperatur gemessen werden [5]. Es erscheint daher vielversprechend, aus den entwickelten Materialien durch geeignete Techniken (Spin-coating, Inkjet printing) Dünnschichten für geschichtete thermoelektrische Konverter herzustellen. □

Weitere Informationen

- [1] R. Robert, L. Bocher, M. Trottmann, A. Reller, A. Weidenkaff: Synthesis and high-temperature thermoelectric properties of Ni and Ti substituted LaCoO_3 , *J. Solid State Chem.*, 179, 2006, S. 3893-3899
- [2] R. Robert, L. Bocher, B. Sipoš, M. Döbeli, A. Weidenkaff: Ni-doped cobaltates as potential materials for high temperature solar thermoelectric converters, *Prog. Solid State Ch.*, 35, 2007, S. 447-455
- [3] R. Robert, D. Logvinovich, M.H. Aguirre, S. Ebbinghaus, L. Bocher, P. Tomeš, A. Weidenkaff: Crystal structure, morphology and physical properties of $\text{LaCo}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{3\pm\delta}$ perovskites prepared by a citric acid assisted soft chemistry synthesis, *Acta Materialia*, 58, 2010, S. 680-691
- [4] L. Bocher, M.H. Aguirre, D. Logvinovich, A. Shabko, R. Robert, M. Trottmann, A. Weidenkaff: $\text{CaMn}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_{3\pm\delta}$ ($x \leq 0,08$) Perovskite-Type phases as promising new high-temperature n-type thermoelectric materials, *Inorg. Chem.*, 47, 2008, S. 8077-8085
- [5] H. Ohta, S. Kim, Y. Mune, T. Mizoguchi, K. Nomura, S. Ohta, T. Nomura, Y. Nakanishi, Y. Ikuhara, M. Hirano, H. Hosono, K. Koumoto: Giant thermoelectric Seebeck coefficient of a two-dimensional electron gas in SrTiO_3 , *Nature Materials*, 6, 2007, S. 129-134

> [MORE@CLICK E2K11854](#)