

# MIT TOMS WÄRMEENERGIE UMWANDELN

Trotz langjähriger Forschung haben sich thermoelektrische Rekuperationssysteme im alltäglichen Gebrauch noch nicht durchsetzen können. Hauptgründe liegen in den niedrigen Wirkungsgraden und den hohen Kosten thermoelektrischer Materialien. Um dieser Technologie zum Durchbruch zu verhelfen, gilt es daher, kostengünstige Materialien zu entwickeln, die den Anforderungen der Anwender gerecht werden.

TEXT: Dr. Angelika Veziridis, Dr. Petr Tomeš, Oliver Brunko, Dr. Anke Weidenkaff FOTOS: Empa  [www.EuE24.net/PDF/EEK8750520](http://www.EuE24.net/PDF/EEK8750520)

Thermoelektrische Generatoren (TEG) wandeln Wärme direkt, ohne bewegliche Teile, vibrations- und emissionsfrei in elektrische Energie um. Schon seit Jahrzehnten werden sie vor allem in abgelegenen Gebieten, in denen eine verlässliche und wartungsfreie Stromversorgung erforderlich ist, eingesetzt (z. B. Raumsonden, Leuchtbojen, Pipelineüberwachung). Da Wärme jedoch überall entsteht, wo Arbeit verrichtet wird und meist nur ungenutzt in die Umgebung abgegeben wird, gewinnt die thermoelektrische Energieumwandlung auch außerhalb dieser Nischenanwendungen zunehmend an Attraktivität. Im Zuge des Klimaschutzes und als Reaktion auf die Verknappung fossiler Rohstoffe ist eine Effizienzsteigerung von technischen Geräten und Anlagen sowohl aus ökologischen als auch aus ökonomischen Gesichtspunkten dringend notwendig. Mit der Thermoelektrik steht eine unkomplizierte und zukunftsweisende Technologie zur Verfügung, die unvermeidliche Prozessabwärme sinnvoll zu nutzen und damit zur Senkung des Primärenergiebedarfs beizutragen.

Die Grundlage der Thermoelektrizität bildet der Seebeck-Effekt. Er bezeichnet den Aufbau einer Spannung, wenn elektrisch leitende Materialien einem Temperaturgradienten aus-

gesetzt werden. Diese „Thermospannung“ ist die Folge einer durch die Temperaturdifferenz ausgelösten Ladungsträgerwanderung. Ihre Größe ist proportional zur anliegenden Temperaturdifferenz, wobei der Proportionalitätsfaktor  $S$  der material- und temperaturabhängige Seebeck-Koeffizient (auch: Thermokraft) ist. Für hinlänglich kleine Temperaturdifferenzen gilt:

$$U = S(T) \cdot \Delta T \quad (\text{Gleichung 1})$$

Der Effekt lässt sich nutzen, wenn man n-dotierte (Elektronenleiter –  $S$  ist negativ) und p-dotierte (Lochleiter –  $S$  ist positiv) Halbleitermaterialien zu thermoelektrischen Paaren kombiniert, indem man sie thermisch parallel und elektrisch in Reihe schaltet. Durch geeignete Wahl der Materialien lassen sich technisch relevante Spannungen erzeugen.

$$U = (S_p - S_n) \cdot \Delta T \quad (\text{Gleichung 2})$$

Um eine noch höhere Leistung zu erreichen, werden mehrere solcher Paare zu einem TE-Modul in Reihe geschaltet. Die

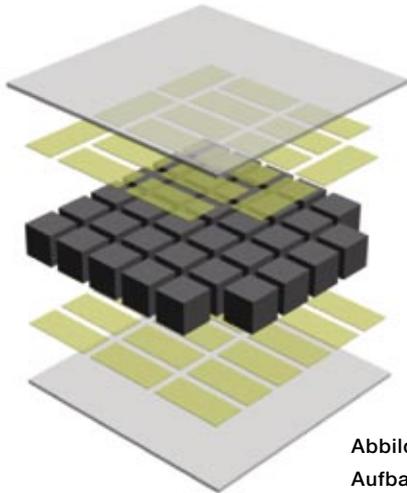


Abbildung 1: Schematischer Aufbau eines TE-Moduls.

Verknüpfung mehrerer Module bezeichnet man schließlich als thermoelektrischen Generator (TEG).

### „Figure of Merit“

Ein gutes TE-Material zeichnet sich aber nicht allein durch einen betragsmäßig hohen Seebeck-Koeffizienten aus. Gleichzeitig müssen eine ausreichend große elektrische Leitfähigkeit  $\sigma$  und eine möglichst geringe thermische Leitfähigkeit  $\kappa$  dazu kommen. Diese drei Parameter werden in der „Figure of Merit“  $Z$  zusammengefasst, die die Güte eines TE-Materials beschreibt. Für Vergleichszwecke wird meist das temperaturnormierte dimensionslose Produkt  $ZT$  verwendet.

$$ZT = \frac{S^2 \cdot \sigma}{\kappa} \cdot T \quad (\text{Gleichung 3})$$

Die derzeit gängigsten TE-Halbleiter besitzen  $ZT$ -Werte von  $\sim 1$  (z. B.  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ;  $ZT = 0,8$  bei  $100^\circ\text{C}$  [1]). Das Dilemma besteht darin, Materialien mit hoher elektrischer und zugleich geringer thermischer Leitfähigkeit zu entwickeln. Beide Eigenschaften sind nämlich miteinander gekoppelt und lassen sich kaum unabhängig voneinander optimieren. Durch Anwendung von nanostrukturierenden Herstellungsmethoden haben sich in dieser Hinsicht in den letzten Jahren allerdings große Fortschritte erzielen lassen [2]. Auf diese Weise konnten im Labor sogar  $ZT$ -Werte von 3,5 erreicht werden [3].

Die rentabelsten Einsatzgebiete von TEG ergeben sich funktionsbedingt dort, wo hohe Temperaturdifferenzen genutzt werden können, beispielsweise im Abgasstrang von Kraftfahrzeugen [4]. Daher werden Thermoelektrika mit hohem Materialwirkungsgrad benötigt, die gleichzeitig eine hohe chemische und thermische Stabilität aufweisen. Derzeit gebräuchliche TEG auf Basis von Telluriden ( $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  und  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ ) sind nur bis ca.  $260^\circ\text{C}$  stabil und erfüllen diese Anforderungen nicht. Zudem werden sie auch den Ansprüchen bezüglich Rohstoffverfügbarkeit und Toxizität nicht gerecht. Daher muss man neue Materialkonzepte verfolgen, um Effizienz, Stabilität und Kostenaufwand der thermoelektrischen Energiewandlung zu optimieren und ihr so zum Durchbruch zu verhelfen.

In den letzten Jahren hat sich die Forschung unter anderem auf neuartige umweltfreundliche TE-Materialien auf Basis komplexer Übergangsmetalloxide konzentriert, die die genannten Nachteile herkömmlicher Thermoelektrika überwinden. Neben niedrigen Materialkosten weisen sie eine gute Temperaturbeständigkeit an Luft, hohe Seebeck-Koeffizienten und gute elektrische Leitfähigkeiten auf.

### Neues Thermoelectric Oxid Module

Im Rahmen eines vom BFE (Bundesamt für Energie, Schweiz) geförderten Projekts haben wir ein eigenes „Thermoelectric Oxid Module“ (TOM) konstruiert und hinsichtlich



Abbildung 2: „Thermoelectric Oxide Module“ TOM.

seiner Umwandlungsleistung untersucht [5]. Zunächst wurde eine geeignete TE-Materialkombination ermittelt. Aufgrund hoher Seebeck-Koeffizienten und vergleichsweise geringer Wärmeleitfähigkeiten wurde für die n-leitenden Thermoelemente  $\text{CaMn}_{0,98}\text{Nb}_{0,02}\text{O}_3$  und für die p-leitenden  $\text{GdCo}_{1,95}\text{Ni}_{0,05}\text{O}_3$  ausgewählt. Die Materialien wurden als Pulver in einem so genannten „Chimie douce“- oder „Soft chemistry“-Prozess synthetisiert. „Chimie douce“-Methoden zeichnen sich dadurch aus, dass sie unter moderaten Reaktionsbedingungen ablaufen und sich die Struktur des Produkts gezielt beeinflussen lässt. Im vorliegenden Fall lassen sich so nanostrukturierte, feinkristalline Pulver erzeugen. Das führt zu einer geringeren Wärmeleitfähigkeit bei gleichbleibender elektrischer Leitfähigkeit und in der Folge zu einer Verdopplung des ZT im Vergleich zu mit herkömmlichen „Solid State“-Verfahren hergestellten Materialien. Die erhaltenen Pulver wurden zu Pellets gepresst und während eines anschließenden Sinterungsprozesses weiter verdichtet, wodurch die mechanische Stabilität der Thermoelemente gewährleistet wird. Aus den verdichteten polykristallinen Pellets wurden dann quaderförmige Thermoelemente mit einer Kantenlänge von 5 mm x 4 mm x 4 mm herausgeschnitten.

Je zwei n- und p-Elemente wurden mittels elektrischer Kontakte aus einem Ag/CuO-Kompositmaterial zu einem vierbeinigen Modul in Reihe geschaltet. Durch die Verwendung dieses Kompositmaterials und eines optimierten Fertigungs-

**Ein Freund ist einer,  
der möchte, dass du ein  
schönes Zuhause hast.**



**Freund werden und Freude schenken.  
Mehr Infos unter Telefon 089-12 60 60  
oder [www.sos-freund.de](http://www.sos-freund.de)**



**SOS  
KINDERDORF**  
In Deutschland und der Welt

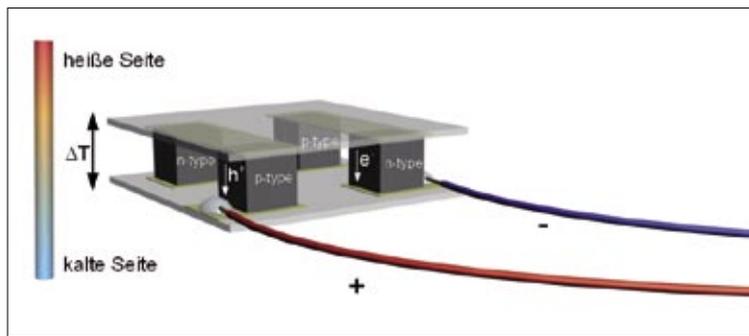


Abbildung 3: Funktionsprinzip eines thermoelektrischen Moduls.

prozesses der elektrischen Verbindungen konnten die Stabilität des Moduls deutlich verbessert und Kontaktwiderstände minimiert werden. 25 mm x 25 mm x 0,25 mm große Aluminiumoxidplatten dienen als Ober- und Unterseite des Moduls.

Als Kenngrößen zur Beurteilung der Leistungsfähigkeit des fertigen Moduls wurden Leerlauf- und Lastspannungen gemessen und daraus die Ausgangsleistung und der interne Widerstand ermittelt. Mit einer Heizplatte auf der heißen und einem wassergekühlten Kupferblock auf der kalten Modulseite wurden verschiedene Temperaturdifferenzen zwischen  $\Delta T = 100$  K und  $\Delta T = 500$  K angelegt. Bei  $\Delta T = 500$  K betrug die Leerlaufspannung 0,34 V und der Innenwiderstand des Moduls 0,75  $\Omega$ . Bei dieser Temperaturdifferenz konnte eine Maximalleistung von 0,04 W abgegriffen werden. Bezogen auf das Volumen des gesamten TE-Moduls ergibt sich daraus im vorliegenden Versuch eine Leistungsdichte von  $\sim 0,01$  W/cm<sup>3</sup>. Durch eine größere Anzahl und dichtere Packung von Thermoelementen lässt sich dieser Wert jedoch zumindest auf 0,05 bis 0,1 W/cm<sup>3</sup> steigern.

## Zusammenfassung

Keramische Thermoelektrika, insbesondere perowskitartige Übergangsmetalloxide, stellen aufgrund ihrer Stabilität und Elementzusammensetzung in mehrfacher Hinsicht eine Alternative zu herkömmlichen TE-Materialien dar. Zum einen besitzen sie eine ganze Reihe für den Einsatz in Energieumwandlungsprozessen interessanter physikalischer (magnetoresistive, supraleitende, piezoelektrische, thermoelektrische) Eigenschaften. Zum anderen erlaubt ihre überaus flexible Kristallstruktur die nahezu passgenaue Optimierung der Materialien. Einen weiteren Pluspunkt stellt die Verwendung preiswerter, umweltfreundlicher und ungiftiger Rohstoffe zu ihrer Herstel-

lung dar [6]. Mit selbst hergestellten oxidischen Thermoelementen konnten wir die Leistungsfähigkeit eines kleinen TOM demonstrieren. Das vierschenkelige, ca. 6 cm<sup>2</sup> große Modul war bei einer Temperaturdifferenz von  $\Delta T = 500$  K stabil und lieferte eine konstante Leistung von 0,04 W. Aufgrund einer nicht optimalen Wärmeübertragung durch die Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Platten konnte der Temperaturgradient allerdings nicht vollständig ausgenutzt werden und die gemessene Leistung der Module blieb hinter den theoretischen Werten zurück. Limitierend auf die Leistung wirkte auch der Innenwiderstand des Moduls, der auf den großen elektrischen Widerstand des p-leitenden Elements, insbesondere bei niedrigen Temperaturen, zurückzuführen ist und bei der Auswahl der Materialien zukünftig stärker berücksichtigt werden muss. □

## Literatur

- [1] Tritt, T.M., Subramanian, M.A., Thermoelectric Materials, Phenomena and Applications: A Bird's Eye View, MRS Bull. 31 (2006), 188-198.
- [2] Dresselhaus, M., Chen, G., Tang, M., Yang, R., Lee, H., Wang, D. Z., Ren, Z. F., Fleurial, J. P., Gong, P., New Directions for Low-dimensional Thermoelectric Materials, Adv. Mater. 19, 1 (2007), 1044-1053.
- [3] Harman, T. C., Walsh, M. P., LaForge, B. E., Turner, G. W., Nanostructured Thermoelectric Materials, J. Electron. Mater., 34 (2005), L19.
- [4] Jänsch, Daniel (Hrsg.), Thermoelektrik: Eine Chance für die Automobilindustrie, Expert-Verlag, 2009.
- [5] Tomeš, P., Robert, R., Trottmann, M., Bocher, L., Aguirre, M.H., Bitschi, A., Hejtmanek, J., Weidenkaff, A., Synthesis and Characterization of New Ceramic Thermoelectrics Implemented in a Thermoelectric Oxide Module, J. Electr. Mater., 39, 9 (2010), 1696-1703.
- [6] Veziridis, A., Weidenkaff, A., Neue Materialien für thermoelektrische Generatoren, energy 2.0 Kompendium 2011, publish-industry verlag, 280-282.

> MORE@CLICK EEK8750520