



Schweizerische Eidgenossenschaft
Confédération suisse
Confederazione Svizzera
Confederaziun svizra

Eidgenössisches Departement für Umwelt, Verkehr, Energie und
Kommunikation UVEK

Bundesamt für Energie BFE

Jahresbericht 15. November 2012

Kostengünstige und verlässliche thermoelektrische Konverter für die Nutzung industrieller Abwärme

Auftraggeber:

Bundesamt für Energie BFE
Forschungsprogramm „Elektrizitätstechnologien und –anwendungen“
CH-3003 Bern
www.bfe.admin.ch

Kofinanzierung:

Empa, CH-8600 Dübendorf
vonRoll casting (emmenbrücke) ag, CH-6020 Emmenbrücke

Auftragnehmer:

Empa Dübendorf
Überlandstrasse 129
CH-8600 Dübendorf
www.empa.ch

Autoren:

Gesine Saucke, Empa, gesine.saucke@empa.ch
Anke Weidenkaff, Empa, anke.weidenkaff@empa.ch

BFE-Bereichsleiter: Michael Moser

BFE-Programmleiter: Roland Brüniger

BFE-Vertrags- und Projektnummer: Si / 500601

Für den Inhalt und die Schlussfolgerungen ist ausschliesslich der Autor dieses Berichts verantwortlich.

Kurzbeschreibung

In diesem Projekt soll die Abwärme in der Gießerei von Roll casting mittels thermoelektrischer Konverter genutzt werden. In dieser Förderperiode wurde eine neue Generation von keramischen thermoelektrischen Modulen angefertigt (TOM). Dieses Vier-Schenkel-Modul wurde aus dem neu entwickelten massgeschneiderten p-typ Material $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ und dem n-typ Material $\text{CaMn}_{0.98}\text{W}_{0.02}\text{O}_3$ hergestellt, um es unter Einsatzbedingungen zu testen. Bei Temperaturen von $T_h=671^\circ\text{C}$ auf der heißen und $T_c=30^\circ\text{C}$ auf der kalten Moduloberfläche liefert das Modul eine Leerlaufspannung von 0.33 V und die maximal gemessene Ausgangsleistung beträgt 0.041 W. Die aus den Messwerten berechnete Effizienz liegt bei 0.1%, wobei davon ausgegangen wurde, dass die über dem Modul gemessene Wärmestromdichte von $89\text{W}/\text{cm}^2$ in den Schenkeln erhalten bleibt. Die durchgeführten theoretischen Berechnungen ergeben jedoch eine Effizienz von ca. 0.95% für diese Temperaturen. Die Abweichungen sind im Wesentlichen auf die Kontaktwiderstände zurückzuführen, welche durch eine Optimierung der Kontaktmaterialien und durch Skalierung der Module weiter verbessert werden können.

Des Weiteren wurde für das p-typ Material des Moduls $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ eine Substitution mit Ru bzw. In durchgeführt, da für diese eine Verbesserung der Eigenschaften zu erwarten ist. Für die Ru-Substitution wurde eine leichte Erhöhung der Thermoelektrische Gütezahl ZT beobachtet. Die maximale Thermoelektrische Gütezahl beträgt $ZT=0.23$ bei 1125 K.

Einleitung und Projektziele

Aufgrund steigender Energiekosten gewinnt die effiziente Nutzung von Energie immer mehr an Bedeutung. Besonders energieintensive Branchen (z.B. Giessereien), bei denen grosse Mengen an Abwärme anfallen, könnten vom Einsatz thermoelektrischer Generatoren zur Stromerzeugung profitieren.

Das Ziel dieses Projektes ist es, kosteneffiziente thermoelektrische Generatoren zu entwickeln, die speziell an die Randbedingungen in der Giesserei von Roll casting angepasst sind. Als besonders vielversprechend sind oxidische thermoelektrische Materialien einzustufen, da sie zum einen hochtemperaturstabil und zum anderen kostengünstig herzustellen und ungiftig sind. Eines der besten p-leitenden thermoelektrischen Oxide mit hohem Seebeck-Koeffizient ist das Misfit-Cobaltoxid $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$. Durch die inkommensurabel geschichtete Struktur aus Ca_2CoO_3 - und gut leitfähigen CoO_2 -Schichten, ergibt sich eine geringe thermische bei gleichzeitig guter elektrischer Leitfähigkeit, was zu einer hohen thermoelektrischen Gütezahl ZT führt (Elektronenkristall-Phononenglas Prinzip) [1]. Da ZT für die Effizienz eines Konverters von zentraler Bedeutung ist, stellt die Verbesserung der thermoelektrischen Eigenschaften des Cobaltoxids ein weiteres Ziel des Projektes dar. Für die n-leitenden Schenkel des Moduls sollen verschiedene Materialien, wie etwa der Perowskit $\text{CaMn}_{0.8}\text{W}_{0.2}\text{O}_3$, getestet werden.

Für den Bau leistungsfähiger Generatoren bedarf es theoretischer Modelle, um die Effizienz des Generators abzuschätzen und gezielt zu verbessern. Für die Effizienz eines Modul-Schenkels spielt das Verhältnis zwischen elektrischem und Wärmestrom eine wichtige Rolle. Nur wenn dieses Verhältnis innerhalb des ganzen Schenkels bzw. des ganzen Moduls nahe am optimalen Wert (Kompatibilitätsfaktor) liegt, kann eine gute Effizienz erreicht werden. Das bestmögliche Verhältnis wird in dieser Arbeit mittels eines theoretischen Modells berechnet und beim Bau des Moduls berücksichtigt.

In diesem Bericht wird zunächst kurz erläutert, wie sich die Effizienz eines Moduls vorhersagen und die optimale Geometrie bestimmen lässt. Nach einer Zusammenfassung der in der Giesserei von Roll casting bestimmten Randbedingungen wird auf die Verbesserung der thermoelektrischen Eigenschaften des p-leitenden Materials eingegangen und die theoretische Effizienz eines Schenkels für verschiedene Temperaturbereiche bestimmt. In Kombination mit den Daten des gewählten n-leitenden Materials wird dann die Gesamteffizienz eines aus p- und n-Schenkeln bestehenden Moduls abgeschätzt. Des Weiteren werden erste Ergebnisse zum angefertigten $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ - $\text{CaMn}_{0.8}\text{W}_{0.2}\text{O}_3$ -Modul vorgestellt und die gemessene Effizienz mit der berechneten verglichen.

Theorie – Modulentwicklung

Effizienz eines thermoelektrischen Schenkels

Die temperaturabhängige Effizienz eines Materials kann aus der Thermoelektrischen Gütezahl ZT berechnet werden. Für die Effizienz eines gesamten Schenkels ist jedoch die Kompatibilität innerhalb des Schenkels zu berücksichtigen [2]. Bei der Stromerzeugung ist die tatsächliche Effizienz eines Materials durch das Verhältnis von elektrischer Stromdichte zu Wärmestromdichte durch Wärmeleitung

$$u = \frac{J}{\kappa \nabla T} \quad (1)$$

bestimmt. Diejenige relative Stromdichte u , die zur maximalen Effizienz führt, wird Kompatibilitätsfaktor s

$$s = u(\eta_{max}) = \frac{\sqrt{1 + ZT} - 1}{\alpha T} \quad (2)$$

genannt. Der Verlauf von u entlang des Schenkels ist durch die Wärmeleitungsgleichung bestimmt. Ihre Lösung lässt sich durch eine Linearkombination der Lösungen ohne Thomson-Effekt und ohne Widerstand annähern. Für einen gegebenen Startwert $u=u_n$ kann sie rekursiv nach

$$1/u_n = 1/u_{n-1} \sqrt{1 - 2u_{n-1}^2 \left(\frac{\rho_n \kappa_n + \rho_{n-1} \kappa_{n-1}}{2} \right) (T_n - T_{n-1}) - \frac{T_n + T_{n-1}}{2} (\alpha_n - \alpha_{n-1})} \quad (3)$$

berechnet werden. Ausgehend vom gewählten u kann die lokale Effizienz an jedem Punkt des Schenkels berechnet werden. Die Effizienz des gesamten Schenkels

$$\eta_{leg}(T) = 1 - \frac{\alpha_c T_c + 1/u_c}{\alpha_h T_h + 1/u_h} = 1 - \frac{\Phi_c}{\Phi_h} \quad (4)$$

ist durch die Seebeck-Koeffizienten, die Temperaturen und die relativen Stromdichten u auf der heißen und der kalten Seite bestimmt. Hierbei ist u_c durch die Wärmeleitungsgleichung und den Startwert u_h festgelegt.

$$\Phi(T) = \alpha T + 1/u \quad (5)$$

ist das thermoelektrische Potential und die Differenz $V = \Phi_h - \Phi_c$ entspricht der Leerlaufspannung des Moduls.

Wie bereits erwähnt, ist die Effizienz umso höher, je näher u am Kompatibilitätsfaktor liegt. Der Startwert u_h bestimmt den Verlauf von u innerhalb des Schenkels und muss so gewählt werden, dass die Effizienz für den gesamten Schenkel maximiert wird. In Abbildung 1 (a) ist zur Veranschaulichung die berechnete Effizienz des Schenkels gegen den Startwert u_h aufgetragen. Für den so ermittelten optimalen Startwert u_{start} ist in Abbildung 1 (b) der sich nach Formel (3) aus der Wärmeleitungsgleichung ergebende Verlauf für zwei Temperaturbereiche im Vergleich mit dem aus den Materialeigenschaften bestimmte Kompatibilitätsfaktor s dargestellt.

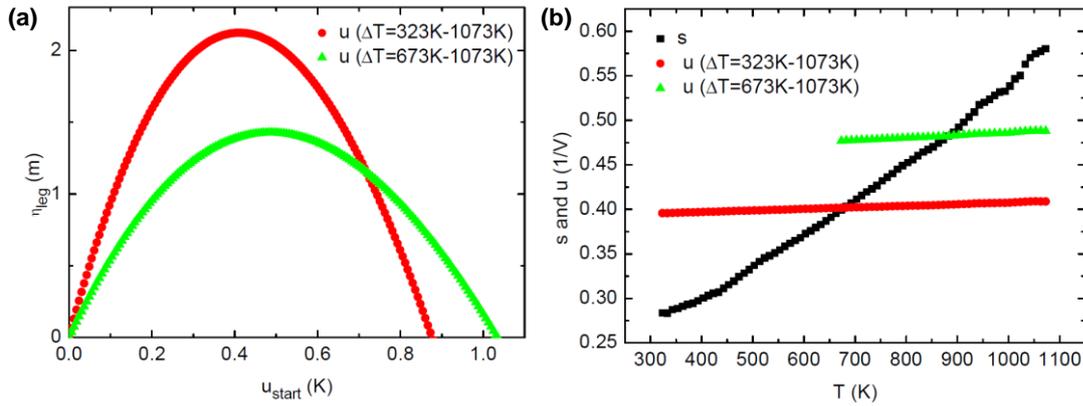


Abbildung 1: Effizienz eines thermoelektrischen Schenkels in Abhängigkeit vom Startwert u_{start} (a) Verlauf von u entlang des Schenkels für zwei verschiedene Temperaturbereiche und optimalen Startwert u_{start} (b).

Mit Hilfe des optimalen u kann schliesslich für die gewünschte Schenkellänge l_{tot} und die gegebenen Randtemperaturen T_h und T_c die für den optimalen Betrieb nötige elektrische Stromdichte und die Wärmestromdichte Q_h berechnet werden:

$$J = \frac{1}{l_{tot}} \int_{T_c}^{T_h} u \kappa dT \quad (6)$$

$$Q_h = \frac{\Phi_h}{l_{tot}} \int_{T_c}^{T_h} u \kappa dT \quad (7)$$

Zusammenfassend kann mit diesem Modell [2] die optimale relative Stromdichte u , der Wärmestrom und die Effizienz eines einzelnen Schenkels vorhergesagt werden.

Effizienz eines thermoelektrischen Konverters

Für die Effizienz eines Moduls aus n- und p-leitenden Materialien ist entscheidend, dass beide Materialien effizient arbeiten und somit beide Schenkel mit ihrer optimalen relativen Stromdichte u betrieben werden. Die optimale Stromdichte wird zunächst für beide Schenkel unabhängig voneinander berechnet. Während der Wärmefluss durch die Randtemperaturen und die Materialeigenschaften festgelegt ist, kann der elektrische Strom I über einen externen Lastwiderstand reguliert werden. Da in den in Serie geschalteten Schenkel der gleiche elektrische Strom fließt, lässt sich das Verhältnis der elektrischen Stromdichten J_n/J_p über das Verhältnis der Querschnittsflächen von n- zu p-leitendem Schenkel einstellen:

$$\frac{A_p}{A_n} = \frac{-J_n}{J_p} = \frac{\int_{T_c}^{T_h} u_n \kappa_n dT}{\int_{T_c}^{T_h} u_p \kappa_p dT} \quad (8)$$

Aus diesem Flächenverhältnis ergeben sich die elektrischen Stromdichten in den Schenkel zu

$$J_p = Q_h \frac{1 + \frac{A_n}{A_p}}{\Phi_{p,h} - \Phi_{n,h}} \quad (9)$$

$$J_n = -J_p A_p / A_n$$

Schliesslich können die Effizienz, die ausgegebene Leistung P_{out} sowie die zugehörige Spannung und der Strom berechnet werden:

$$\eta_{couple} = \frac{V_{couple}}{\Phi_{p,h} - \Phi_{n,h}} \quad (10)$$

$$P_{out} = \eta_{couple} * Q_h \quad (11)$$

$$V_{Couple} = \Phi_{p,h} - \Phi_{p,c} - (\Phi_{n,h} - \Phi_{n,c}) = \Delta\Phi_p - \Delta\Phi_n \quad (12)$$

$$I = -J_n A_n = J_p A_p. \quad (13)$$

Experimentelle Arbeit und Ergebnisse

Quantifizierung der Wärmeflüsse in der Firma vonRoll

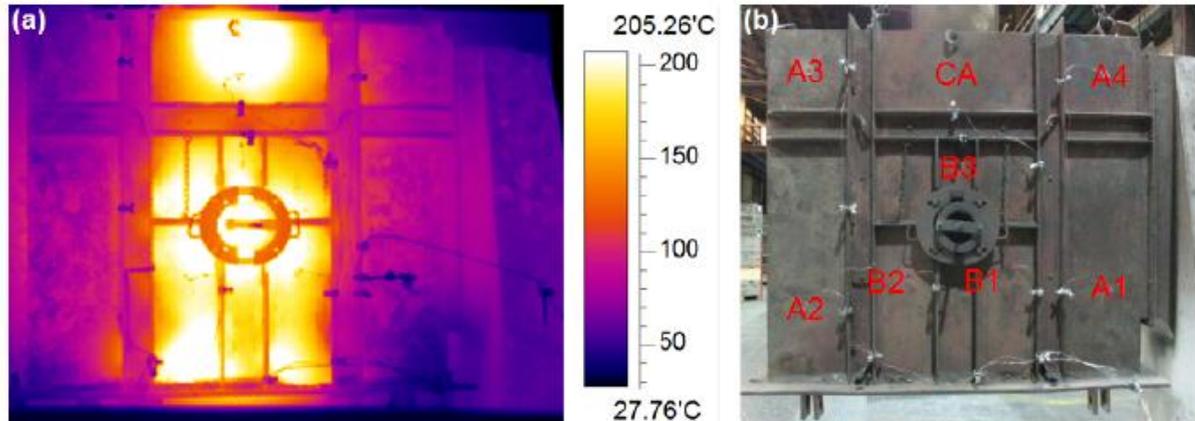


Abbildung 2: Inhomogene Temperaturverteilung auf dem Deckel des Schmelzofens (a) und Positionen an denen der zeitliche Verlauf der Temperatur untersucht wurde (b)

Die Randbedingungen wurden bereits in der ersten Förderperiode genauer untersucht und sollen hier noch einmal kurz in Erinnerung gerufen werden. Auf dem Ofendeckel des Giessereiofens zeigte sich eine inhomogene Temperaturverteilung (Abbildung 2 (a)), die eine starke Zeitabhängigkeit aufweist. An den in Abbildung 2 (b) markierten Positionen wurde diese über einen Produktionstag hinweg verfolgt (Abbildung 3(a)). Die Dauer die der Ofendeckel bei der jeweiligen Temperatur verbleibt ist in Abbildung 3 (b) zusammengefasst. Aus der Temperatur lässt sich unter Berücksichtigung von Wärmestrahlung und Konvektion die Wärmeflussdichte aus dem Ofen heraus abschätzen

$$\dot{Q} = h_{conv}(T_s - T_0) + \epsilon\sigma_B(T_s^4) \quad (14)$$

wobei $h_{conv} = 5 \text{ W/m}^2\text{K}$ der Konvektionskoeffizient, $\epsilon=1$ die Emission, σ_B die Stephan-Boltzmann Konstante, T_s die Oberflächentemperatur und $T_0=20^\circ\text{C}$ die Temperatur der Umgebung ist. Durch Integration über die Zeit ergibt sich an Position CA eine am Tag verlorengegangene Wärmemenge von $Q=346\text{MJ/m}^2$.

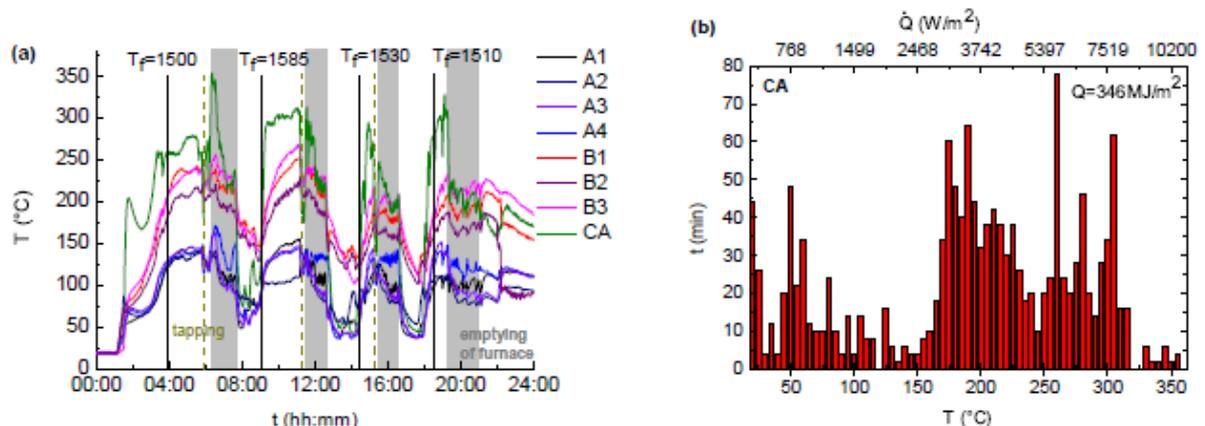


Abbildung 3: Temperaturverlauf an verschiedenen Positionen auf dem Deckel des Giessereiofens (a) und Dauer, die der Ofendeckel bei der jeweiligen Temperatur verbleibt. Aus der Temperatur wurde die Wärmeflussdichte aus dem Ofen unter Berücksichtigung von Konvektion und Strahlung abgeschätzt (b). An Position CA ergibt sich damit eine tägliche Verlustwärme von $Q=346\text{MJ/m}^2$ aus [3].

Die maximale Temperatur auf dem Deckel des Ofens liegt bei ca. 350°C und ist für kommerzielle Bi-Te-Module bereits problematisch. Im Ofen selbst werden sogar Werte um 1500°C gemessen. Im Querschnitt des Ofendeckels liegt demnach ein enormes Temperaturgefälle vor. Daher ist eine Substitution des bisher eingesetzten Isolationsmaterials mit einem multifunktionalen Material, das einerseits isoliert und andererseits zusätzlich Strom erzeugt als vielversprechend einzustufen. Um in diesem Einsatzbereich thermoelektrische Generatoren wirtschaftlich betreiben zu können, bedarf es hochtemperaturstabiler, preiswerter Module.

Materialentwicklung

Das Misfit-Cobaltoxid ist eines der besten, heutzutage bekannten thermoelektrischen p-leitenden Oxide. Durch die Substitution mit schwereren Kationen ist eine weitere Verbesserung der thermoelektrischen Eigenschaften möglich. Beispielsweise kann durch die Substitution von Ca^{2+} mit verschiedenen trivalenten Ionen die Ladungsträgerdichte in den leitfähigen CoO_2^- Schichten reguliert werden [4].

Durch die geringere Anzahl an Ladungsträgern sinkt zwar in der Regel die elektrische Leitfähigkeit leicht ab, jedoch erhöht sich der Seebeck-Koeffizient α , so dass sich insgesamt eine Vergrößerung des Powerfaktors erzielen lässt. Zusätzlich zur Optimierung der Ladungsträgerdichte kann durch die schweren Fremdatome die thermische Leitfähigkeit beeinflusst werden [5]. Innerhalb dieses Projekts wurde die noch unbekannte Substitution von Ca bzw. Co mit den schwereren Kationen In bzw. Ru untersucht.

Die phasenreinen, polykristallinen Materialien $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-x}\text{Ru}_x\text{O}_9$ und $\text{Ca}_{3-x}\text{In}_x\text{Co}_4\text{O}_9$ ($x=0.1$ und $x=0.2$) wurden mittels Festkörperreaktion hergestellt. Neben der Phasenreinheit zeigt eine genauere Analyse des Röntgenspektrum (Abbildung 4 (a)) mit zunehmender In- bzw. Ru-Substitution eine Erhöhung des Gitterparameters in c-Achsenrichtung, was für die Bildung des substituierten Cobaltoxids spricht. Die in Abbildung 4(b) dargestellten SEM-Bilder zeigen die Mikrostruktur der einzelnen Proben, die bei allen Verbindungen übereinstimmend aus plättchenartigen Partikeln mit Korngrößen von 3-6µm besteht. Die geometrisch bestimmten Dichten der Proben liegen zwischen 64-72%.

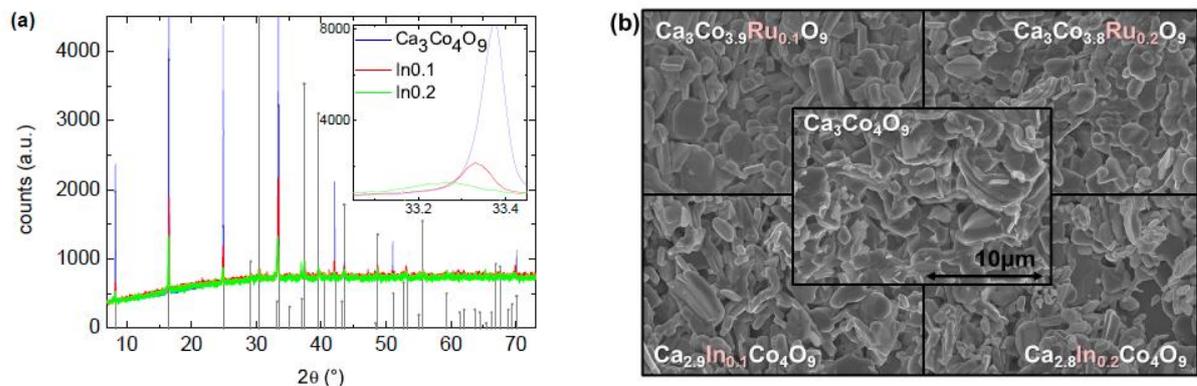


Abbildung 4: Röntgendiffraktogramm von $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ und $\text{Ca}_{3-x}\text{In}_x\text{Co}_4\text{O}_9$ mit $x=0.1$ und $x=0.2$ (a) und SEM-Aufnahmen der Mikrostruktur (b) aus [3].

In Abbildung 5 sind die thermoelektrischen Eigenschaften aller Proben im Vergleich dargestellt. Die spezifische Wärmekapazität c_p setzt sich theoretisch aus einem elektronischen $c_{V,el}$ und einem Gitteranteil $c_{V,ph}$ zusammen. Zusätzlich sind anharmonische Beiträge $c_{V,anh}$ zu berücksichtigen:

$$c_p \approx c_V = c_{V,ph} + c_{V,el} + c_{V,anharmonic} \quad (15)$$

Während der elektronische Anteil bei hohen Temperaturen zu vernachlässigen ist, lässt sich der Gitteranteil durch das Gesetz von Dulong-Petit bestimmen (vgl. durchgezogene Linien in Abbildung 5 (a)). Dieses Limit wird für alle Proben bei etwa 660 K erreicht, was gut mit der für $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ gefunde-

nen Debye-Temperatur von ca. 660 K übereinstimmt. Das für die Proben unterschiedlich stark ausgeprägte Überschreiten dieses Wertes ist auf anharmonische Effekte zurückzuführen.

In Abbildung 5 (b) ist ausserdem die thermische Diffusivität $\lambda \sim v_g^2 \tau$ gezeigt, die sich proportional zur Gruppengeschwindigkeit der Phononen v_g und deren Relaxationszeit τ verhält. Die Diffusivität nimmt für alle Proben mit der Temperatur und mit zunehmendem Substitutionslevel ab. Die Temperaturabhängigkeit ist als Reduktion der Relaxationszeit (proportional zur Diffusivität)

$$\tau_U(\omega) \propto \frac{M_{av} v_g v_p^2}{\gamma^2 T} \quad (16)$$

für Umklapp-Phononenstreuung mit zunehmender Temperaturen zu erklären, während die Abhängigkeit vom Substitutionslevel auf eine Zunahme der Phononen-Geschwindigkeit mit der Masse der Einheitszelle zurückzuführen ist [5]. Zusammengefasst ergibt sich für beide Substitutionen eine deutliche Abnahme der thermischen Leitfähigkeit $\kappa = \rho C_p \lambda$.

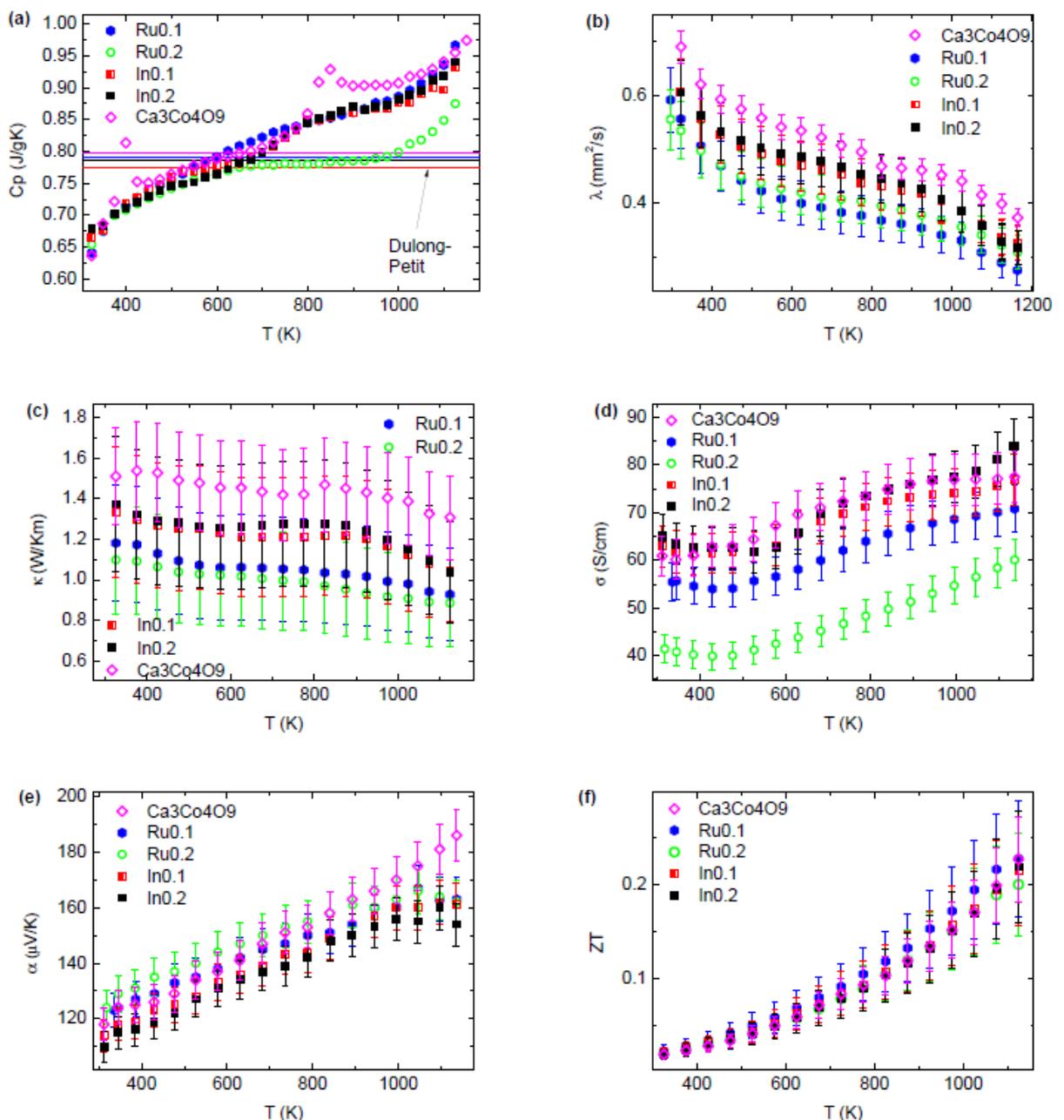


Abbildung 5: Wärmekapazität C_p (a), thermische Diffusivität (b), thermische Leitfähigkeit (c), elektrische Leitfähigkeit (d), Seebeck-Koeffizient (e), Thermoelektrische Gütezahl ZT (f) aus [3].

In Abbildung 5 (d) ist die elektrische Leitfähigkeit σ dargestellt. Sie nimmt mit zunehmender Ru-Substitution ab, während der Seebeck-Koeffizient α bei niedrigen Temperaturen tendenziell mit der Ru-Substitution zunimmt (Abbildung 5 (e)). Beides ist auf eine Reduktion der Ladungsträgerdichte zurückzuführen, wie Hall-Messungen bestätigen (siehe Inset in Abbildung 5 (f)).

Im Gegensatz dazu zeigt die elektrische Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der In-Substitution keinen eindeutigen Trend. Anders als erwartet, verringert die In-Substitution die Ladungsträgerdichte nicht. Hingegen deuten die marginalen Zunahmen des Seebeck-Koeffizienten und die Hall-Messungen eher auf eine Zunahme der Ladungsträger hin. Die Differenzen liegen jedoch innerhalb der Fehlerbalken.

Unter Berücksichtigung aller Einflüsse ergibt sich die in Abbildung 5 (f) dargestellte Thermoelektrische Gütezahl ZT. Für die Substitution mit In ist keine Änderung von ZT beobachtbar. Hingegen deutet sich für die Substitution mit $x=0.1$ Ru aufgrund der starken Reduktion der thermischen Leitfähigkeit und der nur kleinen Verringerung des Powerfaktors eine Verbesserung der Thermoelektrischen Gütezahl an. Aufgrund des positiven Trends ist eine weitere Untersuchung der Ru-Substitution als vielversprechend einzustufen.

Ausgehend von den gemessenen Materialeigenschaften kann mit Hilfe der im Kapitel „Theorie“ dargestellten Formeln die zu erwartende Effizienz eines einzelnen Schenkels bei vorgegebenen Temperaturen auf der heißen T_h bzw. der kalten Seite T_c abgeschätzt werden. Für $\text{Ca}_3\text{Co}_{3.9}\text{Ru}_{0.1}\text{O}_9$ ist die mittels des theoretischen Modells berechnete Effizienz für verschiedene Temperaturdifferenzen in Abbildung 6 aufgetragen. Die höchste theoretisch mögliche Effizienz bei maximalem ΔT liegt bei 2.1%.

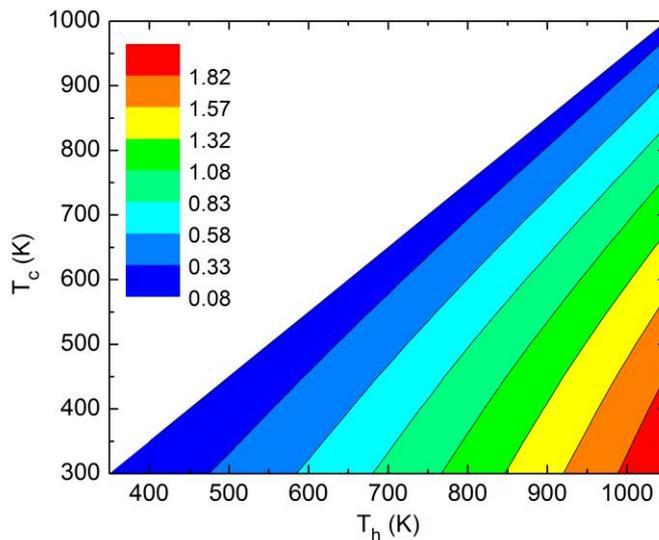


Abbildung 6: Effizienz in % von $\text{Ca}_3\text{Co}_{3.9}\text{Ru}_{0.1}\text{O}_9$ als Funktion von T_c und T_h (vgl. Formel (4)) aus [3].

Thermoelektrischer Konverter

In Abbildung 7 ist das produzierte Oxid-Modul gezeigt. Für einen ersten Test wurde zunächst ein Flächenverhältnis von $A_p/A_n=1.01$ gewählt. Die Länge der Modulschenkel beträgt $l_{\text{tot}}=4.4$ mm. Zur Kontaktierung wurde das p-leitende Material mittels Sputter-Deposition mit einer ca. 40 nm dicken Pt-Schicht beschichtet, da das direkt auf das Oxid aufgetragene Leitsilber zu deutlich höheren Kontaktwiderständen führte. Für das n-leitende Material wurde eine dünne Au-Paste als Kontakt verwendet. Die Verbindung zu den Ag-Leiterbahnen wurde mittels Ag-Leitpaste hergestellt. Der Gesamtwiderstand des Moduls liegt bei 0.52Ω . Auf Grundlage der spezifischen Widerstände der Materialien bei Raumtemperatur, $\rho(\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9)=0.017 \Omega\text{cm}$ und $\rho(\text{CaMn}_{0.98}\text{W}_{0.02}\text{O}_3)=0.030 \Omega\text{cm}$, lässt sich der Widerstand, der durch die Schenkel selbst verursacht wird, nach der Formel $R=\rho/l$ abschätzen. Für die in Serie geschalteten Schenkel ergibt sich somit ein Gesamtwiderstand $R=0.34 \Omega$. Die übrigen 0.18Ω sind auf die Kontaktwiderstände sowie die Widerstände der Leiterbahnen und Zuleitungen zurückzuführen.

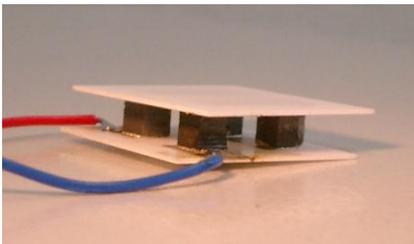


Abbildung 7: Vierschenkeliges Thermoelektrisches Oxid-Modul

Erste Messergebnisse des Moduls sind in Abbildung 8 (a) gezeigt. Unter offener Klemme liefert das Modul für $T_h=671^\circ\text{C}$ und $T_c=30^\circ\text{C}$ eine Leerlaufspannung von 0.33 V. Bei einer Verringerung des Lastwiderstandes nimmt die Spannung des Moduls ab, während der Stromfluss steigt (Abbildung 8 (b)). Die Leistung P zeigt den zu erwartenden parabelförmigen Verlauf und erreicht für diese Temperaturdifferenz einen maximalen Wert von 0.041 W.

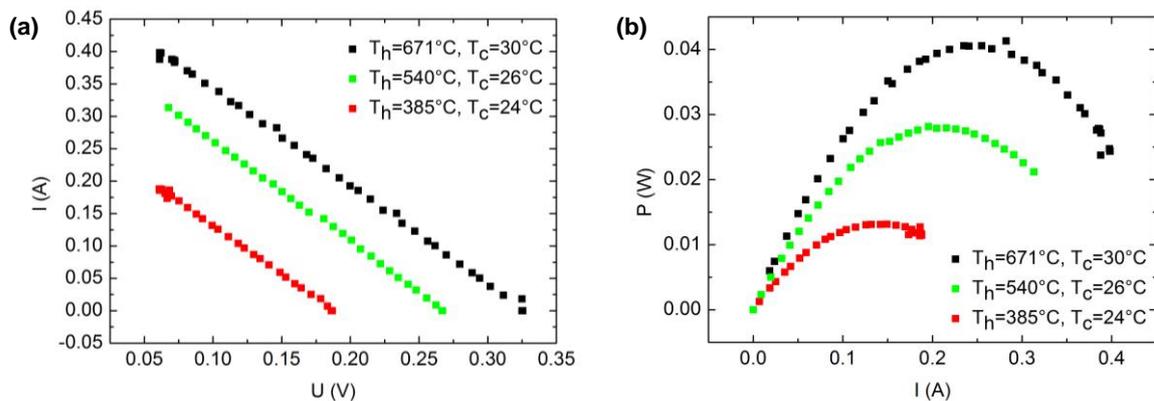


Abbildung 8: Strom-Spannungs-Kennlinien und Ausgangsleistung des Thermoelektrischen Oxid-Moduls für verschiedene Randtemperaturen aus [3].

Für die theoretische Effizienz des Thermopaars bzw. des Modules ist die kombinierte Effizienz von p- und n-leitenden Schenkeln entscheidend (Formel (10)). Diese und die einzelnen Effizienzen der Schenkel sind in Abbildung 9 und Abbildung 10 für verschiedene Randtemperaturen gezeigt.

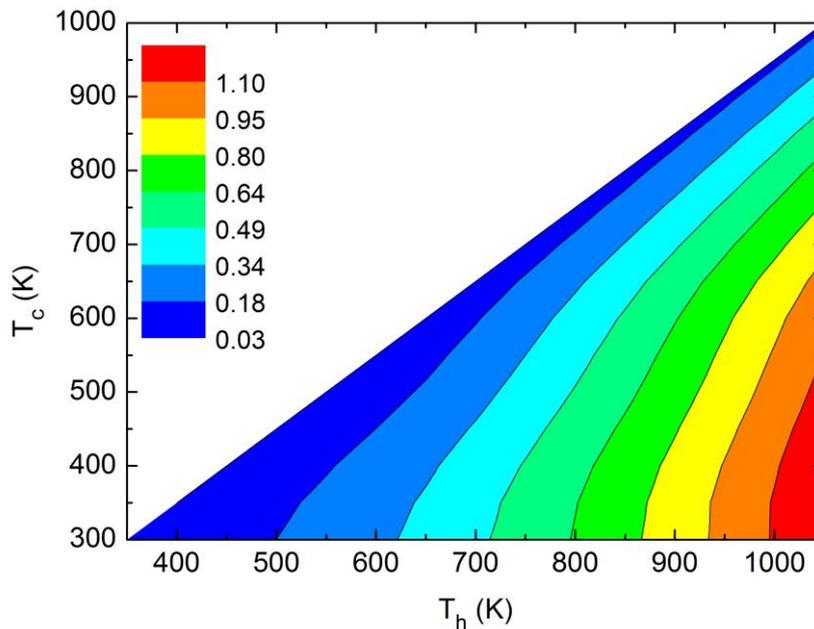


Abbildung 9: Gemittelte Effizienz in % von p- und n-leitenden Schenkeln als Funktion von T_c und T_h (vgl. Formeln (4) und (10)) aus [3].

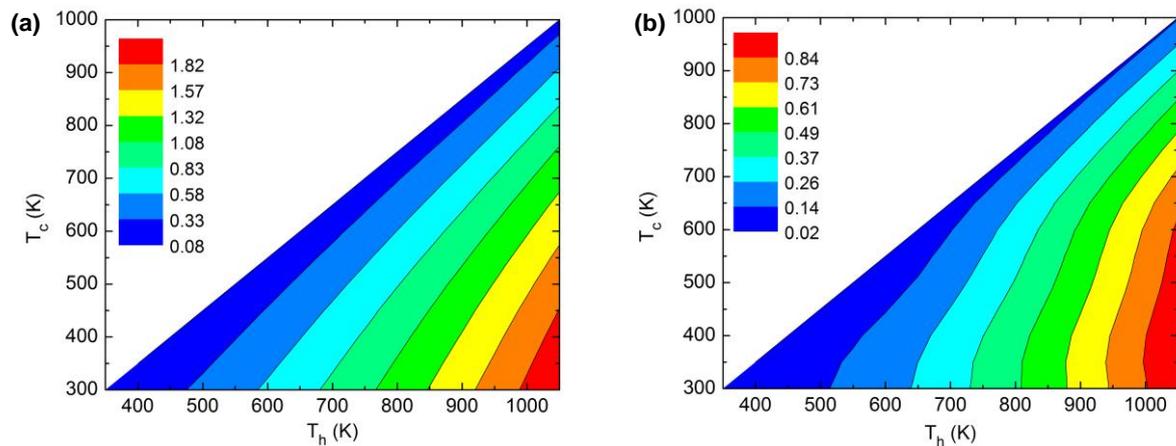


Abbildung 10: Effizienz in % des p- (a) und des n-leitenden (b) $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ Schenkels als Funktion von T_c und T_h (vgl. Formel(4)) aus [3].

Um zu gewährleisten, dass sowohl das p- als auch das n-leitende Material möglichst effizient arbeitet, also beide mit ihrem optimalen u betrieben werden, muss das Verhältnis der Querschnittsflächen A_p/A_n der Schenkel nach Formel (8) angepasst werden. Dieses optimale Verhältnis hängt jedoch vom gewählten Temperaturbereich ab und ist in Abhängigkeit von den Randtemperaturen T_h und T_c in Abbildung 11 dargestellt. Insbesondere geht aus der Abbildung hervor, dass ein Modul, das auf einen bestimmten Temperaturbereich optimiert ist, bei Anwendung in einem abweichenden Bereich an Effizienz verliert, da das Querschnittsflächenverhältnis hier nicht mehr optimal ist. Für ein flexibel einsetzbares Modul sollte das optimale Verhältnis möglichst wenig vom Temperaturbereich abhängen.

Das in diesem Projekt hergestellte Modul kann theoretisch bis zu einer Maximaltemperatur von 1199 K betrieben werden. Erst darüber verändert sich das $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ aufgrund des einsetzenden Phasenüberganges. Diese Obergrenze ist in einem neuen Design des Deckels zu berücksichtigen. Für die kalte Seite sind verschiedene Randtemperaturen denkbar, da diese innerhalb des Deckels vom Design, aber auch von der momentanen Leistung des Induktionsofens abhängen. Vorteilhaft wäre z.B. eine Stapelung mit kommerziellen BiTe-Modulen, die im Niedrigtemperaturbereich ($T < 573$ K) höhere Effizienzen besitzen. Die optimale Temperatur auf der kalten Seite liegt somit bei ca. 573 K. Dementsprechend wäre nach Abbildung 11 ein Flächenverhältnis im gelben Bereich sinnvoll und es wurde $A_p/A_n=1.01$ gewählt.

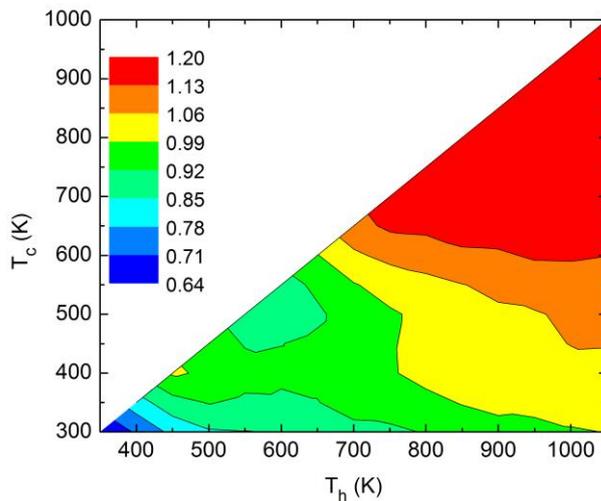


Abbildung 11: Optimales Flächen-Verhältnis A_p/A_n (vgl. Formel (8)) als Funktion von T_c und T_h aus aus [3].

Zur Berechnung der Effizienz ist der Wärmestromfluss durch das Modul zu bestimmen. Die Wärmestromdichte direkt über dem Modul beträgt $Q=89 \text{ W/cm}^2$. Unter der Annahme, dass diese Dichte im Mittel auch in den Schenkel vorliegt, ergibt sich eine Moduleffizienz von $\eta=P/(QA_{\text{tot}})=0.1\%$. Hier entspricht A_{tot} der aufsummierten Grundfläche aller Schenkel. Ähnliche Effizienz wurden auch für andere Oxidmodule gefunden [6]. Hingegen versprechen die theoretischen Berechnungen für $T_h=671^\circ\text{C}$ und $T_c=30^\circ\text{C}$ eine Effizienz von 0.95%. Die grosse Abweichung von realen und theoretischen Werten hängt mit den Kontaktwiderständen zusammen, die im Modell noch nicht berücksichtigt wurden. Demnach stellt die Verbesserung der Kontakte eine wichtige Aufgabe da. Ein weiterer möglicher Grund könnte in der ungenauen Bestimmung des Wärmeflusses liegen, denn den theoretischen Berechnungen zufolge liegt die durchschnittliche Wärmestromdichte durch das Modul bei der vorliegenden Temperaturdifferenz bei 27 W/cm^2 (vgl. Abbildung 12). Dies würde einer Moduleffizienz von 0.3 % entsprechen.

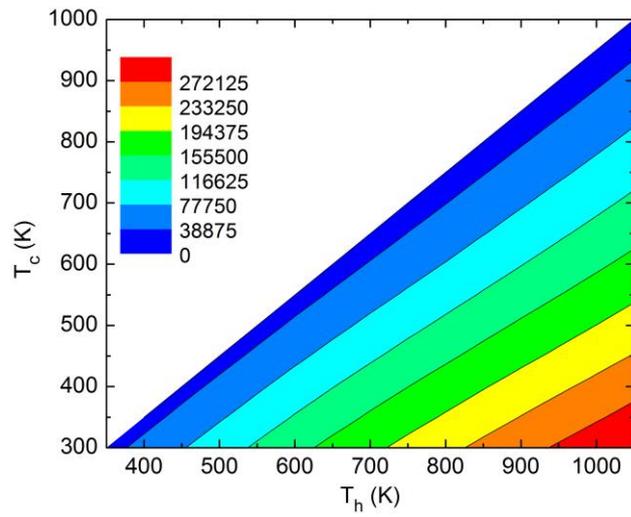


Abbildung 12: Berechnete mittlere Wärmestromdichte in W/m^2 durch die Schenkel des Generators als Funktion von T_c und T_h (vgl. Formel (4)) aus[3].

Nationale und internationale Kooperationen

Dr. Anton Rechsteiner, vonRoll casting

Jürg Hulliger, University Bern

R. Funahashi, National Institute of Advanced Industrial Science & Technology, Japan

Wulf Glatz, greenTEG

Christian Jooß, University of Goettingen

Bewertung 2012 und Ausblick 2013

Alle Ziele der zweiten Förderperiode wurden erreicht. Ausserdem wurden die Ziele der ersten Periode weiter verfolgt und das dort erarbeitete Wissen weiter vertieft.

Das Hauptziel dieser Förderperiode bestand in der Herstellung und Charakterisierung eines keramischen thermoelektrischen Konverters. Es wurde ein neuartiges Vier-Schenkel-Modul aus dem hierfür entwickelten und synthetisierten p-leitenden $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ und dem n-leitendem $\text{CaMn}_{0.98}\text{W}_{0.02}\text{O}_3$ hergestellt. Gute Kontaktwiderstände wurden für das p-leitende Material mittels einer gesputterten Pt-Schicht und für das n-leitende Material durch Au-Paste erreicht. Bei den Randtemperaturen $T_h=671^\circ\text{C}$ und $T_c=30^\circ\text{C}$ liefert das Modul eine Leerlaufspannung von 0.33 V und die maximal gemessene Ausgangsleistung beträgt 0.041 W.

Ein weiteres Ziel bestand in der Berechnung der theoretischen Ausgangsleistung des Moduls. Hierzu wurde das von Snyder beschriebene Modell angewendet, welches insbesondere die temperaturabhängigen Eigenschaften der Materialien berücksichtigt. Die für $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ und $\text{CaMn}_{0.98}\text{W}_{0.02}\text{O}_3$ im Labor gemessenen Materialdaten wurden zur Berechnung herangezogen und die theoretische Effizienz bestimmt. Allerdings tragen auch die Kontaktwiderstände beträchtlich zum Gesamtwiderstand des Moduls bei. Daher besteht ein Ziel der nächsten Periode in der Verbesserung der Kontaktwiderstände und deren Berücksichtigung im Modell. Für einen Vergleich von experimentellen und theoretischen Werten ist ausserdem eine exaktere Bestimmung des Wärmeflusses im Thermoelektrischen-Generator-Teststand angedacht.

Mit Blick auf eine Erhöhung der Modulleistung ist die Entwicklung und Optimierung thermoelektrischer Materialien ebenfalls Gegenstand dieses Projektes. Konkret wurden in $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ Substitutionen mit Ru bzw. In vorgenommen, da diese durch eine Veränderung der Ladungsträgerdichte und der Phononenleitung eine Verbesserung der thermoelektrischen Eigenschaften erwarten lassen. Die Substitution mit Ru führt tatsächlich zu einer leichten Erhöhung der Thermoelektrischen Gütezahl ZT, was in der nächsten Förderperiode noch detailliert untersucht werden wird.

Darüber hinaus sollen weitere Module gebaut und charakterisiert werden. Insbesondere soll die Effizienz der Module sowohl durch eine Verringerung der Kontaktwiderstände als auch durch eine Verbesserung der Thermoelektrischen Gütezahl ZT der Materialien gesteigert werden.

Referenzen

- [1] D. Moser, M. G. Garnier, L. Karvonen, A. Shkabko, P. Aebi, und A. Weidenkaff, „Reversible control of the electronic density of states at the Fermi level of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ misfit-layered oxide single crystals through O^+/H^+ plasma exposure“, *Journal of Materials Science*, Sep. 2012.
- [2] G. Snyder und T. Ursell, „Thermoelectric Efficiency and Compatibility“, *Physical Review Letters*, Bd. 91, Nr. 14, Okt. 2003.
- [3] Saucke, G. et al., „to be submitted“.
- [4] H. Wang, G. Li, X. Guan, M. Zhao, und L. Li, „Lightly doping Ca^{2+} in perovskite PrCoO_3 for tailored spin states and electrical properties“, *Physical Chemistry Chemical Physics*, Bd. 13, Nr. 39, S. 17775, 2011.
- [5] E. S. Toberer, A. Zevalkink, und G. J. Snyder, „Phonon engineering through crystal chemistry“, *Journal of Materials Chemistry*, Bd. 21, Nr. 40, S. 15843, 2011.
- [6] P. Tomeš, C. Suter, M. Trottmann, A. Steinfeld, und A. Weidenkaff, „Thermoelectric oxide modules tested in a solar cavity-receiver“, *Journal of Materials Research*, Bd. 26, Nr. 15, S. 1975–1982, Juni 2011.

Konferenzbeiträge und Wissenschaftliche Veröffentlichungen in der Förderperiode 2012

- Saucke, G.; Moser D.; Mogare, K.; Sagarna. L.; Alfaruq D.; Vogel-Schäuble, N.; Trottmann, M.; Populoh, S; Rechsteiner, A.; Weidenkaff, A.: **Development of thermoelectric converters for heat recovery in industrial casting processes**; EMRS Strasbourg, France (2012).
- Saucke, G.; Moser D.; Mogare, K.; Vogel-Schäuble, N.; Trottmann, M.; Populoh, S; Weidenkaff, A.: **Comparison of different methods for the heat capacity determination in $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ based samples**; Seminar on measurement techniques in Kaub, Germany (2012).