



Schweizerische Eidgenossenschaft
Confédération suisse
Confederazione Svizzera
Confederaziun svizra

Eidgenössisches Departement für
Umwelt, Verkehr, Energie und Kommunikation UVEK

Bundesamt für Energie BFE
Sektion Energieforschung

Jahresbericht 15.November.2013

Kostengünstige und verlässliche thermoelektrische Konverter für die Nutzung industrieller Abwärme

Auftraggeber:

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

Kofinanzierung:

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

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
[mailto:](#)

BFE-Bereichsleiter:	Dr. Michael Moser
BFE-Programmleiter:	Roland Brüniger
BFE-Vertragsnummer:	SI/500601-01

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

Kurzbeschreibung

In diesem Projekt soll die Abwärme in der Giesserei von Roll casting mittels thermoelektrischer Konverter genutzt werden. In dieser Periode wurden die keramischen thermoelektrischen Module (TOM) weiterentwickelt. Insbesondere konnte neben der Verbesserung des Materials eine deutliche Erhöhung der Effizienz durch eine verbesserte Fabrikationstechnik und eine Anpassung des Kontaktmaterials erreicht werden.

Das p-leitende Material $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ wurde in der letzten Förderperiode mittels Kaltpressen und anschliessendem Sintern hergestellt. Durch die Anschaffung einer Spark Plasma Sintering (SPS) Anlage konnte die Dichte der gepressten Pellets deutlich erhöht werden, was zu einer Erhöhung der Figure of Merit (ZT) führte. Zusätzlich wurde auch das n-leitende Material CaMnO_3 weiterentwickelt. Durch eine Dotierung mit Wolfram konnte hier eine deutliche Erhöhung des ZT-Wertes über einen weiten Temperaturbereich erreicht werden.

Die elektrischen Kontakte der Vier-Schenkel-Module wurden bisher mit Leitsilber realisiert, eine deutliche Verbesserung ergab sich durch die Verwendung von Leitsilber, das mit 6 Gew.-% $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ vermengt wurde. Der Kontaktwiderstand wurde bestimmt, um ihn später bei der Berechnung der theoretischen Effizienz zu berücksichtigen.

Eine zusätzliche Verbesserung des Modules konnte ausserdem durch ein neues Moduldesign und eine verbesserte Fabrikation mittels Hotpressing erreicht werden. Zur Verringerung des thermischen Widerstandes wurde ein Half-Skeleton-Modul gebaut, welches mit nur einer Al_2O_3 -Platte auskommt. Die Vermessung der Module zeigt, dass durch die verbesserten Kontakte, das neue Design und die Fabrikation die Ausgangsleistung pro Fläche im Vergleich zum herkömmlichen Modul von etwa $280\text{mW}/\text{cm}^3$ auf $640\text{mW}/\text{cm}^3$ mehr als verdoppelt werden konnte.

Einleitung und Projektziele

Bisher sind thermoelektrische Generatoren eher in Nischenanwendungen vertreten, jedoch wird diese Technologie aufgrund steigender Energiekosten in den folgenden Jahren immer mehr an Bedeutung gewinnen. Um die Technologie aber wirklich flächendeckend zu etablieren, ist die Entwicklung kostengünstiger Module unerlässlich.

Das Ziel dieses Projektes ist es, kosteneffiziente thermoelektrische Generatoren zu entwickeln, die speziell an die Randbedingungen in der Giesserei von Roll casting angepasst sind. Um dieses Ziel zu erreichen, ist die Entwicklung kostengünstiger Materialien mit hoher Effizienz von zentraler Bedeutung. In den letzten Perioden konzentrierte sich die Forschung auf die vielversprechenden oxidischen thermoelektrischen Materialien, da sie hochtemperaturstabil, kostengünstig herzustellen und ungiftig sind. Daher wurde in dieser Förderperiode die Forschung an dem p-leitenden Misfit-Cobaltoxid $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ und dem n-leitenden CaMnO_3 konsequent fortgesetzt. Eine Verbesserung der Materialeigenschaften kann mittels Dotierung oder veränderter Fabrikation erreicht werden.

Dennoch ist Materialentwicklung alleine nicht ausreichend. Um die Umwandlungsleistung thermoelektrischer Module zu steigern, sind weitere Faktoren zu berücksichtigen. Neben der Verbesserung des Designs und der Stabilität des Moduls spielt die Kontaktierung der thermoelektrischen Materialien eine wichtige Rolle. Denn nur stabile Generatoren mit sehr guten Kontaktwiderständen können das volle Potenzial der Materialien nutzen, da durch schlechte Kontakte ein Grossteil der erzeugten Leistung bereits im Modul wieder verloren gehen kann. Somit stellt die Reduzierung der Kontaktwiderstände ein weiteres Ziel des Projektes dar. Die Kontaktwiderstände können durch eine Variation des zur Kontaktierung verwendeten Materials oder die Kontaktierungsmethode verringert werden, da sie einerseits durch die Austrittsarbeit der Materialien und die Ausbildung von Grenzflächenzuständen und andererseits durch die effektive Kontaktfläche bestimmt werden.

Die Generatorleistung wird ausserdem von der Kompatibilität der thermoelektrischen p- und n-leitenden Materialien beeinflusst. Daher bedarf es theoretischer Modelle, um die Effizienz des Generators abzuschätzen und mittels Veränderungen in der Geometrie gezielt zu verbessern. Für die Effizienz des Materials 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.

Für die Anwendung ist schliesslich auch der Anschluss des Generators an das Netz entscheidend. Da die Generatoren abhängig vom zeitlich sehr variablen Wärmestrom sehr unterschiedliche Leistungen erbringen werden, ist die Ausgangslage mit der Einspeisung von Solarenergie vergleichbar und eine genauere Begutachtung der dort verwendeten Technologie ist sinnvoll.

In diesem Bericht wird zunächst auf die Bedeutung des Kompatibilitätsfaktors und die Berechnung der Effizienz eines Moduls eingegangen. Nach einer kurzen Vorstellung der Fortschritte in der Materialentwicklung, wird auf die Verbesserung des gesamten Moduls eingegangen. Hierbei wird zunächst ein neues Design eingeführt und der Kontaktwiderstand genauer betrachtet. Nach einer kurzen Zusammenfassung der thermoelektrischen Eigenschaften der zum Modulbau verwendeten p- und n-leitenden Materialien, wird deren Kompatibilität und Effizienz diskutiert. Schliesslich werden Stromspannungs-Kennlinien und die Ausgangsleistungen der Module in Abhängigkeit von der Temperatur gemessen und diskutiert.

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 [1]. 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 Wärmeleitung 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 Wärmeleitung ergebende Verlauf für zwei Temperaturbereiche im Vergleich mit dem aus den Materialeigenschaften bestimmte Kompatibilitätsfaktor s dargestellt.

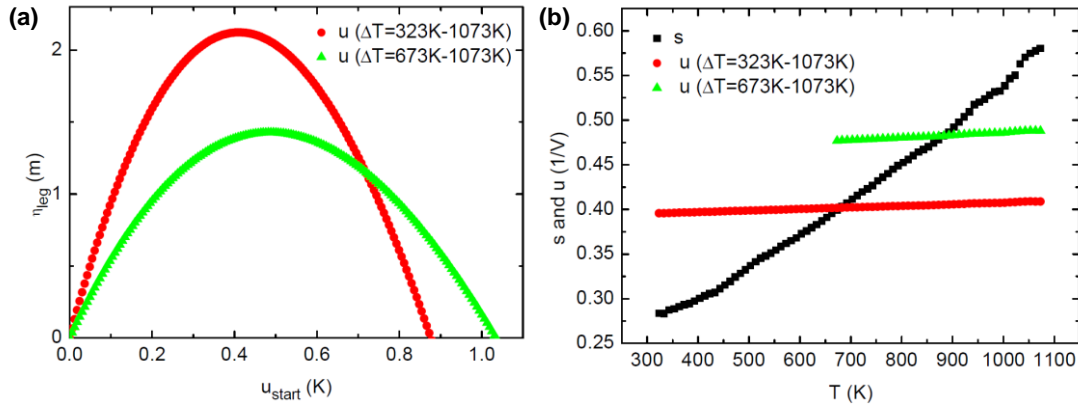


Abbildung 1: Effizienz eines thermoelektrischen Schenkels in Abhängigkeit vom Startwert u_{start} (a) Verlauf von u entlang des Schenkels für zwei verschiedene Temperaturbereiche und optimalen Startwert u_{start} (b).

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 [1] 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:

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

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

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

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

DC-AC-Wandler zur Einspeisung der erzeugten Energie in das Stromnetz

Aufgrund der zeitlich sehr variablen Abwärmemenge (siehe erste Periode) liefern die thermoelektrischen Module, ähnlich wie Solarzellen, eine instabile DC-Ausgangsspannung mit veränderlicher Leistung. Um diese Leistung ins Netz einzuspeisen, sind verschiedene Schritte notwendig.

Zunächst muss sichergestellt werden, dass die Module immer möglichst dicht am Punkt der maximalen Leistungsabgabe betrieben werden. Dafür wird ein Maximum Power Point (MPP)-Tracker eingesetzt, welcher die Ausgangsleistung der Module misst und die Last regelt. Dem liegen verschiedene Regelmechanismen zugrunde. Die Methode der Spannungserhöhung findet das Leistungsmaximum, indem die Last kontinuierlich erhöht wird, bis die Leistung bei weiter Erhöhung wieder abnimmt. Da sich dieses Maximum jedoch abhängig von den äusseren Randbedingungen ändert, muss diese Prozedur ständig wiederholt werden. Hingegen wird bei der Methode der Lastsprünge die Last schrittweise verändert. Für jeden Schritt wird die Veränderung der Leistung ermittelt, deren Vorzeichen dann die Richtung der nächsten Laständerung bestimmt. Ähnlich funktioniert auch die Methode steigender Konduktanz, die den Punkt ermittelt, an dem das Verhältnis von differentieller Leistungs- und Spannungsänderung gleich Null ist ($dP/dU=0$).

Da die von den Modulen gelieferte Spannung stark variiert und DC-AC-Wandler nur in einem eingeschränkten Spannungsbereich effizient arbeiten, wird zusätzlich ein DC-DC-Wandler benötigt, der eine stabile Ausgangsspannung erzeugt.

Im nächsten Schritt kann diese dann mittels eines DC-AC Wandlers auf die Netzspannung von 400V /50Hz/ 3 Φ konvertiert werden. Da der Strom in das Netz eingespeist werden soll, wird ein Sinuswandler benötigt, der die Netzspannung als Kontrollsignal benutzt. Verbreitet ist zum Beispiel die Pulsweitenmodulation. Hier werden Spannungspulse mit fester Höhe, aber unterschiedlicher Länge zu einer Sinuswelle kombiniert. Die Pulsweite wird hierbei durch einen Vergleich mit dem Kontrollsignal aus dem Netz geregelt.

Im Gegensatz zu Solaranwendungen, bei denen die Bestrahlungsstärke aller Zellen relativ gleichmässig ist, kann für thermoelektrische Anwendungen der Wärmestrom, wie in den vorherigen Förderperioden gezeigt, lokal stark variieren. Dies ist für die Verschaltung der Module von Bedeutung, da die optimale relative Stromdichte u vom Wärmestrom bzw. von T_c und T_h abhängt. Somit hat jedes Modul seinen eigenen „Maximum Power Point“. Unter ähnlichen Randbedingungen weichen die MPPs der einzelnen Module nur gering voneinander ab und eine Reihenschaltung der Module ist einfach möglich. Auf diese Weise können Spannungen erreicht werden, für welche die in der Solarindustrie eingesetzten DC-AC-Wandler bereits ausgelegt sind. Für den Fall inhomogener Randbedingungen ist die Verschaltung der Module jedoch komplizierter. So könnten jeweils Module mit ähnlichen Randbedingungen in Reihe geschaltet und mit einem gemeinsamen MPP-Tracker betrieben werden. Da diese einzelnen Blöcke jedoch verschiedene Ausgangsspannungen und -ströme liefern, ist eine DC-DC-Transformation notwendig, um sie miteinander verschalten zu können.

Allgemein lässt sich feststellen, dass die DC-AC-Wandlung zur Einspeisung in das Stromnetz bereits ausgereift und besonders bei der Solarenergienutzung eingesetzt wird. In diesem Bereich werden heutzutage typischerweise Umwandlungswirkungsgrade von 97% [2] erreicht. Somit besteht die Schwierigkeit bei der Etablierung der Thermoelektrik als Instrument zur effizienten Energienutzung weniger in der Integration in ein Verbundsystem als in der Verbesserung des Umwandlungswirkungsgrads thermoelektrischer Generatoren.

Experimentelle Arbeit und Ergebnisse

Materialentwicklung

In dieser Förderperiode wurde die Entwicklung der p- und n-leitenden Materialien vorangetrieben. Während in den vorangegangenen Förderperioden die Cobaltoxid-Pellets mittels Kaltpressen und anschliessendem Sintern des Grünlings hergestellt wurden, wurde in dieser Periode das Spark Plasma Sintern (SPS) etabliert. Aus der Literatur bekannte Sinterprogramme [3] wurden reproduziert und leicht variiert um das Sintern stabiler, bruchfreier Pellets zu ermöglichen. Da das Sintern des Oxides im Vakuum erfolgt, ist anschliessend ein Auslagerungsschritt in Luft erforderlich, um das entstandene Sauerstoffdefizit wieder auszugleichen. Durch den SPS-Sinterprozess konnte die Dichte der Pellets auf 97% der theoretischen Dichte erhöht und für ZT eine leichte Steigerung erzielt werden (Abbildung 2).

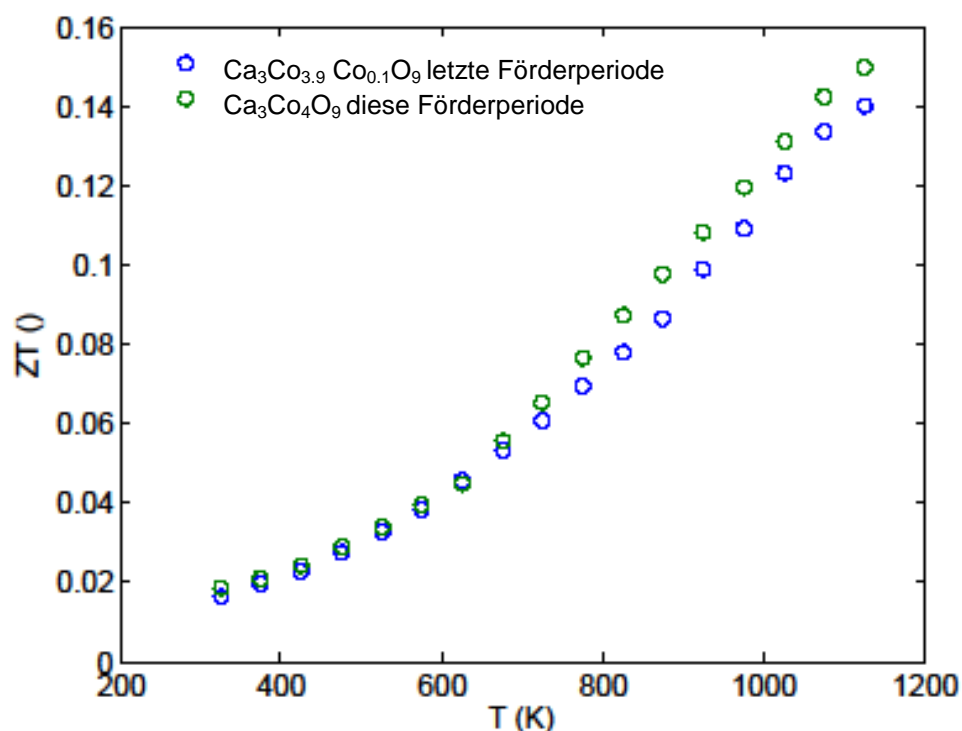


Abbildung 2: Vergleich des ZT von Ru-dotiertem $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ der letzten Förderperiode (blaue Symbole) und undotiertem, mittels Spark-Plasma-Sintern synthetisiertem $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ dieser Förderperiode (grüne Symbole).

Im Falle des n-leitenden Materials $\text{CaMn}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_3$ wurde der Einfluss der Wolfram-Dotierung genauer untersucht. Mittels der Dotierung kann die Konzentration der Ladungsträger eingestellt werden, wodurch Powerfaktor und ZT deutlich verbessert werden können (vgl. Abbildung 3). Bei diesem Material hat jedoch auch die Sauerstoffkonzentration einen grossen Einfluss auf die thermoelektrischen Eigenschaften, insbesondere im Hochtemperaturbereich [Thiel2013]. Durch die Dotierung gelang es, ZT über einen weiten Temperaturbereich einschliesslich des maximal erreichten ZT zu verbessern. Dies ist für den Gesamtwirkungsgrad eines Moduls von entscheidender Bedeutung, da das Material aufgrund des erforderlichen Temperaturgradienten nicht bei einer festen Temperatur, sondern immer über einen weiten Temperaturbereich eingesetzt wird.

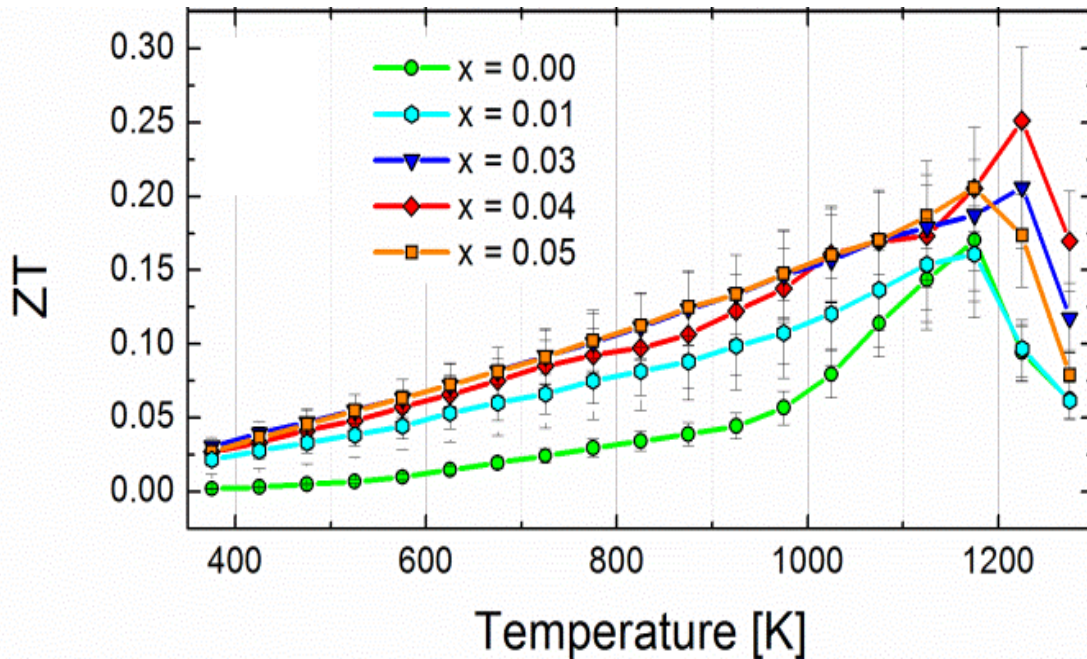


Abbildung 3: Figure of Merit ZT von $\text{CaMn}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_3$ für verschiedene Substitutionsgrade x [4].

Optimierung der Kontaktwiderstände

In dieser Förderperiode lag der Schwerpunkt auf der Verbesserung der Module. Zusätzlich zu den Eigenschaften des thermoelektrischen Materials hat auch die Modulfabrikation grossen Einfluss auf die Umwandlungsleistung. Entscheidende Bedeutung kommt hier besonders den elektrischen Kontakten zwischen dem thermoelektrischen Material und den Leiterbahnen zu.

Als Vorversuch zur Verbesserung der elektrischen Kontakte des Moduls wurde das p-leitende Material mittels Sputtercoating mit verschiedenen Edelmetallen wie Gold, Platin oder Silber beschichtet. Eine Zweipunktmessung liess auf den geringsten Kontaktwiderstand bei Silber schliessen. Eine zusätzliche Verbesserung des Kontaktes, insbesondere im Hinblick auf die Langzeitstabilität, kann durch die Verwendung von Leitsilber mit einer Beimengung von 6 Gew.-% $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ -Pulver erreicht werden [5].

Zur Bestimmung des Kontaktwiderstandes an der Metall/Oxid-Grenzfläche wurde ein grosses $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{Bi}_{0.03}\text{O}_9$ -Pellet in kleine Balken mit gleicher Querschnittsfläche $A=4.7 \times 0.84 \text{ mm}^2$, aber unterschiedlichen Längen geschnitten. Die Ag(6 Gew.-% $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$)-Paste wurde auf die Querschnittsflächen aufgetragen und zusätzlich jeweils zwei Pt-Drähte für eine Vierpunktmessung angebracht. Zur Stabilisierung des Kontaktes wurden die Proben für 5h bei 860°C gesintert.

Der Widerstand R_{tot} der einzelnen Proben wurde durch die Aufnahme von Strom-Spannungskennlinien mit der Vierpunktmethode bestimmt. Dieser Widerstand $R_{\text{tot}}=R_{\text{oxide}}+2R_{\text{c}}+2R_{\text{Ag}}$ setzt sich aus dem Widerstand des Oxides R_{oxide} , dem Kontaktwiderstand der zwei Grenzflächen R_{c} und dem Widerstand des Silbers R_{Ag} zusammen. Während letzterer vernachlässigbar ist, ist der Widerstand des Oxides proportional zur Länge l der Probe: $R_{\text{oxide}}= \rho_{\text{oxide}} l/A$, wobei ρ_{oxide} den spezifischen Widerstand der Probe bezeichnet.

Aufgrund der Proportionalität zu l ergibt eine Auftragung des gemessenen Widerstandes R_{tot} gegen die Länge der Probe (vgl. Abbildung 4) eine Gerade mit der Steigung ρ_{oxide}/A und einem y-Achsenabschnitt $b=2R_{\text{c}}+2R_{\text{Ag}}$. Da der Widerstand des Silbers als vernachlässigbar betrachtet werden kann, ergibt sich der Kontaktwiderstand zu $R_{\text{c}}=b/2$ und der flächenunabhängige spezifische Kontaktwiderstand zu $\rho_{\text{c}}=R_{\text{c}}A=44(15) \mu\Omega\text{cm}^2$. Dieser Wert ist deutlich geringer als der anderer $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ /Metall-Kontakte [6], liegt aber in der gleichen Grössenordnung wie andere niederohmige

Kontaktwiderstände [7]. Somit sollte für diese Kontaktierung nur ein geringer Anteil der erzeugten Leistung an den Kontakten abfallen.

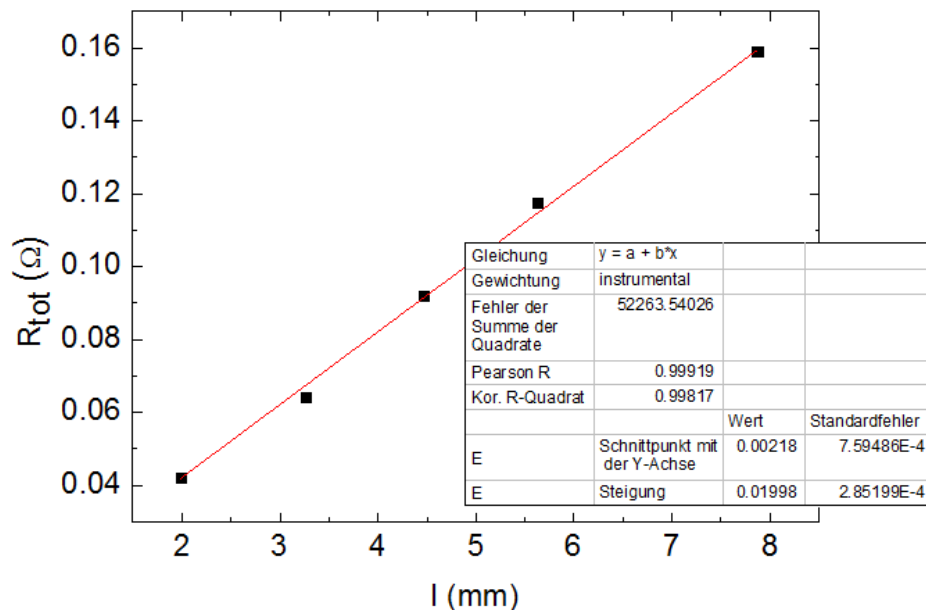


Abbildung 4: Bestimmung des Kontaktwiderstandes

Neue Geometrie und verbesserte Fabrikation der Module

In Abbildung 5 sind ein herkömmliches vierschenkliges thermoelektrisches Oxidmodul mit zwei Al_2O_3 -Platten aus der vorherigen Förderperiode (a) und das verbesserte Half-Skeleton-Design (b) im Vergleich dargestellt. Der Vorteil des neuen Designs mit nur einer Al_2O_3 -Platte besteht in der Verringerung des thermischen Widerstandes des gesamten Modules, wodurch der zur Verfügung stehende Wärmestrom besser genutzt werden kann. Dieses Design ist besonders bei einer Stapelung, z.B. mit einem Bi_2Te_3 -Modul für den Tieftemperaturbereich vorteilhaft, da dieses bereits eine Al_2O_3 -Platte besitzt, welche die Module gegeneinander isoliert.

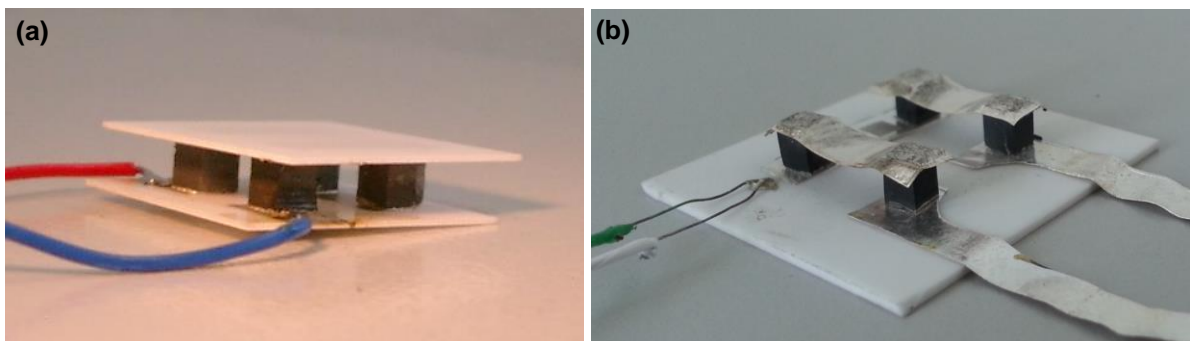


Abbildung 5: Vierschenkliges Thermoelektrisches Oxidmodul: Herkömmliches Design mit zwei Al_2O_3 -Platten (a), verbessertes Half-Skeleton-Design (b)

Auch die Fabrikation der Module wurde optimiert. So wurden beim herkömmlichen Modul die Bestandteile mit Silberpaste zusammengeklebt und anschliessend im Ganzen gesintert. Im Gegensatz dazu wurden die Silberkontakte des Half-Skeleton Modul mittels Heisspressen unter Druck gesintert.

Thermoelektrische Konverter: Materialeigenschaften

Für den Modulbau wurden die Materialien $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ (p) und $\text{CaMn}_{0.97}\text{W}_{0.03}\text{O}_3$ (n) verwendet. Die thermoelektrischen Eigenschaften der beiden Materialien sind in Abbildung 6 dargestellt. Die elektrische Leitfähigkeit (a), der absolute Seebeck Koeffizient (b), Powerfaktor (c), die spezifische Wärmekapazität (d), die thermische Diffusivität (e) und die thermischen Leitfähigkeit (f) liegen für beide Materialien jeweils in der gleichen Größenordnung. Während das n-leitende Material mit einem besseren Seebeck Koeffizienten aufwarten kann, zeigt das Cobaltoxid aufgrund der sehr leitfähigen CoO_2 -Schichten und der ausgeprägten bevorzugte Orientierung der Kristallite in Bezug auf die Pressrichtung [8] eine höhere elektrische Leitfähigkeit und damit den besseren Powerfaktor (c). Auch die thermische Leitfähigkeit von $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ wird von den Schichten und insbesondere der Ausrichtung der Kristallite beeinflusst. So ist die thermische Leitfähigkeit entlang der Pressrichtung, also senkrecht zu den CoO_2 -Schichten deutlich abgesenkt, während sie entlang dieser höher ausfällt [8]. Dementsprechend ergibt sich im Vergleich zum Manganat eine unvorteilhaftere Leitfähigkeit (f). Da die C_p -Messung im Bereich von Phasenübergängen keine zuverlässigen Werte liefert, wurden stattdessen nur die Werte aus nicht beeinflussten Regionen (vgl. $p_{\text{corrected}}$ und $n_{\text{corrected}}$ in Abbildung 6 für die Berechnung von ZT, κ sowie die Simulation des Moduls verwendet. Hierbei wurde zwischen den Messwerten extrapoliert.

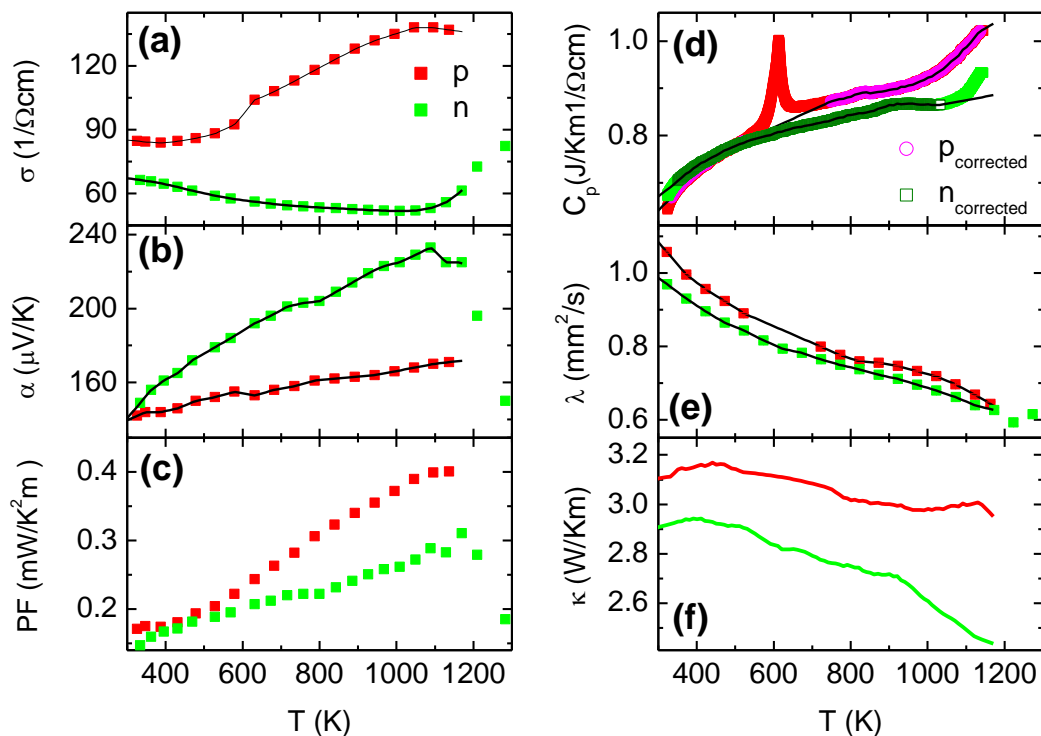


Abbildung 6: Thermoelektrische Eigenschaften der für das Modul verwendeten Materialien $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ (p) und $\text{CaMn}_{0.97}\text{W}_{0.03}\text{O}_3$ (n): Elektrische Leitfähigkeit (a), absoluter Seebeck Koeffizient (b), Powerfaktor (c), Spezifische Wärmekapazität (d); thermische Diffusivität (e) und thermischen Leitfähigkeit (f). Die Messwerte (Symbole) werden zur Berechnung von ZT und zur Modellierung des Moduls interpoliert (Linien). Für C_p wurden die Werte $p_{\text{corrected}}$ und $n_{\text{corrected}}$ verwendet, da Phasenübergänge die C_p -Messung verfälschen ($p_{\text{corrected}}$, $n_{\text{corrected}}$).

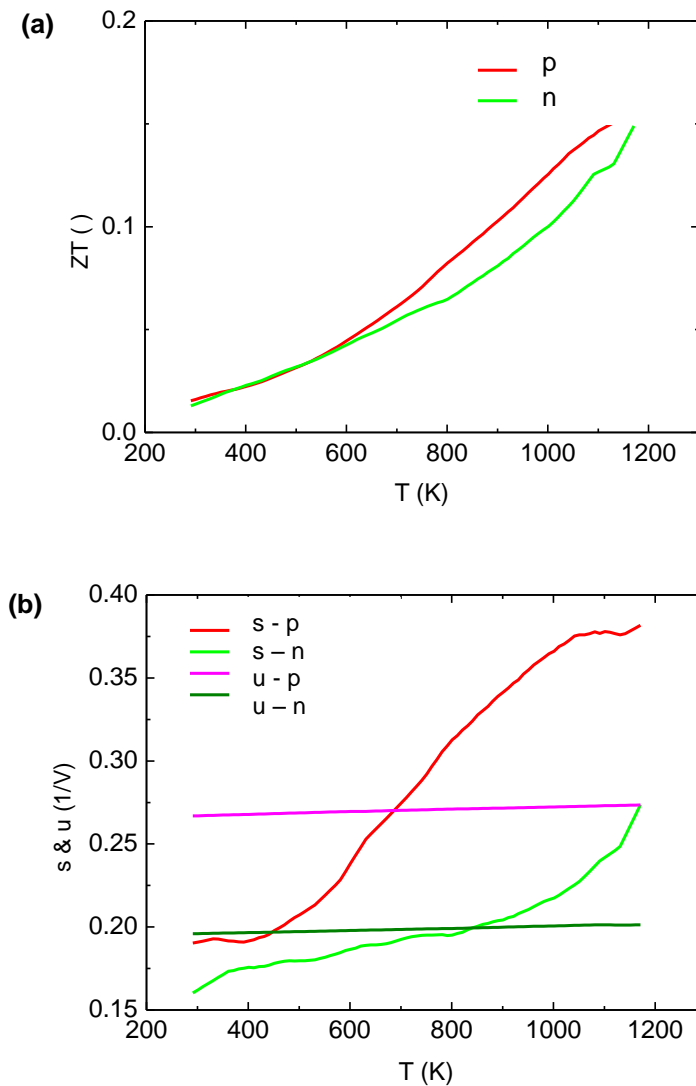


Abbildung 7: Figure of Merit (a), Kompatibilitätsfaktor s und optimale relative Stromdichte u (b).

Insgesamt ergibt sich die in der Abbildung 7 (a) gezeigte Figure of Merit, welche für das p-leitende Material, insbesondere bei hohen Temperaturen, leicht höher ausfällt. Ausserdem sind die Kompatibilitätsfaktoren s sowie die für den ganzen Temperaturbereich optimierte relative Stromdichte u in Abhängigkeit von der Temperatur für beide Materialien dargestellt (b). Die Kompatibilitätsfaktoren beider Materialien variieren innerhalb des ganzen Temperaturbereiches mit einem Faktor von maximal 2. Somit ergibt sich für den gesamten Schenkel eine Effizienz > 0 . Dies macht auch die Abbildung 8 deutlich. Sie zeigt die maximale reduzierte Effizienz des Materials und die reduzierte Effizienz für die optimale, für den ganzen Schenkel optimierte relative Stromdichte u in Abhängigkeit von der Temperatur.

Obwohl die mit der Variation des Kompatibilitätsfaktors einhergehenden Einbußen in der reduzierten Effizienz gering ausfallen, ist dennoch für die Anwendung eine Einschränkung des Temperaturbereiches sinnvoll. Denn für den Niedertemperaturbereich stehen Module aus Bi_2Te_3 -basierten Materialien mit deutlich höherer Effizienz zur Verfügung. Durch eine Stapelung kann etwa der Temperaturbereich bis 300°C durch die Telluride abgedeckt werden, die eine Effizienz von etwa 5% versprechen [9]. Für das Oxidmodul lässt sich die gemittelte Effizienz von p- und n-leitenden Schenkeln als Funktion von T_c und T_h jeweils für ein optimales Flächenverhältnis A_p/A_n mittels der Formeln (4) und (10) berechnen. Mit $T_c=300^\circ\text{C}$ und $T_h=860^\circ\text{C}$ könnte das Oxidmodul theoretisch zu einer Effizienzsteigerung um weitere 1 %-Punkte führen.

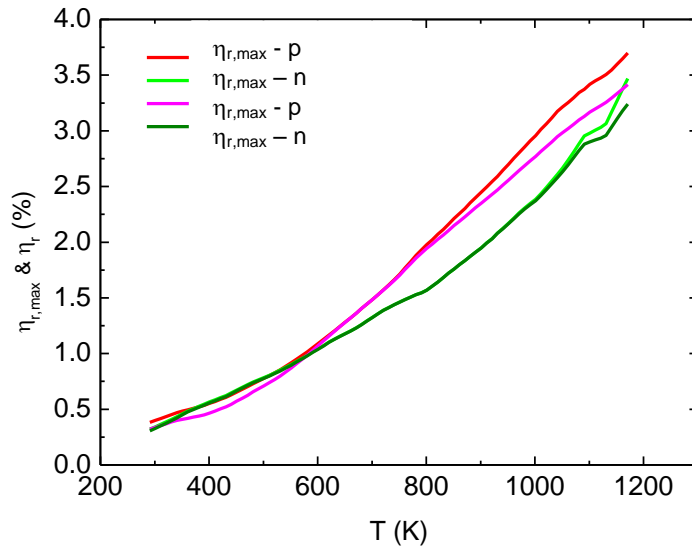


Abbildung 8: Maximale reduzierte Effizienz des Materials und reduzierte Effizienz für die optimale, für den ganzen Schenkel berechnete relative Stromdichte u in Abhängigkeit von der Temperatur.

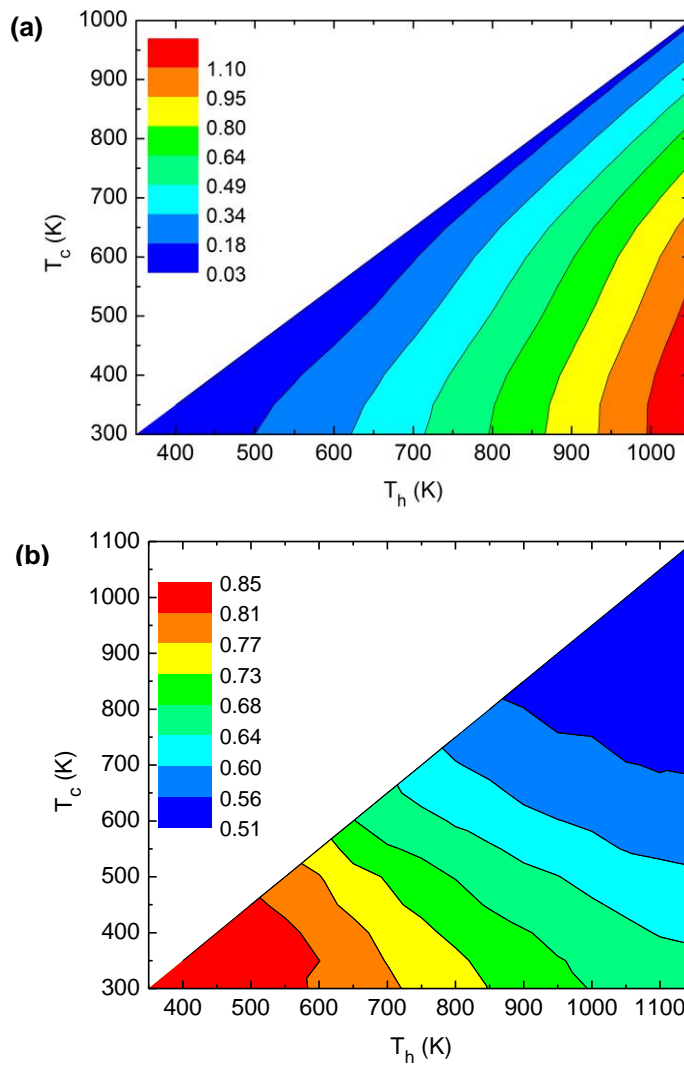


Abbildung 9: Gemittelte Effizienz in % von p- und n-leitenden Schenkeln als Funktion von T_c und T_h (a) jeweils für ein optimales Flächenverhältnis A_p/A_n (b) (vgl. Formeln (4) und (10)) aus [8]

Ausgangsleistung des thermoelektrischen Konverters

In Abbildung 9 sind die gemessenen Strom-Spannungs-Kennlinien und die Ausgangsleistung P eines herkömmlichen thermoelektrischen Oxidmoduls und des Half-Skeleton Moduls für verschiedene Randtemperaturen gezeigt. Die Temperaturen für den grössten Temperaturunterschied und damit die grösste Ausgangsleistung sind jeweils in den Abbildungen eingetragen.

Die Vermessung der Module zeigt, dass durch die verbesserten Kontakte, das neue Design und die Fabrikation mittels Heisspressen die Ausgangsleistung pro Fläche im Vergleich zum herkömmlichen Modul von etwa 280mW/cm^3 auf 640mW/cm^3 mehr als verdoppelt werden konnte.

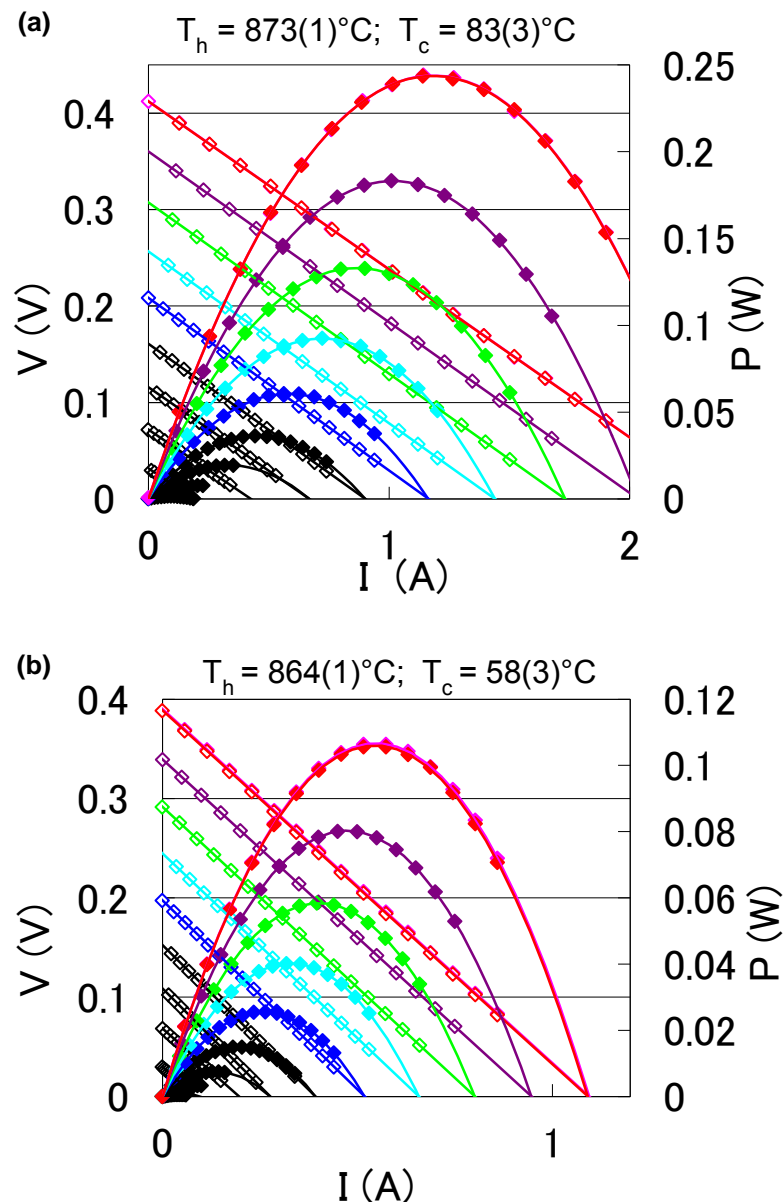


Abbildung 10: Strom-Spannungs-Kennlinien (leere Symbole) und Ausgangsleistung (gefüllte Symbole) des Half-Skeleton (a) und des herkömmlichen Moduls (b) für verschiedene Temperaturdifferenzen. Spannung und Ausgangsleistung erhöhen sich mit steigender Temperatur der heissen Seite T_h . Die Temperatur der kalten Seite T_c liegt zwischen 26 und 83°C . Die maximalen Temperaturdifferenzen für die grösste Ausgangsleistung sind in den Abbildungen angegeben.

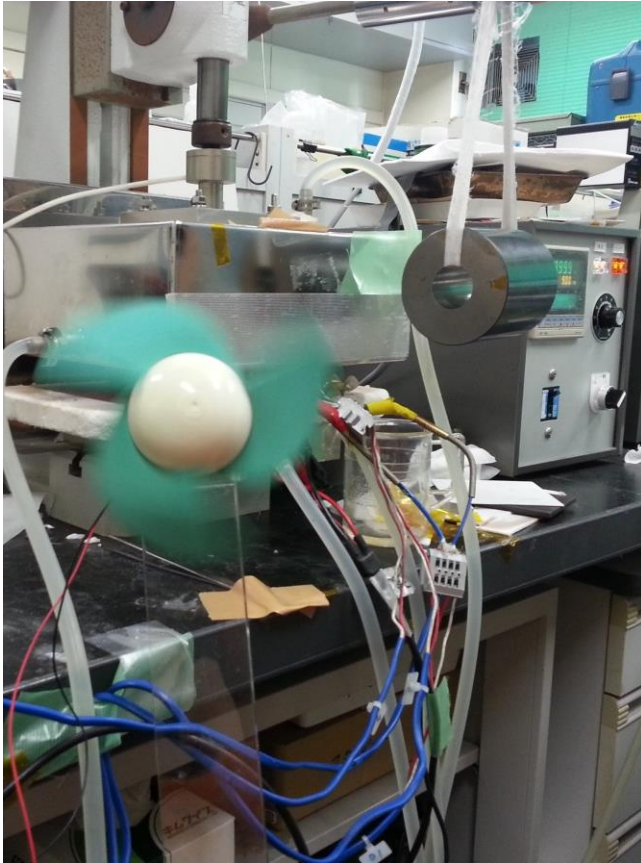


Abbildung 11: Ventilator angetrieben durch das vierschenklige Half-Skeleton Modul

Wie in Abbildung 11 gezeigt, konnte mit der elektrischen Leistung des kleinen vierschenkligen Half-Skeleton Moduls ein Ventilator angetrieben werden.

Hochskalierung der Produktion

Ein weiteres Ziel des Projektes besteht darin die Scale-up Möglichkeiten für die Produktion thermoelektrischer Konverter zu untersuchen. Bi_2Te_3 -Konvertoren mit einer Grundfläche von $56 \times 56 \text{ mm}^2$ und Effizienzen von 5% werden zurzeit für ca. 55 CHF vertrieben (2.6 CHF/W) [9]. Auch erste Hochtemperatur-Konvertoren auf Oxid-Basis werden bereits angeboten. Hier liegt der Verkaufspreis für einen Generatorblock mit einer Fläche von $14 \times 14 \text{ cm}^2$, der jeweils 4 Bi_2Te_3 - und 4 Oxidmodule enthält, bei ca. 296 CHF [10]. Die Ausgangsleistung für den Generator „Thermo Electric Generator unit“ ist mit 50W ($T_{\text{H}}=500^\circ\text{C}$) angegeben. Dies entspricht Kosten von 5.9 CHF/W.

Nach dem „Gesetz der Massenproduktion“ von Karl Bücher können die Kosten der Produktion deutlich gesenkt werden, wenn die Stückzahl der herzustellenden Ware die Nutzschwelle überschreitet ([11], S.240). Es besagt, dass bei Einführung eines vollkommeneren Herstellungsverfahrens zwar die Kosten zur Produktion eines einzelnen Stückes deutlich höher liegen, aber die auf die Stückzahl umgerechneten Kosten ab einer empirisch festzustellenden Menge geringer ausfallen. Ab dieser Schwelle nehmen die Kosten mit zunehmender Stückzahl weiter ab, bis die Nutzschwelle der Massenproduktion erreicht ist und eine Erhöhung der Stückzahl zu keiner weiteren Kostensenkung führt.

Im Vergleich lagen die Kosten für Solarzellen im Jahr 1974 bei etwa 27.5 Eu/W und konnten bis heute um mehr als einen Faktor 10 verringert werden, sodass im Jahr 2007 bereits Kosten von nur 0.9 CHF/W erreicht werden konnten. Hierbei sind aber längst noch nicht alle Möglichkeiten der Kostenreduktion ausgeschöpft [12]. Allgemein setzt sich das Potential zur Kostensenkung aus der Technologieentwicklung, dem Gesetz der Massenproduktion und herkömmlichen Produktivitätsfortschritten zusammen. Das Beispiel der Solarindustrie zeigt den Effekt des „Gesetzes der Massenproduktion“ deutlich - So konnte über die letzten Jahre ein Lernfaktor von 15-20% festgestellt werden. Eine Verdopplung der installierten Leistung führt also zu einer Kostenreduktion von 15-20% [12].

Eine Ähnliche Entwicklung wäre auch für thermoelektrische Generatoren denkbar, deren Kosten heutzutage bei 2.6-5.9 CHF/W liegen. Die Herstellung von Oxidmodulen kann prinzipiell sehr günstig erfolgen, da einerseits die Ausgangsmaterialien aufgrund der Elementhäufigkeit günstig sind und andererseits die benötigte Synthese-Energie etwa durch Chimie douce Methoden verringert werden kann.

Eine Hochskalierung der Fabrikation hat bei TES NewEnergy bereits stattgefunden, so wird das Oxidpulver in einer externen Firma produziert und kiloweise angeliefert. Für die Herstellung der Schenkel ist es je nach Material möglich, entweder eine grosse Anzahl an Schenkeln aus einem grossen Pellet zu schneiden oder beim Pressen direkt ein Werkzeug zu benutzen, welches viele Schenkel gleichzeitig in die richtige Form bringt. Zur zügigen und zuverlässigen Kontaktierung hat sich ausserdem das Siebdruckverfahren etabliert. Innerhalb des noch recht kleinen Startup-Unternehmens sind die produzierten Stückzahlen noch sehr gering. Daher erfolgt das Zusammensetzen der Module bisher noch per Hand und bietet grosses Potential zur Kostensenkung durch Automation bei einer Produktion von grossen Stückzahlen.

Die Möglichkeit der Hochskalierung soll ausserdem in einer vom BFE mitfinanzierten Machbarkeitsstudie „Möglichkeit des Einsatzes von 50kW-TEG-Modulen in der Schwerindustrie“, an der die Empa ebenfalls beteiligt ist, genauer betrachtet werden. Dieses beschäftigt sich mit der Machbarkeit eines grossindustriellen Einsatzes von TEG zur Abwärmerückgewinnung. Der besondere Fokus dieser Machbarkeitsstudie liegt ebenfalls auf Stahlwerken und Giessereien, wo die energieintensiven Prozesse heute noch oft ohne Nutzung der Abwärme betrieben werden.

Nationale Zusammenarbeit

Dr. Anton Rechsteiner, vonRoll casting
Jürg Hulliger, University Bern
Wulf Glatz, greenTEG

Internationale Zusammenarbeit

R. Funahashi, National Institute of Advanced Industrial Science & Technology, Japan
Christian Jooß, University of Goettingen, Deutschland

Bewertung 2013 und Ausblick 2014

Die Ziele der vorherigen Förderperioden wurden weiter verfolgt und eine beträchtliche Verbesserung der Module erreicht.

Ein Ziel dieser Förderperiode bestand darin, die Kopplung thermoelektrischer Generatoren an das Stromnetz zu untersuchen. Es konnte festgestellt werden, dass die dafür benötigte Technologie im Rahmen der Solarenergienutzung bereits etabliert ist und Wechselrichter mit Wirkungsgraden von 97% zur Verfügung stehen. Mit Blick auf den Ausbau der thermoelektrischen Energienutzung sind daher die übrigen Projektziele von grösserer Bedeutung.

In dieser Förderperiode stand vor allem die Verbesserung der thermoelektrischen Generatoren im Vordergrund. Hierzu wurde die Materialentwicklung weiter vorangetrieben. Sowohl für $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ als auch für CaMnO_3 konnte durch wirkungsvollere Sinterverfahren bzw. mittels Wolframdotierung die Figure of Merit ZT erhöht werden.

Ausserdem wurde ein Schwerpunkt auf die Verringerung der Kontaktwiderstände gelegt. Mit einer Mischung aus Leitsilber mit 6 Gew.-% $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ konnten sehr kleine spezifische Flächenwiderstände von nur $\rho_c=44(15)\mu\Omega\text{cm}^2$ erreicht werden. Auch die Fabrikation und das Design des Moduls wurden variiert, um die Stabilität des Moduls und die Wärmeankopplung zu verbessern. Durch die Optimierung der Kontakte und der Fabrikation konnte die Effizienz der Module mehr als verdoppelt werden.

Als weiteres Ziel des Projektes wurde die Möglichkeit der Hochskalierung der Fabrikation diskutiert. Hier ist festzustellen, dass für oxidische Materialien die Rohstoffkosten sehr gering sind, aber hohe Aufwendungen durch die manuelle Fertigung entstehen. Demnach bietet die Kostenreduktion durch Automation bei der Massenproduktion ein enormes Potential.

Zusammenfassend kann diese Förderperiode als sehr erfolgreich bewertet werden, da durch Verbesserung der Materialeigenschaften, Optimierung der Fabrikation und Verringerung der Kontaktwiderstände im Vergleich zur letzten Förderperiode eine erhebliche Leistungssteigerung der Module erreicht werden konnte. Die Verbesserung der Materialien hat auch Auswirkungen auf das optimale Flächenverhältnis, welches bei dem hier betrachteten Modul noch nicht optimiert wurde. Als nächster Schritt ist daher die Kombination aller bisher erreichten Verbesserungen geplant. Dementsprechend soll mit Hilfe der verbesserten Fabrikationsmethoden ein Modul mit optimalem Flächenverhältnis hergestellt und charakterisiert werden. Ausserdem sollen im nächsten Schritt die verbesserten Generatoren mit kommerziellen Bi_2Te_3 basierten Konvertern gestapelt und in der Giesserei vonRoll casting installiert werden.

Referenzen

- [1] G. Snyder und T. Ursell, „Thermoelectric Efficiency and Compatibility“, *Physical Review Letters*, Bd. 91, Nr. 14, Okt. 2003.
- [2] „Sunny Tripower AC-DC-Konverter: <http://www.sma.de/produkte/solar-wechselrichter-ohne-transformator/sunny-tripower-5000tl-6000tl-7000tl-8000tl-9000tl.html#Technische-Daten-79869>“ .
- [3] D. Kenfau, G. Bonnefont, D. Chateigner, G. Fantozzi, M. Gomina, und J. G. Noudem, „Ca₃Co₄O₉ ceramics consolidated by SPS process: Optimisation of mechanical and thermoelectric properties“, *Materials Research Bulletin*, Bd. 45, Nr. 9, S. 1240–1249, Sep. 2010.
- [4] Philipp Thiel, James Eilertsen, Sascha Populoh, Gesine Saucke, Max Döbeli, Andrey Shkabo, Leyre Sagarna, Lassi Karvonen, und Anke Weidenkaff, „Influence of Tungsten Substitution and Oxygen Deficiency on the Thermoelectric Properties of CaMnO_{3-δ}“, *Journal of Applied Physics, Submitted*, 2013.
- [5] R. Funahashi und S. Urata, „Fabrication and Application of an Oxide Thermoelectric System“, *International Journal of Applied Ceramic Technology*, Bd. 4, Nr. 4, S. 297–307, Aug. 2007.
- [6] T. C. Holgate, L. Han, N. Wu, E. D. Bøjesen, M. Christensen, B. B. Iversen, N. V. Nong, und N. Pryds, „Characterization of the interface between an Fe-Cr alloy and the p-type thermoelectric oxide Ca₃Co₄O₉“, *Journal of Alloys and Compounds*, 2013.
- [7] G. K. Reeves und H. B. Harrison, „Obtaining the specific contact resistance from transmission line model measurements“, *IEEE Electron Device Letters*, Bd. 3, Nr. 5, S. 111–113, 1982.
- [8] G. Saucke, S. Populoh, N. Vogel-Schäuble, L. Sagarna, K. Mogare, L. Karvonen, und A. Weidenkaff, „Thermoelectric properties of Ru and In substituted misfit-layered Ca₃Co₄O₉“, *MRS Online Proceedings Library*, Bd. 1543, S. 83–92, 2013.
- [9] „Datasheet: High Performance Thermoelectric Module for Power Generation TEHP1-12656-0.3 - http://thermonamic.en.alibaba.com/product/704305177-215440367/High_Performance_Thermoelectric_Module_for_Power_Generation_TEHP1_12656_0_3.html“
- [10] „TES NewEnergy:Thermo Electric Generator unit - http://tes-ne.com/English/03-1_product_e.html“ .
- [11] N. Koubek, *Jenseits und Diesseits Der Betriebswirtschaftslehre: Institutionen ? Unternehmenstheorien ? Globale Strukturen*. Springer DE, 2010.
- [12] „Photovoltaik: Industrie auf dem Weg zu deutlich sinkenden Herstellungskosten - <http://www.solarserver.de/news/news-8904.html>“

Konferenzbeiträge und Wissenschaftliche Veröffentlichungen in der Förderperiode 2013

- G. Saucke, S. Populoh, N. Vogel-Schäuble, L. Sagarna, K. Mogare, L. Karvonen, und A. Weidenkaff, „**Thermoelectric properties of Ru and In substituted misfit-layered Ca₃Co₄O₉**“, *MRS Online Proceedings Library*, Bd. 1543, S. 83–92, 2013.
- Philipp Thiel, James Eilertsen, Sascha Populoh, Gesine Saucke, Max Döbeli, Andrey Shkabko, Leyre Sagarna, Lassi Karvonen, und Anke Weidenkaff, „**Influence of Tungsten Substitution and Oxygen Deficiency on the Thermoelectric Properties of CaMnO_{3-δ}**“, *Submitted at Journal of Applied Physics*, 2013.
- Saucke, G.; Mogare, K.; Vogel-Schäuble, N.; Trottmann, M.; Populoh, S; Weidenkaff, A.: **Development of thermoelectric converters for waste heat recovery based on heavy cation substituted misfit-layered Ca₃Co₄O₉**; International conference on thermoelectrics Kobe, Japan, 2013 (Vortrag)
- Gesine Saucke, Philipp Thiel, Ruben Rigort, Lassi Karvonen, Kailash Mogare, Nina Vogel-Schäuble, Sascha Populoh, Anke Weidenkaff: **Oxide thermoelectric converters for waste heat recovery designed by applying the compatibility approach**; EMRS Strasbourg, France, 2013 (Poster)
- Saucke, G.; Mogare, K.; Vogel-Schäuble, N.; Trottmann, M.; Populoh, S; Weidenkaff, A.: **Development of thermoelectric converters for waste heat recovery based on heavy cation substituted misfit-layered Ca₃Co₄O₉**; TEP-CH2013, Dübendorf, Switzerland, 2013 (Vortrag)
- Saucke, G.; Mogare, K.; Vogel-Schäuble, N.; Trottmann, M.; Populoh, S; Weidenkaff, A.: **Development of thermoelectric converters for waste heat recovery based on heavy cation substituted misfit-layered Ca₃Co₄O₉**; PhD Symposium, Dübendorf, Switzerland, 2013 (Vortrag)
-