



Schweizerische Eidgenossenschaft  
Confédération suisse  
Confederazione Svizzera  
Confederaziun svizra

Eidgenössisches Departement für  
Umwelt, Verkehr, Energie und Kommunikation UVEK

**Bundesamt für Energie BFE**  
Sektion Energieforschung

Abschlussbericht 30. April 2014

---

# **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](http://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](http://www.empa.ch)

**Autoren:**

Gesine Saucke, Empa, [gesine.saucke@empa.ch](mailto:gesine.saucke@empa.ch)  
Sascha Populoh, Empa, [sascha.populoh@empa.ch](mailto:sascha.populoh@empa.ch)  
Anke Weidenkaff, Universität Stuttgart, [weidenkaff@imw.uni-stuttgart.de](mailto:weidenkaff@imw.uni-stuttgart.de)

<b>BFE-Bereichsleiter:</b>	Dr. Michael Moser
<b>BFE-Programmleiter:</b>	Roland Brüniger
<b>BFE-Vertragsnummer:</b>	SI/500601

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

## Kurzbeschreibung

Im Rahmen dieses Projekts wurden thermoelektrische Module basierend auf keramischen Materialien (TOM) für die Nutzung von Abwärme in der Giesserei *vonRoll casting* entwickelt. Die Temperaturen und Wärmeflüsse auf den Schmelzöfen der Giesserei zeigen starke zeitabhängige Schwankungen, sowie eine starke Abhängigkeit vom Ort der Messung. Aufgrund der gemessenen maximalen Temperatur von 360°C ist der Einsatz kommerzieller  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  Module nicht möglich.

Zur Herstellung hochtemperaturstabiler Konverter wurden das vielversprechende p-leitende Oxid  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  und das n-leitende  $\text{CaMn}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_3$  ( $x=0.02-0.03$ ) verwendet. Die auf die Fläche normierte Ausgangsleistung der hergestellten vierschenkligen Module konnte mittels Verbesserungen der Kontaktierung und der Fabrikation von  $280\text{mW}/\text{cm}^2$  auf  $640\text{mW}/\text{cm}^2$  vergrössert werden.

Ausserdem wurden 36-40 schenklige Module mit hoher Packungsdichte hergestellt, deren Ausgangsleistung zum Laden eines iPhones und zur Erzeugung von Licht, bzw. mechanischer Energie benutzt wurde. Die Abwärmenutzung in der Giesserei wurde ausserdem mit einem luftgekühlten thermoelektrischen Generator demonstriert und die produzierbare Leistung sowie der Anschluss ans Stromnetz diskutiert. Ausserdem wird die zu erwartende Kostenreduktion für steigende Stückzahlen erörtert.

## Abstract

In this project thermoelectric converters based on ceramic materials have been developed for the recovery of waste heat in the foundry *vonRoll casting*. The temperatures and heat fluxes on the top cover of the melting furnace were found to strongly fluctuate with time and their value strongly depended on the location of the measurement. Due to the maximal measured temperature of 360°C the application of commercial modules based on  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  is not possible.

For the fabrication of high temperature stable generators the promising p-type material  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  and the n-type material  $\text{CaMn}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_3$  ( $x=0.02-0.03$ ) were used. As a result of the improvement of the contacts and the fabrication method, the power output normalized to the leg area of the fabricated four leg modules was improved from  $280\text{mW}/\text{cm}^2$  to  $640\text{mW}/\text{cm}^2$ .

Furthermore, 36-40 leg generators with high packing density were fabricated, whose power output was used to charge an iPhone and for the generation of light or mechanical energy. The waste heat recovery in the foundry was then demonstrated using an air-cooled generator and the producible power output and the connection to the electricity network was discussed. Besides, the expected cost reduction for an increasing number of units is discussed.

## Résumé

Dans ce projet réalisé en collaboration avec le groupe de fonderie *vonRoll casting*, des convertisseurs thermoélectriques à base de matériaux céramiques ont été développés afin de recycler en énergie électrique la chaleur perdue lors du procédé. Il a été mis en évidence que les températures et flux de chaleur au niveau de la partie supérieure du four de fusion fluctuent fortement au cours du temps et dépendent grandement de l'emplacement de la mesure. En raison de la température maximale mesurée de 360°C, l'utilisation de modules commerciaux à base de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  se révèle impossible.

Des générateurs stables à haute température ont été mis au point à partir du matériau de type p  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  et du matériau de type n  $\text{CaMn}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_3$  ( $x=0.02-0.03$ ). L'amélioration des contacts et de la méthode de fabrication a permis d'augmenter de  $280\text{mW}/\text{cm}^2$  à  $640\text{mW}/\text{cm}^2$  la puissance électrique (normalisée à la surface des jambes) fournie par un module composé de quatre jambes.

De plus, des générateurs hautement compacts comportant 36-40 jambes ont été fabriqués. La puissance fournie par ces derniers a été utilisée pour recharger un iPhone, produire de la lumière ainsi que de l'énergie mécanique. La possibilité de récupérer la chaleur perdue au niveau du four de la fonderie a été démontrée au moyen d'un générateur refroidi à l'air. La puissance maximale pouvant être produite et les moyens de connexion au réseau électrique sont discutés. La réduction des coûts associée à une production à plus large échelle est également discutée.

## Ausgangslage und Ziel der Arbeit

Bisher sind thermoelektrische Generatoren lediglich in Nischenanwendungen vertreten. Diese Technologie wird jedoch aufgrund steigender Energiekosten zusehends an Bedeutung gewinnen. Um die Technologie hingegen flächendeckend zu etablieren, ist die Entwicklung kostengünstiger, leistungsstarker und vor allem zuverlässiger Module nötig.

Das Ziel dieses Projektes ist es, kosteneffiziente thermoelektrische Generatoren zu entwickeln, die an die speziellen Randbedingungen in der Giesserei *vonRoll casting* angepasst sind. Als Ausgangspunkt für die Arbeit werden daher in einem ersten Schritt die Gegebenheiten in der Giesserei erfasst und bewertet.

Für die Herstellung effizienter Module ist die Entwicklung kostengünstiger Materialien mit hoher Effizienz von zentraler Bedeutung. In diesem Projekt konzentriert sich die Forschung daher auf vielversprechende, oxydische thermoelektrische Materialien, da sich unter ihnen viele hochtemperaturstabile, potentiell kostengünstig herzustellende und ungiftige Kandidaten finden. Im Fokus stehen hierbei insbesondere das vielversprechende p-leitende Misfit-Cobaltoxid  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  und das n-leitende  $\text{CaMnO}_3$ . Eine Verbesserung der Materialeigenschaften kann mittels Substitution oder verbesserten Synthese der Keramik erreicht werden.

Dennoch ist Materialentwicklung alleine nicht ausreichend. Um die Umwandlungseffizienz thermoelektrischer Konverter zu steigern, sind weitere Faktoren zu berücksichtigen: Neben dem Design und der mechanischen 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 ist die Reduzierung der Kontaktwiderstände ein weiteres Ziel des Projektes. 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 den Wirkungsgrad eines Materials spielt das Verhältnis zwischen elektrischem Strom und Wärmestrom eine wichtige Rolle. Nur wenn dieses Verhältnis innerhalb des ganzen Schenkels bzw. des ganzen Moduls nahe am optimalen Wert (Kompatibilitätsfaktor) liegt, kann ein hoher Wirkungsgrad erreicht werden.

Für die Anwendung ist schliesslich auch der Anschluss des Generators an das Stromnetz wichtig. Da die Generatoren abhängig vom zeitlich sehr variablen Wärmestrom sehr unterschiedliche Leistungen bereitstellen werden, ist die Ausgangslage mit der Einspeisung von Solarenergie vergleichbar. Eine Adaption der dort verwendeten Technologie scheint 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.

Des Weiteren wird für die tatsächliche Stromproduktion zusätzlich zu den kleinen für die Forschung hinreichenden 4-schenkeligen Modulen die Anzahl der Schenkel verzehnfacht. Die Stromerzeugung und Nutzung mittels thermoelektrischer Generatoren wird im Labor demonstriert und durch die Vermessung eines luftgekühlten Demonstrators in der Giesserei kann die dort real erzeugbare Leistung abgeschätzt werden.

# Theorie – Modulentwicklung

## Effizienz eines thermoelektrischen Schenkels

Der temperaturabhängige Wirkungsgrad eines Materials kann mit Hilfe der thermoelektrischen Gütezahl  $ZT = \frac{\alpha\sigma}{\kappa}T$  berechnet werden, wobei  $T$  die Temperatur,  $\alpha$  den Seebeck-Koeffizient,  $\sigma$  die elektrische und  $\kappa$  die thermische Leitfähigkeit bezeichnet. Für den Wirkungsgrad eines gesamten thermoelektrischen 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 zum maximalen Wirkungsgrad  $\eta_{max}$  führt, wird Kompatibilitätsfaktor

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

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  $u_0 = u_{h,0}$  kann sie rekursiv nach

$$\frac{1}{u_i} = \frac{1}{u_{i-1}} \sqrt{1 - 2 u_{i-1}^2 \bar{\rho} \bar{\kappa} \Delta T} - \bar{T} \Delta \alpha, \quad (3)$$

berechnet werden. Hierbei bezeichnet  $\bar{\rho} \bar{\kappa}$  und  $\bar{T}$  die Mittelwerte der jeweiligen Größen. Ausgehend vom gewählten  $u$  kann der lokale Wirkungsgrad an jedem Punkt des Schenkels berechnet werden. Der Wirkungsgrad des gesamten Schenkels

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

ist durch die Seebeck-Koeffizienten ( $\alpha_h, \alpha_c$ ), die Temperaturen ( $T_h, T_c$ ) und die relativen Stromdichten ( $u_h, u_c$ ) auf der heißen und der kalten Seite bestimmt, wobei die relative Stromdichte  $u_c$  der kalten Seite durch die Wärmeleitung und den Startwert  $u_{h,0}$  auf der heißen Seite festgelegt ist. Aus dem thermoelektrischen Potential

$$\Phi(T) = \alpha T + \frac{1}{u} \quad (5)$$

kann ausserdem die Ausgangsspannung  $V = \Phi_h - \Phi_c$  des Moduls berechnet werden.

Wie bereits erwähnt, ist der Wirkungsgrad umso höher, je näher  $u$  am Kompatibilitätsfaktor liegt. Der Startwert  $u_{h,0}$  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 der berechnete Wirkungsgrad des Schenkels gegen den Startwert  $u_{h,0}$  aufgetragen. Für den so ermittelten optimalen Startwert  $u_{h,0}^{opt}$  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.

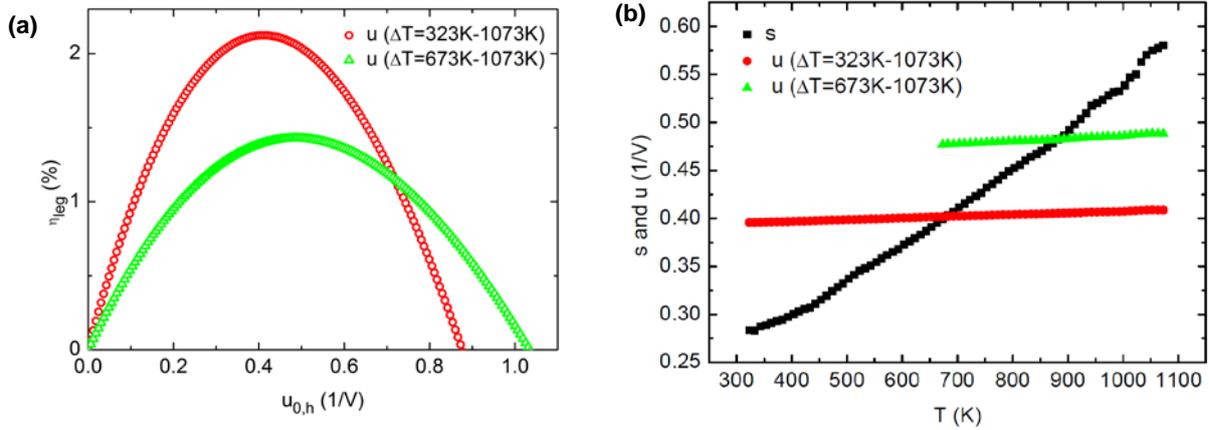


Abbildung 1: Wirkungsgrad eines thermoelektrischen Schenkels in Abhängigkeit vom Startwert  $u_{start}$  (a) Verlauf von  $u$  entlang des Schenkels für zwei verschiedene Temperaturbereiche und optimalen Startwert  $u_{start}$  (b).

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  $\dot{Q}_h$  berechnet werden:

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

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

Zusammenfassend kann mit diesem Modell [1] die optimale relative Stromdichte  $u$ , der Wärmestrom und die Effizienz eines einzelnen Schenkels vorhergesagt werden.

## Wirkungsgrad eines thermoelektrischen Konverters

Für den Wirkungsgrad eines Modules 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 durch die in Serie geschalteten Schenkel der gleiche elektrische Strom fließt, lässt sich das Verhältnis der elektrischen Stromdichten  $\frac{J_p}{J_n}$  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

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

$$J_n = -J_p A_p / A_n$$

Schliesslich können die Effizienz, die ausgegebene Leistung P sowie die zugehörige Spannung und der Strom berechnet werden:

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

$$P = \eta_{couple} \dot{Q}_h \quad (11)$$

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

$$(13)$$

$$I = -J_n A_n = J_p A_p \quad (14)$$

## Vorgehen / Methode

- Synthese des Pulvers: Festkörperreaktion und Nasschemische (Chimie douce) Methoden
- Pressen und Sintern von Volumenmaterialien: Spark Plasma Sintern (SPS), Kaltpressen und anschliessendes Sintern des Grünlings
- Bestimmung der Materialeigenschaften:
  - Wärmeleitfähigkeit: Laserflashabsorption und Differential Scanning Kalorimetrie
  - Seebeck-Koeffizient und elektrische Leitfähigkeit: RZ2001i Ozawa Science, Japan measurement system
- Charakterisierung der Module: Hochtemperaturteststand, Keithley Source- und Voltmeter
- Messungen in der Giesserei:
  - Messung der zeitlich veränderlichen Temperatur mit Thermoelementen und Datalogger
  - Messung des Wärmeflusses mit Wärmeflussensor Hukseflux HF01
  - Messung des Temperaturprofils auf dem Ofen mittels IR-Kamera
  - Aufnahme von Strom-Spannungskennlinien mittels Keithley Sourcemeter

# Ergebnisse / Erkenntnisse

## Quantifizierung der Wärmeflüsse in der Giesserei von Roll casting

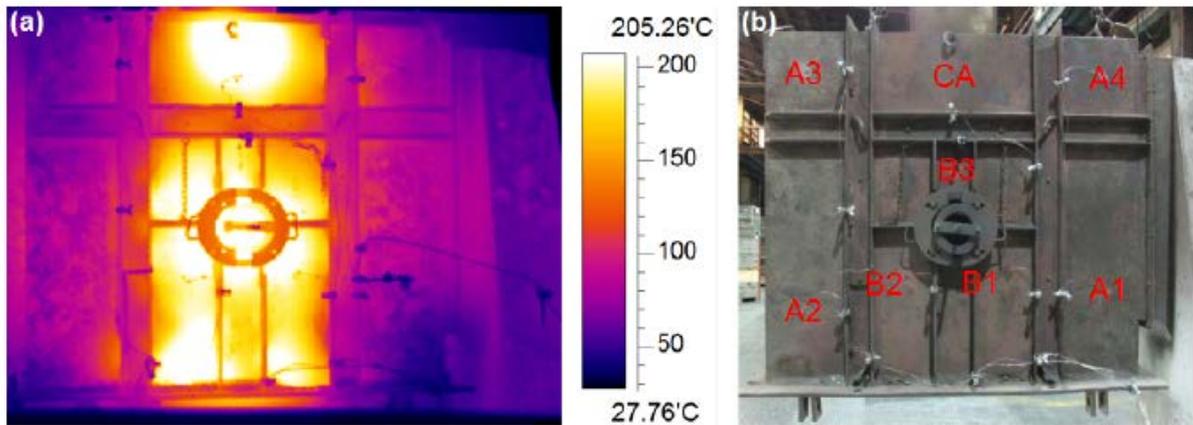


Abbildung 2: Inhomogene Temperaturverteilung auf dem Deckel des Schmelzofens (a) und Positionen an denen der zeitliche Verlauf der Temperatur untersucht wurde (b)

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) aufgetragen. Aus der Temperatur lässt sich unter Berücksichtigung von Wärmestrahlung und Konvektion die Wärmeflussdichte

$$\dot{Q} = h_{conv}(T_s - T_0) + \epsilon\sigma_B T_s^4 \quad (15)$$

auf dem Ofen abschätzen, wobei  $h_{conv} = 5 \text{ W/m}^2\text{K}$  der Konvektionskoeffizient,  $\epsilon = 1$  die Emission,  $\sigma_B$  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 verlorengangene Wärmemenge von  $\dot{Q} = 346 \text{ MJ/m}^2$ .

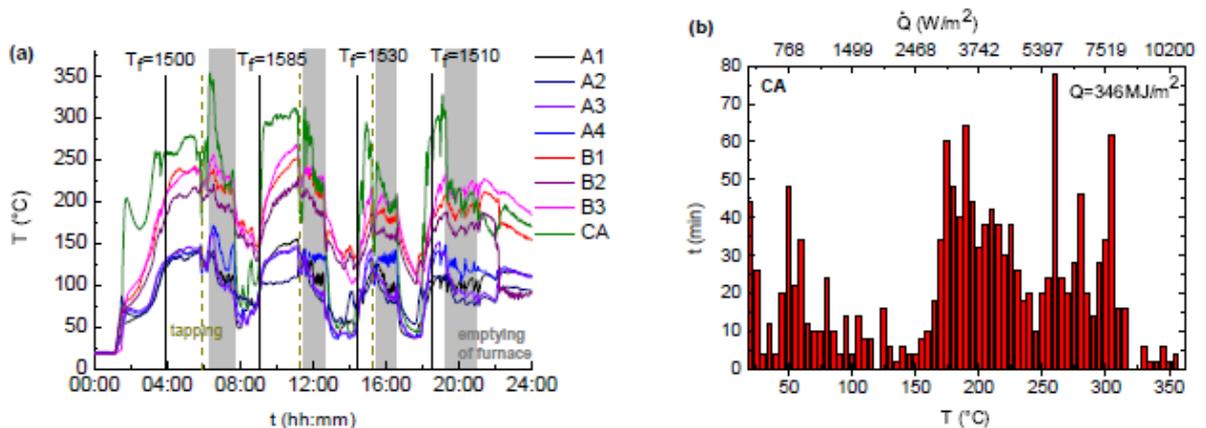


Abbildung 3: Temperaturverlauf an verschiedenen Positionen auf dem Deckel des Giessereiofens (a) und Dauer, die der Ofendeckel bei der jeweiligen Temperatur verbleibt. Aus der Temperatur wurde die Wärmeflussdichte aus dem Ofen unter Berücksichtigung von Konvektion und Strahlung abgeschätzt (b). An Position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

Die maximale Temperatur auf dem Deckel des Ofens liegt bei ca. 350°C und ist für kommerzielle  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ -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 besonders vielversprechend einzustufen. Um in diesem Einsatzbereich thermoelektrische Generatoren wirtschaftlich betreiben zu können, bedarf es hochtemperaturstabiler, preiswerter Module.

## Materialentwicklung

In diesem Projekt wurde die Entwicklung der p- und n-leitenden Materialien vorangetrieben. Während in der ersten Förderperiode die Cobaltoxid-Pellets mittels Kaltpressen und anschliessendem, klassischem drucklosen Sintern des Grünlings hergestellt wurden, wurde in dieser Periode das Spark Plasma Sintern (SPS) etabliert. Aus der Literatur bekannte Sinterprogramme [2] wurden reproduziert und verbessert 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-Prozess konnte die Dichte der Pellets auf 97% der theoretischen Dichte erhöht und ZT leicht verbessert werden. (Abbildung 4).

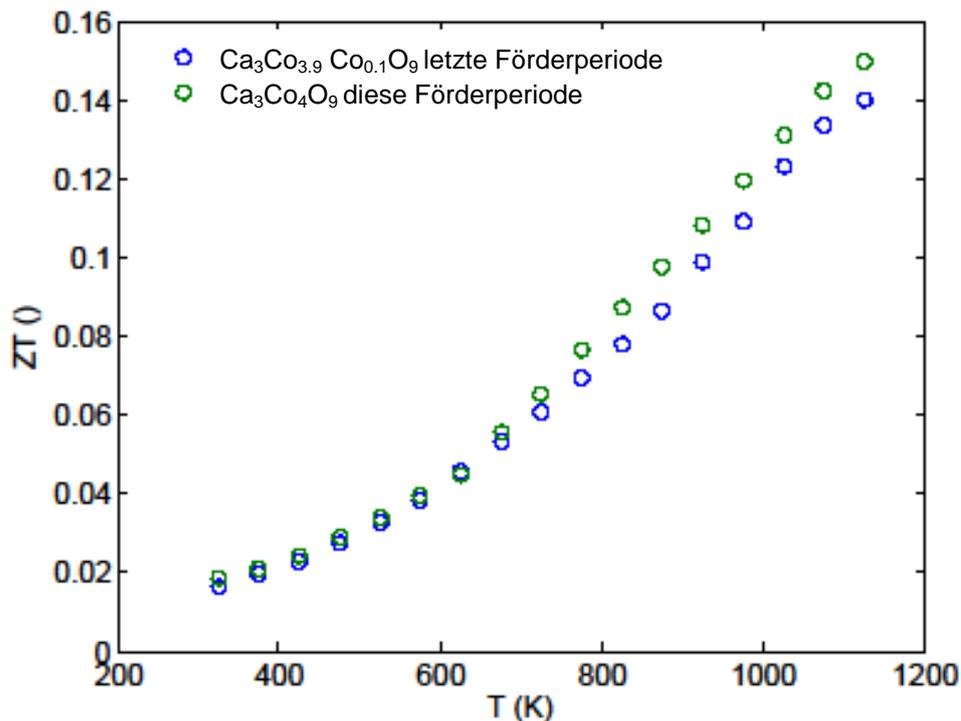


Abbildung 4: Vergleich des ZT von Ru-dotiertem  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  der letzten Förderperiode (blaue Symbole) und undotiertem, mittels Spark-Plasma-Sintern synthetisiertem  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  dieser Förderperiode (grüne Symbole).

Im Falle des n-leitenden Materials  $\text{CaMn}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_{3-\delta}$  wurde der Einfluss der Wolfram-Dotierung in Zusammenarbeit mit Philipp Thiel im Rahmen des Hittec-Projektes genauer untersucht [3]. Mittels der Dotierung kann die Konzentration der Ladungsträger kontrolliert werden, wodurch Powerfaktor und ZT deutlich verbessert werden können (vgl. Abbildung 5). Bei diesem Material hat jedoch auch die Sauerstoffstoichiometrie einen grossen Einfluss auf die thermoelektrischen Eigenschaften, insbesondere im Hochtemperaturbereich. Durch die Substitution 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 über einen weiten Temperaturbereich eingesetzt wird.

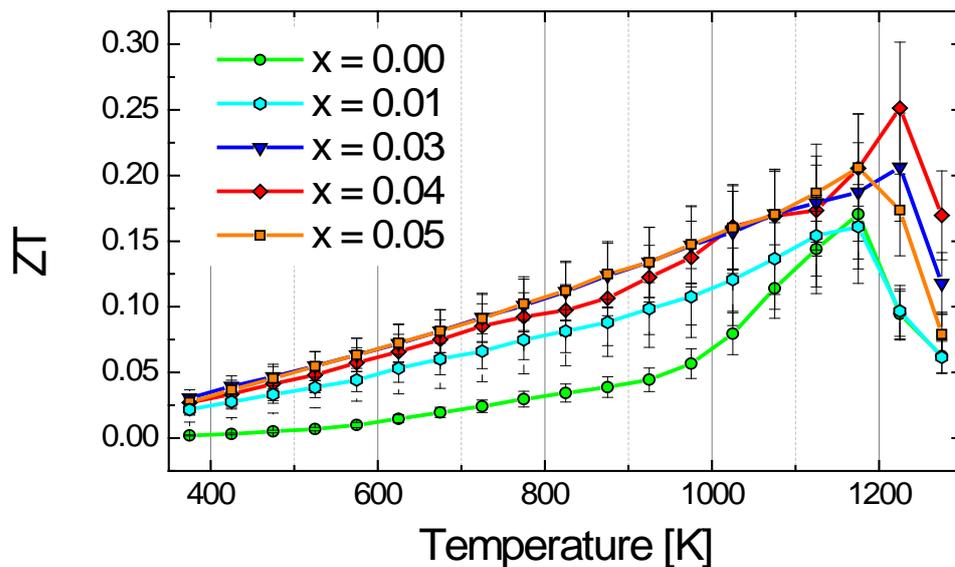


Abbildung 5: Gütezahl  $ZT$  von  $\text{CaMn}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_{3-\delta}$  für verschiedene Substitutionsgrade  $x$  [3].

## Verbesserung der Kontaktwiderstände

Ein Schwerpunkt des Projektes lag 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 [4].

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 Quader 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  $860^\circ\text{C}$  gesintert.

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

Aufgrund der Proportionalität zu  $l$  ergibt eine Auftragung des gemessenen Widerstandes  $R_{\text{tot}}$  gegen die Länge der Probe (vgl. Abbildung 6) eine Gerade mit der Steigung  $\rho_{\text{oxide}}/A$  und einem y-Achsenabschnitt  $b=2R_c+2R_{\text{Ag}}$ . Da der Widerstand des Silbers als vernachlässigbar betrachtet werden kann, gilt für den Kontaktwiderstand  $R_c=b/2$  und den flächenunabhängige spezifische Kontaktwiderstand  $\rho_c=R_c A=44(15) \mu\Omega\text{cm}^2$ . Dieser Wert ist deutlich geringer als der anderer  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ /Metall-Kontakte [5], liegt aber in der gleichen Grössenordnung wie andere niederohmige Kontaktwiderstände [6]. Somit sollte für diese Kontaktierung nur ein geringer Anteil der erzeugten Leistung an den Kontakten abfallen.

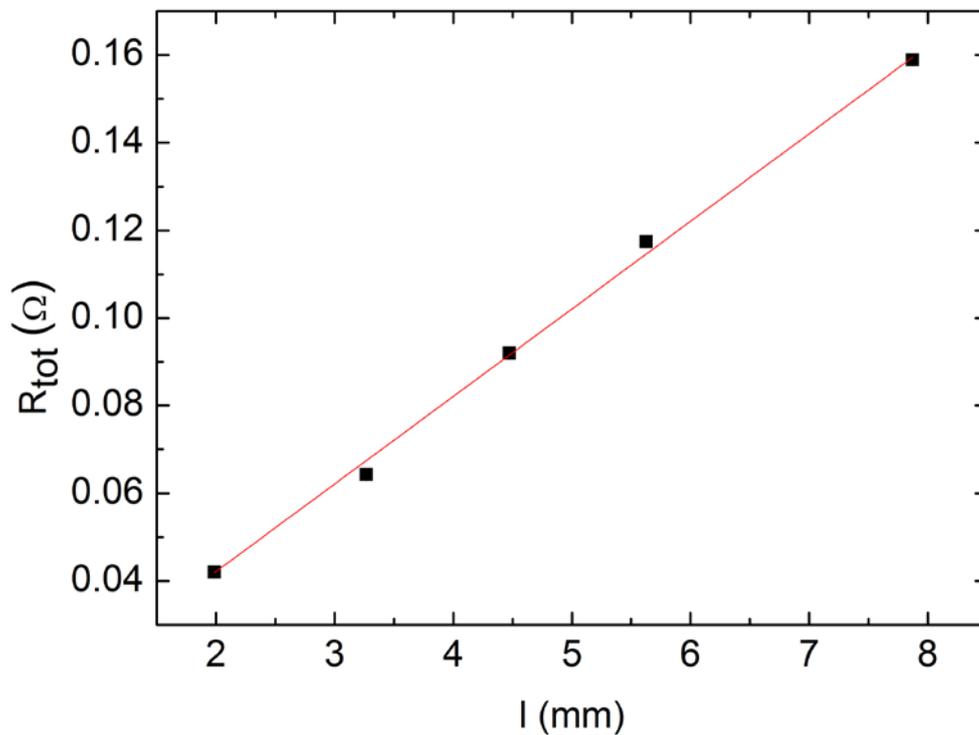


Abbildung 6: Bestimmung des Kontaktwiderstandes

## Neue Geometrie und verbesserte Fabrikation der Module

In Abbildung 7 sind ein herkömmliches vierschenkliges thermoelektrisches Oxidmodul mit zwei  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Platten (a) und das verbesserte Half-Skeleton-Design (b) im Vergleich dargestellt. Letzteres wurde im Rahmen eines Forschungsaufenthaltes am National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST) in Japan in Kooperation mit Ryoji Funahashi hergestellt. Der Vorteil des neuen Designs mit nur einer  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -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  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ -Modul für den Tieftemperaturbereich vorteilhaft, da dieses bereits eine  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Platte besitzt, welche die Module gegeneinander isoliert.

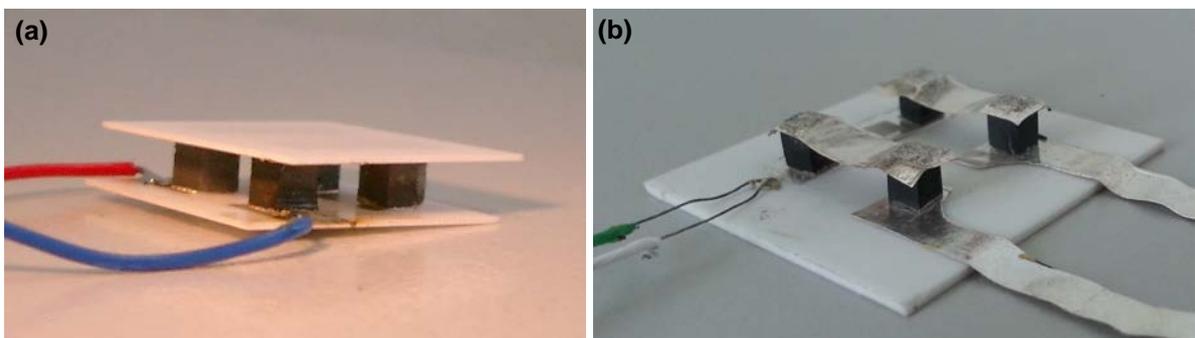


Abbildung 7: Vierschenkliges thermoelektrisches Oxidmodul: Herkömmliches Design mit zwei  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Platten (a), verbessertes Half-Skeleton-Design (b).

Auch die Fabrikation der Module wurde optimiert. So wurden beim herkömmlichen Modul die Komponenten mit Silberpaste verklebt 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-Typ) und  $\text{CaMn}_{0.97}\text{W}_{0.03}\text{O}_3$  (n-Typ) verwendet. Die thermoelektrischen Eigenschaften der beiden Materialien sind in Abbildung 8 dargestellt. Die elektrische Leitfähigkeit (a), der absolute Seebeck Koeffizient (b), Powerfaktor  $PF = \alpha^2 \sigma$  (c), die spezifische Wärmekapazität  $C_p$  (d), die thermische Diffusivität  $\lambda$  (e) und die thermischen Leitfähigkeit (f) liegen für beide Materialien jeweils in der gleichen Grössenordnung. Während das n-leitende Material mit einem höheren Seebeck Koeffizienten aufwarten kann, zeigt das Cobaltoxid aufgrund der sehr leitfähigen  $\text{CoO}_2$ -Schichten und der ausgeprägten bevorzugte Orientierung der Kristallite in Bezug auf die Pressrichtung [7] 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  $\text{CoO}_2$ -Schichten deutlich abgesenkt, während sie entlang dieser höher ausfällt [7]. 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 8) für die Berechnung von  $ZT$ ,  $\kappa$  sowie die Simulation des Moduls verwendet. Hierbei wurde zwischen den Messwerten extrapoliert.

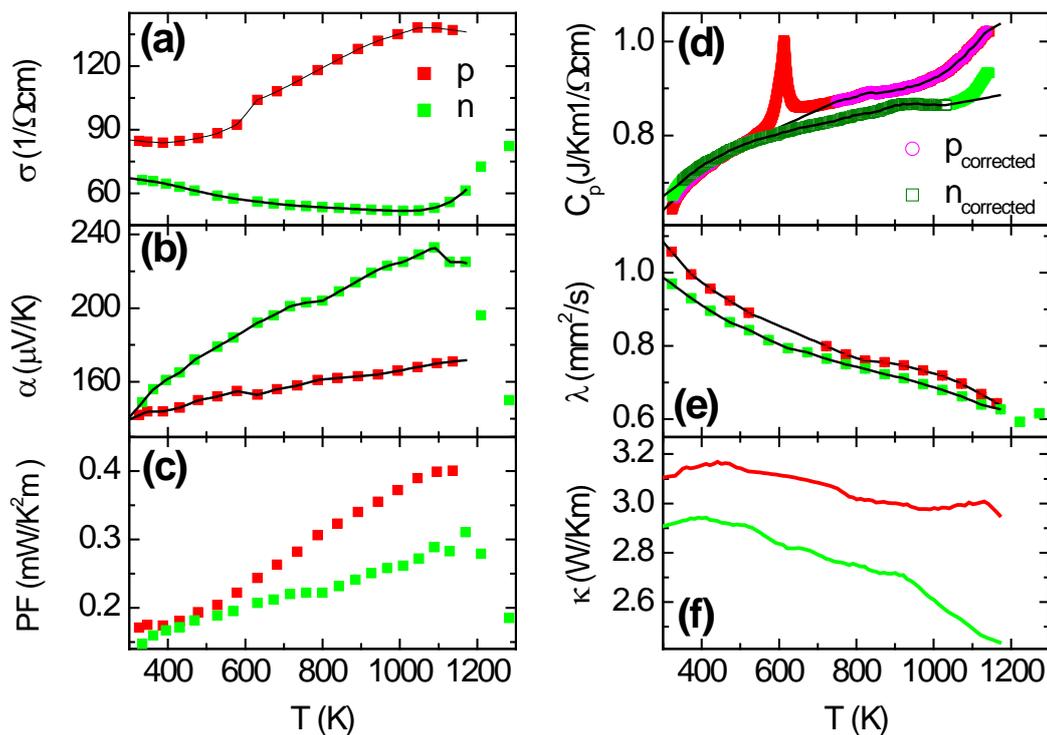


Abbildung 8: Thermoelektrische Eigenschaften der für das Modul verwendeten Materialien  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  (p) und  $\text{CaMn}_{0.97}\text{W}_{0.03}\text{O}_3$  (n): Elektrische Leitfähigkeit (a), absoluter Seebeck Koeffizient (b), Powerfaktor (c), Spezifische Wärmekapazität (d); thermische 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 ( $p_{\text{corrected}}$ ,  $n_{\text{corrected}}$ ).

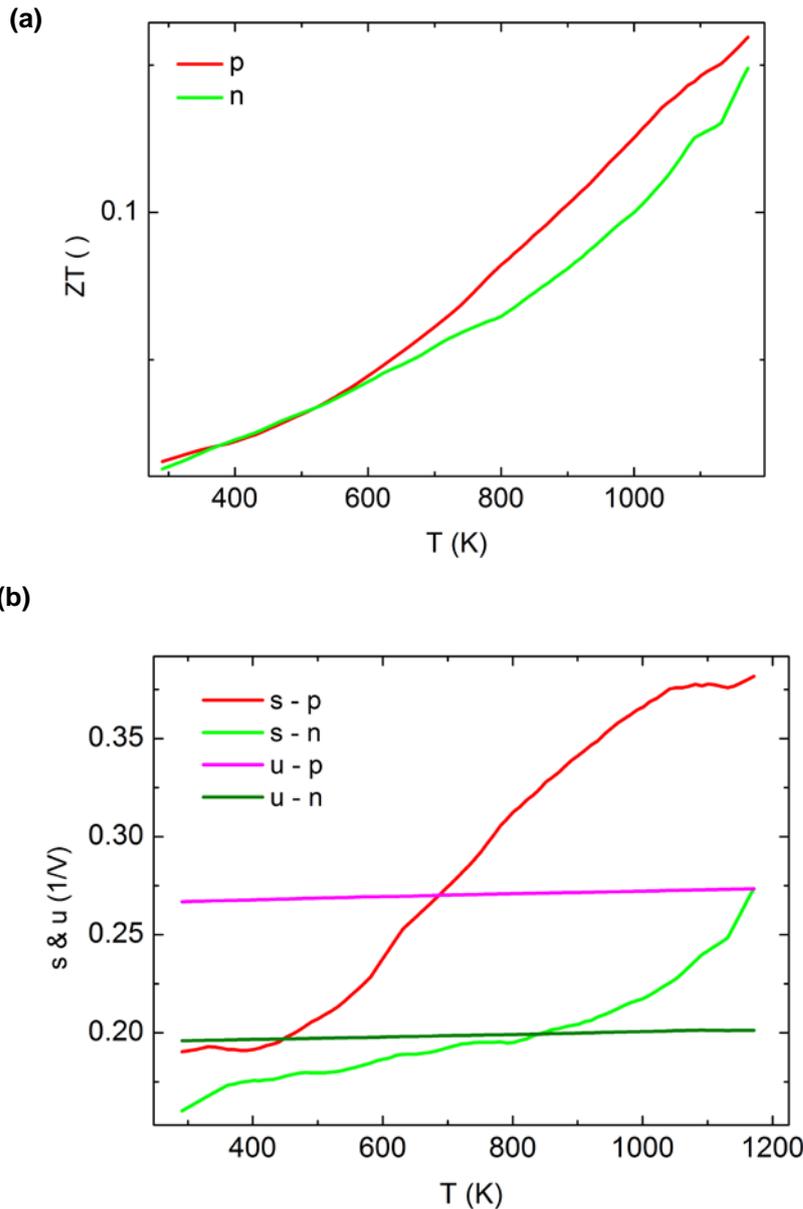


Abbildung 9: Figure of Merit  $ZT$  (a), Kompatibilitätsfaktor  $s$  und optimale relative Stromdichte  $u$  (b).

Insgesamt ergibt sich das in der Abbildung 9 (a) gezeigte  $ZT$ , welches 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 10 deutlich. Sie zeigt die reduzierte Effizienz  $\eta_r = \frac{\eta}{\eta_{carnot}}$  für die optimale, für den ganzen Schenkel optimierte relative Stromdichte  $u$  sowie die maximal erreichbare reduzierte Effizienz  $\eta_{r,max}$  des Materials in Abhängigkeit von der Temperatur.

Obwohl die mit der Temperaturabhängigkeit 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  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ -basierten Materialien mit deutlich höherer Effizienz zur Verfügung. Durch eine Stapelung kann etwa der Temperaturbereich bis  $300^\circ\text{C}$  durch die Telluride abgedeckt werden, die eine Effizienz von etwa 5% versprechen [8]. Für das Oxidmodul lässt sich die gemittelte Effizienz von p- und n-leitenden

Schenkel 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 % führen.

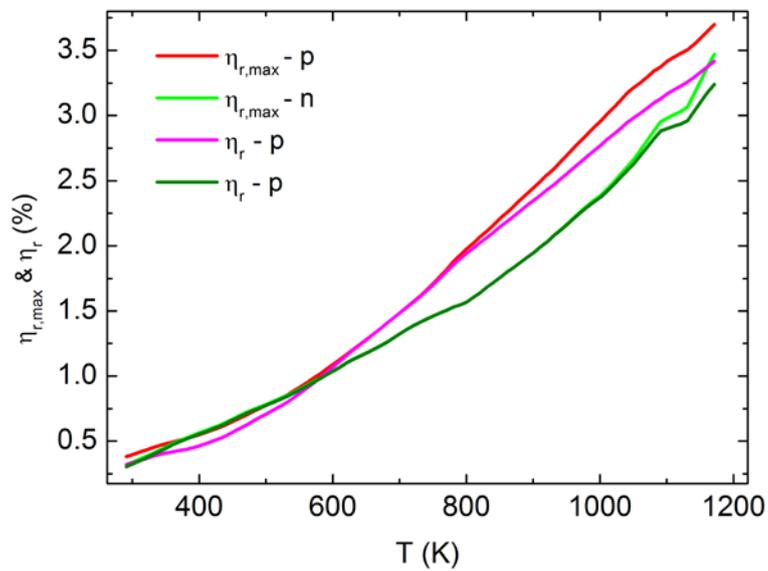


Abbildung 10: Maximale reduzierte Effizienz des Materials und reduzierte Effizienz für die optimale, für den ganzen Schenkel berechnete relative Stromdichte  $u$  in Abhängigkeit von der Temperatur.

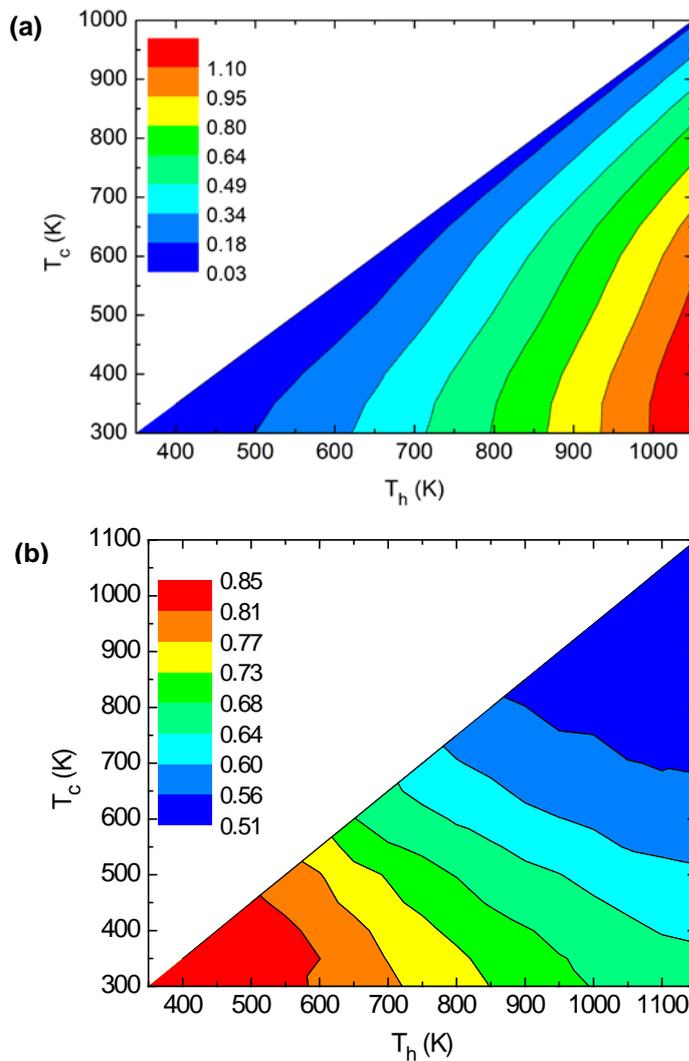


Abbildung 11: Gemittelte Effizienz in % von p- und n-leitenden Schenkeln als Funktion von  $T_c$  und  $T_h$  (a) jeweils für ein optimales Flächenverhältnis  $A_p/A_n$  (b) (vgl. Formeln (4) und (10)) aus [7]

## Ausgangsleistung des thermoelektrischen Konverters

In Abbildung 12 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  $T_h$  und  $T_c$  des maximalen Temperaturunterschiedes, und damit der 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  $280\text{mW/cm}^3$  auf  $640\text{mW/cm}^3$  mehr als verdoppelt werden konnte.

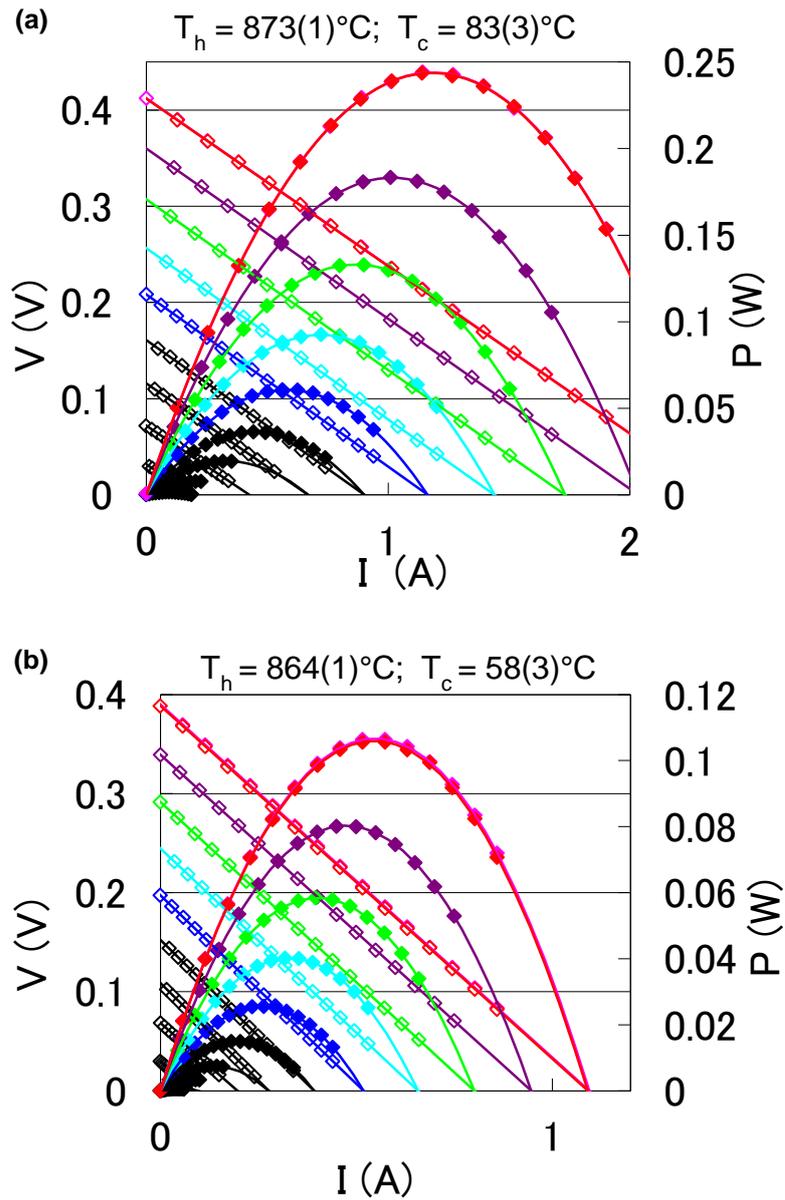
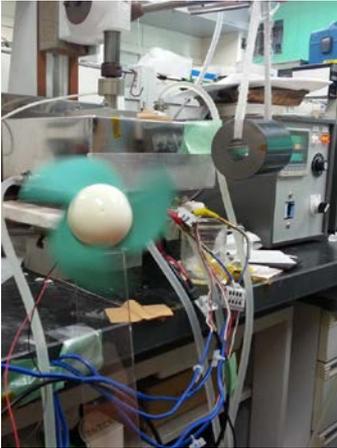


Abbildung 12: Strom-Spannungs-Kennlinien (leere Symbole) und Ausgangsleistung (gefüllte Symbole) des Half-Skeleton (a) und des herkömmlichen Moduls (b) für verschiedene Temperaturdifferenzen. Spannung und Ausgangsleistung erhöhen sich mit steigender Temperatur der heißen Seite  $T_h$ . Die Temperatur der kalten Seite  $T_c$  liegt zwischen 26 und 83 °C. Die maximalen Temperaturdifferenzen für die grösste Ausgangsleistung sind in den Abbildungen angegeben.



**Abbildung 13: Ventilator angetrieben durch das vierschenklige Half-Skeleton Modul**

Wie in Abbildung 13 gezeigt, konnte mit der elektrischen Leistung des kleinen vierschenkligen Half-Skeleton Moduls ein Ventilator angetrieben werden.

## Demonstration der thermoelektrischen Energiewandlung

### Multi-Schenkel-Module

Zu Forschungszwecken im Labor ist die Fabrikation kleiner vierschenkliger Module zweckmässig, für die tatsächliche Anwendung zur Nutzung der Abwärme ist jedoch die Fabrikation grosser Module unerlässlich. Daher wurde die Zahl der Schenkel auf 36 bis 40 Schenkel pro Modul erhöht (Abbildung 14). Aufgrund der hohen Packungsdichte der Schenkel kann so die Abwärme auf der ganzen Grundfläche des Moduls genutzt werden, was insbesondere die Wärmeverluste durch Strahlung von der kalten zur heissen Seite stark reduziert.

Die Herstellung der Module erfolgt analog zur Herstellung der vierschenkligen Module, wobei besondere Aufmerksamkeit auf die exakte Positionierung der einzelnen Schenkel zu legen ist um Kurzschlüsse zu vermeiden.

Für die Fabrikation der grösseren Module wurde ein besonderes Design verwendet, bei dem jeweils zwei p- und zwei n-leitende Schenkel parallel zueinander geschaltet wurden. Hierdurch entstehen die in Abbildung 14 deutlich erkennbaren Blöcke aus jeweils vier elektrisch miteinander verbundenen Schenkeln.

Dieses Design zeichnet sich durch eine für die Langzeitanwendungen extrem wichtige hohe Verlässlichkeit aus, da bei möglicher Beschädigung eines der Schenkel, der zweite diesen ersetzt und den kompletten Strom transportiert. Somit kann die Wahrscheinlichkeit eines Totalausfalls deutlich verringert werden.

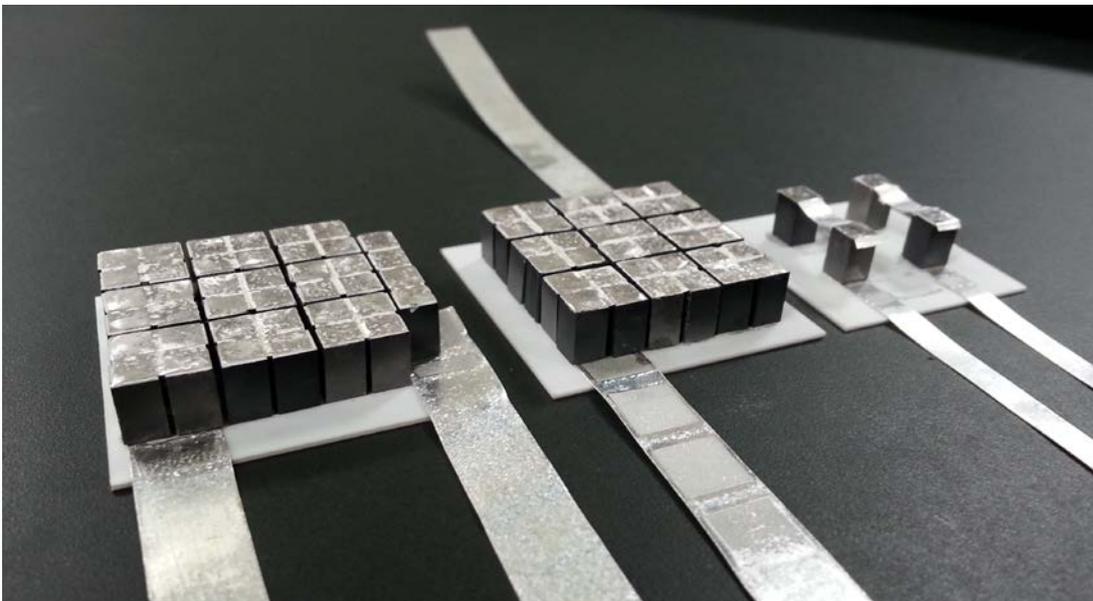


Abbildung 14: Thermoelektrische Konverter mit 40, 36 und 4 Schenkeln

In Abbildung 15 ist die temperaturabhängige Ausgangsleistung der in Abbildung 14 gezeigten Module dargestellt. Diese nimmt wie zu erwarten mit zunehmendem Wärmestrom, also höherer Temperaturdifferenz zu. Bei einer Temperaturdifferenz von  $654^{\circ}\text{C}$  und einer Temperatur von  $751^{\circ}\text{C}$  auf der heissen Seite konnte mit dem 40-schenkeligen Modul eine Ausgangsleistung von  $1.25\text{ W}$  erreicht werden. Die Ausgangsleistungen der kleineren Module fallen entsprechend der Anzahl der Schenkel geringer aus. Insgesamt ergibt sich jedoch für alle Module eine vergleichbare Leistung pro Gesamtfläche der Schenkel (vgl. Abbildung 16). Der maximale Wert von  $0.35\text{ W/cm}^2$  wird mit dem vierschenkligen Modul bei der höchsten angelegten Temperaturdifferenz von  $725^{\circ}\text{C}$  erreicht.

Allgemein kann die Ausgangsleistung mittels einer Reihenschaltung der Module für die tatsächliche Anwendung der Stromerzeugung beliebig vergrössert werden, sodass genügend hohe Spannungen für eine DC-DC, beziehungsweise nachfolgende DC-AC Konversion zur Verfügung stehen.

Wie in Abbildung 15 gezeigt, kann für eine Reihenschaltung des 36- und des 40-schenkeligen Moduls insgesamt eine Ausgangsleistung von  $2.2\text{ W}$  bei einer Temperaturdifferenz von  $645^{\circ}\text{C}$  erreicht werden. Diese Leistung kann durch einen Verbraucher genutzt werden. Für den Anschluss eines Verbrauchers ist ausserdem der Innenwiderstand des Generators von Bedeutung. Dieser hängt für die hier gezeigte Materialkombination unwesentlich von der Temperatur ab (Abbildung 17), was darauf zurückzuführen ist, dass die Abnahme der elektrischen Leitfähigkeit mit der Temperatur des n-typ

Materials durch ein gegenläufiges Verhalten des p-typs Materials ausgeglichen wird (vgl. Abbildung 8).

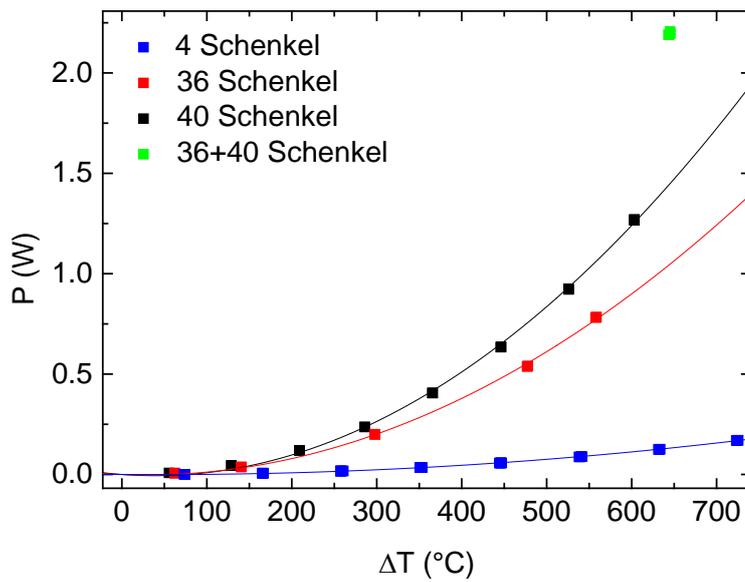


Abbildung 15: Ausgangsleistung der in Abbildung 14 gezeigten Module. Durch serielle Verschaltung des 36 und des 40-schenkligen Moduls konnte eine Ausgangsleistung von 2.2 W erreicht werden.

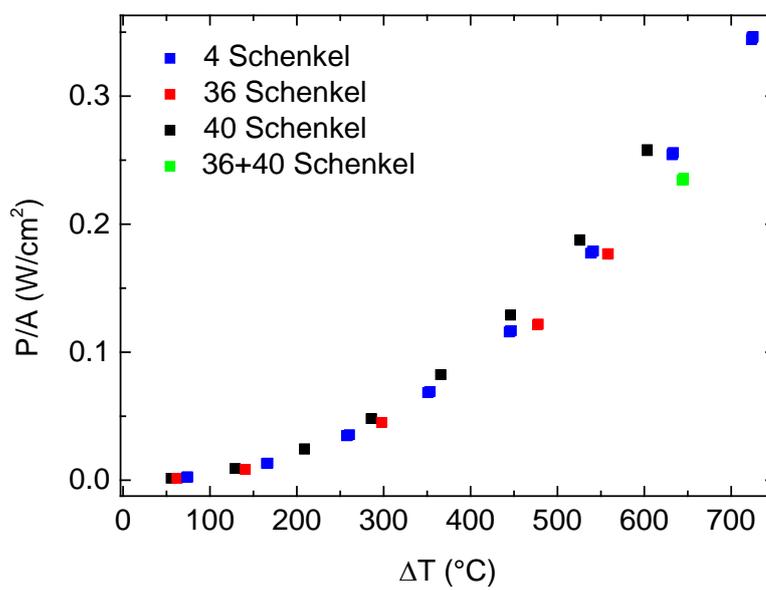


Abbildung 16: Auf die Fläche der Schenkel normierte Ausgangsleistung der in Abbildung 14 gezeigten Generatoren.

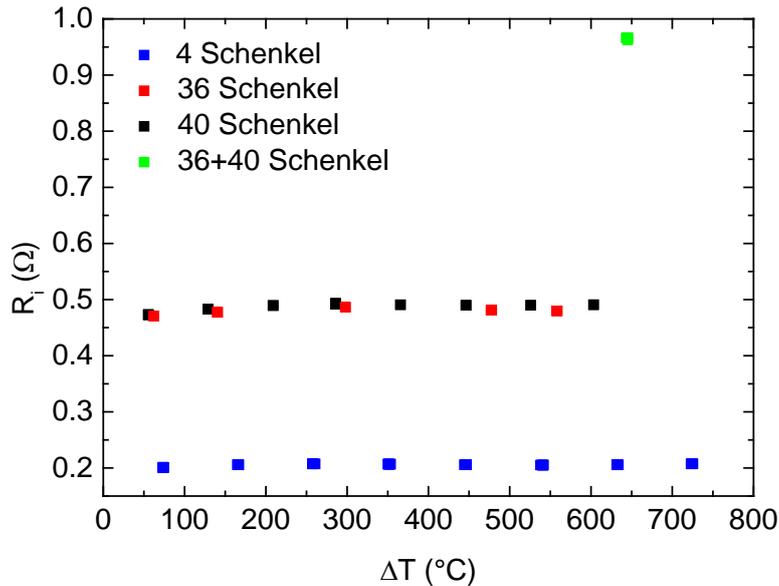


Abbildung 17: Innenwiderstände  $R_i$  der in Abbildung 14 gezeigten Generatoren.

### Demonstration der Energiewandlung im Labor

Durch eine serielle Verschaltung des 36 und des 40-schenkeligen Moduls kann am Punkt maximaler Leistung eine Ausgangsleistung von 2.2 W erreicht werden. Jedoch hängt die Ausgangsleistung des Moduls wie in Abbildung 18 gezeigt vom Stromfluss ab, welcher durch den Lastwiderstand des angeschlossenen Verbrauchers bestimmt ist. Um die Leistung der thermoelektrischen Generatoren optimal zu nutzen sind eine Ausgangsspannung bzw. ein Ausgangsstrom von 1.5V und 1.5 A optimal.

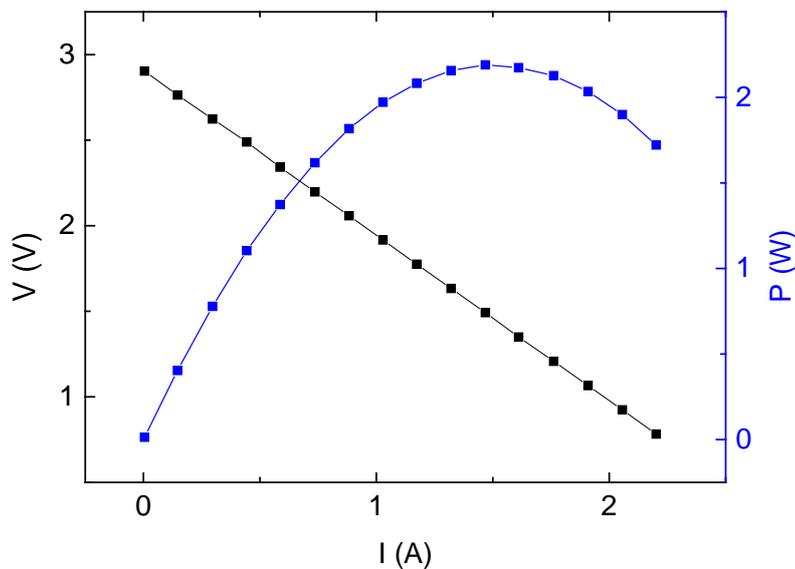


Abbildung 18: Ausgangsleistung der in Serie geschalteten 40- und 36-schenkligen thermoelektrischen Konverter. Die maximale Ausgangsleistung beträgt  $P_{max} = 2.2W$ , die Leerlaufspannung  $U_{oc} = 2.9V$  und der interne Widerstand  $R_i = 0.9663\Omega$ .

Damit ein Verbraucher die höchstmögliche Leistung aus einer Spannungsquelle beziehen kann, ist die Widerstandsanpassung von Bedeutung. Allgemein hängt die von der Last aufgenommene Leistung

$$P_L = I^2 R_L = \left( \frac{U_{OC}}{R_i + R_L} \right)^2 R_L = \frac{U_{OC}^2}{R_i^2 / R_L + 2R_i + R_L} \quad (16)$$

vom Stromfluss  $I = \frac{U_{OC}}{R_i + R_L}$  ab. Dieser wird durch die Leerlaufspannung der Quelle und die Summe von internem Widerstand  $R_i$  des Generators und dem Lastwiderstand  $R_L$  bestimmt. Wie leicht gezeigt werden kann gilt, dass die maximale Leistung übertragen wird, wenn  $R_L$  mit  $R_i$  übereinstimmt. In Abbildung 19 ist die von der Last nutzbare Leistung für die Serienschaltung der Module in Abhängigkeit vom angeschlossenen Lastwiderstand gezeigt. Mit steigender Last verringert sich der Strom, dadurch fällt die Leistung für grosse  $R_L$  ab, während für  $R_L < R_i$  der Spannungsabfall in der Quelle die Leistungsabgabe an die Last reduziert.

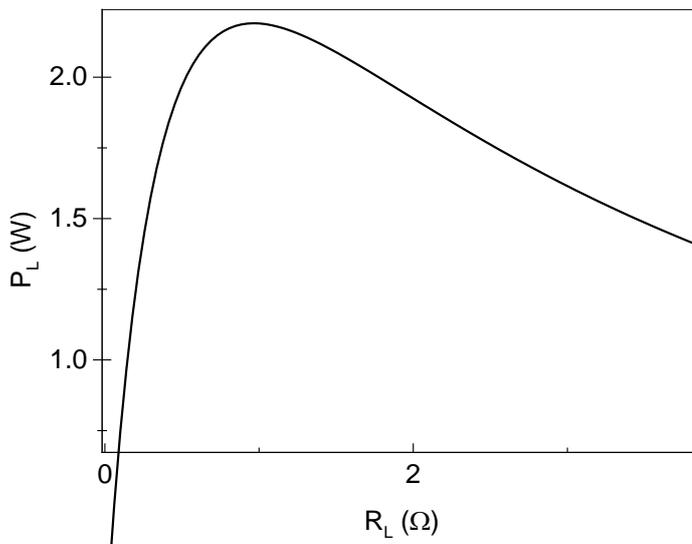


Abbildung 19: An die Last abgegebene Leistung in Abhängigkeit von der Grösse des Lastwiderstandes für die Serienschaltung der thermoelektrischen Module mit  $U_{OC}=2.9V$  und  $R_i=0.9663\Omega$ .

Diese elektrische Energie der Generatoren kann z.B. in Licht, mechanische oder chemische Energie umgewandelt werden. Zur Demonstration der Energiewandlung wurden ein Ventilator bzw. mehrere LED-Lampen mit der von der Serienschaltung stammenden Energie betrieben (Abbildung 20). Der Ventilator und die LEDs funktionieren in einem weiten Spannungsbereich, jedoch kann die Leistungsabnahme (die Geschwindigkeit des Ventilators bzw. die Helligkeit der LEDs) mittels einer Anpassung des Lastwiderstandes deutlich verbessert werden.

In diesem Fall wurde ein Vorwiderstand zur Strombegrenzung in Serie mit den LED-Lampen geschaltet, da es bei zu hohen Strömen zur Überhitzung und somit zum Ausfall der LEDs kommen kann. Ausserdem wurde zusätzlich ein regelbarer DC-DC-Aufwärtskonverter verwendet um die Spannung und somit den Strom an der Diode zu erhöhen und sie somit in der Nähe des Nennstromes zu betreiben. Durch die Regelung, konnte die Leistungsabnahme durch die LED also deutlich verbessert werden. Die Änderung der Helligkeit der Lampe demonstriert eindrücklich die Wichtigkeit der Lastanpassung bei der Nutzung der Energie. Diese ist insbesondere auch von grosser Bedeutung, wenn die Energie ins Stromnetz eingespeist werden soll und kann beispielsweise durch den Einsatz eines Maximum-Powerpoint-Trackers realisiert werden.

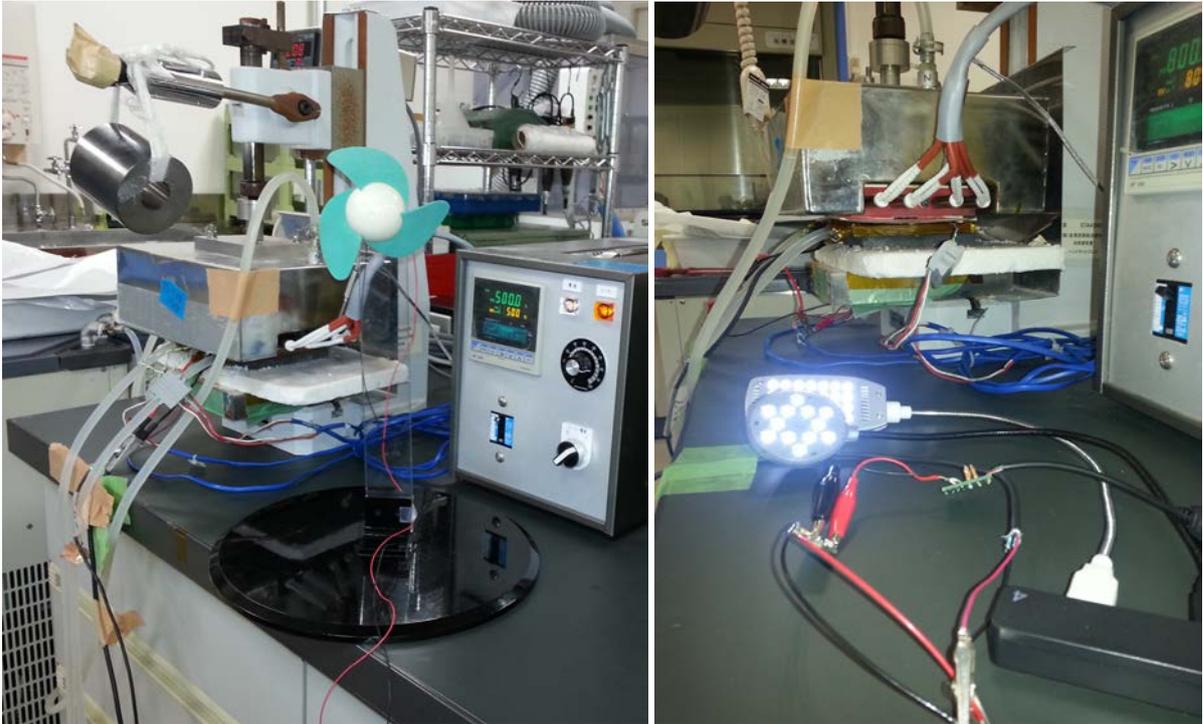


Abbildung 20: Betrieb eines Ventilators (a) und von LED-Lampen (b) mit der von den thermoelektrischen Generatoren erzeugten elektrischen Energie.

Im zweiten Schritt wurde ein iPhone mittels der thermoelektrischen Generatoren geladen (Abbildung 21). Zum Aufladen des Akkus, also für die Umwandlung in chemische Energie wird eine Spannung von ca. 5V benötigt, während der zur Verfügung stehende Strom im Wesentlichen die Ladezeit bestimmt.

Da die tatsächlich gelieferte Spannung der Generatoren (kleiner  $U_{OC}=2.9V$ ) unterhalb der erforderlichen Mindestspannung liegt, genügt diese für ein Aufladen des iPhones nicht. Daher wurde ein regelbarer DC-DC Konverter eingesetzt um die Spannung zu erhöhen. Da das Gerät jedoch eine sehr präzise Eingangsspannung benötigt, wurde ausserdem ein weiterer Konverter verwendet, der diese in einem zweiten Schritt auf den benötigten stabilen Wert von etwa 5V konvertiert.

Die Ladedauer  $t = k \frac{Q_{max}}{I}$  der Lithium-Ionen-Batterie des iPhone 4 (Nennspannung 3.7V, Maximale Ladung  $Q_{max} = 1420 \text{ mAh}$ ) kann nun für eine angenommenen Ladeeffizienz von  $\frac{1}{k} = \frac{Q_s}{Q_{in}} = 0.97$  abgeschätzt werden[9],[10]. Hierbei ist die Effizienz durch das Verhältnis aus zugeführter Ladung  $Q_{in}$  zur vom Akku gespeicherten Ladung  $Q_s$  gegeben. Für konstanten Ladestrom  $I=0.22A$  (vgl. Abbildung 21) würde sich im Versuch eine Ladedauer von 6:39h ergeben.

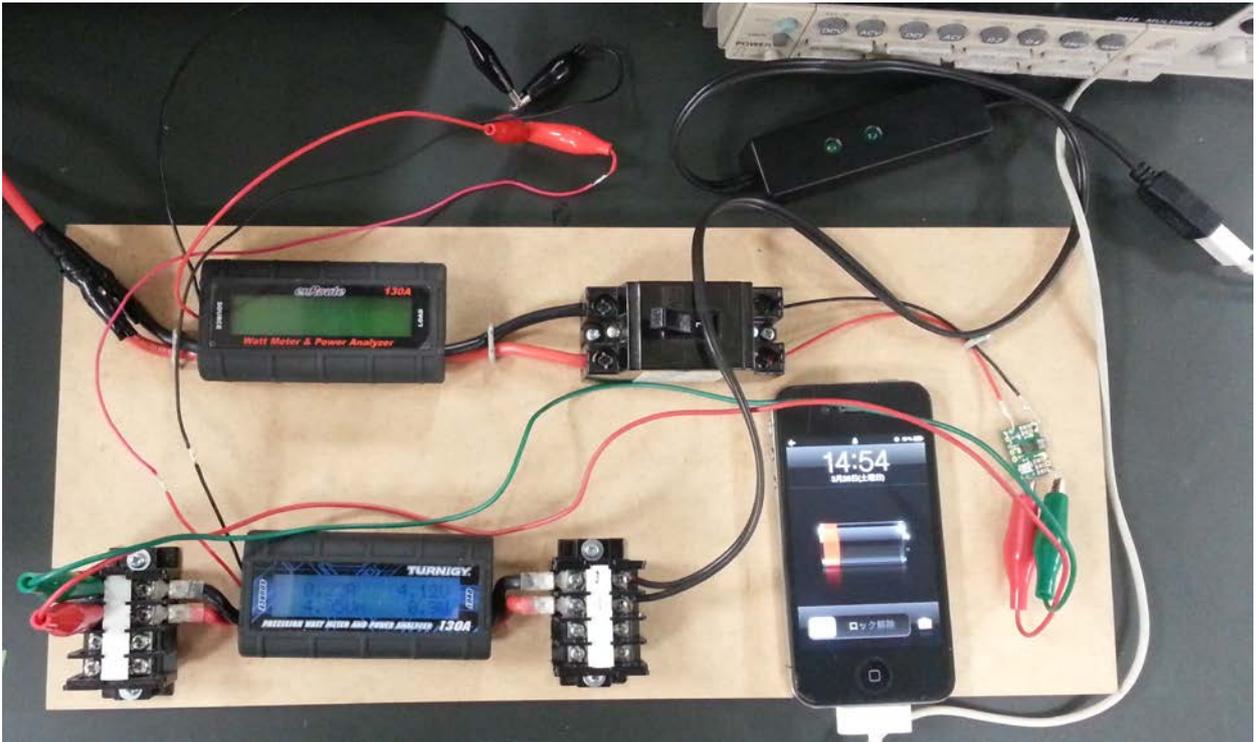


Abbildung 21: Umwandlung der durch die thermoelektrischen Generatoren erzeugten elektrischen Energie in chemische Energie beim Laden eines iPhones.

### Aufbau eines luftgekühlten thermoelektrischen Demonstrators zur Energiewandlung in der Giesserei von Roll casting

Die Nutzung der Abwärme mittels thermoelektrischer Module wurde in der Firma von Roll casting demonstriert. Hierbei kamen oxydische Module in verschiedenen Demonstrator-Aufbauten zum Einsatz.

Allgemein ist zwischen luft- und wassergekühlten Demonstratoren zu unterscheiden. Der Wärmestrom durch das luftgekühlte Modul ist im Wesentlichen durch die Wärmeleitfähigkeit des Modules und die Energieabgabe des Kühlkörpers bestimmt. Hingegen kann im wassergekühlten Fall der Energieabtransport auf der kalten Seite durch den Wasserstrom reguliert werden.

In Abbildung 22 ist der Aufbau des luftgekühlten Demonstrators dargestellt. Dieser setzt sich im Wesentlichen aus der Kühleinheit und dem thermoelektrischen Oxid-Modul zusammen. Zur Demonstration wird hierbei ein  $\text{Ca}_{2,7}\text{Bi}_{0,3}\text{Co}_4\text{O}_9\text{-CaMnO}_3$ -Half-Skeleton-Modul mit 256 Schenkeln verwendet, das bei TES-NEW-Energie auf gleiche Art und Weise angefertigt wurde, wie die in diesem Bericht vorgestellten Module.



**Abbildung 22: Luftgekühlter thermoelektrischer Demonstrator für eine direkte Wärmeankopplung an den Ofendeckel und die Nutzung der Wärme über strahlende bzw. konvektive Kopplung.**

Zur Befestigung des Demonstrators und zur Fixierung des Aufbaus wurde eine Grundplatte aus Aluminium verwendet, die sich durch eine hohe Wärmeleitfähigkeit von  $\kappa_{Al}=235 \text{ W/mK}$  auszeichnet. Auf diese wird das Modul mit Hilfe des Kühlers aufgepresst, wobei zur Verbesserung der Wärmeankopplung Wärmeleitpaste (FEROTHERM 4,  $\kappa=3.3 \text{ W/mK}$ ) verwendet wurde. Während zur elektrischen Isolation gegenüber der Al-Platte auf der heissen Seite die  $Al_2O_3$ -Platte des Half-Skeleton Moduls dient wurde auf der kalten Seite ein elektrisch isolierendes Gelpad verwendet (Alpha-Gel) das zusätzlich zur guten Wärmeankopplung auch leichte Unebenheiten ausgleicht und somit die mechanische Stabilität verbessert.

Der Kühlkörper besteht aus einem Kupferblock, der die Wärme der auf der Oberseite des Moduls absorbiert und an den eloxierten schwarzen Aluminiumkühlkörper weiterleitet. Auch hier wurde ein guter Wärmeübergang durch das Auftragen von Wärmeleitpaste auf die glattpolierten Flächen sichergestellt. Der Kühlkörper zeichnet sich einerseits durch seinen auf Grund der Farbe hohe Emissionsgrad und andererseits durch seine grosse Oberfläche mit fein geriffelter Oberflächenstruktur aus. Die grosse Oberfläche wirkt sich sowohl für den Abtransport der Wärme mittels Konvektion als auch durch Strahlung positiv aus. Ausserdem kann zusätzlich der konvektive Wärmeabtransport mittels eines Luftstromes durch einen Ventilators noch weiter verbessert werden.

Zur Bestimmung des aus dem Ofen strömenden Wärmeflusses wurde ausserdem der Heatfluxsensor Hukseflux HF01 neben dem Modul befestigt. Ausserdem wurden Thermoelemente an der Ober und der Unterseite des Moduls angebracht, wobei zur guten Wärmeankopplung ebenfalls Wärmeleitpaste verwendet wurde.

Da auf dem Ofen Temperaturen bis zu  $360^\circ\text{C}$  zu erwarten sind, wurden temperaturbeständige Kabel verwendet, die in etwa 40cm Abstand über den Ofendeckel geführt wurden. Weiterhin wurden auch Messungen direkt über dem flüssigen Metall ausgeführt. Da das Isolationsmaterial der Kabel diesen höheren Temperaturen nicht standhält, wurden hier mit Glasfaser isolierte Ag-Drähte verwendet. Eine gute Strahlungs-Ankopplung wurde durch das Auftragen von Graphitspray auf der Unterseite der Al-Platte bzw. durch weitere Russablagerung während der Messung gewährleistet.

## Thermoelektrische Energiewandlung in der Giesserei von Roll casting

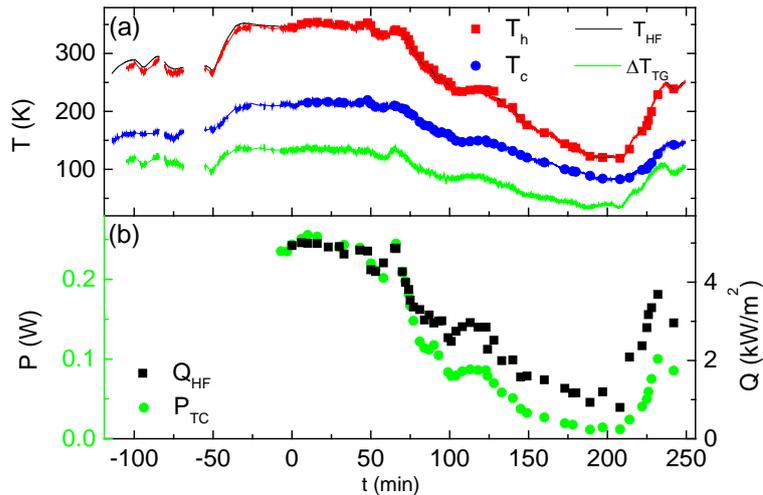
Bei den Versuchen erfolgte die thermische Ankopplung an den Ofen auf zwei unterschiedliche Arten. Einerseits mittels direkter mechanischer Ankopplung an den Ofendeckel und somit durch Wärmeleitung im Festkörper, und andererseits mittels strahlender bzw. konvektiver Ankopplung.

Im ersten Fall wurde der Demonstrator unter Verwendung der Wärmeleitpaste direkt auf den Ofen geschraubt, während er im zweiten Fall über eine Öffnung im Deckel gehalten wurde (Abbildung 23), wobei hier die Energieübertragung sowohl die vom glühenden Metall abgestrahlte Strahlungswärme als auch durch die durch die Öffnung aufsteigende Luft erfolgt.



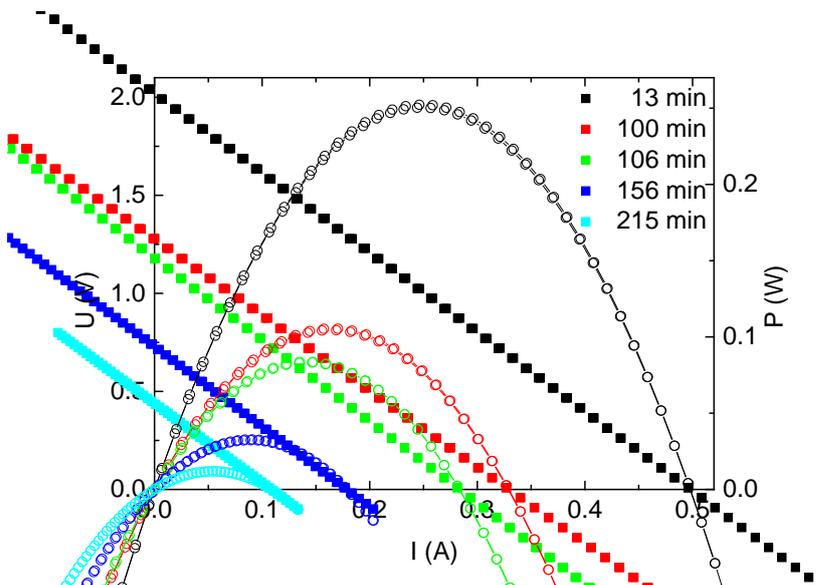
Abbildung 23: Energiewandlung mittels konduktiver Ankopplung auf dem Deckel des Schmelzofens (a) und strahlender bzw. konvektiver Ankopplung durch eine Öffnung im Deckel (b).

In Abbildung 24 sind die gemessenen Temperaturen am Wärmeflussensor  $T_{h,HF}$ , an der heißen und der kalten Seite des Moduls (auf dem Kupferblock) und der mit dem Sensor gemessene Wärmefluss für die konduktive Ankopplung dargestellt. Die Temperaturaufzeichnung beginnt mit dem Aufschmelzen des Metalls in der Aufheizphase des Ofens. Nachdem im Ofen die richtige Komposition des Metalls erreicht wurde und die Schmelze zur Weiterverarbeitung benötigt wird, wird der Ofen schrittweise geleert, wobei die Temperatur auf dem Deckel mit abnehmendem Füllstand der Schmelze abnimmt. Die Temperaturen fallen hierbei von der erreichten Maximaltemperaturen von  $T_h=355^\circ\text{C}$  und  $T_c=118^\circ\text{C}$  auf  $T_h=220^\circ\text{C}$  und  $T_c=82^\circ\text{C}$ . Nach bzw. während des Wiederbefüllens des Ofens steigen die Temperaturen schliesslich wieder an. Ausserdem ist in Abbildung 24 (b) die während des Zyklus mit dem Wärmeflussensor gemessene Wärmefluss, sowie die gemessene Ausgangsleistung des Moduls dargestellt.



**Abbildung 24:** Ankopplung durch Wärmeleitung -Temperaturen auf der heißen ( $T_h$ ) und der kalten ( $T_c$ ) Seite des Moduls, Temperaturdifferenzen über dem Modul und vom Wärmeflussensor aufgenommene Temperatur  $T_{HF}$  (a). Gemessener Wärmefluss und Ausgangsleistung des Moduls (b).

Zur Bestimmung der Ausgangsleistung des Moduls wurde Stromspannungskennlinien aufgenommen. Eine kleine Auswahl der zu verschiedenen Zeiten während des Abkühlens aufgenommenen Kennlinien ist exemplarische in Abbildung 25 dargestellt. Mit fortschreitender Zeit nehmen Temperatur und Wärmefluss ab (vgl. Abbildung 24b), daher ist eine deutliche Abnahme der Leerlaufspannung und der Leistung erkennbar. Hingegen bleibt der Widerstand, der die Steigung der UI-Kennlinien bestimmt näherungsweise konstant.



**Abbildung 25:** Zu verschiedenen Zeitpunkten (vgl. Abbildung 24) bei konduktiver Ankopplung aufgenommene UI-Kennlinien mit zugehöriger Ausgangsleistung.

Zur Durchführung der strahlungs- bzw. der konduktiven Ankopplung wurde eine Öffnung im Ofendeckel geöffnet und der Demonstrator über diese gehalten. Der Demonstrator befand sich dabei ungefähr 1 m über der glühenden Metallschmelze. Zusätzlich zur Wärmeübertragung durch Strahlung spielt bei diesem Versuch auch die Konvektion eine Rolle, zumal eine deutliche mit glühendem Metallstaub versetzte Luftströmung aus dem Deckel heraus zu beobachten war (vgl. Abbildung 23 (b)). In Abbildung 26 sind analog zur konduktiven Ankopplung die Messergebnisse für die strahlende bzw. konvektive Ankopplung dargestellt. Der gezeigte Temperaturverlauf ergibt sich hier im Wesentlichen durch die Versuchsdurchführung, da der Demonstrator zunächst mit größerem Abstand über die Öffnung gehalten wurde.

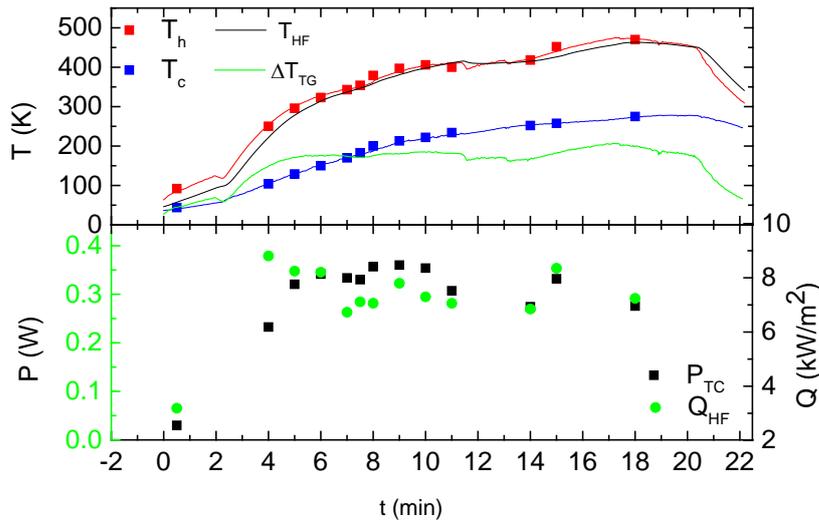


Abbildung 26: Strahlungs- bzw. konvektive Ankopplung - Temperaturen auf der heißen ( $T_h$ ) der kalten ( $T_c$ ) Seite des Moduls, Temperaturdifferenzen über dem Modul und vom Wärmeflussensor aufgenommene Temperatur  $T_{HF}$  (a). Gemessener Wärmefluss und Ausgangsleistung des Moduls (b).

Im direkten Vergleich konnte mittels Strahlungs/Konvektiver Ankopplung eine höhere Temperaturdifferenzen und somit höhere Ausgangsleistung erreicht werden.

Der Zusammenhang zwischen gemessenem  $\Delta T$  und der Ausgangsleistung  $P$  des Moduls ist in Abbildung 27 für beide Ankopplungsarten nocheinmal veranschaulicht. Beide Größen weisen wie erwartet eine Korrelation mit der Temperaturdifferenz über dem Modul auf, da  $Q = -\kappa \frac{\Delta T}{\Delta x}$  und  $P = \eta Q$ .

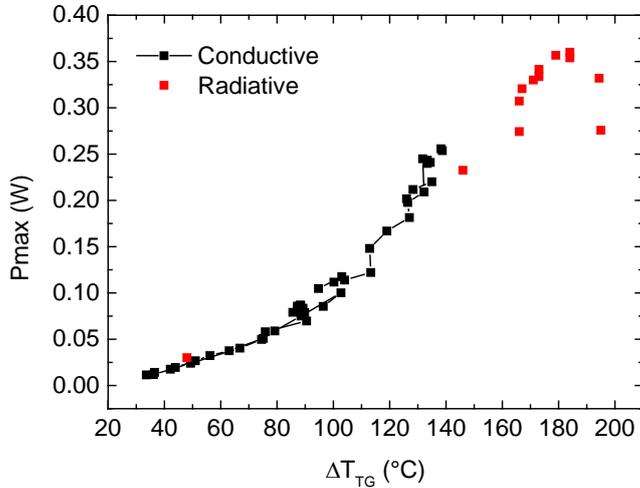


Abbildung 27: Ausgangsleistung des Demonstratormoduls für verschiedene Temperaturdifferenzen für konduktive und strahlende bzw. konvektive Ankopplung.

# Diskussion / Würdigung der Ergebnisse / Erkenntnisse

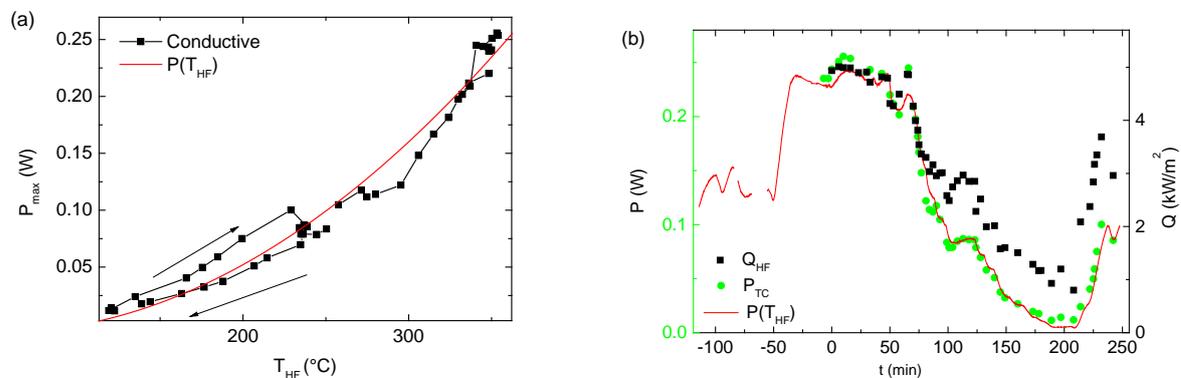
## Nutzung der Abwärme in der Giesserei von Roll Casting

In der Giesserei werden bei der Herstellung von Gussteilen enorme Mengen Energie zum Aufschmelzen der Metalle aufgebracht. Sowohl während des Schmelzprozesses als auch während des Abkühlens der Gussteile wird diese Wärme an die Umgebung abgegeben. Da innerhalb des Schmelzofens Temperaturen bis zu 1600°C erreicht werden und auch auf dem Deckel relativ hohe Temperaturen messbar waren, konzentriert sich dieses Projekt auf den Schmelzofen.

Während des Demonstrationsversuches wurde die Temperaturen auf dem Ofen und die Ausgangsleistung des Generators zu verschiedenen Zeitpunkten des Schmelzprozesses bestimmt (vgl. Abbildung 24). In Abbildung 28 (a) die vom luftgekühlten Demonstrator erzeugte Leistung gegen die vom Wärmeflussensor aufgezeichnete Temperatur aufgetragen. Der Zusammenhang kann im gemessenen Bereich grob durch ein Polynom zweiten Grades  $P(T_{HF})$  angenähert werden. Unter der Annahme, dass der Sensor die Temperaturmessung nur geringfügig beeinflusst, kann anhand dieser Kurve die Gesamtleistung des Demonstrators für den kompletten Messzeitraum abgeschätzt werden. Die mit Hilfe des Polynoms für den kompletten Zeitraum der Temperaturaufzeichnung berechnete Leistung ist in Abbildung 28 (b) dargestellt. Die während der Messung nutzbare Energie ergibt sich mittels Integration über die Zeit  $E_{tot} = \int P(T_{HF}) dt = 2775 \text{ J} = 0.77 \text{ Wh}$ .

Unter der Annahme, dass während eines Produktionstages dieser etwa sechsstündige Prozess 4 Mal ausgeführt wird entspricht dies einer Energie von 3 Wh am Tag. Auf die Fläche bezogen entspricht dies einem Wert von  $0.7 \text{ kW/m}^2$ .

Wird nun auf dem Deckel eine Fläche von etwa  $2 \text{ m}^2$  und ähnlichen Temperaturen mit luftgekühlten Generatoren bestückt, könnte eine Energie von etwa 1.5 kWh/Tag erzeugt werden.



**Abbildung 28: Polynom zweiten Grades  $P(T_{HF})$  zur Abschätzung der Ausgangsleistung des Generators aus der gemessenen Temperatur am Wärmeflussensor (a). Gemessene Leistung (vgl. Abbildung 24) und mit  $P(T_{HF})$  berechnete Leistung während eines Ofenzyklus (b).**

Allerdings ist zu beachten, dass die Oxidmodule aufgrund der geringen Einsatztemperatur weit hinter ihren Möglichkeiten zurückbleiben, da die Ausgangsleistung der Module mit der Temperaturdifferenz stark ansteigen (vgl. Abbildung 29). Eine Erhöhung des Wärmeflusses ist durch eine verbesserte Kühlung der kalten Seite mittels Wasserkühlung möglich. Demonstrationsversuche hierzu sind geplant.

Bei einer starken Erhöhung des Wärmeflusses bzw. einer Erhöhung der Temperaturdifferenz auf  $\Delta T=671^\circ\text{C}$  liefert das verwendete 256-schenkigen Module eine Ausgangsleistung von 8.56 W. Ein Betrieb unter diesen Bedingungen entspricht pro Tag einer Energieerzeugung von 205Wh pro Generator bzw.  $49 \text{ kWh/m}^2$ . Jedoch sind derartig hohe Wärmeflüsse für die Anwendung auf dem Ofen nicht sinnvoll, da die Wärme nicht aktiv aus dem Ofen gezogen werden sollte.

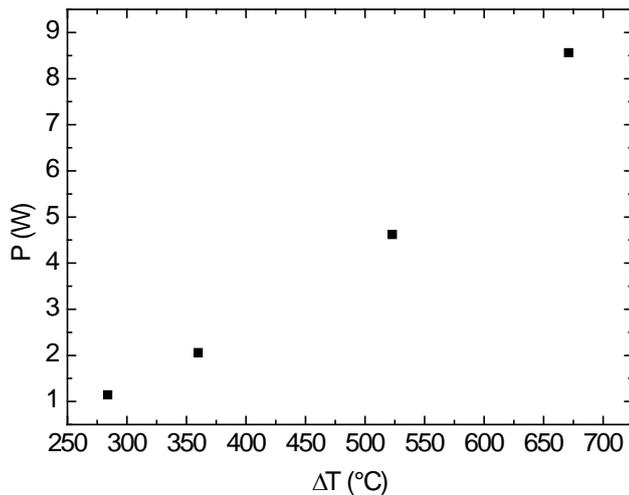


Abbildung 29: Ausgangsleistung des 256-schenkligen Generators (TES-new energy).

## Einspeisung der erzeugten Energie in das Stromnetz

Aufgrund der gemessenen zeitlich sehr variablen Abwärmemenge 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. Dazu ist eine Lastanpassung an den Innenwiderstand der Generatoren nötig. Für die hier gewählten Generatoren hängt der Innenwiderstand geringfügig von der Temperatur ab (vgl. Abbildung 17), daher ist mit einem festen Lastwiderstand bereits eine grobe Lastanpassung möglich. Jedoch ist dies für thermoelektrische Generatoren nicht der Regelfall und auch für die Feinabstimmung ist der Einsatz eines Maximum Power Point (MPP)-Trackers sinnvoll. Dieser misst die Ausgangsleistung der Module und regelt die Last entsprechend. 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 $\Phi$  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% [11] 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.

## Hochskalierung der Produktion

Ein weiteres Ziel des Projektes bestand darin die Scale-up Möglichkeiten für die Produktion thermoelektrischer Konverter zu untersuchen.  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ -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) [8]. Auch erste Hochtemperatur-Wandler auf Oxid-Basis werden bereits angeboten. Hier liegt der Verkaufspreis pro Generator mit einer Fläche von  $6.5 \times 6.5 \text{ cm}^2$ , bei ca. 296 CHF. Mit der angegebenen Ausgangsleistung des Generators ergeben sich Kosten von 34.6 CHF/W [12].

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 ([13], 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 CHF/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 [14]. 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% [14].

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 produ-

zierten 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 des grossflächigen Einsatzes von TEG wird momentan in der 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. Ein erfolgreicher Abschluss dieser Studie hat das Potenzial die Nachfrage nach thermoelektrischen Modulen um ein vielfaches zu erhöhen, was zur weiteren Kostenreduktion führen würde.

## Schlussfolgerungen, Ausblick, nächste Schritte nach Projektabschluss

Diese Arbeit beschäftigt sich mit der Entwicklung kostengünstiger, verlässlicher thermoelektrischer Generatoren für die Abwärmenutzung. Aufgrund der intensiven Arbeit sowohl in der Materialentwicklung als auch durch Verbesserung bei der Fabrikation und im Design der Module konnten während des Projektes deutliche Fortschritte erzielt werden.

Sowohl für  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  als auch für  $\text{CaMnO}_3$  konnte durch wirkungsvollere Sinterverfahren bzw. mittels Wolframdotierung die Gütezahl 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 Ausgangsleistung pro Fläche im Vergleich zum herkömmlichen Modul von etwa  $280 \text{ mW/cm}^3$  auf  $640 \text{ mW/cm}^3$  mehr als verdoppelt werden.

In diesem Projekt wurde ausserdem die Nutzung der Abwärme in der Giesserei von Roll casting demonstriert. Aufgrund von Temperaturen von bis zu  $360^\circ\text{C}$  auf dem Ofendeckel ist der Einsatz herkömmlicher  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ -basierter Generatoren nicht möglich. Hingegen halten die hier entwickelten oxydischen Generatoren diesen Temperaturen problemlos stand und in einem Demonstrationsversuch konnte eine Ausgangsleistung von  $182 \text{ Wh/m}^2$  erreicht werden. Hierbei kam ein luftgekühlter Demonstrator zum Einsatz. Jedoch ist anzumerken, dass der optimale Einsatzbereich für die hier untersuchten Oxidmodule bei deutlich höheren Einsatztemperaturen bzw. Temperaturdifferenzen liegt.

Die Kosten für die Produktion thermoelektrischer Konverter ist massgeblich durch das diskutierte Gesetz der Massenproduktion bestimmt, daher haben die hier angenommenen Kosten der grösstenteils manuellen Modulfertigung für die tatsächliche flächendeckende Anwendung der Thermoelektrik kaum eine Bedeutung. Bei einer ähnlichen Entwicklung wie in der Solarindustrie würde eine Verdopplung der installierten Leistung zu einer Kostenreduktion von 15-20 % führen.

Als weiteres Ziel des Projektes wurde die Möglichkeit der Hochskalierung der Fabrikation diskutiert. Hier ist festzustellen, dass für oxydische 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.

Allgemein haben die Oxidmodule für eine Anwendung unter den rauen industriellen Produktionsbedingungen herausragendes Potential bewiesen. Denn sowohl durch die hohe chemische Stabilität und die Temperaturbeständigkeit der oxydischen Materialien als auch durch das besondere Design zeich-

nen sich die Generatoren durch eine hohe Verlässlichkeit aus. Diese essentielle Eigenschaft stellte sich eindrucksvoll unter Beweis. So konnte ein Spritzer flüssigen Metalls, der während der Messung auf einen Schenkel des Generators traf, die Funktion des Moduls nicht beeinträchtigte. Um diese Verlässlichkeit gründlicher zu Prüfen wären Langzeitversuche auf dem Ofen sinnvoll. Die Ausführung gestaltete sich jedoch bisher aufgrund der Gefährdung der empfindlichen Messgeräte durch Metallstaub und Metallspritzer als schwierig.

Ein Ziel des Projektes bestand ausserdem 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. Im Labormassstab konnte jedoch die Nutzung der von den thermoelektrischen Konvertern erzeugten elektrischen Energie durch das Laden eines Mobiltelefons gezeigt werden. In der Giesserei ist die tatsächlich sinnvolle Nutzung der erzeugten Energie jedoch schwierig, da eine Einspeisung ins Netz erst für grössere Energiemengen sinnvoll ist. Allgemein ist ausserdem zur Anwendung von thermoelektrischen Generatoren zu sagen, dass mittels einer Wasserkühlung der Wärmestrom und damit die erzeugbare Leistung noch weiter um ein Vielfaches erhöht werden kann. Auch für diese Art der Anwendung ist ein Demonstrationsversuch geplant, jedoch ist sie für die tatsächliche Anwendung auf dem Ofen eher ungeeignet, da durch die aktive Kühlung zusätzlich Wärme aus dem Ofen gezogen wird. Des Weiteren ist in der Zukunft auch die Stapelung der Oxidgeneratoren mit kommerziellen  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  basierten Wandlern angedacht, da diese im Bereich niedriger Temperaturen deutlich höher Effizienten zeigen.

Zusammenfassend kann das Projekt als sehr erfolgreich bewertet werden, da durch Verbesserung der Materialeigenschaften, Verbesserung der Fabrikation und Verringerung der Kontaktwiderstände im Verlaufe des Projektes eine erhebliche Leistungssteigerung der Module erreicht werden konnte. Die Verbesserung der Materialien hat auch Auswirkungen auf das optimale Flächenverhältnis. Eine detaillierte Untersuchung zur Verbesserung der Effizienz mittels einer Änderung dieses Verhältnisses wird zurzeit ausgeführt.

Insgesamt lässt sich festhalten, dass bei der Entwicklung kostengünstiger, verlässlicher Generatoren grosse Fortschritte erzielt wurden. Insbesondere in puncto Verlässlichkeit zeigten die Oxid-Module überzeugende Eigenschaften, während bezüglich der Kosteneffizienz noch Verbesserungsbedarf besteht. Die erzielten Ergebnisse stellen das Potential der oxydischen Materialien für industrielle Anwendungen heraus. Jedoch sind der Wärmefluss aus dem Giessereiofen und daher die Ausgangstemperaturen nicht ideal für die Anwendung der Hochtemperatur-Generatoren. Daher ist es wichtig in der Zukunft weiter nach geeigneten Materialien zu suchen, die im mittleren Temperaturbereich zwischen 250°C und 600°C gute Effizienz zeigen und ausserdem günstig, ungiftig und sehr stabil sind.

## Referenzen

- [1] G. Snyder und T. Ursell, „Thermoelectric Efficiency and Compatibility“, *Physical Review Letters*, Bd. 91, Nr. 14, Okt. 2003.
- [2] D. Kenfau, G. Bonnefont, D. Chateigner, G. Fantozzi, M. Gomina, und J. G. Noudem, „Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9</sub> ceramics consolidated by SPS process: Optimisation of mechanical and thermoelectric properties“, *Materials Research Bulletin*, Bd. 45, Nr. 9, S. 1240–1249, Sep. 2010.
- [3] 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<sub>3-δ</sub>“, *Journal of Applied Physics, Accepted*, 2013.
- [4] 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.
- [5] 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 Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9</sub>“, *Journal of Alloys and Compounds*, 2013.
- [6] 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.
- [7] 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 Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9</sub>“, *MRS Online Proceedings Library*, Bd. 1543, S. 83–92, 2013.
- [8] „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](http://thermonamic.en.alibaba.com/product/704305177-215440367/High_Performance_Thermoelectric_Module_for_Power_Generation_TEHP1_12656_0_3.html)“.
- [9] „Charging Lithium-Ion Batteries“. [Online]. Available: [http://batteryuniversity.com/learn/article/charging\\_lithium\\_ion\\_batteries](http://batteryuniversity.com/learn/article/charging_lithium_ion_batteries). [Accessed: 16-Apr-2014].
- [10] Y. Idota, T. Kubota, A. Matsufuji, Y. Maekawa, und T. Miyasaka, „Tin-Based Amorphous Oxide: A High-Capacity Lithium-Ion-Storage Material“, *Science*, Bd. 276, Nr. 5317, S. 1395–1397, Mai 1997.
- [11] „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>“.
- [12] „TES NewEnergy: Thermo Electric Generator unit - [http://tes-ne.com/English/03-1\\_product\\_e.html](http://tes-ne.com/English/03-1_product_e.html)“. 10-Nov-2013.
- [13] N. Koubek, *Jenseits und Diesseits Der Betriebswirtschaftslehre: Institutionen ? Unternehmenstheorien ? Globale Strukturen*. Springer DE, 2010.
- [14] „Photovoltaik: Industrie auf dem Weg zu deutlich sinkenden Herstellungskosten - <http://www.solarserver.de/news/news-8904.html>“.

## Konferenzbeiträge und Wissenschaftliche Veröffentlichungen

- 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 Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9</sub>**“, *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<sub>3-δ</sub>**“, *Submitted at Journal of Applied Physics*, 2013.
- Saucke, G.; Thiel, P.; Mogare, K.; Sagarna, L.; Vogel-Schäuble, N.; Populoh, S; Weidenkaff, A.: **Development of thermoelectric converters for waste heat recovery based on heavy cation substituted misfit-layered Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9</sub>**; 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.; Thiel, P.; Mogare, K.; Sagarna, L.; Vogel-Schäuble, N.; Populoh, S; Weidenkaff, A.: **Development of thermoelectric converters for waste heat recovery based on heavy cation substituted misfit-layered Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9</sub>**; TEP-CH2013, Dübendorf, Switzerland, 2013 (Vortrag)
- Saucke, G.; Thiel, P.; Mogare, K.; Sagarna, L.; Vogel-Schäuble, N.; Populoh, S; Weidenkaff, A.: **Development of thermoelectric converters for waste heat recovery based on heavy cation substituted misfit-layered Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9</sub>**; PhD Symposium, Dübendorf, Switzerland, 2013 (Vortrag)

## Nationale Zusammenarbeit

Dr. Anton Rechsteiner, vonRoll casting

Jürg Hulliger, University of Bern

Wulf Glatz, greenTEG

## Internationale Zusammenarbeit

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