

**ENERGIE AUS ABWÄRME –
THERMOELEKTRISCHE MATERIALIEN
FÜR INDUSTRIELLE ANWENDUNGEN**





Ein Ansatz zur Energierückgewinnung aus Abwärme ist der Einsatz thermoelektrischer Materialien. Diese können Wärme verschiedener Quellen (zum Beispiel geothermale, solare Wärme oder Abwärme) direkt in Elektrizität umwandeln. Die Effizienz dieses so genannten Energy Harvesting liegt nach Stand der Technik bei etwa 7 %. Um diese zu steigern, werden weltweit derzeit verschiedene Materialklassen (Oxide, Half-Heusler-Verbindungen, Clathrate, Silizide, Antimonide, Telluride und weitere) untersucht. Jedoch ist eine hohe thermoelektrische Effizienz für ein großes Anwendungsspektrum nicht das einzige Kriterium. So sind die gestellten Anforderungen an thermoelektrische Materialien sehr komplex. Beispielsweise sollten sie aus kostengünstigen und nicht toxischen Elementen bei gleichzeitig großer Verfügbarkeit der Rohmaterialien bestehen.

Außerdem sollte die elektrische Kontaktierung im Bereich der Einsatztemperaturen sowohl mechanisch, thermisch als auch chemisch stabil sein. Des Weiteren ist die Oxidationsbeständigkeit von großer Bedeutung. Beschichtungen zum Oxidationsschutz bzw. die Kapselung des thermoelektrischen Generators sind notwendig um eine Korrosion der Module während ihres Einsatzes bei hoher Temperatur zu verhindern.

Das endgültige Thermoelektrikum sollte ebenso gute mechanische Eigenschaften besitzen, da es steter Beanspruchung durch Temperaturwechsel ausgesetzt sein kann, welche die mechanische Stabilität beeinträchtigt.

Thermoelektrische Materialien

Die Forschungsaktivitäten am Fraunhofer IFAM Dresden umfassen Aspekte sowohl der angewandten als auch der Grundlagenforschung.

Im Bereich der Grundlagenforschung werden Untersuchungen zum Einfluss von Nanostrukturierung auf thermoelektrische Eigenschaften kompakter Materialien durchgeführt.

Über Top-Down (Bi_2Te_3 -basierte Legierungen)- und Bottom-Up ($\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ -Clathrate)-Ansätze werden die Ausgangsnanopulver hergestellt. In beiden Fällen erfolgt die Kompaktierung der Nanopulver zu einem nanostrukturierten Bulk-Material mit niedriger Wärmeleitfähigkeit mittels Spark-Plasma-Sintern.

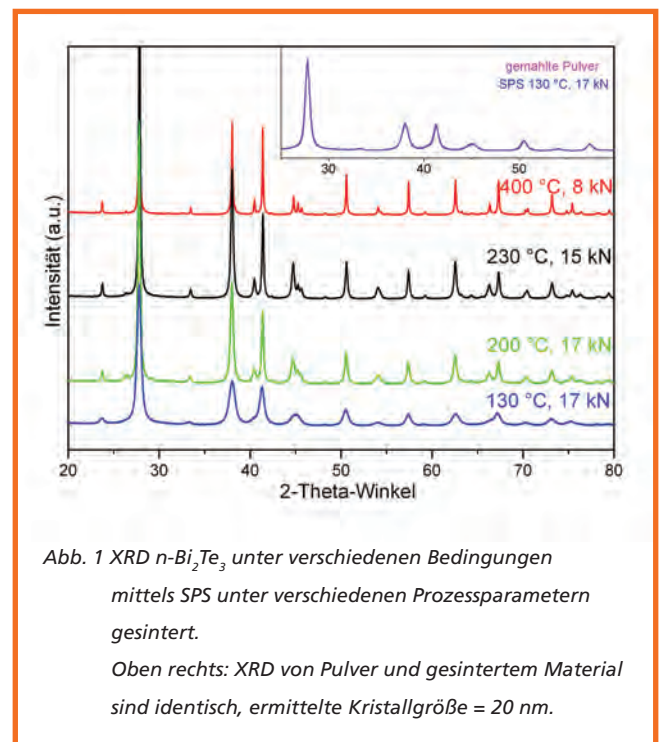
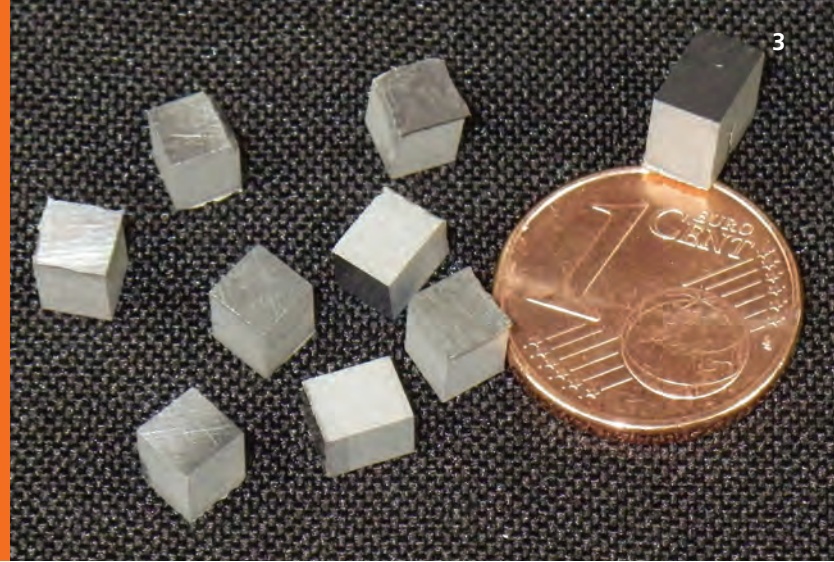
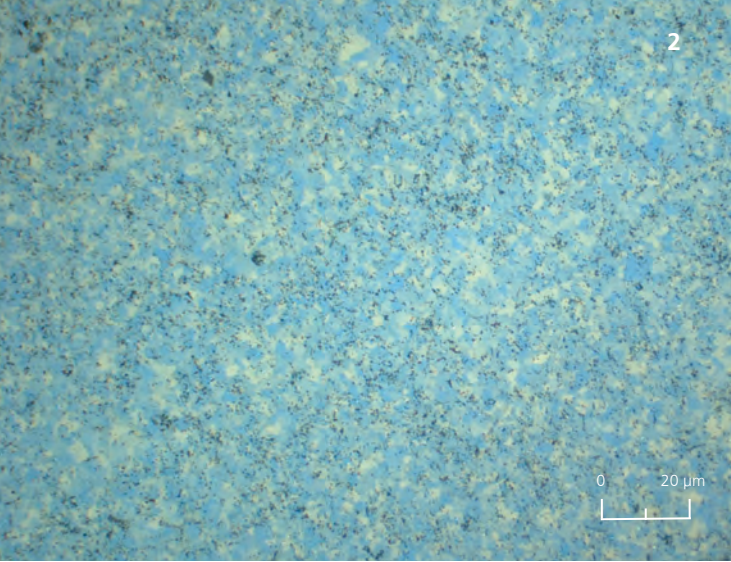


Abb. 1 XRD $n\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ unter verschiedenen Bedingungen mittels SPS unter verschiedenen Prozessparametern gesintert.
Oben rechts: XRD von Pulver und gesintertem Material sind identisch, ermittelte Kristallgröße = 20 nm.

Im Vergleich zu makrokristallinem Material kann dabei eine Absenkung der Wärmeleitfähigkeit um 20 % (Clathrate) beziehungsweise 60 % (Bi_2Te_3) erzielt werden. Der Einfluss der Nanostrukturierung auf den Seebeck-Koeffizienten und die elektrische Leitfähigkeit dieser Materialien ist gegenwärtig Teil weiterer Untersuchungen.

Hinsichtlich der angewandten Forschung am Fraunhofer IFAM konzentrieren sich die Aktivitäten u.a. auf das Up-Scaling der Materialherstellung unter Verwendung pulvermetallurgischer Prozesse und die Suche kostengünstiger thermoelektrischer Materialien.

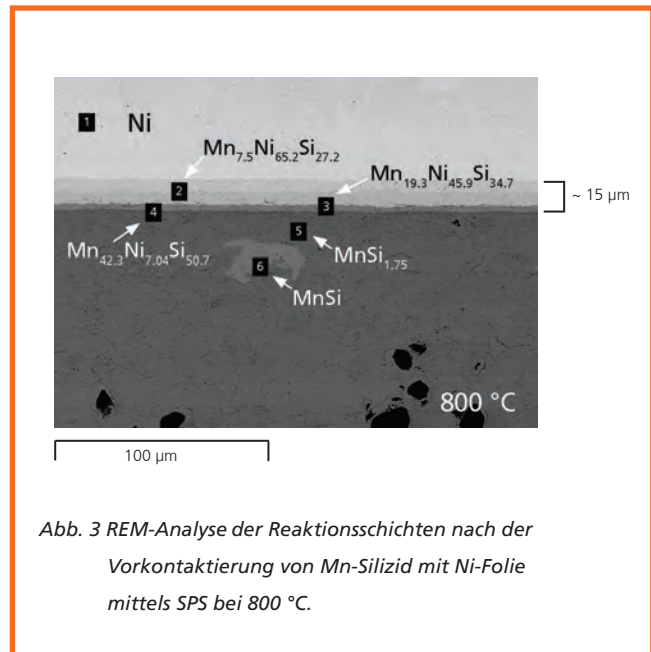
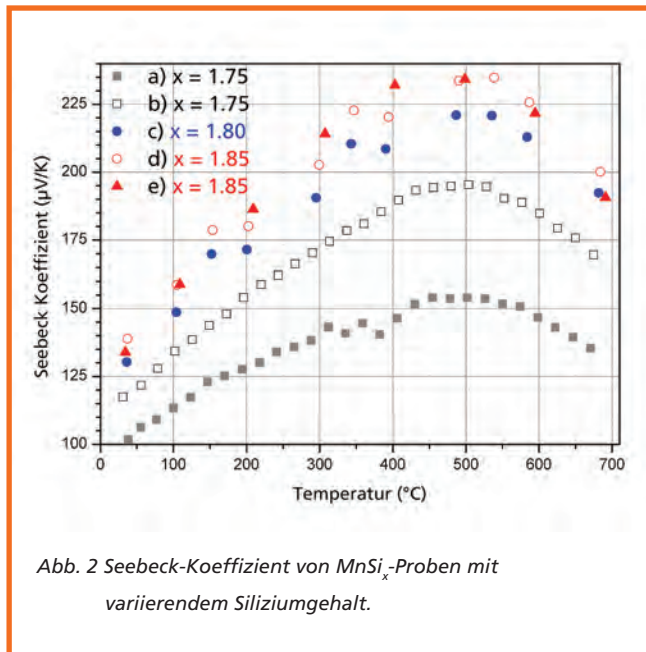


Magnesium- und Mangansilizide setzen sich aus günstigen Elementen niedriger Toxizität zusammen. Sie zeigen einen moderaten Wirkungsgrad (~5 %) in einem Temperaturbereich von 300 °C bis 650 °C und können außerdem über Einstellen der Eigenschaften mittels Dotierung noch verbessert werden. Die Produktion von Magnesium- und Mangansiliziden in großem Maßstab ist in Hinblick auf ihren spröden Charakter eine schwierige Aufgabe. Durch pulvermetallurgische Methoden konnten reproduzierbar dichte Proben (> 95 % der theoretischen Dichte) mit 4,5 cm und 6 cm Durchmesser und einer Kristallitgröße von etwa 5 μm hergestellt werden.

Modulaufbau

Um die vollständige Produktionskette abdecken zu können, werden des Weiteren technologische Verfahren zur elektrischen Kontaktierung für den Aufbau thermoelektrischer Module untersucht, die auf Silizidmaterialien basieren.

Die elektrische Vorkontaktierung von Siliziden mittels Spark-Plasma-Sintern wurde gewählt, um eine Technologie zu schaffen, welche auf eine spätere Modulfertigung im Industriemaßstab übertragen werden kann.

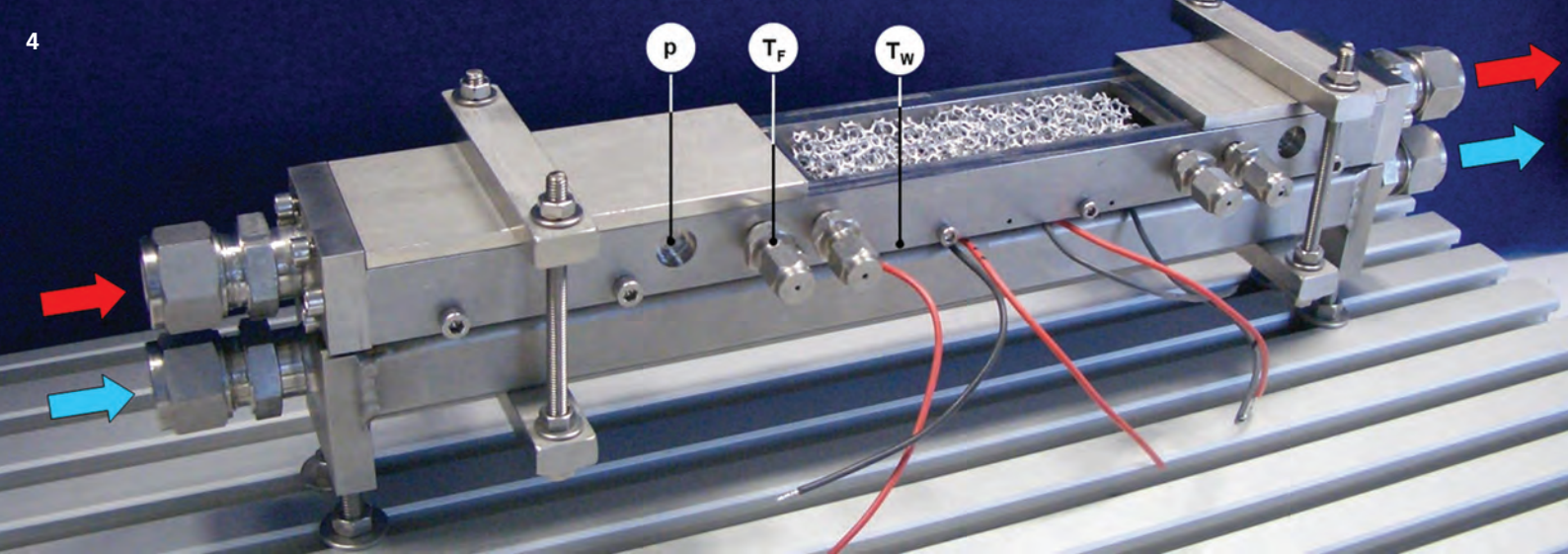


Die thermoelektrischen Eigenschaften dieser großen Mangansilizidproben entsprechen den Werten der besten in der Literatur referierten Laborproben.

Für den passgenauen Zuschnitt der spröden vorkontaktierten Silizide zu thermoelektrischen Schenkeln wurden am Fraunhofer IFAM Trennverfahren mit angepassten Parametern entwickelt. Außerdem wurde für das simultane Löten der Schenkel ein Verfahren in einem speziell dafür konzipierten Werkzeug für den finalen Modulaufbau realisiert.

2 Lichtmikroskopische Gefügeaufnahme (polarisiertes Licht) von Mn-Silizid.

3 Thermoelektrische Schenkel aus vorkontaktiertem Mn-Silizid.



Wärmetechnische Charakterisierung der Module

Die elektrische Nutzleistung eines Moduls hängt in entscheidendem Maße davon ab, wie groß die auf die Enden der thermoelektrischen Schenkel aufgeprägte Temperaturdifferenz ist. Da die Temperaturen des heißen (z. B. Verbrennungsabgas) und kalten Wärmeträgers (z. B. Kühlwasser) meist fixiert sind, kann die für den Seebeck-Effekt nutzbare Temperaturdifferenz nur dann maximiert werden, wenn die Summe aller thermischen Widerstände zwischen Wärmeträger und Thermoelektrikum ein Minimum erreicht. Dies betrifft zum einen alle thermischen Kontaktwiderstände, hauptsächlich jedoch den Wärmeübergang auf der Heißgasseite.

Im wärmetechnischen Labor am Fraunhofer IFAM Dresden steht eine stationäre Referenz-Plattenapparatur zur Messung der effektiven Wärmeleitfähigkeit von Modulen zur Verfügung. Dabei können eventuell notwendige Zusatzschichten an den Moduloberflächen ebenso berücksichtigt werden wie variable Anpressdrücke bei verschraubten Konstruktionen.

Des Weiteren wurde ein Modellströmungskanal entwickelt, gefertigt und kalibriert, der die thermische Charakterisierung von Modulen im finalen Einbauzustand unter praxisrelevanten Temperatur- und Strömungsbedingungen erlaubt. Die Module werden dabei zwischen zwei Strömungskanälen installiert, wobei der obere von Heißluft (bis 500 °C) und der untere von Wasser (bis 90 °C) durchströmt wird. Die Strömungszustände entsprechen einer Modell-Kanalströmung.

In den Heißluftkanal können wahlweise metallische Strukturen zur Optimierung des Wärmeüberganges implementiert werden (z. B. Metallschäume oder Rippenstrukturen). Masseströme, Drücke sowie Fluid- und Wandtemperaturen werden messtechnisch erfasst und ausgewertet. Die thermoelektrischen Module werden mit einer regelbaren elektronischen Last gekoppelt. Ein mit Hilfe der Messdaten validierter eigener Berechnungsalgorithmus koppelt elektrische und thermische Phänomene und erlaubt so die numerische Simulation des Gesamtsystems zur effizienten Untersuchung zahlreicher Einflussparameter auf den elektrischen Wirkungsgrad.

KONTAKT

Fraunhofer-Institut für Fertigungstechnik und Angewandte Materialforschung IFAM

Institutsteil Dresden

Winterbergstraße 28 | 01277 Dresden

<http://www.ifam-dd.fraunhofer.de>

Dr. Vicente Pacheco

Vicente.Pacheco@ifam-dd.fraunhofer.de

Telefon: +49 351 2537 342

Dr.-Ing. André Schlott

Andre.Schlott@ifam-dd.fraunhofer.de

Telefon: +49 351 2537 435