

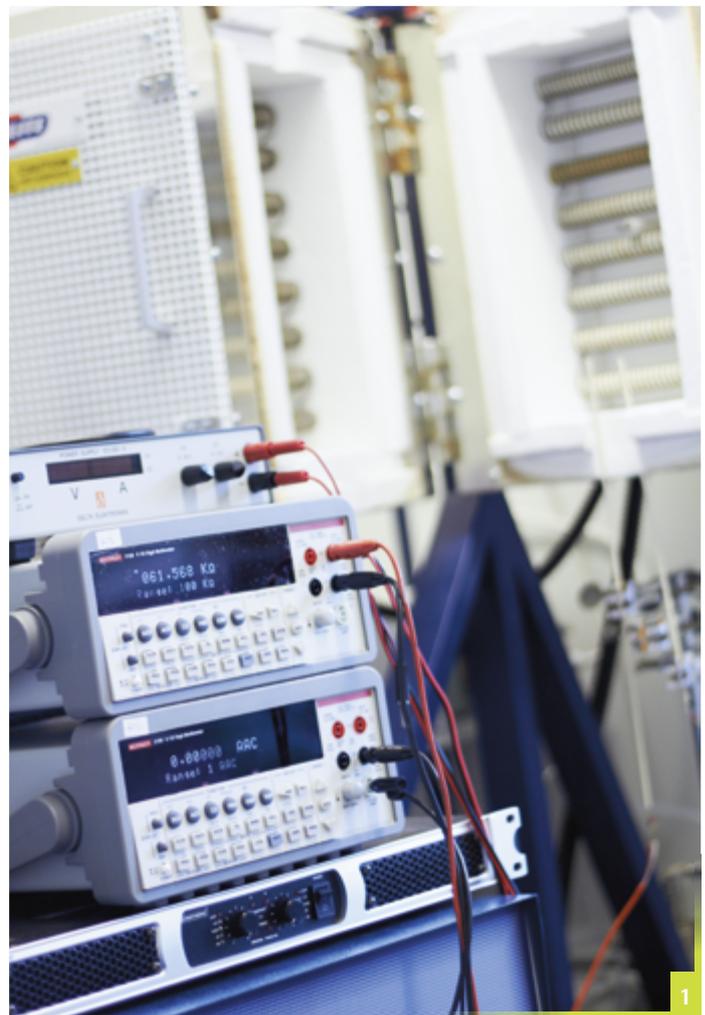
Strom aus Abwärme

ENERGIE »ERNTEN« MIT HILFE THERMOELEKTRISCHER MATERIALIEN

Wärmeströme nutzen

Die Luft aus dem Wäschetrockner ist heiß, ebenso wie die aus einem Auspuff. Normalerweise entweicht diese Wärme ungenutzt. Wissenschaftler vom Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie zeigen, wie aus dieser so genannten Abwärme mit Hilfe von neu erforschten thermoelektrischen Materialien Strom generiert werden kann.

Wärme strömt erfahrungsgemäß von »warm« zu »kalt« – in den meisten Fällen ohne weiteren Nutzen. Ein thermoelektrischer Generator ermöglicht jedoch, einem Wärmestrom elektrische Leistung zu entziehen und diese nutzbringend einzusetzen. Dabei handelt es sich um ein Festkörperbauelement, das zwei thermoelektrische Materialien mit gegensinniger Kopplung von Wärme- und Ladungsstrom geeignet verschaltet: thermisch parallel und elektrisch in Serie (siehe Infokasten 1). Der zugrunde liegende thermoelektrische Effekt, der nach seinem Entdecker, dem Deutsch-Balten Thomas Johann Seebeck, einem langjährigen Freund von Johann Wolfgang von Goethe und Georg Wilhelm Friedrich Hegel, benannt ist (VELMRE 2007), gilt weithin als schwer begreifbar und wird zumeist im Anhang fortgeschrittener Lehrbücher behandelt. Diese Verständnisschwierigkeiten sind einer tradierten Überlieferung der Wärmelehre geschuldet und wurden unlängst durch progressive Autoren aufgehoben, die den Wärmebegriff neu fassen und ihn mit dem gleichsetzen, was in der Fachsprache zumeist Entropie genannt wird (FUCHS 2010; JOB & RÜFFLER 2011). Dieser Wärmebegriff hat zudem den Vorteil, den Alltagserfahrungen von Wärmeerscheinungen besser zu entsprechen.



Der Thermoelektrische Effekt wird damit, wie eingangs bereits erwähnt, als Kopplung von Wärmestrom und Ladungsstrom interpretierbar. In dieser Form ist er so leicht verständlich (FUCHS 2010, 167, 559), dass er bereits in der Schule behandelt werden

kann. Für die Forschung an thermoelektrischen Materialien wird als Aufgabe einfach ableitbar, solche Materialien aufzufinden und weiterzuentwickeln, in denen möglichst wenig Wärme fließt, die nicht an einen Ladungsstrom koppelt. Anders ausgedrückt; der

reversible (koppelnde) Wärmestrom muss groß, der irreversible (nicht koppelnde) Wärmestrom gering sein.

Materialien

In den besten heute verfügbaren thermoelektrischen Materialien sind der reversible und der irreversible Wärmestrom etwa gleich groß. Diese Materialien basieren auf geschichteten Kristallstrukturen, in de-

träger erschwert wird, diejenige von Elektronen als Ladungs- und Entropieträger, jedoch nicht. Wird diese Schichtung von der atomaren Skala (sub-Nanometerbereich) auf die Nanometerskala übertragen, gelangt man zu nanostrukturierten Materialsystemen mittels derer ein Verhältnis von reversiblen zu irreversiblen Wärmestrom von 1,4:1 in einem nun kommerziell gehandelten Material erreicht wurde (POUDEL ET AL.

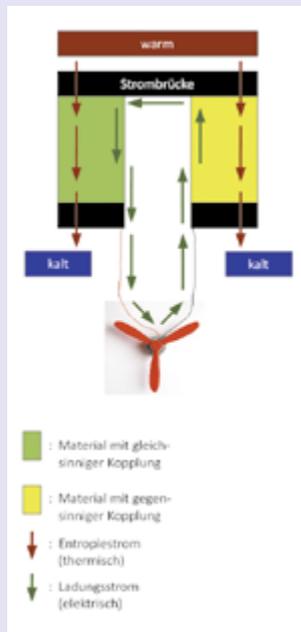
realisieren, die es ermöglichen, Systemwirkungsgrade technischer Anlagen um einige Prozentpunkte zu erhöhen oder Sensoren zur Anlagenüberwachung energieautark zu betreiben, wenn im System erzeugte Wärme nicht nutzlos an die Umgebung abgegeben wird. Die etablierten Materialien sind allerdings nur in einem Temperaturbereich bis zu 200 °C einsetzbar, da ihre Güte darüber hinaus deutlich abfällt und sie zudem rasch degradieren. Dies schränkt die Anwendungsbereiche stark ein. Aktuelle Forschungsarbeiten zielen auf die Entwicklung von thermoelektrischen Materialien, die gute Leistungsparameter zeigen und bei Temperaturen bis 1.000 °C stabil bleiben. Hier sind elektrisch leitende Oxide die Mate-

Abbildung 1 Messinstrumente für Thermospannung und elektrische Leitfähigkeit vor einem geöffneten Hochtemperaturofen.
Quelle: Naturwissenschaftliche Fakultät; Foto: Nadine Stapel

Wärmestrom treibt Ladungsstrom

Werden zwei thermoelektrische Materialien mit unterschiedlicher Kopplungsrichtung von Wärmestrom (Entropiestrom) und Ladungsstrom thermisch parallel und elektrisch in Serie geschaltet, kann die von hoher zu niedriger Temperatur fließende Wärme einen elektrischen Ringstrom in Gang setzen. Ein elektrischer Verbraucher, wie im Bildbeispiel ein kleiner Elektromotor mit aufgesetztem Propeller, der in diesen elektrischen Stromkreis eingebunden wird, kann dann über den Wärmestrom angetrieben werden. Zur Erzielung einer ausreichenden elektrischen Leistung im Milliwattbereich ist es in Natura notwendig, die dargestellte Grundzelle mehrfach zu wiederholen. Man spricht dann von einem thermoelektrischen Modul das als elektrische Stromquelle dient.

Einfach ausgedrückt: Das thermoelektrische Energieernten macht sich von einem Wärmestrom mitgeführte Energie zu Nutze, in dem sie auf einen elektrischen Strom umgeladen wird.



Im thermoelektrischen Generator treibt ein Wärmestrom (Entropiestrom) einen Ladungsstrom an. Dabei wird vom thermischen Strom mitgeführte Energie auf den elektrischen Strom umgeladen und so in einer verwertbaren Form »geerntet«.

Quelle: Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie, Armin Feldhoff

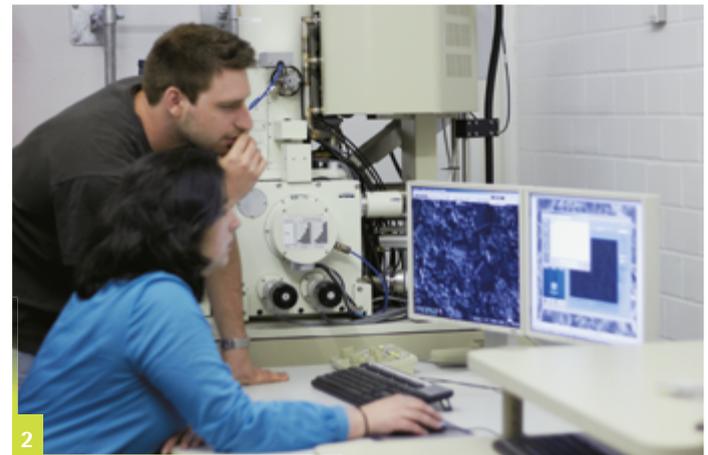


Abbildung 2 Untersuchung der Materialmikrostruktur am Feldemissions-Rasterelektronenmikroskop.
Quelle: Naturwissenschaftliche Fakultät; Foto: Nadine Stapel

rialien der Wahl, welche in unserer Gruppe auch in anderem Zusammenhang erforscht werden (EFIMOV ET AL. 2012; ZHOU ET AL. 2013). Die Materialentwicklung umfasst die chemische Materialsynthese neuer Kompositionen sowie die eingehende kristallographische Analyse mittels Röntgenbeugungsmethoden und die detaillierte Mikrostrukturanalyse mittels Feldemissions-Elektronenmikroskopen. Als Basis einer erkenntnisgestützten Materialentwicklung werden Mikro- und Nanostrukturen mit den funktionellen

nen die freie Ausbreitung von elastischen Wellen (Gitterschwingungen) als Entropie-

2008; VINING 2009). Mit diesen thermoelektrischen Materialien lassen sich Generatoren



Abbildung 3
Oxidbasierter thermoelektrischer Generator vor dem Schamott einer Hochtemperaturanlage. Quelle: Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie; Foto: Benjamin Geppert



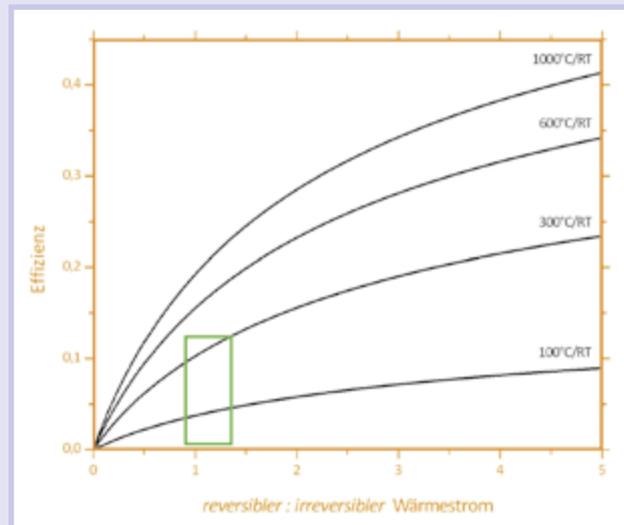
Abbildung 4
Die Lichtmaschine eines Automobils arbeitet nach dem Dynamoprinzip und erfordert zusätzliche Antriebsleistung des Verbrennungsmotors. Foto: Armin Feldhoff



Abbildung 5
Die Wärme des Abgasstrangs kann mit thermoelektrischen Generatoren die Bordelektronik versorgen ohne dass zusätzliche Antriebsleistung aufgebracht werden muss. Foto: Armin Feldhoff

Wirkungsgrade

Erzielbare Wirkungsgrade hängen maßgeblich vom Verhältnis des reversiblen zum irreversiblen Wärmestrom als materialspezifischem Gütefaktor ab. Kann die Temperaturdifferenz zwischen »warmer« und »kalter« Seite des thermoelektrischen Moduls groß gemacht werden, wirkt sich dies zudem günstig aus. Zur Realisierung werden hochtemperaturstabile thermoelektrische Materialien benötigt, deren Entwicklung sich auf elektrisch leitende Oxide fokussiert. Weiterhin ist zu berücksichtigen, dass die thermoelektrische Materialgüte nicht über den ganzen Temperaturbereich gleich gut ist. Hier ist eine Segmentierung der thermoelektrischen Materialien hilfreich, die allerdings hohe Anforderungen an die Materialentwicklung und Fertigungstechnologie stellt.



Der Verlauf der Effizienz eines thermoelektrischen Generators nimmt mit dem Verhältnis reversibler : irreversibler Wärmestrom, als Materialkenngröße, zu. Im Beispiel ist die »kalte« Seite bei Raumtemperatur (RT), und es wirkt sich günstig aus,

wenn die Temperatur der »warmen« Seite möglichst hoch ist. Der mit etablierten Materialien zugängliche Parameterbereich ist grün umrandet.

Quelle: Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie, Armin Feldhoff (nach: Ioffe 1960, 317)

Eigenschaften im thermoelektrischen Kontext korreliert.

Nanostrukturierung

Die 3D-Nanostrukturierung, das heißt in allen drei Raumrichtungen, ist den 2D-Schichtstrukturen prinzipiell überlegen, da sich damit irreversible Wärmeströme wirksamer mindern lassen (BISWAS 2012, NILGES 2012). Dies gelingt durch die Behinderung der freien Ausbreitung elastischer Schallwellen im Material, welche Hauptträger des nicht an einen Ladungsstrom koppeln den Wärmestroms sind, aufgrund von Streuung an diesen Nanostrukturen. Gerade bei elektrisch leitenden Oxiden stellen gezielte Dotierungen mit höher- oder niedervalenten Kationen und geeignete Temperaturprofile bei der Materialsynthese gut handhabbare Werkzeuge zur Einstellung von Nanodomänen über kurzreichende Entmischungsvorgänge dar (SAVINSKAYA & NEMUDRY 2011). Die Materialkonditionierung erfolgt in der Regel bei Temperaturen deutlich über 1.000 °C, und die erhaltenen Oxidnanostrukturen sind dann von Raumtemperatur bis zu 1.000 °C zuverlässig einsetzbar.

Generatoren

In geeigneter Weise miteinander verbundene thermoelektri-

sche Materialien können zu einem Generator werden, der eine elektrische Stromquelle darstellt, welche über eine Wärmequelle gespeist wird (siehe Infokasten 1). Besonderes Interesse gilt aktuell der Nutzung der Auspuffanlage eines Automobils mit Verbrennungsmotor als Wärmequelle, um über den thermoelektrischen Weg die Elektrizität bereitzustellen, mit der die Bordelektronik einschließlich Klimaanlage und weiterer Komfortbedürfnisse versorgt wird (BALL & CAILLAT 2013). Im Gegensatz zur Lichtmaschine muss bei dieser Variante keine zusätzliche Motorleistung zur Erzeugung elektrischer Leistung aufgebracht werden, wodurch sich der Kraftstoffverbrauch um etwa 5 Prozent senken lässt. Im Abgasstrom herrschen Temperaturen von einigen hundert Grad Celsius, bei der die etablierten thermoelektrischen Materialien nicht optimal eingesetzt werden können. Hier schlägt die Stunde hochtemperaturstabiler Materialien, unter denen die Oxide viele Vorteile bieten. Labormuster oxidbasierter thermoelektrischer Generatoren wurden bereits realisiert und im Hochtemperaturbereich getestet.

Partnerschaften

Um neue Materialien einsetzen zu können, sind zuverlässige und wirtschaftliche Fertigungstechnologien unerlässlich, die im Zusammenspiel von Naturwissenschaftlern und Ingenieuren erarbeitet werden können. Eine Plattform bietet hierzu das Center for Energy Harvesting Materials and Systems (CEHMS, <http://brabantio.me.vt.edu/wp/cehms/>), in dem die Leibniz Universität Hannover einer der drei akademischen Standorte ist, neben dem Virginia Tech in Blacksburg und der University of Texas at Dallas (beide USA). Es handelt sich



Apl. Prof. Dr. rer. nat. habil. Armin Feldhoff

Jahrgang 1967, leitet seit Juni 2003 das Labor für Elektronenmikroskopie am Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie und forscht mit seiner Gruppe sowie im Verbund mit Industriepartnern an Materialien für Energiewandlung und Energiespeicherung. Im internationalen *Center for Energy Harvesting Materials and Systems* ist er mit den Thermal Thrusts betraut. Kontakt: armin.feldhoff@pci.uni-hannover.de

nicht um einen geschlossenen Club, sondern es werden absehbar weitere internationale Standorte hinzukommen. Das Besondere macht aber die Einbeziehung von Industriemitgliedern aus, so dass die Perspektive potenzieller Anwender vorhanden ist. Im CEHMS haben die Industriemitglieder die Möglichkeit, überschaubare vorwettbewerbliche Forschungsprojekte anzustoßen, die sich um Energy Harvesting, also das Ernten ansonsten nutzlos vergeudeter Energie, drehen. Ebenso trägt das Projekt »Strategische Partnerschaft« mit der Staatlichen Polytechnischen Universität St. Petersburg (<http://www.international.uni-hannover.de/strategie.html>) dazu bei, durch die Entwicklung an spezielle thermoelektrische Generatoren angepasste Elektronik und Energiespeicher die erzeugte Elektrizität optimal nutzbar zu machen.



Dipl.-Chem. Olga Ravkina

Jahrgang 1984, ist Doktorandin am Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie. Sie hat an der Leibniz Universität Hannover Chemie studiert und beschäftigt sich seit ihrer Diplomarbeit mit der Entwicklung von Hochtemperaturoxiden für den Einsatz in Sauerstofftransportmembranen und thermoelektrischen Generatoren. Kontakt: olga.ravkina@pci.uni-hannover.de



M.Sc. Benjamin Geppert

Jahrgang 1985, ist Doktorand am Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie. Er hat an der Leibniz Universität Hannover Chemie studiert und beschäftigt sich seit seiner Masterarbeit mit Materialien für oxidbasierte thermoelektrische Generatoren. Kontakt: benjamin.geppert@pci.uni-hannover.de

Referenzen

- Ball, Ph.; Caillat Th. (2013): Thermoelectric Heat Recovery Could Boost Auto Fuel Economy, *MRS Bull.* 38, 446–447.
- Biswas, K., He, J., Blum, I.D., Wu, Ch.-I., Hogan, T.P., Seidman, D.N., Draid, V.P., Kanatzidis, M.G. (2012): High-Performance Bulk Thermoelectrics With All-Scale Hierarchical Architectures, *Nature* 489, 414–418.
- Efimov, K.; Klande, T.; Juditzki, N.; Feldhoff, A. (2012): Ca-Containing CO₂-Tolerant Perovskite Materials for Oxygen Separation. *J. Membr. Sci.* 389, 205–215.
- Fuchs, H.U. (2010): *The Dynamics of Heat – A Unified Approach to Thermodynamics and Heat Transfer*. Springer, New York, e-ISBN 978-1-4419-7604-8.
- Ioffe, A.F. (1960): *Physics of Semiconductors*, Infosearch Limited, London [Translation from: *Fizika Poluprovodnikov*, 1957, U.S.S.R. Academy of Sciences, Moscow-Leningrad].
- Job G.; Ruffler R. (2011): *Physikalische Chemie – Eine Einführung nach neuem Konzept mit zahlreichen Experimenten*. Vieweg + Teubner Verlag, Wiesbaden, ISBN 978-3-8351-0040-4.
- Nilges, T. (2012): Materials Science: The Matryoshka Effect, *Nature* 489, 375–376.
- Poudel, B.; Hao, Q.; Ma, Y.; Lan, Y.; Minnich, A.; Yu, B.; Yan, X.; Wang, D.; Muto, A.; Vashaee, D.; Chen, X.; Liu, J.; Dresselhaus, M.S.; Chen, G.; Ren, Z. (2008): High-Thermoelectric Performance of Nanostructured Bismuth Antimony Telluride Bulk Alloys. *Science* 320, 634–638.
- Savinskaya, O.; Nemudry, A.P. (2011): Oxygen Transport Properties of Nanostructured SrFe_{1-x}Mo_xO_{2.5+3/2x} (0<x<y0.1) Perovskites. *J. Solid State Chem.* 15, 269–275.
- Velme, E. (2007): Thomas Johann Seebeck (1770–1831). *Proc. Estonian Acad. Sci. Eng.* 13 (4), 276–282.
- Vining, C.B. (2009): An Inconvenient Truth About Thermoelectrics. *Nature Mater.* 8, 83–85.
- Zhou, W.; Sunarso, J.; Zhao, M.; Liang, F.; Klande, T.; Feldhoff, A. (2013): A Highly Active Perovskite Electrode for the Oxygen Reduction Reaction Below 600 °C. *Angew. Chem. Int. Ed.* 52, 14036–14040.