
Thermoelektrizität – Ein weiterer Baustein hin zu einem nachhaltigen Umgang mit Energie?

Till Biskup*

Institut für Physikalische Chemie
Albert-Ludwigs-Universität Freiburg

April 2019

Zusammenfassung

Als Thermoelektrizität wird die direkte Umwandlung von thermischer und elektrischer Energie ineinander über den Seebeck-, Peltier- und Thomson-Effekt bezeichnet. Bekannteste Anwendungen sind das Peltier-Element zur Kühlung bzw. Temperaturregelung und der Radioisotopengenerator (Isotopenbatterie) als langlebige Quelle elektrischer Energie mit Verwendung insbesondere in der Raumfahrt. In jüngster Zeit werden thermoelektrische Generatoren verstärkt auf ihren Einsatz zur Nutzung von Abwärme in industriellem Maßstab hin untersucht. Inwieweit sie ein Baustein zu einem nachhaltigen Umgang mit Energie werden können, ist noch offen. Der Fokus dieses Artikels liegt auf der Darstellung der Grundlagen der Thermoelektrizität und der Beschreibung wichtiger Kenngrößen von Thermoelektrika. Das soll den Leser dazu befähigen, sich zur im Titel gestellten Frage eine informierte eigene Meinung zu bilden.

Inhaltsverzeichnis

1	Begriffsbestimmung und historischer Abriss	2
1.1	Definition des Begriffs „Thermoelektrizität“	3
1.2	Entdeckung der zugrundeliegenden Effekte	3
2	Grundlagen der Thermoelektrizität	4
2.1	Seebeck-Effekt	4
2.2	Peltier-Effekt	5
2.3	Thomson-Effekt	5
2.4	Ursache der Thermospannung: Thermodiffusion	6
3	Kenngrößen und Materialeigenschaften von Thermoelektrika	7
3.1	Gütezahl	7
3.2	Maximaler Wirkungsgrad	8
3.3	Ladungsträgerkonzentration	10
3.4	Thermische und elektrische Leitfähigkeit	10
3.5	Strategien zur Steigerung der Effizienz	12

* till.biskup@physchem.uni-freiburg.de

Zentrale Aspekte

- ☞ Thermoelektrizität: Umwandlung zwischen Wärme und Elektrizität über Seebeck-, Peltier- und Thomson-Effekt.
- ☞ Thermoelektrische Materialien sollten eine hohe elektrische und eine geringe Wärmeleitfähigkeit aufweisen.
- ☞ Eine Strategie für die Materialoptimierung lässt sich als „Elektronenkristall/Phononenglas“ beschreiben.
- ☞ Thermoelektrische Module sind weitgehend verschleißfrei, aber vergleichsweise ineffizient.
- ☞ Thermoelektrische Generatoren gewinnen an Bedeutung für die Nutzung von Abwärme im industriellen Maßstab.

4 Thermoelektrische Module	13
4.1 Grundlegender Aufbau	13
4.2 Beispiele für den Einsatz	14
4.3 Vor- und Nachteile	17
4.4 Bedeutung für einen nachhaltigen Umgang mit Energie	18

Einleitung

Was haben eine Waschmaschine, eine Gastherme, ein Thermoelement, die Minibar eines Hotelzimmers und der Mars-Rover Curiosity der NASA gemeinsam? Außer, dass sie allesamt mehr oder weniger Gegenstände unseres täglichen Lebens sind, nutzen sie auf je ihre Weise Phänomene der Thermoelektrizität.

Für diejenigen, die mit einem Molekularbiologielabor vertraut sind: Der Thermocycler für die Polymerasekettenreaktion (PCR) nutzt ein Peltier-Element und damit ebenfalls Phänomene der Thermoelektrizität. Wie später noch dargelegt wird, ist der große Vorteil von Peltier-Elementen, dass sie (je nach Polung der angelegten Spannung) sowohl zur Kühlung als auch zur Heizung verwendet werden können. Das prädestiniert sie für die Verwendung in Geräten, die zyklisch die Temperatur ändern müssen.

Nach der Begriffsbestimmung und einem kurzen historischen Abriss der Entdeckung der konstituierenden Phänomene werden die Grundlagen der Thermoelektrizität und ihre Zusammenhänge vorgestellt. Das dient als Basis, um sich darauf aufbauend eingehender mit Thermoelektrika, ihren Kenngrößen und Materialeigenschaften zu befassen und Strategien zur Steigerung der Effizienz vor diesem Hintergrund zu diskutieren. Abschließend werden thermoelektrische Module und ihre gegenwärtigen Einsatzgebiete vorgestellt. Die Diskussion der Vor- und Nachteile dieser Technik schließt mit einem Ausblick auf die Bedeutung der Thermoelektrizität für den nachhaltigen Umgang mit Energie.

1 Begriffsbestimmung und historischer Abriss

Was ist Thermoelektrizität, wann und von wem wurden die zugrundeliegenden Effekte entdeckt und die Zusammenhänge erklärt?

1.1 Definition des Begriffs „Thermoelektrizität“

Wie aus dem Begriff bereits hervorgeht, steht der Zusammenhang zwischen Wärme- und elektrischer Energie im Fokus der Betrachtung. Thermoelektrizität bezeichnet dabei die *direkte* Umwandlung zwischen diesen beiden Energieformen.



Definition: Thermoelektrizität

Direkte Umwandlung zwischen Wärme- und elektrischer Energie ineinander über den Seebeck-, Peltier- und Thomson-Effekt. \square

Damit nimmt die Thermoelektrizität neben der Photovoltaik eine Sonderstellung hinsichtlich der Erzeugung elektrischer Energie ein. Alle anderen Möglichkeiten der Stromerzeugung nutzen den Umweg über mechanische Energie und einen Generator, wenngleich auch nicht alle eine Wärmekraftmaschine.

1.2 Entdeckung der zugrundeliegenden Effekte

Alle drei der Thermoelektrizität zugrundeliegenden Effekte wurden innerhalb von dreißig Jahren in der ersten Hälfte des 19. Jahrhunderts an Metallen entdeckt und anschließend nach ihren Entdeckern benannt. Ein Blick auf die drei Entdecker und ihre Herkunft zeigt die Internationalität der Wissenschaft: Seebeck war ein in Tallin geborener Deutscher, Peltier ein Franzose, und Thomson (besser bekannt als Lord Kelvin) ein Brite. Die direkte Bezugnahme Thomsons auf die Arbeiten von Seebeck (in deutscher Sprache) und Peltier (in französischer Sprache) offenbart den regen Austausch, der damals selbstverständlich über Länder- und Sprachgrenzen hinweg herrschte.

In der Folge der Untersuchungen zum Magnetismus galvanischer Ketten entdeckte Thomas Seebeck in den Jahren 1821/22¹, dass durch zwei unterschiedliche, miteinander verbundene Leiter ein Strom fließt, wenn zwischen den beiden Kontaktstellen ein Temperaturunterschied herrscht. Diesen Stromfluss konnte er durch die Auslenkung einer Kompassnadel nachweisen, und seine Beschreibung umfasst eine ganze Reihe unterschiedlicher Metalle sowie bereits den Hinweis gegenläufiger Effekte für unterschiedliche Materialien [1].

Nur etwa zehn Jahre später (1834) wies Jean Peltier den umgekehrten Effekt nach: Zwei ihrer Natur nach unterschiedliche, stromdurchflossene Leiter transportieren Wärme von einer Kontaktstelle zur anderen [2].

William Thomson (besser bekannt unter seinem späteren Namen als Lord Kelvin) zeigte dann 1851 unter direkter Bezugnahme auf Seebeck und Peltier und deren Entdeckungen, dass ein stromdurchflossener Leiter, über den ein Temperaturgradient anliegt, mehr oder weniger Wärme transportiert, als dies ohne Stromfluss aufgrund der Wärmeleitfähigkeit der Fall wäre [3]. Thomson quantifizierte diesen Effekt auch bereits und setzte ihn ins Verhältnis zu einer galvanischen Zelle (genauer einem Daniell-Element). Entdeckt hatte er den zusätzlichen Beitrag zum Wärmetrans-

¹ Ausweislich des Artikels von Seebeck machte er seine Beobachtungen in den Jahren 1821/22. Erschienen ist der Bericht 1825 in den Abhandlungen der Königlichen Akademie der Wissenschaften zu Berlin für die Jahre 1822 und 1823.

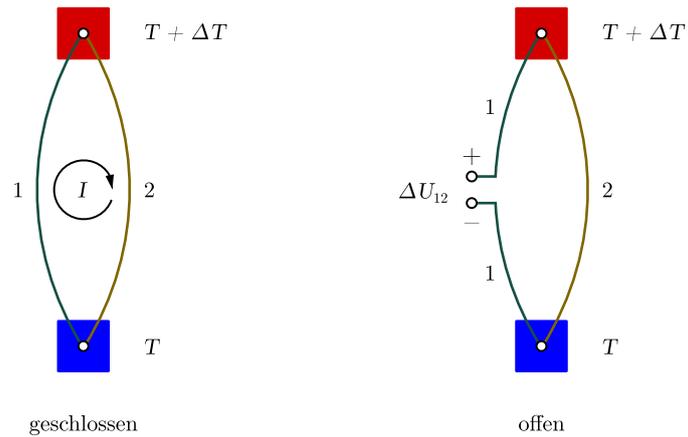


Abbildung 1: Grundlegende thermoelektrische Schaltkreise. Links: Geschlossener Schaltkreis. Wenn 1 und 2 unterschiedliche leitende Materialien sind, fließt ein thermoelektrischer Strom I . Rechts: Offener Schaltkreis. Wenn 1 und 2 unterschiedliche leitende Materialien sind, ist die erzeugte thermoelektrische Potentialdifferenz ΔU_{12} proportional zu ΔT für den Fall, dass $\Delta T/T \ll 1$ gilt. Für die in der Abbildung gezeigte Polarität und für $\Delta T > 0$ gilt $S_1 > S_2$. Verändert nach [4].

port beim Versuch, Seebeck- und Peltier-Effekt thermodynamisch zu erklären und mathematisch zu verknüpfen. Der erste naive Ansatz ergab Werte, die sich nicht mit den bereits reichlich vorhandenen experimentellen Daten deckten. Die von ihm aufgestellten mathematischen Zusammenhänge zwischen den drei thermoelektrischen Effekten sind als Thomson-Relationen bekannt und stellen die Grundlage für das Verständnis der Thermoelektrizität dar.

2 Grundlagen der Thermoelektrizität

Die drei konstituierenden Effekte der Thermoelektrizität wurden alle an Metallen entdeckt, auch wenn, wie später noch ausführlicher diskutiert wird, Metalle aufgrund ihrer hohen thermischen Leitfähigkeit eher schlechte Thermoelektrika sind. Zumindest Seebeck- und Peltier-Effekt manifestieren sich erst, wenn unterschiedliche Materialien miteinander verbunden werden. Trotzdem sind die Effekte auf intrinsische Eigenschaften der jeweiligen individuellen Materialien zurückzuführen.

Die beiden grundlegenden thermoelektrischen Schaltkreise, an denen sich die Effekte erklären lassen, sind in Abb. 1 dargestellt. Zwei unterschiedliche (halb-)leitende Materialien 1 und 2 sind miteinander verbunden, die beiden Kontaktstellen befinden sich auf unterschiedlichen Temperaturen T und $T + \Delta T$, entweder ursächlich für oder infolge eines thermoelektrischen Effektes. Im Falle eines geschlossenen Stromkreises fließt ein Strom I , beim offenen Stromkreis liegt eine Potentialdifferenz ΔU_{12} an.

2.1 Seebeck-Effekt

Werden zwei unterschiedliche Materialien 1 und 2 elektrisch miteinander verbunden und herrscht zwischen den beiden Kontaktstellen eine Temperaturdifferenz ΔT , so fließt ein Strom I , wenn der Schaltkreis geschlossen

ist (Abb. 1, links). In einem offenen Schaltkreis (Abb. 1, rechts) entsteht eine Potentialdifferenz, die Thermospannung ΔU_{12} (historisch: „Thermokraft“, *thermoelectric power*) zwischen den beiden Materialien 1 und 2, die direkt proportional zur Temperaturdifferenz zwischen den beiden Kontaktstellen ist:

$$\Delta U_{12} = S_{12} \Delta T . \quad (1)$$

Dabei ist die Proportionalitätskonstante

$$S_{12} = \frac{dU_{12}}{dT} \quad (2)$$

die differentielle Thermospannung („differentielle Thermokraft“) bzw. der Seebeck-Koeffizient für das verwendete Paar an Materialien. Dieser Koeffizient setzt sich aus der Differenz der Koeffizienten für die beiden Einzelmaterialien zusammen: $S_{12} = S_1 - S_2$. Typische Werte für Seebeck-Koeffizienten S liegen für Metalle im Bereich von 10^{-6} V K^{-1} und für Halbleiter im Bereich von 10^{-4} V K^{-1} .

2.2 Peltier-Effekt

Legt man in Umkehrung der beim Seebeck-Effekt geschilderten Situation eine Spannung an den offenen thermoelektrischen Schaltkreis (Abb. 1, rechts) an, wird Wärme von einer Kontaktstelle der beiden Materialien 1 und 2 zur anderen Kontaktstelle transportiert. Der Wärmestrom \dot{Q} ist dabei direkt proportional zum Stromfluss I im Schaltkreis:

$$\dot{Q} = \frac{dQ}{dt} = \Pi_{12} I . \quad (3)$$

Die Proportionalitätskonstante Π_{12} ist der nach dem Entdecker des Effektes bezeichnete Peltier-Koeffizient. Dieser Koeffizient setzt sich analog zum Seebeck-Koeffizienten aus der Differenz der Koeffizienten für die beiden Einzelmaterialien zusammen: $\Pi_{12} = \Pi_1 - \Pi_2$.

2.3 Thomson-Effekt

Thomson entschied, dass es eine thermodynamische Verbindung zwischen der Peltier-Wärme (Π_{12}) und der thermoelektrischen Kraft eines Thermoelementes, d.h. dem Seebeck-Potential U_{12} , geben müsse. Die naive erste Annahme resultierte in einer direkten Proportionalität zwischen Π_{12} und T , was im Widerspruch zu bereits damals zur Verfügung stehenden experimentellen Ergebnissen stand. Entsprechend postulierte Thomson einen weiteren thermoelektrischen Effekt.

Wird ein Leiter von einem elektrischen Strom I durchflossen, während gleichzeitig ein Temperaturgradient dT/dx anliegt, dann ist die pro Zeit und Volumen erzeugte Wärme \dot{Q} gegeben zu:

$$\dot{Q} = \frac{I^2}{\sigma} - \mu_T I \frac{dT}{dx} . \quad (4)$$

Der erste Term, der von der elektrischen Leitfähigkeit σ (bzw. dem elektrischen Widerstand $R = \sigma^{-1}$) und dem *Quadrat* des Stroms, aber nicht vom Temperaturgradienten abhängt, ist die irreversible Joule-Wärme.

Der zweite Term, der *linear* vom Strom I und dem Temperaturgradienten abhängt, ist eine thermoelektrische Wärme, deren Vorzeichen von der relativen Richtung von Stromfluss und Wärmegradient zueinander abhängt. Der Koeffizient μ_T in diesem Term wird als Thomson-Wärme des jeweiligen Materials bezeichnet und hängt von der Temperatur des Materials ab.

In der Folge leitete Thomson die nach ihm benannten Beziehungen zwischen den drei Kenngrößen der Thermoelektrizität, Seebeck- (S), Peltier- (Π) und Thomson-Koeffizient (μ_T), ab:

$$\begin{aligned} \Pi &= S T \\ \mu_T &= T \frac{dS}{dT} . \end{aligned} \quad (5)$$

Die Richtigkeit dieser Beziehungen wurde von Thomson selbst und nachfolgenden Wissenschaftlern empirisch nachgewiesen. Die Bedeutung dieser Beziehungen für das Verständnis der Phänomene der Thermoelektrizität kann nicht überschätzt werden. Auch wenn die mikroskopischen Ursachen der thermoelektrischen Kenngrößen letztlich erst mit Hilfe der Quantenmechanik erklärt werden können, lassen sich aus diesen Beziehungen unmittelbar die (miteinander in Widerspruch stehenden) Parameter ableiten, die es für effiziente Thermoelektrika zu optimieren gilt.

2.4 Ursache der Thermospannung: Thermodiffusion

Da es offensichtlich immer wieder zu Konfusion bezüglich der Ursache des Seebeck- und Peltier-Effektes kommt², sei hier kurz auf die Ursache der Thermospannung eingegangen. Weder der Seebeck- noch der Peltier-Effekt resultieren aus Eigenschaften der Kontaktstelle. Vielmehr sind beide intrinsischen Eigenschaften der jeweiligen verwendeten unterschiedlichen Materialien geschuldet.

Das klassische Erklärungsmodell zur Thermodiffusion als Ursache der Thermospannung (Abb. 2) geht von einer Reihe vereinfachender Annahmen aus, die aber zumindest für Metalle relativ gut erfüllt sind. Qualitativ lässt sich so die Entstehung der Thermospannung schlüssig erklären. Die mittlere Geschwindigkeit der Ladungsträger in einem Material sei direkt proportional zur Temperatur. Im eindimensionalen Modell sind die von der warmen Seite kommenden Ladungsträger in jedem Segment des Materials schneller als jene, die sich in umgekehrter Richtung bewegen.

² Bereits MacDonald [4, S. 2f.] beklagt diese Tatsache, für eine ausführlichere Abhandlung vgl. [5].

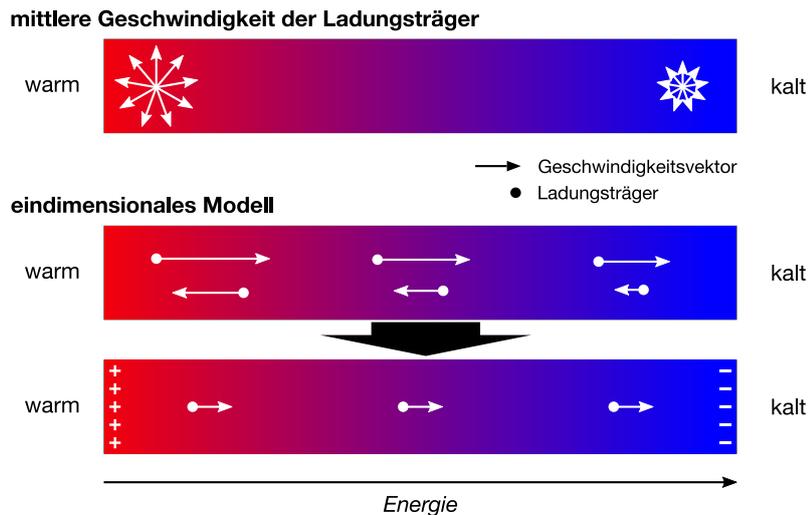


Abbildung 2: Klassisches Erklärungsmodell zur Thermodiffusion. Die mittlere Geschwindigkeit der Ladungsträger in einem Leiter ist direkt proportional zur Temperatur. Im eindimensionalen Modell sind die von der warmen Seite kommenden Ladungsträger in jedem Segment des Leiters schneller als jene, die sich in umgekehrter Richtung bewegen. Aus der Addition der Geschwindigkeitsvektoren ergibt sich eine effektive Diffusion hin zum kalten Ende. Das führt zu einem elektrischen Feld, das schließlich den Diffusionsstrom zum Erliegen bringt. Verändert nach [5].

Aus der Addition der Geschwindigkeitsvektoren ergibt sich eine effektive Diffusion hin zum kalten Ende. Das führt zu einer Potentialdifferenz und in der Folge einem elektrischen Feld, das schließlich den Diffusionsstrom zum Erliegen bringt. Werden zwei Materialien mit identischen Eigenschaften miteinander verbunden, heben sich die Effekte gerade auf. Deshalb lassen sich Seebeck- und Peltier-Effekt nur bei der Verschaltung unterschiedlicher Materialien beobachten, auch wenn sie auf intrinsische Eigenschaften jedes der beiden verwendeten Materialien zurückgehen, nicht auf die Kontaktstellen. Der in der Praxis zweifellos vorhandene Einfluss der Kontaktstellen wird vielmehr in der hier durchgeführten Betrachtung vernachlässigt.

3 Kenngrößen und Materialeigenschaften von Thermoelektrika

Die Thermoelektrizität bezeichnet die direkte Umwandlung zwischen thermischer und elektrischer Energie. Trotzdem ist der größte Teil der elektrischen Energie, der über Wärmekraftmaschinen erzeugt wird, nicht thermoelektrischen Ursprungs. Das liegt an der vergleichsweise geringen Effizienz der hier behandelten Phänomene. Für eine Diskussion der Effizienz und Relevanz der Thermoelektrizität ist es daher unabdingbar, Kenngrößen und relevante Materialeigenschaften von Thermoelektrika näher zu betrachten.

3.1 Gütezahl

Aus den Thomson-Relationen, Gl. (5), lässt sich unmittelbar ableiten, welche Materialeigenschaften für gute Thermoelektrika möglichst maxi-

miert bzw. minimiert werden sollten. Der Seebeck-Koeffizient S (und über die Thomson-Relationen verknüpft entsprechend der Peltier-Koeffizient Π) sollte möglichst groß sein. Gleichzeitig sollte die elektrische Leitfähigkeit σ groß sein, um den irreversiblen Beitrag der Joule-Wärme zu minimieren. Um den Temperaturgradienten aufrecht zu erhalten, sollte zusätzlich die thermische Leitfähigkeit κ des Materials möglichst gering sein.

Diese Zusammenhänge lassen sich in einer Gütezahl z für ein Thermoelektrikum zusammenfassen, die erstmals von Altenkirch [6] abgeleitet wurde:

$$z = \frac{S^2 \sigma}{\kappa} \quad [z] = \text{K}^{-1} . \quad (6)$$

Häufig wird die dimensionslose Gütezahl zT verwendet:

$$zT = \frac{S^2 \sigma}{\kappa} T . \quad (7)$$

Da diese Gütezahl aber aufgrund der Temperaturabhängigkeit der einzelnen Kenngrößen temperaturabhängig ist, sollte immer auch die Temperatur angegeben werden, bei der sie bestimmt wurde.

Wie zumindest für die thermische und elektrische Leitfähigkeit später noch genauer ausgeführt wird, sind die zu optimierenden Größen nicht unabhängig voneinander. Entsprechend herausfordernd ist es auch, effiziente thermoelektrische Materialien zu finden bzw. zu entwickeln.

3.2 Maximaler Wirkungsgrad

Ein thermoelektrischer Prozess ist letztlich eine Wärmekraftmaschine, die als Arbeitsmedium Ladungsträger (Elektronen und Löcher) verwendet [7]. Entsprechend haben die Beträge von S und zT ihre Ursache in der Entropie und Entropieproduktion eines thermoelektrischen Prozesses. Die Gütezahl zT eines Materials spiegelt die Reversibilität des thermoelektrischen Prozesses wider. Im Falle verschwindender Entropieproduktion geht $zT \rightarrow \infty$ und der maximale Wirkungsgrad η_{\max} erreicht den Carnot-Wirkungsgrad η_{Carnot} . Die Entropieproduktion in einem thermoelektrischen Prozess ist die fundamentale Ursache der Irreversibilität. Sie wird durch den Wärmetransport vom warmen zum kalten Ende sowie durch die Umwandlung des elektrochemischen Potentials in Wärme durch dissipative Effekte wie die Joule-Wärme verursacht.

Der maximale Wirkungsgrad η_{\max} eines thermoelektrischen Materials ist gegeben zu:

$$\eta_{\max} = \underbrace{\frac{T_W - T_K}{T_W}}_{\eta_{\text{Carnot}}} \cdot \frac{\sqrt{1 + zT_M} - 1}{\sqrt{1 + zT_M} + \frac{T_K}{T_W}} \quad (8)$$

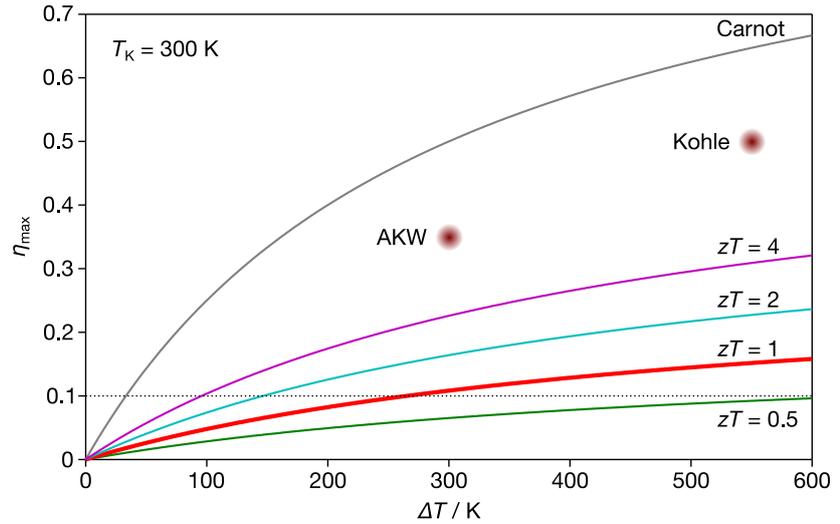


Abbildung 3: Maximaler Wirkungsgrad eines Thermoelektrikums in Abhängigkeit von der Temperaturdifferenz ΔT . Aufgetragen ist der maximale Wirkungsgrad η_{\max} nach Gl. (8) für eine Kaltseitentemperatur $T_K = 300 \text{ K}$ und für unterschiedliche Werte der dimensionslosen Gütezahl zT . Zum Vergleich sind der Carnot-Wirkungsgrad sowie die typischen Wirkungsgrade eines Kernkraftwerks (AKW) und eines Kohlekraftwerks (Kohle) eingezeichnet. Hier wird davon ausgegangen, dass zT unabhängig von der Temperatur ist (in der Realität nicht gegeben). Zusätzlich ist in der Anwendung nicht zT des einzelnen Materials, sondern ZT des Moduls von Bedeutung.

mit der mittleren Temperatur $T_M = (T_W - T_K)/2$. Der maximale Wirkungsgrad ist also proportional zu $\sqrt{1 + zT_M}$. Da zT im Allgemeinen eine Funktion der Temperatur ist, ist ein möglichst großer Wert für zT über einen breiten Temperaturbereich für die Anwendung oft wichtiger als der maximale zT -Wert eines Materials.

Um eine Idee vom möglichen Wirkungsgrad von Thermoelektrika zu bekommen, ist in Abb. 3 der maximale Wirkungsgrad η_{\max} nach Gl. 8 in Abhängigkeit der Temperaturdifferenz $\Delta T = T_W - T_K$ aufgetragen. Ausgegangen wird hier von einer Kaltseitentemperatur $T_K = 300 \text{ K}$. Zum Vergleich sind der Carnot-Wirkungsgrad sowie die typischen Wirkungsgrade eines Kernkraftwerks (AKW) und eines Kohlekraftwerks (Kohle) eingezeichnet. Hier wird davon ausgegangen, dass zT unabhängig von der Temperatur sei, was in der Realität so nicht gegeben ist. Weiterhin sei nicht verschwiegen, dass in der Anwendung nicht zT des einzelnen Materials, sondern ZT des Moduls von Bedeutung ist. Manche Autoren unterscheiden die beiden, indem sie letzteres mit großem Buchstaben als ZT schreiben [8]. Aufgrund unvermeidbarer Verluste innerhalb des Moduls gilt allgemein $ZT < zT$. Werte für zT für typische seit Jahrzehnten eingesetzte Materialien (Bi_2Te_3 , PbTe , SiGe) liegen bei $zT \approx 1$. In den letzten gut zwanzig Jahren ist das Interesse an der Thermoelektrizität ganz neu erwacht, und inzwischen gibt es Materialien mit $zT > 2.5$. Für eine recht aktuelle Übersicht vgl. [7].

3.3 Ladungsträgerkonzentration

Auch wenn die Ladungsträgerkonzentration N nicht direkt in der Formel für die Gütezahl, Gl. (6) bzw. (7), auftaucht, ist sie sowohl für den Seebeck-Koeffizienten als auch für die elektrische Leitfähigkeit von entscheidender Bedeutung.

Zunächst einmal gilt, dass in einem Thermoelektrikum nur eine Art von Ladungsträgern vorherrschen sollte, entweder Elektronen (n-Typ) oder Löcher (p-Typ). Für Halbleiter gilt entsprechend, dass die Bandlücke ausreichend groß sein sollte, um Minoritätsladungsträger bei der angestrebten Einsatztemperatur des Thermoelektrikums hinreichend zu unterdrücken.

Der Seebeck-Koeffizient ist im Allgemeinen umgekehrt proportional zur Ladungsträgerkonzentration N . Wie genau diese Abhängigkeit mathematisch ausgedrückt wird, hängt von einer Reihe von Annahmen über das Material und den stattfindenden Ladungstransport ab. Für Metalle und entartete (d.h. stark dotierte und damit gut leitende) Halbleiter lässt sich nach [8] unter den dort genannten Annahmen schreiben:

$$S = \frac{8\pi^2 k_B^2}{3eh^2} m^* T \left(\frac{\pi}{3N} \right)^{2/3} \quad (9)$$

mit der Boltzmann-Konstante k_B , der Elementarladung e , dem Planckschen Wirkungsquantum h , der reduzierten Masse m^* und der absoluten Temperatur T . Entscheidend ist hier, wie bereits angemerkt, die generell reziproke Abhängigkeit des Seebeck-Effekts von der Ladungsträgerkonzentration.

Die elektrische Leitfähigkeit σ (und entsprechend der elektrische Widerstand R) ist mit der Ladungsträgerkonzentration N wie folgt verbunden:

$$\sigma = \frac{1}{R} = Ne\mu \quad (10)$$

mit der Ladungsträgermobilität μ . Das ist auch ein Grund dafür, warum als Thermoelektrika in der Regel stark dotierte (entartete) Halbleiter zum Einsatz kommen.

Da Seebeck-Koeffizient S und Ladungsträgermobilität σ beide proportional zur Gütezahl z sind, Gl. (7), aber unterschiedlich von der Ladungsträgerkonzentration abhängen, gibt es ein Optimum der Ladungsträgerkonzentration für ein gegebenes Material. Typische Ladungsträgerkonzentrationen liegen zwischen 10^{19} und 10^{21} Ladungsträgern pro cm^3 , also zwischen Metallen und Halbleitern bzw. im Bereich entarteter Halbleiter.

3.4 Thermische und elektrische Leitfähigkeit

Gilt es, Seebeck-Koeffizient und elektrische Leitfähigkeit zu maximieren, um eine möglichst hohe Gütezahl zT eines Thermoelektrikums zu erhalten, so sollte die thermische Leitfähigkeit möglichst gering sein, vgl.

Gl. (7). Das ist unmittelbar einsichtig, zumal sich eine hohe thermische Leitfähigkeit nachteilig auf den für die Thermoelektrizität essentiellen Temperaturgradienten ΔT auswirkte.

Die thermische Leitfähigkeit κ hat zwei Anteile, einen elektronischen (κ_e) von Ladungsträgern, die Wärme transportieren, und einen Gitterbeitrag (κ_g) von Phononen:

$$\kappa = \kappa_e + \kappa_g . \quad (11)$$

Der elektronische Term κ_e ist durch das empirische Wiedemann-Franz-Gesetz [9] mit der elektrischen Leitfähigkeit σ verknüpft:

$$\kappa_e = \sigma LT = Ne\mu LT \quad (12)$$

mit der Ladungsträgermobilität μ und der Ladungsträgerkonzentration N . Das Verhältnis zwischen dem elektronischen Term κ_e der thermischen Leitfähigkeit und der elektrischen Leitfähigkeit σ ist für Metalle über einen weiten Temperaturbereich nahezu proportional zur Temperatur T und unabhängig vom betrachteten Material. Die Proportionalitätskonstante L heißt Lorenz-Zahl.

Durch das Drude-Modell [10, 11], das Metalle als ein Gerüst von Atomen, die von einem mehr oder weniger freien Elektronengas umgeben sind, beschreibt, lässt sich der Wert der Lorenz-Zahl vorhersagen und so das empirische Wiedemann-Franz-Gesetz theoretisch untermauern.

Konkret nahm Drude an, dass die freien Elektronen sich im Gleichgewicht zufällig bewegen wie ein klassisches Gas, aber häufig mit dem Atomgitter kollidieren. Der Abstand zwischen zwei Kollisionen sei l , und jede Kollision lösche jegliche „Erinnerung“ an die vorausgegangene Geschwindigkeit des Elektrons aus. Zwischen zwei Kollisionen gehorche das Elektron darüber hinaus der Newtonschen Bewegungsgleichung:

$$m_e \frac{dv_x}{dt} = e\varepsilon_x \quad (13)$$

mit der Masse m_e und der Ladung e des Elektrons und dem elektrischen Feld ε_x entlang der x -Achse. Aus den getroffenen Annahmen ergibt sich für die elektrische Leitfähigkeit

$$\sigma = \frac{Ne^2l}{mv} \quad (14)$$

mit der Dichte N und dem Betrag v der zufälligen Geschwindigkeit der freien Elektronen. Für die thermische Leitfähigkeit κ ergibt sich entsprechend

$$\kappa_e = \frac{2}{3} c_e l v \quad (15)$$

mit der elektronischen spezifischen Wärme c_e pro Einheitsvolumen. Unter der Annahme, dass sich die Elektronen wie ein ideales Gas verhalten, gilt

$$c_e = \frac{3}{2} N k_B \quad (16)$$

$$m v^2 = 3 k_B T \quad (17)$$

mit der Boltzmann-Konstante k_B . Daraus lässt sich die Lorenz-Zahl berechnen zu

$$L = \frac{\kappa_e}{\sigma T} = 3 \left(\frac{k_B}{e} \right)^2 = 2.23 \cdot 10^{-8} \text{ V K}^{-1} \quad (18)$$

Dieser Wert stimmt erstaunlich gut mit den experimentell ermittelten Werten überein, was die getroffenen Annahmen des Modells zumindest bei Raumtemperatur und für eine Reihe von Metallen als korrekt erscheinen lässt. Das kann aber nicht über deutliche Schwächen des Drude-Modells hinwegtäuschen, die erst durch die quantenmechanische Beschreibung durch Sommerfeld und Bethe bzw. später dann durch das Bändermodell behoben wurden. Für eine gute Einführung in das Bändermodell aus Chemikersicht vgl. [12, 13].

3.5 Strategien zur Steigerung der Effizienz

Aus den bisherigen Ausführungen ist klar geworden, dass die Optimierung der Effizienz von Thermoelektrika immer ein Kompromiss ist, zumal unterschiedliche dafür wichtige Materialeigenschaften reziprok miteinander zusammenhängen. Hier kann und soll es nicht darum gehen, konkrete Strategien zum Entwurf von Materialien vorzustellen, die dieses Problem angehen. Der interessierte Leser sei hier auf die Literatur verwiesen, u.a. [7, 8, 14, 15] und Referenzen darin.

Essentiell für die Steigerung der Effizienz von Thermoelektrika ist die strukturelle Entkopplung von thermischer und elektronischer Leitfähigkeit. Unter Rückgriff auf die Festkörperphysik wurde das von Slack [16] mit der griffigen Metapher Phononenglas/Elektronenkristall zusammengefasst. Vgl. dazu auch [17].

Gläser sind amorph und weisen deshalb eine geringe thermische (und elektrische) Leitfähigkeit auf. Durch die unregelmäßige Struktur werden insbesondere Phononen breitbandig gestreut. Kristalle mit ihrer hohen Ordnung besitzen im Gegensatz dazu hohe Leitfähigkeiten aufgrund der geringen Streuung. Die Herausforderung ist nun, Materialien zu schaffen, die sich für Elektronen (bzw. allgemein für Ladungsträger) wie ein Kristall verhalten, also Ladungsträger möglichst verlustfrei transportieren,

für Phononen hingegen wie ein Glas. Historisch hat man dafür Legierungen aus Materialien mit stark unterschiedlichen Atommassen eingesetzt. In jüngerer Zeit kamen komplexe Kristallstrukturen und Käfigverbindungen hinzu. Bildet ein Material regelmäßig geordnete Käfige durch kovalente Bindungen zwischen Atomen aus, ist der Ladungstransport über die Bindung sichergestellt. Befinden sich nun in den Käfigen lose gebundene Atome (sogenannte *rattlers*), können diese Phononen mit ganz unterschiedlichen Wellenlängen streuen und so die thermische Leitfähigkeit drastisch reduzieren. Derartige komplexe Materialien stellen allerdings eine große Herausforderung in der Synthese dar, abgesehen davon, dass theoretische Vorhersagen der Eigenschaften ebenfalls nichttrivial sind.

Die Entwicklung neuer Materialien ist aktuell ein sehr aktives Forschungsgebiet, und es bleibt abzuwarten, wann die Hürden für die Skalierung in der Herstellung und in der Folge den großtechnischen Einsatz genommen werden. Die Fortschritte der letzten zwanzig Jahre sind jedenfalls beeindruckend [7], und auch wenn thermoelektrische Module nie die Effizienz herkömmlicher Wärmekraftmaschinen erreichen werden, ist das kein Grund, wie Vining [18] davon auszugehen, dass sie deshalb unbedeutend für einen nachhaltigen Umgang mit Energie sein werden.

4 Thermoelektrische Module

Trotz ihrer vergleichsweise geringen Effizienz behaupten sich thermoelektrische Module seit Jahrzehnten in manchen Nischenanwendungen. Nach der Entdeckung und Beschreibung der Phänomene der Thermoelektrizität durch Seebeck, Peltier und Thomson verging fast ein Jahrhundert, bis mit dem Aufkommen der Halbleiter das Interesse an diesen Phänomenen ganz neu erwachte. Eine erste Blütephase erlebten thermoelektrische Module entsprechend in den 1950er Jahren durch die Arbeiten u.a. von Ioffe (UdSSR), Goldsmid (UK/Australien) und Birkholz (Deutschland). Letzterer entwickelte dotierte Bi_2Te_3 -Verbindungen [19], die bis heute als Raumtemperatur-Thermoelektrika in Peltier-Elementen verwendet werden [20]. Nach einer längeren Zwischenperiode erwachte das Interesse an den Materialien und der Anwendung neu gegen Mitte der 1990er Jahre [21] und hat seither ein sehr aktives und interdisziplinäres Forschungsfeld an der Schnittstelle zwischen Festkörperphysik, Chemie, Materialwissenschaften und Ingenieurwesen hervorgebracht. Trotz seiner Anwendungsbezogenheit sind es die grundlegenden Erkenntnisse aus Physik, Chemie und Materialwissenschaften, die das Feld voranbringen [7].

Nach der Beschreibung des grundlegenden Aufbaus thermoelektrischer Module werden Beispiele der Anwendung vorgestellt, die Vor- und Nachteile diskutiert und im Ausblick schließlich mögliche neue Anwendungsfelder kurz vorgestellt.

4.1 Grundlegender Aufbau

Der grundsätzliche Aufbau eines thermoelektrischen Generators zur Erzeugung elektrischen Stroms aus einem Temperaturgradienten ist identisch mit dem eines Peltier-Elements zur Erzeugung eines Temperaturgradienten mittels elektrischer Energie (vgl. Abb. 4).

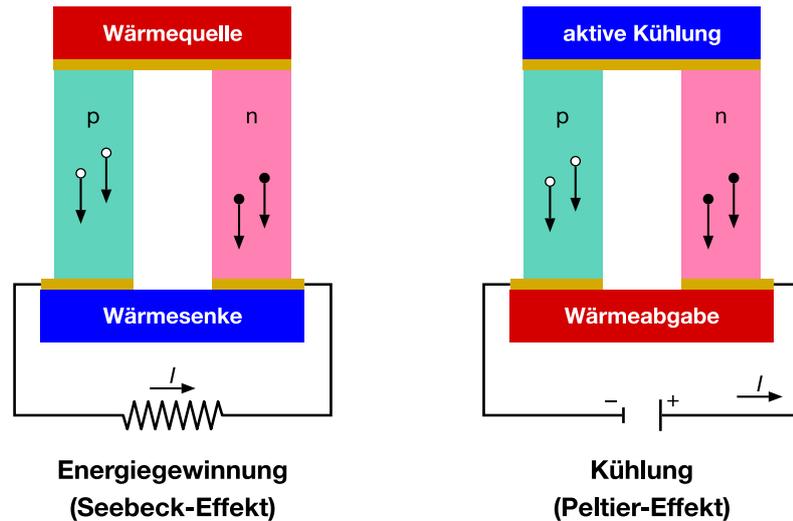


Abbildung 4: Grundlegender Aufbau thermoelektrischer Elemente. Der thermoelektrische Generator (links) wandelt einen Temperaturgradienten in elektrische Energie um. Die durch den Seebeck-Effekt erzeugte Thermospannung führt zu einem Stromfluss über den unten eingezeichneten Widerstand. Das Peltier-Element (rechts) nutzt einen Stromfluss, um einen Temperaturgradienten zwischen den beiden Kontaktpunkten der unterschiedlichen Thermoelektrika zu erzeugen. Durch Umpolung der Spannung können kalte und warme Seite vertauscht werden, Peltier-Elemente können also zur sehr genauen Regulierung der Temperatur eingesetzt werden. p und n stehen für positive und negative Ladungsträger. Verändert nach [14].

Der thermoelektrische Generator wandelt einen Temperaturgradienten in elektrische Energie um. Die durch den Seebeck-Effekt erzeugte Thermospannung führt zu einem Stromfluss über den unten eingezeichneten Widerstand. Das Peltier-Element nutzt einen Stromfluss, um einen Temperaturgradienten zwischen den beiden Kontaktpunkten der unterschiedlichen Thermoelektrika zu erzeugen. Durch Umpolung der Spannung können kalte und warme Seite vertauscht werden, Peltier-Elemente können also zur sehr genauen Regulierung der Temperatur eingesetzt werden.

Die über dem Widerstand abfallende Spannung bei einem thermoelektrischen Generator bzw. die transportierte Wärmeenergie in einem Peltier-Element sind jeweils sehr gering. Die Thermospannung liegt für einen typischen Halbleiter in der Größenordnung von 10^{-4} V K^{-1} . Deshalb werden in der praktischen Anwendung viele solcher Elemente thermisch parallel und elektrisch in Reihe geschaltet (Abb. 5). Eine Ausnahme stellen hier lediglich die Thermoelemente dar, die zur Temperaturmessung oder als thermische Sicherung verwendet werden.

4.2 Beispiele für den Einsatz

Wie bereits eingangs erwähnt, hat die Thermoelektrizität oft unbemerkt Einzug in unseren Alltag gehalten. Inwieweit man einen Mars-Rover oder eine Sonde der NASA zu fernen Planeten als Teil unseres Alltags bezeichnen möchte, sei einmal dahingestellt. Mit einem Gasherd bzw. einer Gastherme, einer Waschmaschine und einem kleinen Hotel-Kühlschrank oder einer Camping-Kühlbox sind wir hingegen wohl alle schon einmal in

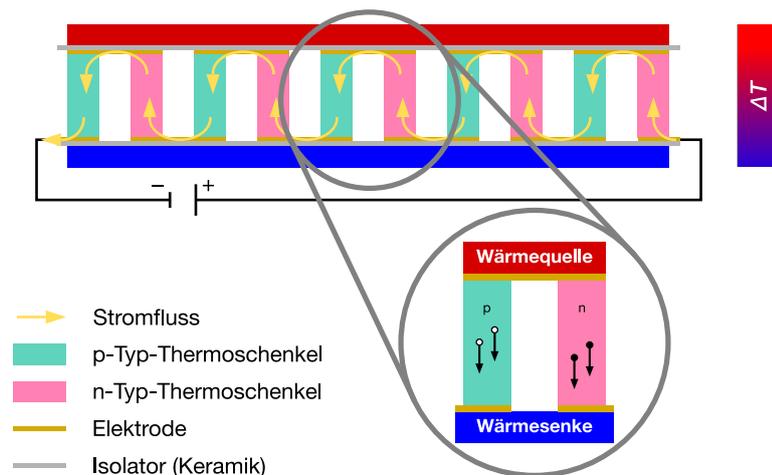


Abbildung 5: Elektrische Reihenschaltung thermoelektrischer Elemente. Die über dem Widerstand abfallende Spannung bei einem thermoelektrischen Generator bzw. die transportierte Wärmeenergie in einem Peltier-Element sind jeweils sehr gering. Deshalb werden viele solcher Elemente thermisch parallel und elektrisch in Reihe geschaltet. Wichtig ist die (elektrische) Isolierung der einzelnen Thermoelemente gegeneinander, um Kurzschlüsse zu vermeiden. Gleichzeitig sollte das Medium zwischen den einzelnen Schenkeln ein schlechter Wärmeleiter sein, um den Temperaturgradienten aufrechtzuerhalten und Effizienzverlusten vorzubeugen.

Berührung gekommen. Die Einsatzgebiete der Thermoelektrizität lassen sich nach den verwendeten Phänomenen und Aufbauten in Stromerzeugung, Temperierung und Temperaturmessung bzw. Sicherung unterteilen.

Ein thermoelektrischer Generator (oft als TEG abgekürzt) nutzt den Seebeck-Effekt, um aus einem Temperaturgradienten Strom zu gewinnen. Thermoelektrische Generatoren lassen sich auch bei vergleichsweise kleinen Temperaturgradienten einsetzen, die für andere Formen der Energiekonversion nicht in Frage kämen. Hier werden aus den oben erwähnten Gründen elektrisch in Reihe und thermisch parallel geschaltete Module (vgl. Abb. 5) eingesetzt.

Im Aufbau vergleichbar zum thermoelektrischen Generator ist das Peltier-Element, das den Peltier-Effekt ausnutzt. Der große Vorteil gegenüber anderen Strategien zur Temperierung ist, dass ein Peltier-Element sowohl heizen als auch kühlen kann – je nach Polarität der angelegten Spannung. Darüber hinaus erlaubt es kompakte Bauformen und benötigt lediglich einen elektrischen Anschluss. Erreichbare Temperaturdifferenzen zwischen warmer und kalter Seite liegen bei > 70 K.

Ein drittes Einsatzgebiet sind schließlich die Temperaturmessung bzw. thermische Sicherungen. Hier kommen einzelne Thermoelemente zum Einsatz, die den Seebeck-Effekt nutzen. Der Vorteil für die Temperaturmessung ist, dass ein sehr großer Temperaturbereich abgedeckt werden kann und sich die Temperaturen darüber hinaus mit recht hoher Präzision bestimmen lassen. Im Falle thermischer Sicherungen ergibt sich der Vorteil daraus, dass die Funktionalität ohne externe elektrische Versorgung ge-

währleistet ist. Meist wird hier ein Magnetventil oder Schalter (Relais) über den Thermostrom betrieben.

Radionuklidbatterien (RTGs)

Der einzige gegenwärtige Routineeinsatz für thermoelektrische Generatoren sind sogenannte Radionuklidbatterien (englisch *radioisotope thermoelectric generators*, RTG) [22]. Hier wird als Wärmequelle der radioaktive Zerfall eines radioaktiven Isotops verwendet. In der Regel kommen α -Strahler zum Einsatz, weil das den Aufwand für die notwendige Abschirmung minimiert. Darüber hinaus sollten auch alle Zerfallsprodukte möglichst ausschließlich α -Strahlung abgeben. Das schränkt die Zahl möglicher Isotope dramatisch ein. Am weitesten verbreitet ist ^{238}Pu . Wenn die Abschirmung und das Gewicht keine so große Rolle spielt, können auch andere Strahler und Isotope eingesetzt werden. Am prominentesten sind in der UdSSR produzierte und eingesetzte RTGs mit dem β -Strahler ^{90}Sr als Energiequelle.

Einsatzgebiete für RTGs sind zum einen die Raumfahrt, aber auch autonome Wetter- und Funkstationen, letztere überwiegend in entlegenen Gebieten. Darüber hinaus wurden bis in die 1970er Jahre Herzschrittmacher mit RTGs auf Basis von ^{238}Pu ausgestattet. Gründe für den Einsatz von RTGs sind die lange mögliche Einsatzdauer (bis zu mehreren Jahrzehnten) sowie die Wartungsfreiheit u.a. durch die Abwesenheit beweglicher Teile. Das macht sie für die Raumfahrt, insbesondere für Missionen jenseits des Mars, quasi konkurrenzlos, trotz des erheblichen notwendigen Aufwands³. In der UdSSR wurden darüber hinaus bis zu 1500 RTGs mit ^{90}Sr als Energiequelle überwiegend für autonome Wetter- und Funkstationen eingesetzt. Ein Großteil dieser Geräte befindet sich, auch wenn die projektierte Einsatzdauer längst überschritten ist, immer noch vor Ort. Sowohl die vergleichsweise großen Mengen eingesetzter radioaktiver Materialien (teilweise über 100 kg) als auch die schlechte Dokumentation ihrer Aufstellungsorte werden zunehmend zum Problem. Das Problem von Herzschrittmachern mit ^{238}Pu -RTG ist die hohe Giftigkeit von Pu selbst in geringsten Mengen und der mitunter ungeklärte Verbleib beim Ableben des Trägers.

Peltier-Elemente

Vergleichsweise weite Verbreitung im Alltag haben Peltier-Elemente gefunden. Viele Hotel-Kühlschränke, aber auch Kühlboxen für den Campingbereich verwenden diese Technik, da die notwendige Kühlleistung eher moderat ist, die Geräte aber geräuscharm und verschleißfrei sind. Weitere große Vorteile von Peltier-Elementen sind die kompakte Bauweise (im Vergleich zu anderen Wärmetauschern) und die Möglichkeit, sowohl kühlen als auch heizen zu können (je nach Polarität der am Peltier-Element anliegenden Spannung).

³ Das Isotop ^{238}Pu muss für die Verwendung in RTGs gesondert hergestellt werden, da die Extraktion aus abgebrannten Brennelementen zu aufwendig ist. Darüber hinaus sind die Sicherheitsmaßnahmen, sowohl für die Herstellung von ^{238}Pu als auch im Design des RTG zum Schutz bei Unfällen, erheblich, so dass von Wirtschaftlichkeit nicht gesprochen werden kann.

Gerade letztere Eigenschaft hat Peltier-Elementen weite Verbreitung in komplexen Geräten verschafft. So werden Laserdioden darüber thermisch stabilisiert, um die emittierte Wellenlänge konstant zu halten. Auch die in der Molekularbiologie essentiellen Thermocycler für die Polymerasekettenreaktion (PCR) beruhen heute auf dieser Technik. Eher im Endkundenbereich (in den USA und Japan) angekommen sind in Autositze integrierte Peltier-Elemente, die im Sommer für rasche Kühlung, im Winter für ebenso rasche Heizung sorgen. Mittlerweile sind auch kleine, portable Klimageräte für den Bürogebrauch verfügbar, die zudem noch beim Heizen deutlich effizienter als die herkömmlichen widerstandsbasierten Heizungen sind. Für einen Überblick über diese und weitere Anwendungen vgl. [23].

Thermoelemente: Temperaturmessung, Sicherung

Ein letztes Einsatzgebiet für thermoelektrische Module sind Thermoelemente zur Temperaturmessung und als thermische Sicherung. Im Gegensatz zu thermoelektrischen Generatoren und Peltier-Elementen werden hier einzelne Thermoelemente verwendet. In gewisser Weise haben wir hier also die ursprünglichste Form eines Thermoelementes vor uns, und die Funktionsweise erschließt sich direkt aus dem in Abb. 1 gezeigten offenen Schaltkreis. Eine Temperaturdifferenz ΔT zwischen den beiden Kontaktstellen führt zu einer Thermospannung, die proportional zum Seebeck-Koeffizienten ist, vgl. Gl. 1.

Ein Thermoelement ermöglicht die Bestimmung absoluter Temperaturen über einen großen Temperaturbereich und mit recht hoher Genauigkeit. Hier ist wichtig, dass der (ebenfalls wiederum temperaturabhängige) Seebeck-Koeffizient der verwendeten Materialien bekannt ist. Gemessen wird immer eine Thermospannung, die proportional zur Temperaturdifferenz zwischen den beiden Kontaktstellen ist. Entsprechend muss die Temperatur der zweiten Kontaktstelle bekannt sein und möglichst konstant gehalten werden. Eine Möglichkeit ist die Verwendung zweier Thermoelemente aus identischem Material, von denen eines auf Referenztemperatur gehalten wird. Eine andere Möglichkeit stellt die Bestimmung der Temperatur an der Vergleichsstelle durch ein weiteres elektronisches Modul (Thermistor) und eine entsprechende Kompensation in der Verschaltung dar.

Ein weiterer weit verbreiteter Anwendungsfall für Thermoelemente ist die thermische Sicherung, wie sie z.B. für die Gaszufuhr eines Herdes bzw. einer Therme zur Warmwasseraufbereitung, aber auch bei der Verriegelung der Tür einer Waschmaschine eingesetzt wird. Normalerweise wird durch die Thermospannung ein Magnetventil oder ein Relais angesteuert. Der große Vorteil ergibt sich daraus, dass die thermische Sicherung keine externe Stromversorgung benötigt, was unter Sicherheitsaspekten nicht zu vernachlässigen ist. Nachteilig ist die vergleichsweise große Trägheit der eingesetzten Materialien.

4.3 Vor- und Nachteile

Einzelne Vor- und Nachteile des Einsatzes von thermoelektrischen Modulen wurden bei der Vorstellung der Anwendungen bereits benannt.

Thermoelemente sind unabhängig von einer externen Stromversorgung und eignen sich daher gut als thermische Sicherungen. Da unterschiedliche Thermoelektrika einen großen Temperaturbereich abdecken, lassen sie sich ebenfalls gut zur Temperaturmessung einsetzen. Thermoelektrische Generatoren haben keine beweglichen Teile und sind daher weitgehend verschleißfrei und unempfindlich. Im Falle der Radioisotopenbatterie kommt noch die lange Einsatzdauer (Jahrzehnte) hinzu. Bei keiner der bislang fast dreißig wissenschaftlichen Missionen der NASA, die RTGs eingesetzt haben oder einsetzen, kam es zu einer Fehlfunktion der RTGs, was für deren Zuverlässigkeit spricht. Peltier-Elemente schließlich erlauben es, sowohl zu kühlen als auch zu heizen. Deshalb und aufgrund ihrer kompakten Bauform sind sie gut geeignet für die sehr effiziente Temperierung (kleinerer) Module wie Laserdioden. Die Thermoelektrizität ist also durchaus in Nischenanwendungen konkurrenzlos und (teilweise seit Jahrzehnten) etabliert.

Dem steht eine Reihe von Nachteilen gegenüber, hauptsächlich die geringe Effizienz von Thermoelektrika und Schwierigkeiten bei der Skalierung der benötigten Materialien für den großtechnischen Einsatz. Die Effizienz thermoelektrischer Module liegt weit unterhalb jener üblicher Wärmekraftmaschinen (vgl. Abb. 3). Dazu kommt, dass sich die Gütezahl zT nicht beliebig steigern lässt, auch wenn sie gegenüber den meisten in der Frühzeit (1950er Jahre) eingesetzten Materialien bei neuen Thermoelektrika verdreifacht bis vervierfacht wurde.

Viele bislang eingesetzte Materialien sind entweder giftig (PbTe, ...) oder bestehen in Teilen aus seltenen Elementen (Te, Sb, ...). Neuere Entwicklungen mit komplexen Nano- oder Kristallstrukturen haben ihre ganz eigenen Anforderungen an den Herstellungsprozess, und viele der neuen Materialien sind auch noch nicht ausreichend langzeitstabil, um unter harschen Alltagsbedingungen eingesetzt werden zu können.

Die Voraussetzungen für einen großtechnischen Einsatz, der dann überhaupt erst den Einsatz der Thermoelektrizität im Kontext eines nachhaltigen Umgangs mit Energie ermöglichte, sind also sowohl eine hohe Materialverfügbarkeit als auch eine Kosteneffizienz in Herstellung, Verarbeitung und Entsorgung. Inwieweit hier Thermoelektrika auf Basis halbleitender Polymere [24, 25] Abhilfe schaffen, bleibt abzuwarten.

4.4 Bedeutung für einen nachhaltigen Umgang mit Energie

Abschließend noch ein paar Anmerkungen zur im Titel aufgeworfenen Frage. Eignet sich Thermoelektrizität als weiterer Baustein für einen nachhaltigen Umgang mit Energie? Grundsätzlich ermöglicht die Thermoelektrizität die Verwendung von ansonsten ungenutzter Abwärme. Je nach Schätzungen gehen 20–50% der industriell eingesetzten Energie als Wärme verloren. Dazu kommt, dass thermoelektrische Generatoren bei vergleichsweise geringen Temperaturgradienten eingesetzt werden können, die für andere Prozesse nicht sinnvoll erreichbar sind. Schließlich hat der Einsatz thermoelektrischer Generatoren keinen Einfluss auf die Effizienz der Wärmequelle. Weitere Vorteile sind die Modularität und Unabhängigkeit vom Verbraucher – letzteres im Gegensatz zu Kraft-Wärme-Kopplung und Fernwärme.

Fragen zum Verständnis

- ❓ Was versteht man unter Thermoelektrizität? Welche drei Effekte sind konstituierend? Was beschreiben sie jeweils?
- ❓ Welche Vorteile weisen thermoelektrische Module gegenüber herkömmlichen Methoden der Umwandlung von elektrischer und Wärmeenergie auf?
- ❓ Aus welchen beiden Anteilen setzt sich die Wärmeleitfähigkeit eines Materials zusammen? Welcher Parameter lässt sich unabhängig von der elektrischen Leitfähigkeit verändern?
- ❓ Welche (widersprüchlichen) Eigenschaften sollten Thermoelektrika idealerweise aufweisen? Mit welcher Metapher wird diese Kombination beschrieben, und welche Strategien werden eingesetzt, um sie zu erreichen?
- ❓ Welche Kriterien müssen erfüllt sein, damit Thermoelektrizität im großen Maßstab für den nachhaltigen Umgang mit Energie relevant wird?

Ein mögliches Einsatzgebiet ist die Nutzung industrieller Abwärme bei Kraftwerken, Stahlwerken und generell bei Prozessen, bei denen große Wärmemengen anfallen. Ein weiteres aktiv erforschtes Einsatzgebiet ist die Nutzung der Abwärme aus Autoabgasen [22]. Unter der Voraussetzung einer hohen Verfügbarkeit und Kosteneffizienz der eingesetzten Materialien erscheint aber ein dezentraler und verbreiteter Einsatz, etwa direkt an einer Zentralheizung eines Einfamilienhauses, denkbar. Die heutige Verbreitung der Photovoltaik war vor zwei oder drei Jahrzehnten ebenfalls noch nicht vorhersehbar. Insofern besteht Anlass zur Annahme, dass bei der gegenwärtigen Geschwindigkeit neuer Entwicklungen hinsichtlich der Materialien die Thermoelektrizität in Zukunft zumindest einen Beitrag zum nachhaltigen Umgang mit Energie leisten können wird.

Weiterführende Literatur

Für eine deutschsprachige, knappe Einführung in die Thematik sei auf [20] verwiesen. [26, 27], obwohl an eine ähnlich breite Zielgruppe gerichtet, weisen leider eine Reihe von Inkonsistenzen und kleinen Fehlern auf und können daher nicht uneingeschränkt empfohlen werden. Viele Physik-Lehrbücher (auch im universitären Kontext) liefern eine falsche Erklärung für Seebeck- und Peltier-Effekt. Eine Ausnahme ist [28]. Vergleiche zu dieser Problematik auch [5].

Eine ältere, lesenswerte Monographie, die gut in die Grundlagen einführt, ist [4]. Das „CRC Handbook of Thermoelectrics“ [21] ist nach wie vor das Standardwerk der Thermoelektrizität. Gute neuere Zusammenfassungen sind die folgenden Überblicksartikel: [7, 8, 14, 15, 23].

Weitere Informationen und ggf. aktuellere Fassungen dieses Artikels finden sich auf der zugehörigen Webseite des Autors:

<https://www.till-biskup.de/de/lehre/thermoelektrizitaet/>



Referenzen

- [1] Thomas Johann Seebeck. Magnetische Polarisation der Metalle und Erze durch Temperatur-Differenz. *Abhandlungen der Königlich-Preussischen Akademie der Wissenschaften zu Berlin* 1822 und 1823 (1825), S. 265–373.
- [2] M. Peltier. Nouvelles Expériences sur la Caloricité des courants électriques. *Annales de Chimie et de Physique* LVI (1834), S. 371–386.
- [3] William Thomson. On a mechanical theory of thermo-electric currents. *Proceedings of the Royal Society of Edinburgh* 3 (1851), S. 91–98.
- [4] D. K. C. MacDonald. *Thermoelectricity: an introduction to the principles*. New York: John Wiley & Sons, 1962.
- [5] Rolf Pelster, Reinhard Pieper und Ingo Hüttl. Thermospannungen – viel genutzt und fast immer falsch erklärt! *Physik und Didaktik in Schule und Hochschule* 4 (2005), S. 10–22.
- [6] Edmund Altenkirch. Über den Nutzeffekt der Thermosäule. *Physikalische Zeitschrift* 10 (1909), S. 560–568.
- [7] Jian He und Terry M. Tritt. Advances in thermoelectric materials research: Looking back and moving forward. *Science* 357 (2017), eaak9997.
- [8] G. Jeffrey Snyder und Eric S. Toberer. Complex thermoelectric materials. *Nature Materials* 7 (2008), S. 105–114.
- [9] G. Wiedemann und R. Franz. Ueber die Wärme-Leitungsfähigkeit der Metalle. *Annalen der Physik und Chemie* 89 (1853), S. 497–531.
- [10] P. Drude. Zur Elektronentheorie der Metalle. *Annalen der Physik* 306 (1900), S. 566–613.
- [11] P. Drude. Zur Elektronentheorie der Metalle; II. Teil: Galvanomagnetische und thermomagnetische Effecte. *Annalen der Physik* 308 (1900), S. 369–402.
- [12] Roald Hoffmann. Die Begegnung von Chemie und Physik im Festkörper. *Angewandte Chemie* 99 (1987), S. 871–906.
- [13] Roald Hoffmann. How chemistry and physics meet in the solid state. *Angewandte Chemie International Edition English* 26 (1987), S. 846–878.
- [14] Terry M. Tritt und M. A. Subramanian. Thermoelectric materials, phenomena, and applications: A bird’s eye view. *MRS Bulletin* 31 (2006), S. 188–198.
- [15] Ali Shakouri. Recent developments in semiconductor thermoelectric physics and materials. *Annual Review of Materials Research* 41 (2011), S. 399–431.
- [16] Glen A. Slack. „New Materials and Performance Limits for Thermoelectric Cooling“. In: *CRC Handbook of Thermoelectrics*. Hrsg. von D. M. Rowe. Boca Raton, FL: CRC Press, 1995. Kap. 34, S. 407–440.
- [17] Brian C. Sales. Electron crystals and phonon glasses. A new path to improved thermoelectric materials. *MRS Bulletin* 23 (1998), S. 15–21.

- [18] Cronin B. Vining. An inconvenient truth about thermoelectrics. *Nature Materials* 8 (2009), S. 83–85.
- [19] Ulrich Birkholz. Untersuchung der intermetallischen Verbindung Bi_2Te_e sowie der festen Lösungen $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ und $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ hinsichtlich ihrer Eignung als Material für Halbleiter-Thermoelemente. *Zeitschrift für Naturforschung — Section A, a journal of physical sciences* 13 (1958), S. 780–792.
- [20] Kilian Bartholomé, Jan D. König, Hans-Fridtjof Pernau und Benjamin Balke. Abwärme als Energiequelle. *Physik in unserer Zeit* 48 (2017), S. 89–95.
- [21] D. M. Rowe, Hrsg. *CRC Handbook of Thermoelectrics*. Boca Raton: CRC Press, 1995.
- [22] Jihui Yang und Thierry Caillat. Thermoelectric materials for space and automotive power generation. *MRS Bulletin* 31 (2006), S. 224–229.
- [23] Lon E. Bell. Cooling, heating, generating power, and recovering waste heat with thermoelectric systems. *Science* 321 (2008), S. 1457–1461.
- [24] Qian Zhang, Yimeng Sun, Wei Xu und Daoben Zhu. What to expect from conducting polymers on the playground of thermoelectricity: Lessons learned from four high-mobility polymeric semiconductors. *Macromolecules* 47 (2014), S. 609–615.
- [25] Boris Russ, Anne Glauddell, Jeffrey J. Urban, Michael L. Chabinyc und Rachel A. Segalman. Organic thermoelectric materials for energy harvesting and temperature control. *Nature Reviews Materials* 1 (2016), S. 16050.
- [26] Wolfgang Zeier, Martin Panthöfer, Jürgen Janek und Wolfgang Tremel. Strom aus Abwärme: Thermoelektrische Verbindungen. *Chemie in unserer Zeit* 45 (2011), S. 188–200.
- [27] Kerstin Schierle-Arndt und Wilfried Hermes. Eine Chance für die Abwärmenutzung: Thermoelektrik. *Chemie in unserer Zeit* 47 (2013), S. 92–101.
- [28] Wilhelm Raith. *Bergmann Schaefer Lehrbuch der Experimentalphysik, Band 2: Elektromagnetismus*. Berlin: Walter de Gruyter, 2006.