

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

Albert-Ludwigs-Universität Freiburg



**UNI
FREIBURG**

Till Biskup

Institut für Physikalische Chemie
Albert-Ludwigs-Universität Freiburg
23.04.2019

Zum Einstieg

Beispiele für die Nutzung von Thermoelektrizität im „Alltag“



Curiosity: Courtesy NASA/JPL-Caltech. Kühlbox: Berger Camping und Freizeit. Rest: eigene Fotos.



- 🔑 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 Bauelemente sind weitgehend verschleißfrei, aber vergleichsweise ineffizient.
- 🔑 Thermoelektrische Generatoren gewinnen an Bedeutung für die Nutzung von Abwärme im industriellen Maßstab.

Begriffsbestimmung und historischer Abriss

Grundlagen der Thermoelektrizität

Kenngößen und Materialeigenschaften von Thermoelektrika

Thermoelektrische Module

Thermoelektrizität

Direkte Umwandlung zwischen thermischer und elektrischer Energie über den Seebeck-, Peltier- und Thomson-Effekt.

- ▶ *direkte* Umwandlung zwischen beiden Energieformen
- ▶ sonst immer Umweg über mechanische Energie und einen Generator
 - einzige Ausnahme: Photovoltaik
- ☛ Sonderstellung bzgl. der Erzeugung elektrischer Energie

Thomas Seebeck (1770–1831)

* in Tallin – † in Berlin

entdeckte 1821 den Seebeck-Effekt



Jean Peltier (1785–1845)

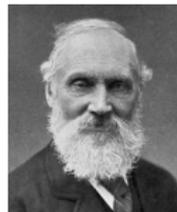
* in Ham (Somme) – † in Paris

entdeckte 1834 den Peltier-Effekt

William Thomson, 1. Baron Kelvin (1824–1907)

* in Belfast – † in Netherhall (Schottland)

entdeckte 1851 den Thomson-Effekt



Bilder: gemeinfrei

Begriffsbestimmung und historischer Abriss

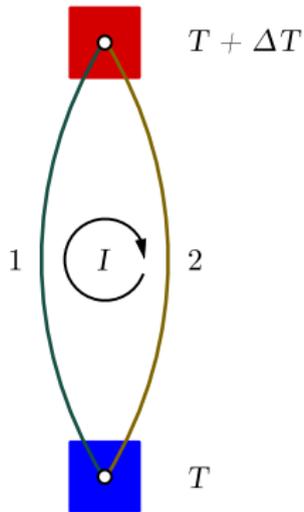
Grundlagen der Thermoelektrizität

Kenngößen und Materialeigenschaften von Thermoelektrika

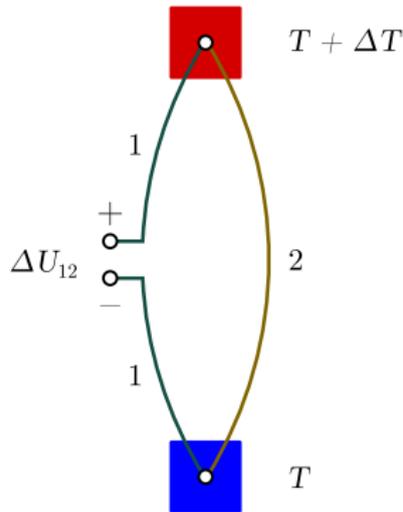
Thermoelektrische Module

Grundlegende thermoelektrische Schaltkreise

Thermoelektrischer Strom und thermoelektrische Potentialdifferenz



geschlossen



offen

Seebeck-Effekt

Werden zwei unterschiedliche Materialien 1 und 2 miteinander verbunden, deren beiden Kontaktstellen unterschiedliche Temperaturen aufweisen, entsteht eine Potentialdifferenz.

Die Potentialdifferenz ΔU_{12} ist proportional zur Temperaturdifferenz ΔT :

$$\Delta U_{12} = S_{12} \Delta T \quad \text{mit} \quad S_{12} = \frac{dU_{12}}{dT} .$$

Der Proportionalitätsfaktor S_{12} heißt **Seebeck-Koeffizient**.

Es gilt: $S_{12} = S_1 - S_2$.

Peltier-Effekt

Fließt durch zwei unterschiedliche miteinander verbundene Materialien 1 und 2 ein elektrischer Strom, wird Wärme von einer Kontaktstelle zur anderen transportiert.

Der Wärmestrom \dot{Q} ist direkt proportional zum Stromfluss I :

$$\dot{Q} = \frac{dQ}{dt} = \Pi_{12} I .$$

Der Proportionalitätsfaktor Π_{12} heißt **Peltier-Koeffizient**.

Es gilt: $\Pi_{12} = \Pi_1 - \Pi_2$.

Thomson-Effekt

Fließt durch ein Material ein elektrischer Strom, während gleichzeitig ein Temperaturgradient anliegt, wird zusätzlich zur Joule-Wärme thermoelektrische Wärme erzeugt.

$$\dot{Q} = \frac{I^2}{\sigma} - \mu_T I \frac{dT}{dx}$$

Der Term $\frac{I^2}{\sigma}$ ist die (irreversible) Joule-Wärme, $\mu_T I \frac{dT}{dx}$ die (reversible) Thomson-Wärme, σ die elektrische Leitfähigkeit.

Der Faktor μ_T heißt **Thomson-Koeffizient**.

Thomson-Relationen

Thermodynamische Verknüpfung zwischen der Peltier-Wärme (Π), der thermoelektrischen Kraft eines Thermoelementes, d.h. des Seebeck-Koeffizienten S , und der Thomson-Wärme μ_T .

$$\Pi = ST$$

$$\mu_T = T \frac{dS}{dT}$$

- ▶ verknüpfen alle drei thermoelektrischen Effekte
- ▶ wurden empirisch überprüft und haben sich bewährt

Ursache für Seebeck- und Peltier-Effekt

Seebeck- und Peltier-Effekt beruhen auf intrinsischen Materialeigenschaften und sind *keine* Funktion der Kontaktstelle zwischen den unterschiedlichen Materialien.

- ▶ wird/wurde in vielen Lehrbüchern falsch erklärt
- ▶ Seebeck- und Peltier-Koeffizienten sind Eigenschaften der jeweiligen Materialien 1 und 2: $S_1, \Pi_1; S_2, \Pi_2$.
- ▶ Die Effekte entstehen im Zusammenspiel der Materialien.
- 👉 Einfache Erklärung für die Ursache der Thermospannung: klassisches Modell der Thermodiffusion

Ursache der Thermospannung

Klassisches Erklärungsmodell zur Thermodiffusion

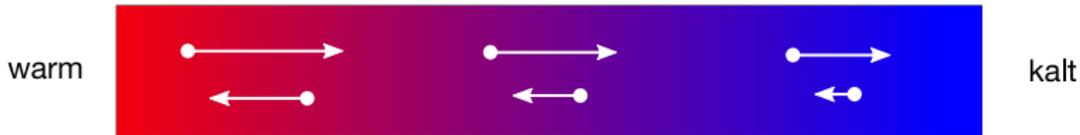


mittlere Geschwindigkeit der Ladungsträger



→ Geschwindigkeitsvektor
● Ladungsträger

eindimensionales Modell



Energie

Begriffsbestimmung und historischer Abriss

Grundlagen der Thermoelektrizität

Kenngößen und Materialeigenschaften von Thermoelektrika

Thermoelektrische Module

Seebeck-Koeffizient (S)

$$\Delta U_{12} = S_{12} \Delta T \quad \text{mit} \quad S_{12} = \frac{dU_{12}}{dT}$$

- ☛ maximieren für maximale Thermospannung

elektrische Leitfähigkeit (σ)

$$\dot{Q} = \frac{I^2}{\sigma} - \mu_T I \frac{dT}{dx}$$

- ☛ maximieren zur Minimierung der irreversiblen Joule-Wärme

thermische Leitfähigkeit (κ)

- ☛ minimieren zum Erhalt des Temperaturgradienten ΔT

Thermoelektrische Gütezahl (z)

Zusammenhang zwischen Seebeck-Koeffizient (S), elektrischer Leitfähigkeit (σ) und thermischer Leitfähigkeit (κ)

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

Häufig wird die dimensionslose Gütezahl zT verwendet:

$$zT = \frac{S^2 \sigma}{\kappa} T .$$

Maximaler Wirkungsgrad η_{\max}

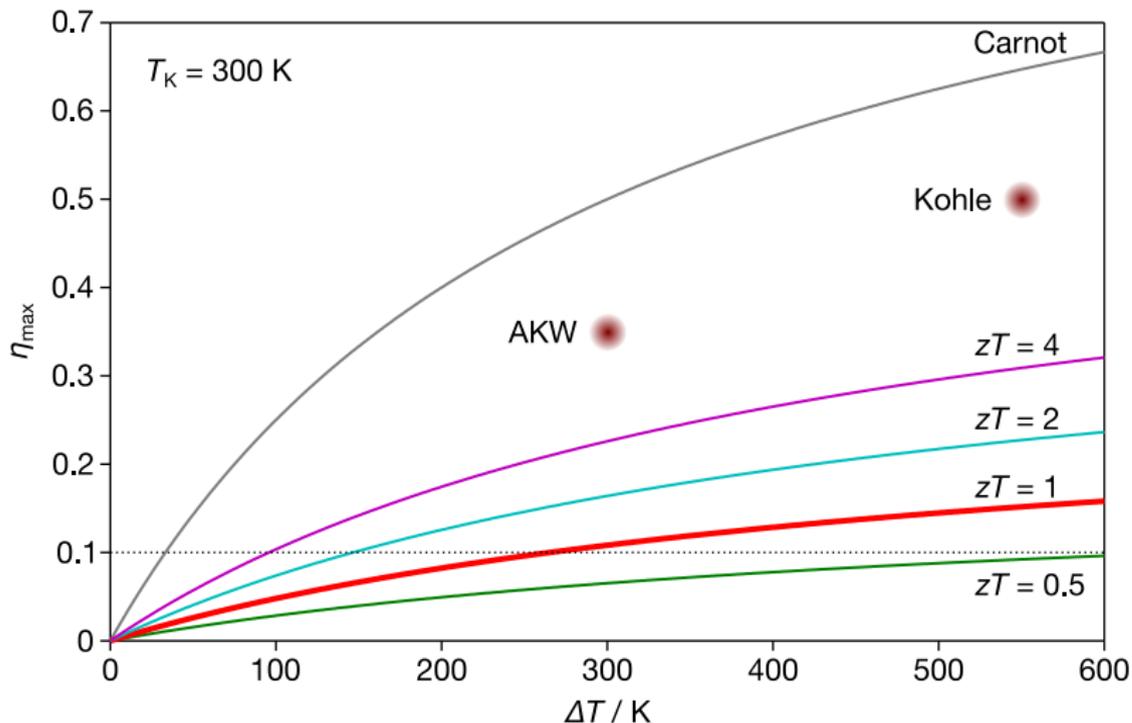
$$\eta_{\max} = \underbrace{\frac{T_W - T_K}{T_W}}_{\eta_{\text{Carnot}}} \cdot \frac{\sqrt{1 + zT_M} - 1}{\sqrt{1 + zT_M} + \frac{T_K}{T_W}}$$

mit Temperatur T_W der warmen und T_K der kalten Seite und mittlerer Temperatur T_M

- zT ist ein Maß für die Reversibilität des thermoelektrischen Prozesses
- $zT \approx 1$ für typische eingesetzte Materialien

Maximaler Wirkungsgrad

Thermoelektrika sind vergleichsweise ineffizient



$$zT = \frac{S^2 \sigma}{\kappa} T$$

- ▶ Seebeck-Koeffizient (S)
 - proportional zur reduzierten Masse der Ladungsträger (m^*)
 - reziprok zur Ladungsträgerkonzentration (N)
- ▶ elektrische Leitfähigkeit (σ)
 - reziprok zu m^* (über die Ladungsträgermobilität μ)
 - proportional zu N
- ▶ thermische Leitfähigkeit (κ)
 - teilweise proportional zu σ

Seebeck-Koeffizient S

$$S \propto m^* T \frac{1}{N}$$

mit reduzierter Masse m^* , absoluter Temperatur T und Ladungsträgerkonzentration N

Elektrische Leitfähigkeit σ

$$\sigma = \frac{1}{R} = Ne\mu$$

mit elektrischem Widerstand R , Elementarladung e und Ladungsträgermobilität μ

thermische Leitfähigkeit κ

$$\kappa = \kappa_e + \kappa_g$$

- ▶ κ_e : Ladungsträger, die Wärme transportieren
- ▶ κ_g : Phononen (Gitter)

Wiedemann-Franz-Gesetz

$$\kappa_e = \sigma LT = Ne\mu LT$$

mit Lorenz-Zahl L

- ☞ Thermische und elektrische Leitfähigkeit sind verknüpft.

Phononenglas/Elektronenkristall

- ▶ Phononenglas
 - geringe thermische Leitfähigkeit
 - breitbandige Streuung von Phononen
- ▶ Elektronenkristall
 - hohe elektronische Leitfähigkeit
 - geringe Streuung von Ladungsträgern

Strategien

- ▶ Legierungen mit stark unterschiedlichen Atommassen
- ▶ komplexe Kristallstrukturen, Käfigverbindungen
- ☞ strukturelle Entkopplung von κ und σ

Begriffsbestimmung und historischer Abriss

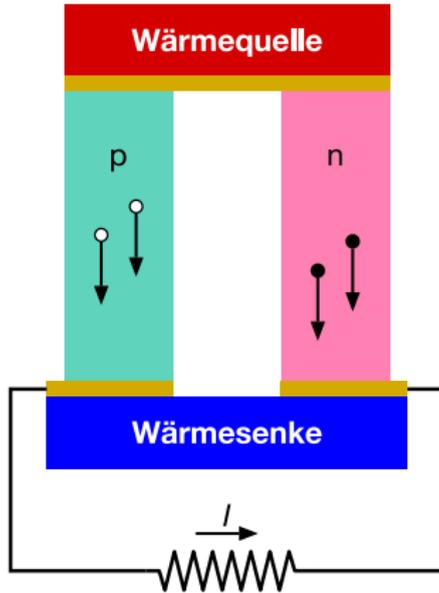
Grundlagen der Thermoelektrizität

Kenngößen und Materialeigenschaften von Thermoelektrika

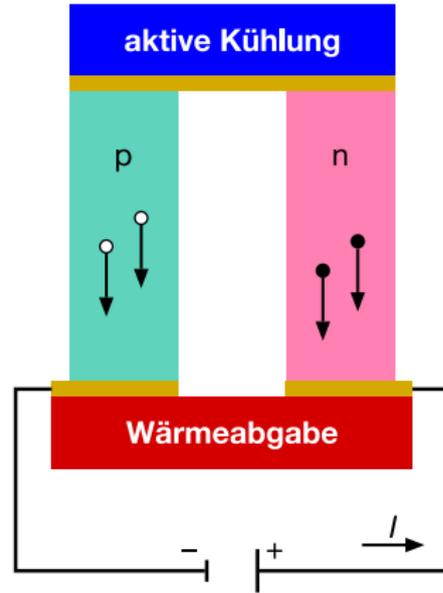
Thermoelektrische Module

Aufbau thermoelektrischer Module

Grundlegend gleich für TE-Generator und Peltier-Element



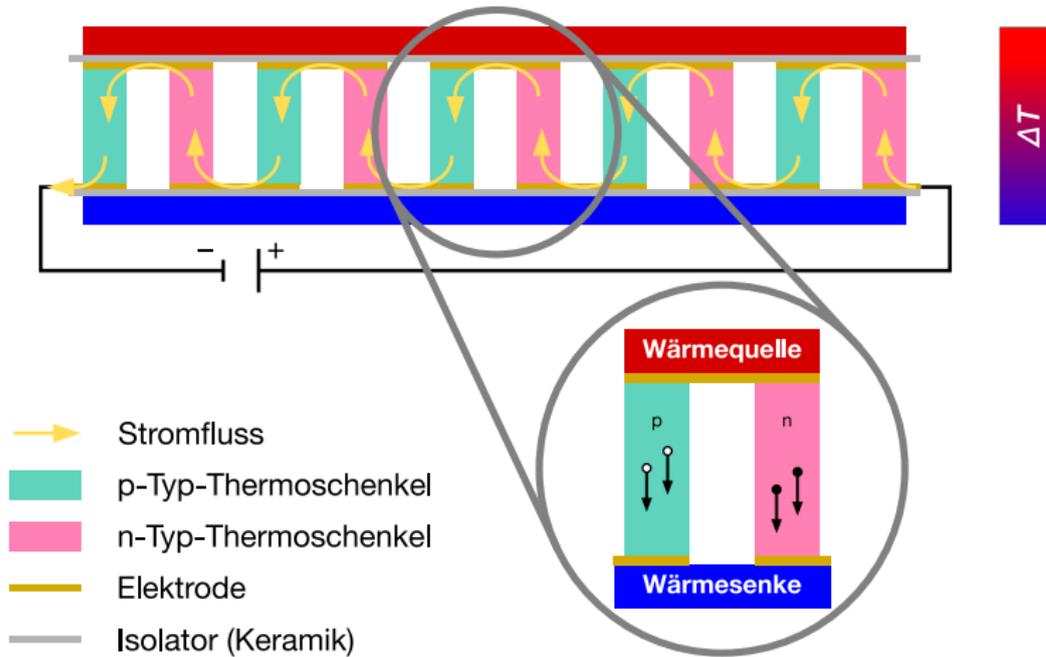
**Energiegewinnung
(Seebeck-Effekt)**



**Kühlung
(Peltier-Effekt)**

Aufbau thermoelektrischer Module

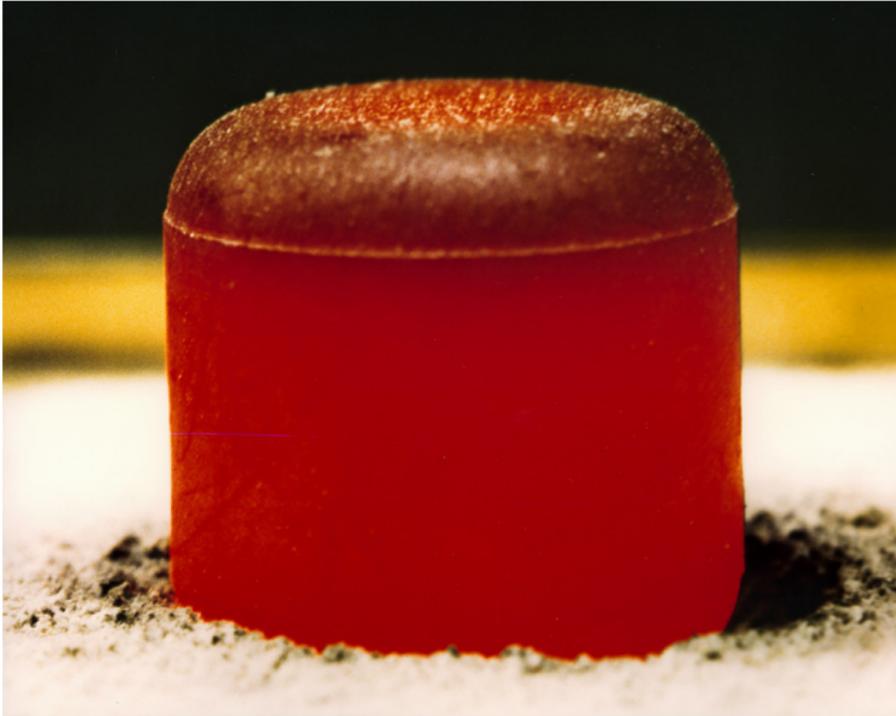
Thermisch parallel und elektrisch in Reihe geschaltet



- ▶ **Stromerzeugung**
 - thermoelektrischer Generator (TEG)
 - bei kleinen Temperaturgradienten einsetzbar
 - nutzt den Seebeck-Effekt
- ▶ **Temperierung**
 - Peltier-Element
 - kann sowohl heizen als auch kühlen
 - nutzt den Peltier-Effekt
- ▶ **Temperaturmessung bzw. Sicherung**
 - Thermoelement
 - sehr großer abdeckbarer Temperaturbereich
 - unabhängig von externer Stromversorgung
 - nutzt den Seebeck-Effekt

Stromerzeugung

Radionuklidbatterie (RTG)



^{238}Pu -Pellet zur Nutzung in RTGs; Bild: Los Alamos National Laboratory

- ▶ Wärmequelle
 - radioaktiver Zerfall (meist α -Strahlung)
 - häufigstes Material: ^{238}Pu
- ▶ Einsatzgebiete
 - Raumfahrt
 - autonome Wetter- und Funkstationen
 - Herzschrittmacher
- ▶ Gründe für den Einsatz
 - keine beweglichen Teile
 - wartungsarm
 - langlebig



Curiosity Rover; Bild: Courtesy NASA/JPL-Caltech.

▶ Vorteile

- Kühlen und Heizen möglich
- kompakte Bauweise
- geräuscharm und verschleißfrei
- benötigen nur Stromversorgung

▶ Einsatzgebiete

- technische Aufbauten
(Bsp.: Diodenlaser, PCR)
- kleine Kühlschränke
- Sitztemperierung im Auto



- ☛ Heizung: Wärmepumpen effizienter als widerstandsbasierte Heizung

- ▶ Temperaturbestimmung
 - absolute Temperaturen
 - großer Temperaturbereich
 - hohe Genauigkeit möglich



- ▶ Sicherung
 - Gaszufuhr bei Herd/Therme
 - Tür der Waschmaschine
 - benötigt keine externe Stromversorgung



- ☞ Funktionsweise direkt aus den grundlegenden thermoelektrischen Schaltkreisen heraus verständlich

Vorteile

- ▶ Thermoelemente
 - unabhängig von externer Stromversorgung
 - gut geeignet zur Sicherung
- ▶ thermoelektrische Generatoren
 - keine beweglichen Teile
 - weitgehend verschleißfrei und unempfindlich
 - RTGs: langlebig (Jahrzehnte)
- ▶ Peltier-Elemente
 - können sowohl kühlen als auch heizen
 - effiziente Temperierung (kleinerer) Module

👉 in Nischenanwendungen konkurrenzlos und etabliert

Nachteile

- ▶ geringe Effizienz
 - weit unterhalb üblicher Wärmekraftmaschinen
 - zT lässt sich nicht beliebig steigern
- ▶ Materialien nicht unbedingt skalierbar
 - giftig (PbTe, ...)
 - selten (Te, Sb, ...)
 - schwer herzustellen (Nanostrukturen, ...)
 - instabil
- ☛ Voraussetzungen für den großtechnischen Einsatz:
 - hohe Materialverfügbarkeit
 - Kosteneffizienz

- ▶ Nutzung von ansonsten ungenutzter Abwärme
 - 20–50% der industriell eingesetzten Energie
 - Einsatz bei geringen Temperaturgradienten möglich
 - kein Einfluss auf die Effizienz der Wärmequelle
- ▶ modular und vom Verbraucher unabhängig
 - Gegensatz zu Kraft-Wärme-Kopplung und Fernwärme
 - große räumliche Distanz zum Verbraucher möglich
 - erlaubt Speicherung

Mögliche Einsatzgebiete

- ▶ industrielle Abwärme (Kraftwerke, ...)
- ▶ Abwärme aus Autoabgasen



- 🔑 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 Bauelemente sind weitgehend verschleißfrei, aber vergleichsweise ineffizient.
- 🔑 Thermoelektrische Generatoren gewinnen an Bedeutung für die Nutzung von Abwärme im industriellen Maßstab.

Weiterführendes Material

- ▶ Vortragsfolien
- ▶ Webcast
- ▶ Kernaspekte
- ▶ Verständnisfragen
- ▶ weiterführende Literatur



Webseite (vgl. QR-Code)

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