Thermoelektrische Werkstoffe und Generatoren – aktueller Entwicklungsstand und zukünftige Potenziale für die Abwärmenutzung

Thomas Weißgärber, Vicente Pacheco, Carmen Recknagel, Georg Pöhle, Hans-Peter Martin, Jochen Schilm, Andreas Pönicke, Bing Feng, Bernd Kieback, Alexander Michaelis*

1. Einleitung

Der weltweite Bedarf an Energie steigt trotz aller Einsparmaßnahmen in den Industrieländern infolge des globalen Bevölkerungswachstums und des Wunsches nach einer Erhöhung des Lebensstandards, gerade in den Schwellenländern wie China und Indien und in der dritten Welt. Nach wie vor wird ein sehr hoher Anteil des globalen Bedarfs durch fossile Energieträger gedeckt, sodass begrenzte Ressourcen dem weltweit rasant steigenden „Energiehunger" gegenüberstehen. Der zunehmende Energiebedarf ist außerdem mit hohen Emissionen vor allem von Kohlendioxid verbunden. Dies verlangt von Politik, Wirtschaft und Wissenschaft neue Ansätze zum energieeffizienteren Wirtschaften in den produzierenden Industrien zu entwickeln und die effektivere Nutzung von Primärenergieträgern durch Erhöhung der Wirkungsgrade bei der Erzeugung und Umwandlung von Energie zu fördern. Auch alternative Methoden der Energiegewinnung wie Photovoltaik und Windkraft sind notwendig, wenngleich deren Wirkungsgrade noch nicht den hohen Stand der traditionellen Energieerzeugung erreicht haben bzw. wegen ungünstiger geographischer Lage nicht erreichen können. Elektrischer Strom stellt die am vielseitigsten verwendbare Energieform dar, sodass die Umwandlung von thermischer Energie in elektrische Energie, etwa in Otto- und Dieselmotoren oder Dampfturbinen, eine der wichtigsten Methoden zur Erzeugung nutzbarer Energie ist. Trotz großer Fortschritte bei der Erhöhung der Wirkungsgrade solcher Prozesse bis auf etwa 50% [1] entweicht ein Großteil der Wärme ungenutzt in die Umwelt. Wünschenswert sind deshalb Verfahren und Methoden, die auch diese ungenutzte thermische Energie mit möglichst hohen Wirkungsgraden in elektrische Energie umwandeln können. Dieser Wunsch besteht ebenso für die Automobilindustrie. Die gesetzliche Verschärfung der Emissionsgrenzen für Kohlendioxid und Schadstoffe stellt die Automobilindustrie aktuell vor große Herausforderungen. Den gesetzlichen Vorgaben soll durch die Entwicklung von Elektro- und Hybridantrieben, aber auch die Verbesserung der Energieeffizienz bei konventionellen Fahrzeugen mit Verbrennungsmotor begegnet werden. Die vollständige Umwandlung der im Kraftstoff gebundenen chemischen Energie in mechanische Nutzenergie wird aber nicht möglich sein. Immer wird der größere Anteil der zugeführten Energie als Abwärme vom Verbrennungsmotor freigesetzt (**Bild 1**) [2]. Es ist zu erwarten, dass Maßnahmen in den Vordergrund treten, die die bisher ungenutzt an die Umgebung abgegebene

Wärmeenergie verwenden. Sie können zur weiteren Steigerung der Energieeffizienz künftiger Verkehrsfahrzeuge einen signifikanten Beitrag leisten.

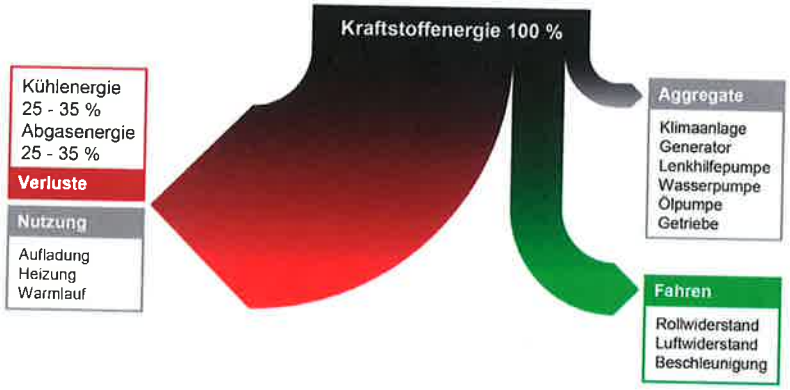

Bild 1: Energienutzung in Fahrzeugen mit Verbrennungsmotoren [2]

Thermoelektrische Generatoren (TEGs) bieten die Möglichkeit der direkten Umwandlung von Wärme in elektrische Energie. Die Nutzung von Abwärme zur Stromversorgung findet heute bereits Einsatz in Spezialanwendungen, bei denen eine hohe Lebensdauer und Zuverlässigkeit gefordert werden. Hierbei ist vor allem die Raumfahrt zu nennen. Die Energieversorgung der Raumsonden Voyager 1 und 2 sowie Cassini der NASA (National Aeronautics and Space Administration) basiert auf sogenannten "Radioisotope Thermoelectric Generators (RTG)", die nach mittlerweile über 40 Jahren Lebensdauer noch immer 25% ihrer ursprünglichen Leistung liefern [3]. Da TEGs ein Temperaturgefälle nutzen, wird desto mehr elektrische Energie produziert, je höher die Temperaturunterschiede sind. Auch wenn die Wirkungsgrade kommerziell verfügbarer TEGs von derzeit etwa 5-8% noch stark verbesserungswürdig und -fähig sind, liegt der entscheidende Vorteil solcher Generatoren in der direkten Energiewandlung ohne flüssige oder gasförmige Wärmeträgermedien und der Abwesenheit von beweglichen Teilen, was mechanischen Verschleiß vermeidet. Sie können geräuschlos und wartungsfrei betrieben werden und sind je nach Anwendungszweck skalierbar. Für einen flächendeckenden Einsatz in der Industrie und in Kraftfahrzeugen ist es notwendig, dass thermoelektrische Werkstoffe eine hohe Effizienz der Energiewandlung in breiten Temperaturbereichen und dauerhafte thermische und mechanische Stabilität aufweisen.

2. Grundlagen der Thermoelektrik

Die Thermoelektrik befasst sich mit denjenigen physikalischen Phänomenen, die vom engen Zusammenhang der Temperaturverteilung und der Bewegung und Verteilung elektrischer Ladungen in einem Material hervorgerufen werden. Während der Peltier-Effekt die Ausbildung von Temperaturunterschieden in stromdurchflossenen Materialien beschreibt, steht für die Entwicklung von Technologien zur Abwärmenutzung der Seebeck-Effekt im Fokus, der die Gewinnung elektrischer Energie aus einer gegebenen Temperaturdifferenz ermöglicht.
Ein interner Temperaturgradient in einem Material beeinflusst die Verteilung der Ladungsträger, sodass zwischen den Regionen unterschiedlicher Temperatur eine elektrische Spannung auftritt. Dieses 1821 erstmals beschriebene Phänomen wird nach seinem Entdecker als Seebeck-Effekt bezeichnet [4]. Die beweglichen Ladungsträger in warmen Bereichen besitzen im Mittel eine höhere kinetische Energie und diffundieren schneller als die Ladungsträger in kalten Bereichen. Es gelangen daher mehr Ladungsträger aus warmen Bereichen in kalte Bereiche als umgekehrt, sodass sich in den kalten Bereichen Ladung ansammelt und eine elektrische Potentialdifferenz zwischen den Bereichen entsteht. Dem Temperaturgradienten entgegen treiben der Konzentrationsgradient der Ladungsträger und die elektrostatische Abstoßung gleichnamiger Ladungen die Ladungsträger in Richtung der warmen Bereiche. Nach Einstellung des stationären Zustands zwischen diesen Effekten tritt im Werkstoff kein gerichteter Strom von Ladungsträgern mehr auf. Die elektrische Spannung zwischen zwei Punkten ist dann über den Seebeck-Koeffizienten als Proportionalitätsfaktor mit der Temperaturdifferenz verbunden (**Formel 1**) [5].

$$\Delta U = S \cdot \Delta T \tag{1}$$

ΔU - Elektrische Spannung zwischen zwei Punkten
S - Seebeck-Koeffizient
ΔT - Temperaturdifferenz zwischen den Punkten

Das Vorzeichen des Seebeck-Koeffizienten und die Einteilung thermoelektrischer Materialien richten sich nach der Art der Ladungsträger, die sich im kalten Bereich ansammeln. Sind es positiv geladene Löcher, sodass sich kalte Bereiche positiv aufladen, handelt es sich um ein *p*-Typ-Material mit positivem Seebeck-Koeffizienten. Akkumuliert sich durch Elektronendiffusion eine negative Ladung in kalten Bereichen, handelt es sich um ein *n*-Typ-Material mit negativem Seebeck-Koeffizienten [5].
In thermoelektrischen Modulen wird der Seebeck-Effekt zur Gewinnung elektrischer Energie genutzt. **Bild 2** zeigt die Grundeinheit thermoelektrischer Module, bestehend aus je einem *n*- und einem *p*-Material in Form sog. Schenkel. Die Schenkel sind auf einer Seite elektrisch leitend miteinander verbunden. Der Temperaturgradient zwischen Warm- und Kaltseite führt zur Ausbildung einer

elektrischen Spannung in beiden Materialien. Wird ein elektrischer Verbraucher mit den Schenkeln zu einem geschlossenen Stromkreis verbunden, fließt ein Strom und der Verbraucher kann betrieben werden. Ein thermoelektrisches Modul enthält zahlreiche dieser Grundeinheiten, die elektrisch in Reihe und thermisch parallel geschaltet werden [6].

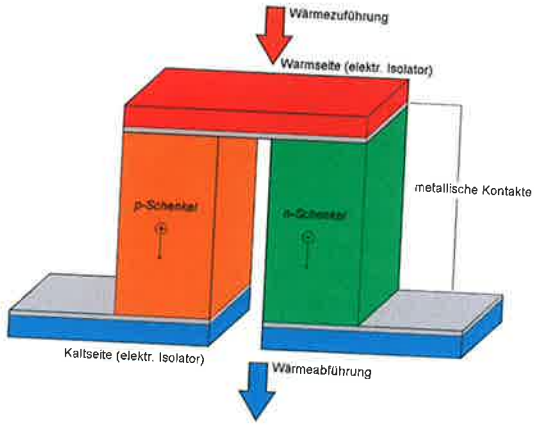

Bild 2: Grundeinheit eines thermoelektrischen Moduls (schematisch)

Der Wärmetransport im Material wirkt auf einen Ausgleich des Temperaturgradienten hin. Damit die elektrische Spannung aufrechterhalten werden kann, muss dementsprechend auf der Kaltseite Wärme abgeführt und auf der Warmseite Wärme zugeführt werden [5].
Die Beurteilung eines Werkstoffs hinsichtlich seiner Eignung für thermoelektrische Anwendungen erfolgt anhand des dimensionslosen und geometrieunabhängigen thermoelektrischen Gütefaktors, zT-Wert genannt (**Formel 2**).

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

σ - Elektrische Leitfähigkeit
κ - Wärmeleitfähigkeit
T - Absolute Temperatur

Der Ausdruck $S^2\sigma$ wird als Leistungsfaktor P bezeichnet. Je höher der thermoelektrische Gütefaktor, desto höher ist die Effizienz der thermoelektrischen Energiewandlung [7].

An ein thermoelektrisches Material werden folgende Anforderungen gestellt:

1) Es soll einen hohen Seebeck-Koeffizienten besitzen, sodass bei einem gegebenen Temperaturgradienten eine hohe elektrische Spannung im Material generiert wird (**Formel 1**).
2) Es soll eine hohe elektrische Leitfähigkeit aufweisen, sodass eine gegebene elektrische Spannung einen hohen elektrischen Strom treibt.
3) Es soll eine niedrige Wärmeleitfähigkeit besitzen, sodass der für die Spannung ursächliche Temperaturgradient mit geringem Energieaufwand für Heizung bzw. Kühlung aufrechterhalten werden kann.

Der gesamte Wirkungsgrad (**Formel 3**) eines thermoelektrischen Generators bemisst sich jedoch nicht nur über den zT-Wert seiner Materialien, sondern auch über den thermischen Wirkungsgrad $\Delta T/T_H$, da es sich um eine Wärmekraftmaschine handelt [7].

$$\eta_{max} = \frac{\Delta T}{T_H}\frac{\sqrt{1+zT}-1}{\sqrt{1+zT}+\frac{T_C}{T_H}} \tag{3}$$

ΔT - Temperaturdifferenz zwischen Warm- und Kaltseite
T_C - Temperatur der Kaltseite
T_H - Temperatur der Warmseite

Hohe Temperaturdifferenzen wirken sich somit über den thermischen Wirkungsgrad positiv auf den Gesamtwirkungsgrad des Generators aus. Die oben genannten Anforderungen 1) bis 3) an ein thermoelektrisches Material sollen folglich für einen möglichst breiten Temperaturbereich erfüllt sein.
Um das Verhalten der thermoelektrischen Eigenschaften eines Werkstoffs zu verstehen, ist die Betrachtung der elektronischen Bandstruktur notwendig.
Unter den Annahmen, dass die elektrischen Leitungsvorgänge im Werkstoff in einem einzelnen parabolischen Band ablaufen und Streuprozesse der Ladungsträger energieunabhängig verlaufen, wird der Seebeck-Koeffizient in stark dotierten Halbleitern und Metallen näherungsweise durch **Formel 4** beschrieben [6]. Der Seebeck-Koeffizient ist demnach indirekt proportional zur Ladungsträgerkonzentration und direkt proportional zur effektiven Masse der Ladungsträger. Beide Werte beziehen sich dabei auf den gleichen Ladungsträgertyp. Um einen hohen Seebeck-Koeffizienten zu erreichen, müssen entweder Elektronen oder Löcher die Leitung im Werkstoff dominieren. Gemischte n- und p-Leitung hat eine häufige Rekombination von Elektronen und Löchern auf der Kaltseite zur Folge, sodass sich nur eine geringe Potentialdifferenz ausbilden kann. Die elektrische Leitfähigkeit ist gemäß **Formel 5** direkt proportional zur Ladungsträger-

konzentration und zur Ladungsträgermobilität. Die Ladungsträgermobilität ist umgekehrt proportional zur effektiven Masse der Ladungsträger (**Formel 6**).

$$S = \frac{8\pi^2 k_B^{\ 2}}{3eh^2} m^* T \left(\frac{\pi}{3n}\right)^{2/3} \tag{4}$$

n - Ladungsträgerkonzentration
m^* - Effektive Masse der Ladungsträger
T - Absolute Temperatur
k_B - Boltzmann-Konstante
e - Elementarladung
h - Planck'sches Wirkungsquantum

$$\sigma = ne\mu \tag{5}$$

$$\mu = \frac{e\tau}{m^*} \tag{6}$$

μ - Ladungsträgerbeweglichkeit
τ - Relaxationszeit der Ladungsträgerstreuung

Es ist ersichtlich, dass die Erhöhung der Ladungsträgerkonzentration die elektrische Leitfähigkeit verbessert, den Seebeck-Koeffizienten aber absenkt (**Bild 3**). Eine hohe effektive Masse der Ladungsträger verleiht dem Werkstoff einen hohen Seebeck-Koeffizienten, wobei die elektrische Leitfähigkeit wiederum sinkt. Es ergibt sich daher ein Maximum des Leistungsfaktors für Ladungsträgerkonzentrationen im Bereich stark dotierter Halbleiter [8]. Die Gesamtwärmeleitfähigkeit κ in Festkörpern setzt sich aus dem Gitteranteil κ_L und dem Ladungsträgeranteil κ_E zusammen (**Formel 7**). Der Gitteranteil ergibt sich aus dem Wärmetransport durch Phononen, der Ladungsträgeranteil aus dem Wärmetransport durch die beweglichen Ladungsträger [5].

$$\kappa = \kappa_L + \kappa_E \tag{7}$$

Der Ladungsträgeranteil κ_E ist über das Wiedemann-Franz-Gesetz mit der elektrischen Leitfähigkeit verbunden (**Formel 8**). Die Lorenzzahl liegt für stark dotierte Halbleiter und Metalle im Bereich von $2{,}5 \cdot 10^{-8}\ W\Omega K^{-2}$ [9].

$$\kappa_E = L\sigma T \tag{8}$$

L - Lorenzzahl

Über die Verbindung mit der elektrischen Leitfähigkeit ergibt sich demnach für den Ladungsträgeranteil der Wärmeleitfähigkeit κ_E eine direkte Proportionalität zur Ladungsträgerkonzentration n und zur Ladungsträgerbeweglichkeit μ. Die Abhängigkeit der Gesamtwärmeleitfähigkeit κ von der Ladungsträgerkonzentration ist jedoch schwächer ausgeprägt, weil der Ladungsträgeranteil bei Halbleitern nur ungefähr ein Drittel der gesamten Wärmeleitfähigkeit ausmacht (**Bild 4**) [7].

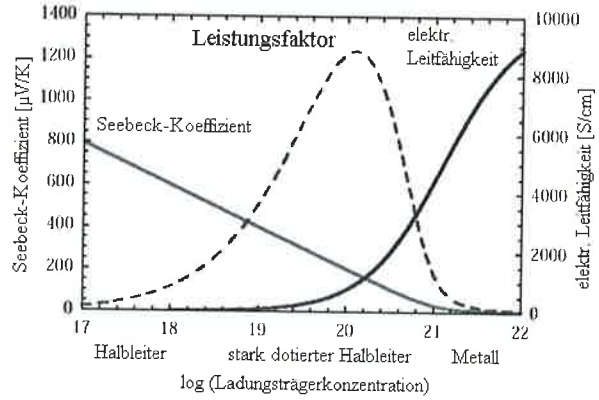

Bild 3: Seebeck-Koeffizient, elektrische Leitfähigkeit und Leistungsfaktor in Abhängigkeit von der Ladungsträgerkonzentration [9]

Der Gitteranteil der Wärmeleitfähigkeit κ_L wird von der Ausbreitung von Phononen im Werkstoff bestimmt und ist somit unabhängig von Ladungsträgerkonzentration und -beweglichkeit. Die mikrostrukturellen Eigenschaften des Werkstoffs (Grenzflächen und Strukturdefekte) können beeinflusst werden, um die Phononen stärker zu streuen. Es muss berücksichtigt werden, dass die gleichen Strukturen im Werkstoff sowohl die Wärmeleitfähigkeit als auch die elektrische Leitfähigkeit senken können, weil neben den Phononen auch Elektronen an Grenzflächen und Defekten gestreut werden [5]. Seebeck-Koeffizient, elektrische Leitfähigkeit und Wärmeleitfähigkeit stehen somit über die grundlegenden elektronischen und strukturellen Eigenschaften eines Werkstoffs miteinander in Verbindung. Ein ideales thermoelektrisches Material wird durch das Konzept des „*phonon glass electron crystal* (PGEC)" beschrieben [8]. Als „Phononenglas" weist ein solches Material einen minimalen Gitteranteil der Wärmeleitfähigkeit durch

starke Streuung der Phononen auf, so wie es amorphe Festkörper tun. In seiner Eigenschaft als „Elektronenkristall" erreicht das Material gleichzeitig die bestmögliche Kombination von elektrischer Leitfähigkeit, Seebeck-Koeffizient und Ladungsträgeranteil der Wärmeleitfähigkeit, worin es einem kristallinen Halbleiter gleicht.

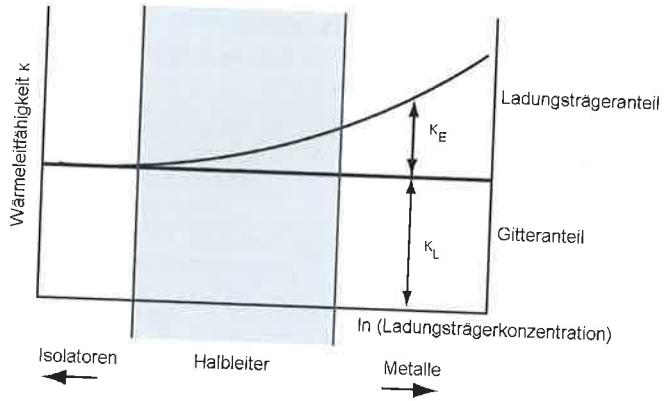

Bild 4: Abhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit von der Ladungsträgerkonzentration [7]

Die Optimierung der Ladungsträgerkonzentration in thermoelektrischen Werkstoffen erfolgt über die Betrachtung des Leistungsfaktors ($P = S^2\sigma$). Die höchsten Leistungsfaktoren werden im Allgemeinen bei einer Ladungsträgerkonzentration zwischen 10^{19} und 10^{21} cm^{-3} erreicht [5]. Zur Einstellung einer solchen Ladungsträgerkonzentration müssen intrinsische (reine) Halbleiter stark dotiert werden, d.h. kontrolliert mit einem geringen Anteil an Fremdatomen verunreinigt werden. Die Fremdatome besitzen eine veränderte Anzahl an Valenzelektronen gegenüber den Atomen, deren Plätze sie im Kristallgitter einnehmen [10].
Je nach untersuchtem Materialsystem weisen die optimal dotierten Halbleiter eine elektrische Leitfähigkeit von 50000 S/m bis 200000 S/m und einen Seebeck-Koeffizienten von 150 µV/K bis 400 µV/K im Betrag auf. Intrinsische Halbleiter und Isolatoren besitzen zwar höhere Seebeck-Koeffizienten, sind aber durch ihre niedrigen elektrischen Leitfähigkeiten keine guten thermoelektrischen Materialien. Metalle sind trotz ihrer hohen elektrischen Leitfähigkeiten keine geeigneten Materialien für thermoelektrische Generatoren, weil ihre Seebeck-Koeffizienten zu gering und ihre Wärmeleitfähigkeiten zu hoch sind.

3. Thermoelektrische Werkstoffe

3.1 Vorbemerkungen

Um auf dem Feld der Energierückgewinnung und Abwärmenutzung konkurrenzfähig zu sein, werden thermoelektrische Werkstoffe in Zukunft Gütefaktoren zwischen 1,5 und 3 (dies entspricht Wirkungsgraden von 8-15%) erreichen müssen. Gegenwärtig gelingt es nur in einigen ausgewählten Systemen, den unteren Grenzwert dieser Vorgabe zu überschreiten. **Bild 5** zeigt zT-Werte für ausgewählte Materialien [11]. Neben den thermoelektrischen Eigenschaften sind für

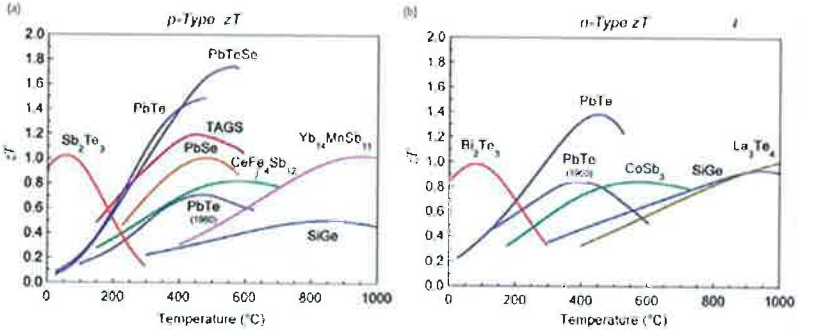

Bild 5: zT-Werte für ausgewählte thermoelektrische Materialien als Funktion der Temperatur (entnommen aus [11])

Werkstoff	Temperaturbereich	zT_{max}	Verfügbarkeit	Ungiftigkeit	Geringe Kosten	Quelle
Bi_2Te_3	RT-500 K	1,56	✗	✗	✓	[12]
PbTe	450-800 K	1,4	✗	✗	✓	[11]
Mn-Silicide	800-1100 K	0,83	✓	✓	✓	[13]
Mg-Silicide	500-800 K	1,4	✓	✓	✓	[14]
Skutterudite	300-1300 K	1,7	✓	✓	✓	[15]
Halb-Heusler	500-750 K	1,4	✓	✓	✓	[16]
Clathrate	400-800 K	1,4	✗	✓	✗	[17]
SiGe	500-1300 K	0,9	✗	✓	✗	[18]
Oxide	600-1300 K	0,7	✓	✓	✓	[19]

Tabelle 1: Bewertung verschiedener thermoelektrischer Werkstoffe hinsichtlich der Kriterien Verfügbarkeit, Kosten und Toxizität der Rohstoffe

industrielle Anwendungen weitere Faktoren zu berücksichtigen. Die Aspekte der Verfügbarkeit, Toxizität und Kosten der Rohstoffe entscheiden über die Einsetzbarkeit von Werkstoffen. **Tabelle 1** zeigt eine qualitative Einschätzung der genannten Aspekte und verdeutlicht, dass für Hochtemperaturanwendungen etwa nur vier Werkstoffsysteme (Silicide, Skutterudite, Halb-Heusler-Phasen, Oxide) die gestellten Anforderungen erfüllen und somit Potenzial für die Industrie bieten sollten. Neben den Wismuttelluriden als bisher einzige kommerziell verfügbare Thermoelektrika wird daher im Folgenden auf diese Werkstoffsysteme näher eingegangen.

3.2 Wismuttelluride

Wismuttelluride (Bi_2Te_3) sind aufgrund der guten thermoelektrischen Eigenschaften die bis heute am häufigsten angewendeten Werkstoffe im Temperaturbereich von 200-400 K [20]. Die Herstellung erfolgt überwiegend in Asien und den USA. Die Kristallstruktur von Bi_2Te_3 ist hexagonal mit einer im Vergleich zur *a*-Achse deutlich größeren *c*-Achse (a_h = 4.386(5) Å, c_h = 30.49(2) Å). Die entlang der c-Achse gebildeten Atomlagen sind durch die Abfolge $Te^{(1)}$-Bi-$Te^{(2)}$-Bi-$Te^{(1)}$ charakterisiert, d.h. es treten periodisch zwei Lagen von Te-Atomen direkt übereinander auf. Die $Te^{(1)}$-$Te^{(1)}$-Schichten sind durch van der Waals-Kräfte nur sehr schwach gebunden. Die daraus resultierende Anisotropie der Festigkeit und insbesondere die sehr leichte Spaltbarkeit entlang der Basalebenen stellt sich für die Fertigung, aber auch für großtechnische Anwendungen als problematisch dar [21-23]. Die thermoelektrischen Eigenschaften sind ebenfalls anisotrop, parallel zur Basalebene werden wesentlich bessere Werte gemessen als entlang der c-Achse [24, 25]. Für die Herstellung von *n*- bzw. *p*-Materialien wird mit Selen bzw. Antimon legiert (*n*-Typ: $Bi_2(Te,Se)_3$; *p*-Typ: $(Bi,Sb)_2Te_3$). Die heute kommerziell verfügbaren Werkstoffe werden durch gerichtete Erstarrung im Bridgman-Verfahren hergestellt. Typische *zT*-Werte für einkristalline Wismuttelluride liegen im Bereich von 1 [26]. Für die Verbesserung der sehr schlechten mechanischen Eigenschaften können pulvermetallurgische Verfahren erfolgreich angewendet werden. Das Hochenergiemahlen und anschließendes druckunterstütztes Sintern mittels Heißpressen oder SPS (Spark Plasma Sintern) ermöglicht die Herstellung von Bi_2Te_3-Werkstoffen mit deutlich besserer Festigkeit und isotropen thermoelektrischen Eigenschaften. Die *zT*-Werte sind bei entsprechender Optimierung der Sinterbedingungen mit denen schmelzmetallurgischer Varianten vergleichbar oder besser [27-31]. Durch Schmelzspinnen und Verdichtung mittels SPS können nanostrukturierte Gefüge hergestellt werden. Aufgrund der dadurch verringerten Wärmeleiteitfähigkeit kann der *zT*-Wert erhöht werden. In [12] wird ein Wert von zT=1,56 bei 300 K für das Material $Bi_{0.52}Sb_{1.48}Te_3$ (*p*-Typ) berichtet. Neben dem Gefügedesign (Nanostrukturierung) ist die Optimierung der chemischen Zusammensetzung eine Möglichkeit zur Verbesserung der thermoelektrischen Eigenschaften. Beispielsweise können über das Verhältnis Bi/Sb die Ladungsträgerkonzentration und die Wärmeleitfähiggkeit beeinflusst

werden [32]. Die fortlaufenden weltweiten Forschungsaktivitäten lassen weitere Verbesserungen erwarten.

3.3 Skutterudite

Die Materialgruppe der Skutterudite verdankt ihren Namen dem Fundort Skutterud in Norwegen. Hier wurde im Jahre 1928 erstmals das natürlich vorkommende Mineral $CoAs_3$ gefunden. Binäre Skutterudite haben die allgemeine Formel MX_3, wobei M für ein Übergangsmetall der Gruppe 9 (Cobalt, Rhenium oder Iridium) steht, während X für Phosphor, Arsen oder Antimon steht. Die 32 Atome der Elementarzelle formieren sich zu 8 MX_3-Blöcken. Das Interesse an den Skutteruditen für thermoelektrische Anwendungen wurde in den 1950er Jahren geweckt. Sowjetische Forscher erkannten die aus thermoelektrischer Sicht hervorragenden elektrischen Eigenschaften der Skutterudite: Sehr hohe Ladungsträgerbeweglichkeiten und Seebeck-Koeffizienten mittlerer Größe. Aufgrund der sehr hohen Wärmeleitfähigkeiten war ein effizienter Einsatz in thermoelektrischen Anwendungen jedoch zunächst nicht möglich. Dies änderte sich, als W. Jeitschko in grundlegenden Arbeiten zur Synthese der Skutterudite [33] in den 1970er Jahren entdeckte, dass die für die Kristallstruktur der Skutterudite (krz, Raumgruppe Im_3) charakteristischen zwei Hohlräume in der Einheitszelle mit Atomen aus der Gruppe der Lanthanoide gefüllt werden können.
Die Füllatome sind in den verhältnismäßig großen Hohlräumen der Struktur nur schwach gebunden. Sie können Schwingungen um ihre Gleichgewichtsposition mit großer Amplitude vollführen und so effektiv Phononen streuen. Auf diese Weise lässt sich die Wärmeleitfähigkeit deutlich senken und eine erhebliche Verbesserung der thermoelektrischen Eigenschaften herbeiführen [34-36]. In der Literatur wird verschiedentlich von *zT*-Werten > 1 bei hohen Temperaturen (600-900 K) berichtet. Die Füllung eines Skutterudits mit Atomen unterschiedlicher Natur kann den Effekt noch verstärken [37, 15].
Skutterudite mit guten thermoelektrischen Eigenschaften existieren als *n*-Typ- (z. B. Yb, Sr, Ba in $CoSb_3$) [38] und als *p*-Typ-Materialien (z. B. Pr, Nd, Ca, Ba in Fe_4Sb_{12}) [37].
Die Skutteruditherstellung im Labormaßstab beginnt mit dem Erschmelzen der Legierung aus den Ausgangsstoffen unter Schutzgasatmosphäre. Anschließend werden pulvermetallurgische Technologien angewendet. Das erschmolzene Material wird zu Pulver aufgemahlen und mittels Heißpressen oder SPS kompaktiert. Die Fa. Treibacher Industries hat eine Pilotproduktionslinie aufgebaut und bietet Skutterudite für thermoelektrische Anwendungen an [39]. Kommerziell hergestellte thermoelektrische Module auf Basis von Skutteruditen sind noch nicht am Markt verfügbar.

3.3 Silicide

Silicide sind Verbindungen, welche aus Silicium und einem stärker elektropositiven Element (i. d. R. ein Metall) gebildet werden. Die Silicide besitzen im Allgemeinen eine verhältnismäßig hohe elektrische Leitfähigkeit und Wärmeleitfähigkeit und sind oftmals hart und spröde. Aufgrund ihres breiten Eigenschaftsspektrums in Abhängigkeit von der Zusammensetzung werden Silicide beispielsweise für Hochtemperaturanwendungen (Heizelemente), zum Oxidationsschutz sowie in der Mikroelektronik eingesetzt. Für thermoelektrische Anwendungen ist diese Werkstoffklasse ebenfalls außerordentlich interessant. Die ersten Studien zu Siliciden für thermoelektrische Anwendungen, bezogen auf MnSi, $MnSi_2$, $CrSi_2$, $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$ und CoSi, wurden bereits vor mehr als 50 Jahren publiziert [40]. Gegenwärtig sind die sogenannten höheren Mangansilicide ($MnSi_x$, x=1.7-1.85) als *p*-Typ-Materialien und das System $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$ als *n*-Typ-Material die am intensivsten untersuchten siliciumbasierten Werkstoffsysteme für thermoelektrische Anwendungen. Große Unterschiede im Schmelzpunkt der Ausgangsstoffe, peritektische Erstarrungsvorgänge oder die Reaktivität des Magnesiums gestalten die schmelzmetallurgische Herstellung problematisch. Pulvermetallurgische Fertigungsrouten sind daher vorteilhaft. So können Mn- und Mg-Silicide durch Hochenergiemahlen der Elementpulver und anschließende Kompaktierung durch SPS hergestellt werden. Es konnte kürzlich gezeigt werden, dass die Herstellung einphasiger höherer Mangansilicide nur im Zusammensetzungsbereich zwischen $MnSi_{1.80}$ und $MnSi_{1.81}$ möglich ist [41-43]. In beiden Systemen ist durch Dotierung eine signifikante Verbesserung der thermoelektrischen Eigenschaften möglich. Die *zT*-Werte von $MnSi_{1.7}$ erreichen gegenwärtig ca. 0,83 bei einer Temperatur von 900 K [13]. In ihrer reinen Form sind Mg_2Si und $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$ *n*-Halbleiter mit relativ niedrigen *zT*-Werten. Die Dotierung mit Sb oder Bi führt zu einer erheblichen Verbesserung der thermoelektrischen Eigenschaften. Berechnungen der Bandstruktur von $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$ haben ergeben, dass die höchsten Seebeck-Koeffizienten durch Zusammenwirken mehrerer Leitungsbänder sich für Zusammensetzungen zwischen $Mg_2Si_{0.4}Sn_{0.6}$ und $Mg_2Si_{0.3}Sn_{0.7}$ ergeben [44, 45]. Der *zT*-Wert für optimiertes Mg_2Si wird in [46] mit 0,75 angegeben. In [14] wird für $Mg_2Si_{0.4}Sn_{0.6}$ ein maximaler *zT*-Wert von 1,4 genannt. Mit pulvermetallurgischen Verfahren sind gegenwärtig bereits Proben mit Durchmessern bis zu 8 cm herstellbar [41, 42]. Die weitere Optimierung des Sinterverfahrens, durch die Probenhöhen bis zu 3,5 cm bei 6 cm Durchmesser erreichbar sind, zeigt das Potenzial für eine Skalierung des Herstellungsprozesses bis in den industriellen Bereich [43]. Einen Überblick zu den *zT*-Werten in Abhängigkeit von der Temperatur bietet **Bild 6**. Vorteilhaft ist der *zT*-Wert > 1 in einem breiten Temperaturbereich von 560-820 K, was für die Effizienz insbesondere bei schwankenden Temperaturniveaus in der Anwendung vorteilhaft ist. Wird das Material einem Recycling durch erneutes Hochenergiemahlen und SPS unterzogen, so verändert sich der *zT*-Wert nicht.

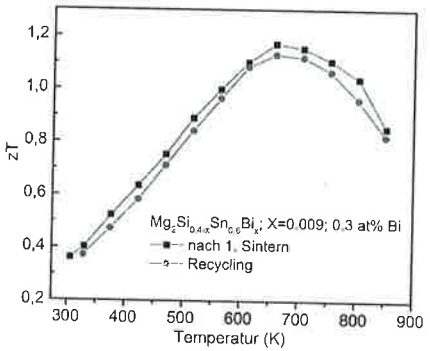

Bild 6: Temperaturabhängiger Verlauf des *zT*-Werts für Bi-dotiertes $Mg_2Si_{0.4}Sn_{0.6}$, nach erstem SPS und nach Recycling durch erneutes Aufmahlen und SPS

3.4 Halb-Heusler-Verbindungen

Die Heusler-Verbindungen wurden nach Friedrich Heusler benannt, der sie im Jahre 1903 entdeckte. Die Halb-Heusler-Verbindungen weisen eine Zusammensetzung des Typs XYZ auf, für die vollständigen Heusler-Legierungen gilt eine allgemeine Zusammensetzung X_2YZ. X und Y sind hierbei Übergangsmetalle, Z ist ein *sp*-Metall oder -Halbmetall. Die Kristallstruktur der Halb-Heusler-Verbindungen ist kubisch und aus drei sich durchdringenden kfz-Untergittern zusammengesetzt, deren Gitterplätze jeweils von einer der drei Atomsorten eingenommen werden. Wegen der Vielfalt der möglichen chemischen Zusammensetzungen, des chemischen Bindungscharakters und der elektronischen Eigenschaften sind Heusler-Phasen für ein breites Anwendungsspektrum von großer Relevanz. Sie sind unter anderem als Magneten, halbmetallische Ferromagneten, magneto-optische, magneto-kalorische, magneto-mechanische, magneto-elektrische und natürlich als thermoelektrische Werkstoffe von Interesse. In den letzten Jahren konnten die thermoelektrischen Eigenschaften der Halb-Heusler-Phasen ausgehend von einem moderaten *zT*-Wert von ca. 0,3 bis zu Werten oberhalb von 1 verbessert werden [47]. Insbesondere wurden exzellente thermoelektrische Eigenschaften (zT = 1,4) für die Verbindung $(Zr_{0.5}Hf_{0.5})_{0.5}Ti_{0.5}NiSn_{0.998}Sb_{0.02}$ gemessen [16]. Die Halb-Heusler-Legierungen werden schmelzmetallurgisch aus den beteiligten Elementen hergestellt. Die thermoelektrischen Eigenschaften der erschmolzenen Legierungen stehen eng mit der Zusammensetzung und dem Gefüge in Verbindung. Während der Synthese oder anschließenden Wärmebehandlungen stattfindende Phasentrennungsvorgänge können zur Herstellung hocheffizienter thermoelektrischer Werkstoffe genutzt werden [48, 49]. Die von im Labormaßstab hergestellten Proben bekannten guten thermoelektrischen Eigenschaften können bei der Materialsynthese in grö-

ßerem Maßstab reproduziert werden. Es wird darauf aufbauend berichtet, dass sich thermoelektrische Halb-Heusler-Materialien auf dem Weg zur industriellen Herstellung befinden [50, 51], wobei auch hier pulvermetallurgische Verarbeitungsschritte (Aufmahlen der Vormaterialien, druckunterstütztes Sintern) vorteilhaft eingesetzt werden. Aktuelle Forschungen widmen sich der Reduzierung des Anteils an teurem Hf in den Legierungen (gegenwärtig zwischen 8 und 35 Atomprozent).

3.6 Keramik

Einige thermoelektrische keramische Werkstoffe können wegen ihrer hohen Verfügbarkeit, ökologischen Unbedenklichkeit und niedriger Rohstoffkosten zur Herstellung von thermoelektrischen Modulen attraktiv sein. Nachteilig ist bisher der relativ niedrige zT-Wert. Allerdings gibt es gerade bei keramischen Werkstoffen zahlreiche Optionen zu Modifizierungen der Eigenschaften und das Entwicklungspotenzial ist bisher noch nicht vollkommen erschlossen. Ein Überblick und eine Bewertung zu den besonders interessanten Oxiden wird in [52, 53] gegeben. Neben den Oxiden gibt es auch Untersuchungen zu Nitriden und Carbiden, die ein, für thermoelektrische Anwendungen, attraktives Eigenschaftsspektrum von elektrischer Leitfähigkeit, Thermokraft und Wärmeleitfähigkeit erreichen können. Insbesondere borreiche Borcarbide werden als aussichtsreich für den Einsatz bei sehr hohen Temperaturen (> 1000 °C) angesehen, bei denen sie zT-Werte > 1 erreichen können [54, 55]. Der Schwerpunkt der aktuellen Arbeiten liegt bei den Oxiden. In [56] wird das für thermoelektrische Anwendungen sehr interessante Material $Ca_3Co_4O_9$ beschrieben. Die Anisotropie und wechselnde kristallografische Schichten ermöglichen die Kombination von hoher elektrischer Leitfähigkeit, niedriger Wärmeleitfähigkeit und hoher Thermokraft (Seebeck-Koeffizient). zT-Werte ≈ 1 wurden bereits dokumentiert [57]. Allerdings zeigte sich bei technisch nutzbaren polykristallinen Cobaltit-Werkstoffen mit einer statistischen Verteilung der Primärkristallite, dass der zT-Wert mit 0,3 deutlich unter den Maximalwerten liegt [58]. Hinzu kommt, dass die publizierten Maximalwerte für $Ca_3Co_4O_9$ nicht die Anisotropie berücksichtigen, weshalb fehlerbehaftete Messwertkombinationen zu einem zu hohen berechneten zT-Wert führten [53]. Weiterhin wird Strontiumtitanat $SrTiO_3$ als aussichtsreiches Oxid für thermoelektrische Anwendungen beschrieben [52, 53]. Bei hohen Temperaturen (800 °C) werden zT-Werte von ca. 0,3 erreicht. Dazu muss Strontiumtitanat Sauerstofffehlstellen durch chemische Reduktion mit geeigneten Dotierungen kombinieren [52, 53, 59]. Andere thermoelektrische Materialien, die mit weniger Aufwand als Mischoxide verfügbar sind, sind Oxide und sub-Oxide wie ZnO, WO_{3-x}, Nb_2O_{5-x} oder TiO_{2-x}. Um eine für thermoelektrische Anwendungen akzeptable Eigenschaftskombination aus elektrischer Leitfähigkeit, Wärmeleitfähigkeit und Thermokraft (Seebeck-Koeffizient) zu erhalten, müssen Sauerstoffleerstellen geschaffen werden. Zusätzliche Dotierungen verbessern nicht zwangsläufig den zT-Wert. Bisher konnten auch mit diesen Werkstoffen zT-Werte von maximal 0,3

erreicht werden [52, 53, 60]. Hinsichtlich der weiteren nichtthermoelektrischen Eigenschaften sind keramische Werkstoffe insbesondere für den thermoelektrischen Hochtemperaturbereich bei > 400 °C vorteilhaft einsetzbar. Die genannten Keramikwerkstoffe bleiben mechanisch und thermisch bis mindestens 1000 °C stabil. Ihre meist deutlich niedrigere Wärmedehnung führt zu einer höheren Zuverlässigkeit beim Anlegen des für die thermoelektrische Energiewandlung erforderlichen Temperaturgradienten, der deshalb deutlich stärker ausgeprägt sein kann als bei Werkstoffen mit hohen Wärmeausdehnungskoeffizienten. Durch die erforderliche Reduktion der Oxide muss allerdings auch bei den meisten thermoelektrischen Oxiden der Zutritt von Sauerstoff bei hohen Temperaturen ausgeschlossen werden. Beispielsweise oxidiert ein Titansuboxid ab ca. 400-500 °C bis zum Titandioxid, welches einen extrem niedrigen zT-Wert besitzt. Bei anderen stärker etablierten Thermoelektrika konnte gezeigt werden, dass durch Nanostrukturierung, Dotierung oder Einbau von Fremdphasen deutliche Steigerungen der zT-Werte erreicht werden können. Diese Konzepte können nicht einfach auf keramische Werkstoffe übertragen werden [53]. Unter Berücksichtigung der spezifischen kristallografisch-elektronischen Situation keramischer Materialien sind jedoch in Zukunft ähnliche Fortschritte zu erwarten, sodass auch die thermoelektrische Effizienz von Keramiken bis in den Zielbereich von zT > 1,5 angehoben werden kann.

4. Thermoelektrische Module - Aufbau und Eigenschaften

Thermoelektrische Module sind wie in **Bild 7** gezeigt aufgebaut. Eine serielle Verbindung von *p*- und *n*-leitenden Schenkeln ist erforderlich, um eine technisch nutzbare elektrische Spannung gemäß **Formel 9** mit dem Modul generieren zu können.

$$U_{Mod} = p_{Mod} \cdot (S_p \cdot \Delta T) + n_{Mod} \cdot (S_n \cdot \Delta T) \qquad (9)$$

U_{Mod}	Generierte elektrische Spannung eines Moduls
p_{Mod}	Anzahl der *p*-leitenden Schenkel eines Moduls
n_{Mod}	Anzahl der *n*-leitenden Schenkel eines Moduls
S_p	Seebeck-Koeffizient des *p*-leitenden Schenkelwerkstoffs
S_n	Seebeck-Koeffizient des *n*-leitenden Schenkelwerkstoffs
ΔT	Temperaturdifferenz zwischen Heiß- und Kaltseite der Schenkel

Die elektrische Kontaktierung der Schenkel mit den Brücken erfolgt bei handelsüblichen Modulen über einen Lötprozess. Hochwertige Module verfügen zusätzlich über Diffusionsbarrieren auf beiden Seiten der Schenkel, um eine unerwünschte Materialveränderung durch diffundierendes Lot zu vermeiden. Das Lot begrenzt derzeit auch die Höhe der maximalen Einsatztemperatur der Module. Bei den meisten Modulen befinden sich die Kontaktbrücken auf Keramikplatten

(Substraten). Sie übernehmen bei möglichst guter Wärmeleitfähigkeit den mechanischen Verbund und die in der Regel notwendige elektrische Isolierung zu metallischen Wärmeübertragern. Neben dem in **Bild 7** gezeigten konventionellen Aufbau gibt es Konzepte und Ideen zu alternativen Konstruktionen, die möglichst verlustarm integriert werden können, weniger Fertigungsaufwand erfordern oder eine verbesserte thermomechanische Stabilität aufweisen.

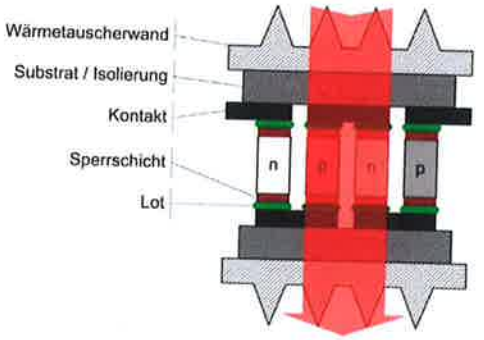

Bild 7: Aufbau und Wärmestrom eines konventionellen thermoelektrischen Moduls (der rote Pfeil kennzeichnet den Wärmestrom) [2]

Neben den Eigenschaften des thermoelektrischen Materials selbst haben auch die Güte der Einkopplung des Materials in den Wärmestrom, die zuverlässige und verlustarme Verbindung zwischen den Schenkeln und den elektrischen Kontakten sowie die thermisch und mechanisch stabile Konstruktion entscheidenden Einfluss auf die Systemeffizienz. Für diese Herausforderungen finden sich in der Patentliteratur zahlreiche Lösungsvorschläge [61, 62]. In [61] wird eine Lösung für die Kompensation der unterschiedlichen thermischen Ausdehnung der einzelnen Modulkomponenten vorgeschlagen. Es werden flexible Isolationen zwischen dem Substrat und den elektrisch leitfähigen Verbindungen eingesetzt, die die Ausdehnungsunterschiede der Schenkel abfangen und damit starke thermomechanisch bedingte Verformungen des Moduls ausschließen, wodurch bisher übliche mechanische Anpressungen des Moduls an den Wärmeübertrager nicht mehr benötigt werden (**Bild 8**). Die in **Bild 8** gezeigte Modulvariante nutzt den konventionellen, wenn auch durch die flexiblen Isolationsschichten modifizierten Aufbau mit wechselnden *p*- und *n*-leitenden TE-Schenkeln, Substraten und einer Reihenschaltung. Dieser Aufbau ist herstellungsbedingt aufwändig, weshalb weitere alternative Konzepte erprobt werden. So können die *p*- und *n*-leitenden Schenkel mit einer isolierenden Zwischenschicht stabilisiert und auf der Außenseite des kompakten Quaders elektrisch verbunden werden [63]. Derartige Konzepte führen allerdings in der Regel dazu, dass der Wärmestrom über die nicht thermoelektrisch aktiven Zwischenschichten läuft, sodass dem eigentlichen

Wandlungsprozess im Thermoelektrikum die erforderliche Wärmemenge fehlt. Da thermoelektrische Materialien sich durch eine niedrige Wärmeleitfähigkeit auszeichnen, reduziert ein parasitärer Wärmestrom den Wirkungsgrad des Moduls dramatisch.

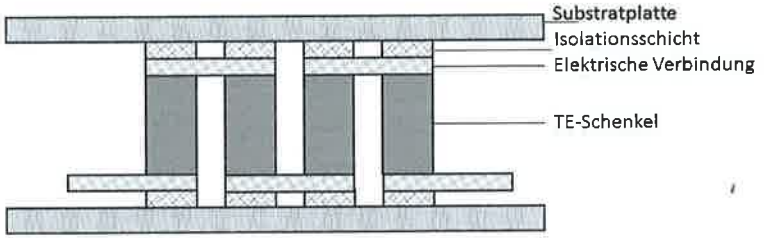

Bild 8: Prinzipskizze [61] zur Kompensation von thermomechanischen Spannungen in einem TE-Modul

Für die Integration in Abwärmequellen können auch alternative, beispielsweise tubulare Geometrien vorteilhaft sein, die eine günstige Integration in den Wärmeübertrager gestatten. Die wichtigsten Herausforderungen für den Bau thermoelektrischer Module und deren verlustarmer Integration sind wie folgt zusammenzufassen:

- Unterschiedliche thermische Dehnung der Einzelkomponenten
- Thermische Wechselbeanspruchungen auf hohem Temperaturniveau
- Oxidationsbelastung der elektrischen Kontakte und TE-Schenkel
- Chemische Wechselwirkungen zwischen thermoelektrischem Werkstoff und Lotwerkstoffen
- Störempfindliche elektrische Reihenschaltung der TE-Schenkel
- Hoher Fertigungsaufwand

Ein wichtiger Qualitätstest für thermoelektrische Module sind deshalb Messungen zu den *U-I*-Kennlinien, zur generierten elektrischen Leistung und zum Innenwiderstand des Moduls. Aussagen über die Zuverlässigkeit von thermoelektrischen Modulen werden über Langzeituntersuchungen auf anwendungsrelevanten Temperaturniveaus oder unter zyklischer thermischer Beanspruchung gewonnen. In **Bild 9** ist am Beispiel eines thermoelektrischen Moduls, gefertigt aus Siliciden, die elektrische Leistung in Abhängigkeit des Temperaturgradienten gezeigt (Kaltseitentemperatur T_{kalt} = 25 °C) [64].

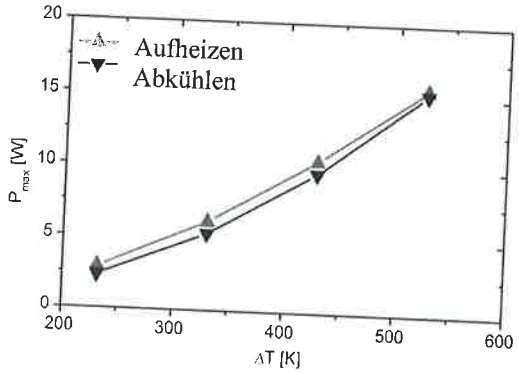

Bild 9: Elektrische Leistung eines mit Silicidmaterialien gefertigten thermoelektrischen Moduls in Abhängigkeit vom Temperaturgradienten, Leistungsdichte 2,3 W/cm² bei $\Delta T = 530K$ ($T_{kalt} = 25$ °C) [64]

Viele thermoelektrische Materialien neigen zur Oxidation bei Temperaturen oberhalb 300 °C. Deshalb sind Oxidationsschutzmaßnahmen notwendig. Beispielsweise können Beschichtungen oder eine komplette Kapselung des Moduls realisiert werden.

5. Anwendungen

Thermoelektrische Bauteile finden sich heute vor allem in Kühlanwendungen. Im Vergleich zur Kompressorkühlung existieren jedoch einige Nachteile, insbesondere im Hinblick auf Kosten und Effizienz. Trotzdem besteht aufgrund der Vorteile, wie z.B. geringe Größe, mobile Einsatzmöglichkeiten und präzise Temperatursteuerung ein stabiler Markt für diese Technologie. Anwendungen sind beispielsweise in Camping- und Hotelkühlschränken, Laser- oder CPU-Kühlern sowie Sitzkühlungen im Automobil [65, 66] zu finden. Peltierelemente können auch als Wärmepumpen durch Umpolung des Stromflusses zum Heizen verwendet werden. Dadurch ist eine sehr genaue Temperatursteuerung möglich. Dies wird vor allem zur Temperaturkontrolle in der Analytik eingesetzt.
Mit thermoelektrischen Generatoren kann Wärme direkt in Elektrizität umgewandelt werden (Seebeck-Effekt). Eine schon seit längerer Zeit realisierte Anwendung findet sich in der Raumfahrt. Radioaktive Stoffe wie Plutoniumoxid ($238PuO_2$) dienen als Wärmequelle für den Radioisotopengenerator [67, 68]. Weiterhin ergeben sich Einsatzgebiete im Bereich der autarken Energieversorgung oder der energieautarken Sensorik. Motiviert durch gestiegenes Umweltbewusstsein und die notwendige Reduzierung der CO_2-Emission wird seit den 1990er Jahren die Thermoelektrik für die Abwärmenutzung diskutiert und Entwicklungen insbesondere in der Automobilindustrie vorangetrieben. Die Fa. BMW hat einen TEG-Prototypen basierend auf 24 Thermoelektronik-Modulen

(Bi_2Te_3) getestet und bei einer Fahrgeschwindigkeit von 130 km/h eine TEG-Leistung von 200 W erreicht, jedoch ist die thermische Belastung nur bis 250 °C möglich [69]. Umfangreiche Entwicklungsarbeiten konzentrieren sich deshalb auf thermoelektrische Generatoren unter Verwendung von thermoelektrischen Hochtemperaturmaterialien (z.B. Silicide, Skutterudite, Halb-Heusler). In zahlreichen prototypischen Entwicklungen konnte gezeigt werden, dass die derzeitige Effizienz thermoelektrischer Module bis zu 10% betragen kann. Mit Skutteruditen konnte eine Effizienz von 7-8% erreicht werden [70, 71]. Bei einer Heißseitentemperatur von 600 °C und einer Kaltseitentemperatur von 30 °C beträgt die nachgewiesene Lebensdauer 8000 h. Das thermische Zyklieren (450 Zyklen von 200-600 °C) führte zu einer Reduzierung der Leistung um 9,5% [70]. Für thermoelektrische Module auf Basis von Halb-Heusler-Legierungen und Siliciden sind Wirkungsgrade von 5-6% nachgewiesen worden [64, 72]. Berechnungen zeigen, dass bei einer TEG-Leistung von 600 W Kraftstoffeinsparungen von bis zu 5% möglich sind [73]. Insbesondere aufgrund ungelöster Materialfragen (z.B. Kosten, Qualität, Verfügbarkeit) gibt es in der Automobilindustrie aber derzeit noch keine Serienanwendung sondern man befindet sich im Prototypen-, in Einzelfällen im Vorentwicklungsstadium [74]. Die Optimierung der Bauform und die Systemintegration ist Gegenstand von weiteren Arbeiten. **Bild 10** zeigt beispielhaft eine mögliche zylindrische Bauform eines TEG [75], welche eine verbesserte Integration in den Wärmeübertrager gestattet.

Bild 10: Zylindrische Bauform eines TEG, hergestellt von der Fa. Gentherm [75]

Erste Hochtemperatur-TEG werden von Firmen insbesondere im nordamerikanischen Raum angeboten (z.B. Romny Scientific Inc., Alphabet Energy Inc.). Weitere Anwendungsgebiete ergeben sich für stationäre Anwendungen, wie z.B. in der Stahlindustrie. In [76] wird die Nutzung der überschüssigen Wärme bei der Stahlerzeugung durch thermoelektrische Generatoren beschrieben. Die Effizienz von Solarmodulen kann durch Kombination mit thermoelektrischen Generatoren erhöht werden, wobei die Wirtschaftlichkeit noch nachzuweisen ist [77].

6. Zusammenfassung und Ausblick

Die Abwärmenutzung mittels Thermoelektrik ist für die Automobilindustrie eine interessante Technologie, um die anspruchsvollen CO_2-Flottengrenzwerte in der Zukunft einhalten zu können. Für Industrieprozesse ergeben sich ebenfalls interessante Potenziale, die Energieeffizienz zu verbessern. Durch intensive Forschungen in den letzten Jahren konnten zusätzlich zu dem Werkstoff Bi_2Te_3 für Raumtemperaturanwendungen große Fortschritte für Anwendungen bei höheren Temperaturen erzielt werden. Skutterudite, Halb-Heusler-Legierungen oder Silicide stellen werkstoffseitig interessante Alternativen dar. Alle drei Werkstoffe erreichen im Labor zT-Werte von mehr als eins und in der Produktion bereits Werte von etwa eins. Mittelfristig sind für alle drei Materialien maximale zT-Werte von 1,6 realistisch. Durch diese Fortschritte konnte auch die Befürchtung widerlegt werden, dass die Thermoelektrik wegen der hohen Materialkosten für den Einsatz im Fahrzeug unattraktiv ist. Skutterudite liefern momentan etwa 0,8 kW/kg, während Silicide auf etwa 1,8 kW/kg kommen [78]. Optimierte thermoelektrische Systeme ermöglichen heute schon, abhängig vom Fahrzyklus, eine durchschnittliche Kraftstoffeinsparung von bis zu 5%. Mit angepassten Systemen und dem Einsatz von Hochtemperaturmaterialien ist eine Verdopplung des Wirkungsgrads thermoelektrischer Generatoren möglich. Aus dieser Sicht scheint das Ziel der Kraftstoffverbrauchssenkung um 10% bis 15% realistisch [79]. Hierzu sind weitere Anstrengungen notwendig, um Langzeitstabilität zu garantieren und Systemintegration zu vertretbaren Kosten zu realisieren. Des Weiteren ist die Möglichkeit einer Serienproduktion zu schaffen.

Literatur

[1] *Nusselt, W.:* Technische Thermodynamik, 2. Theorie der Wärmekraftmaschinen. 1. Auflage, De Gruyter Verlag, Berlin, 1951

[2] *Jänsch, D., Laudien, M., Kitte, J.:* Thermoelektrische Abwärmenutzung in Kraftfahrzeugen. in: ATZlive engine.tech, Der Antrieb von morgen. Wolfsburg, Germany, 06/2009.

[3] *de Winter, T., Stapfer, G., Medina, E.:* The JPL Voyager's SiGe MHW RTG, IEEE Aerosp. Electron. Syst. Mag., 15, 2000, pp. 5–12.

[4] *Seebeck, T.J.:* Magnetische Polarisation der Metalle und Erze durch Temperatur-Differenz. in: Abhandlungen der Königlich Preussischen Akademie der Wissenschaften zu Berlin aus den Jahren 1822 und 1823. (1825).

[5] *Snyder, G.J., Toberer, E.S.:* Complex thermoelectric materials. Nature Materials, Vol. 7, 2008, pp. 105-114.

[6] *Tritt, T.M., Subramanian, M.A.:* Thermoelectric materials, phenomena, and applications: A bird's eye view. MRS Bulletin, Vol. 31, 2006, pp. 188-194.

[7] *Rowe, D.M.:* General principles and basic considerations. in: Rowe, D.M. (Hrsg.), Thermoelectrics handbook – macro to nano. CRC Press, Boca Raton, USA, 2006.

[8] *Slack, G.A.:* New materials and performance limits for thermoelectric cooling. in: Rowe, D.M. (Hrsg.), Thermoelectrics handbook – macro to nano. CRC Press, Boca Raton, USA, 1995.

[9] http://thermoelectrics.matsci.northwestern.edu/thermoelectrics/index.html, abgerufen am 20.08.2015.

[10] *Hunklinger, S.:* Festkörperphysik. Oldenbourg Wissenschaftsverlag, München, 2007.

[11] *LaLonde, A.D., Pei, Y., Wang, H., Snyder, G.J.:* Lead telluride alloy thermoelectrics. Materials Today, 14, 2011, 526-536.

[12] *Xie, W., Tang, X., Yan, Y., Zhang, Q., Tritt, T.M.:* Unique nanostructures and enhanced thermoelectric performance of melt-spun BiSbTe alloys. Applied Physics Letters, 94, 2009, 102111-1-3.

[13] *Fedorov, M.I., Zaitsev, V.K.:* Silicides: Promising thermoelectric materials. Material Matters, 6, 2011.

[14] *Liu, W., Zhang, Q., Yin, K., Chi, H., Zhou, X., Tang, X., Uher, C.:* High figure of merit and thermoelectric properties of Bi-doped $Mg_2Si_{0.4}Sn_{0.6}$ solid solutions. Journal of Solid State Chemistry. 203, 2013, 333-339.

[15] *Shi, X., Yang, J., Salvador, J.R., Chi, M., Cho, J.Y., Wang, H., Bai, S., Yang, J., Zhang, W., Chen, L.:* Multiple-Filled Skutterudites: High Thermoelectric Figure of Merit through Separately Optimizing Electrical and Thermal Transports. Journal of the American Chemical Society, 133, 2011, 7837-46.

[16] *Sakurada, S., Shutoh, N.:* Effect of Ti substitution on the thermoelectric properties of (Zr,Hf)NiSn half-Heusler compounds. Applied Physics Letters, 86, 2005, 082105.

[17] *Saramat, A., Svensson, G., Palmqvist, A., Stiewe, C., Müller, E., Platzek, D.:* Large thermoelectric figure of merit at high temperature in Czochralski-grown clathrate $Ba_8Ga_{16}Ge_{30}$. Journal of Applied Physics, 99, 2006, 023708-1-5.

[18] *Wang, X.W., Lee, H., Lan, Y.C., Zhu, G.H., Joshi, G., Wang, D.Z., Yang, J., Muto, A.J., Tang, M.Y., Klatsky, J., Song, S., Dresselhaus, M.S., Chen, G., Ren, Z.:* Enhanced thermoelectric figure of merit in nanostructured n-type silicon germanium bulk alloy. Applied Physics Letters, 93, 2008, 193121.

[19] *Ohtaki, M., Araki, K., Yamamoto, K.:* High Thermoelectric Performance of Dually Doped ZnO. Journal of Electronic Materials, 38, 2009, 1234-1238.

[20] *Lan, Y.C., Minnich, A.J., Chen, G., Ren, Z.:* Enhancement of thermo- electric figure-of-merit by a bulk nanostructuring approach. Advanced Functional Materials, 20, 2010, 357–376.

[21] *Nakajima, S.:* The crystal structure of $Bi_2Te_{3-x}Se_x$. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 24, 1963, 479–485.

[22] *Drabble, J.R., Goodman, C.H.L.*: Chemical bonding in bismuth telluride. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 5, 1958, 142–144.
[23] *Wiese, J.R., Muldawer, L.*: Lattice constants of Bi_2Te_3-Bi_2Se_3 solid solution alloys. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 15, 1960, 13–16.
[24] *Ohsugi, I.J., Kojima, T., Nishida, I.A.*: Orientation analysis of the anisotropic galvanomagnetism of sintered Bi_2Te_3. Journal of Applied Physics, 68, 1990, 5692-5695.
[25] *Miura, S., Sato, Y., Fukuda, K., Nishimura, K., Ikeda, K.*: Texture and thermoelectric properties of hot-extruded Bi_2Te_3 compound. Materials Science and Engineering A, 277, 2000, 244–249.
[26] *Jiang, J., Chen, L., Bai, S., Yao, Q., Wang, Q.*: Thermoelectric properties of p-type $(Bi_2Te_3)_x(Sb_2Te_3)_{1-x}$ crystals prepared via zone melting. Journal of Crystal Growth, 2005, 277, 258–263.
[27] *Kusano, D., Hori, Y.*: Effects of PbTe doping on the thermoelectric properties of $(Bi_2Te_3)_{0.2}(Sb_2Te_3)_{0.8}$. Proceedings ICT'02. 21st International Conference on Thermoelectrics, 2002, 13-16.
[28] *Poudel, B., Hao Q., Ma Y., Lan, Y., Minnich, A.J., Yu, B., Yan, X., Wang, D., Muto, A., Vashaee, D., Chen, X., Liu, J., Dresselhaus, M.S., Chen, G., Ren, Z.*: High-thermoelectric performance of nanostructured bismuth antimony telluride bulk alloys. Science, 320, 2008, 634–638.
[29] *Rowe, D. M.*: Thermoelectrics Handbook: Macro To Nano. Boca Raton: CRC/Taylor & Francis 2006.
[30] *Kanatzidis, M.G.*: Nanostructured thermoelectrics: The new paradigm?. Chemistry of Materials, 22, 2010, 648–659.
[31] *Böttner, H., Ebling, D.G., Jacquot, A., König, J., Kirste, L., Schmidt, J.*: Structural and mechanical properties of spark plasma sintered n- and p-type bismuth telluride alloys. Physica Status Solidi (RRL), 1, 2007, 235-237.
[32] *Kim, H.C., Oh, T.S., Hyun, D.B.*: Thermoelectric properties of the p-type Bi_2Te_3-Sb_2Te_3-Sb_2Se_3 alloys fabricated by mechanical alloying and hot pressing. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 61, 2000, 743–747.
[33] *Jeitschko, W., Braun, D.*: $LaFe_4P_{12}$ with filled $CoAs_3$-type structure and isotypic lanthanoid-transition metal polyphosphides. Acta Crystallographica, B33, 1977, 3401-3406.
[34] *Nolas, G.S., Morelli, D.T., Tritt, T.M.*: Skutterudites: A phonon-glass-electron crystal approach to advanced thermoelectric energy conversion applications. Annual Review of Materials Science, 29, 1999, 89-116.
[35] *Uher*, C.: Skutterudites: prospective novel thermoelectrics. Semiconductors and Semimetals, 69, 2000, 139-253.
[36] *Sales, B.C., Mandrus, D., Williams, R.K.*: Filled Skutterudite antimonides: A new class of thermoelectric materials. Science, 272, 1996, 1325-1328.
[37] *Rogl, G., Grytsiv, A, Rogl, P., Bauer, E., Zehetbauer, M.*: A new generation of p-type didymium skutterudites with high ZT. Intermetallics, 19, 2011, 546-555.

[38] *Zhang, L., Grytsiv, A., Rogl, P., Bauer, E., Zehetbauer, M.*: High thermoelectric performance of triple-filled n-type skutterudites $(Sr,Ba,Yb)_{(y)}Co_4Sb_{12}$. Journal of Physics D-Applied Physics, 42, 2009, 225405.
[39] http://www.treibacher.com/de/produkte/nichteisenmetalllegierungen.html.
[40] *Nikitin, E.N., Bazanov V.G., Tarasov, V.I.*: Thermoelectric properties of solid solutions Mg_2Si-Mg_2Sn. Soviet Physics – Solid State, 3, 1962, 2648-2651.
[41] *Pacheco, V., Recknagel, C., Görlitz, H., Weißgärber, T., Kieback, B.*: Synthesis and thermoelectric properties of high manganese silicides: Upscaling and pre-contacting. 3rd IAV Conference: Thermoelectrics, Berlin, 2012.
[42] *Pacheco, V., Recknagel, C., Pöhle, G., Senftleben, F., Wieland, S., Weißgärber, T., Kieback, B.*: Mg- and Mn-Silicides: material development and up-scaling, thermoelectric properties, pre-contacting and module assembling. 11th European Conference on Thermoelectrics, Nordwijk 2013.
[43] *Pacheco, V., Pöhle, G., Cagnoni-Jakitsch, V., Recknagel, C., Weißgärber, T., Kieback, B.*: Mg- and Mn-Silicides for industrial applications. 34th International Conference on Thermoelectrics ICT 2015 and 13th European Conference on Thermoelectrics, Dresden 2015.
[44] *Fedorov, M.I., Zaitsev, V.K., Vedernikov, M.V.*: Some peculiarities of development of efficient thermoelectrics based on silicon compounds. Proceedings 25th International Conference on Thermoelectrics, 2006, 111-114.
[45] *Liu, W., Tan, X., Yin, K., Liu, H., Tang, X., Shi, J., Zhang, Q., Uher, C.*: Convergence of Conduction Bands as a Means of Enhancing Thermoelectric Performance of n-Type $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$ Solid Solutions. Physical Review Letters, 108, 2012, 166601.
[46] *de Boor, J., Compere, C., Dasgupta, T., Stiewe, C., Kolb, H., Schmitz, A., Mueller, E.*: Fabrication parameters for optimized thermoelectric Mg_2Si. Journal of Materials Science, 49, 2014, 3196-3204.
[47] *Xie, W., Weidenkaff, A., Tang, X., Zhang, Q., Poon, J., Tritt, T.M.*: Recent advances in nanostructured thermoelectric Half-Heusler compounds. Nanomaterials, 2, 2012, 379-412.
[48] *Schwall, M., Balke, B.*: Phase separation as key to a thermoelectric high efficiency. Physical Chemistry Chemical Physics, 15, 2013, 1868-1872.
[49] *Rausch, E., Balke, B., Ouardi, S., Felser, C.*: Enhanced thermoelectric performance in the p-type half-Heusler (Ti/Zr/Hf)$CoSb_{0.8}Sn_{0.2}$ system via phase separation. Physical Chemistry Chemical Physics, 16, 2014, 25258-25262.
[50] *Zuckermann, D., Balke, B., Spech, F.*: Upscaling the metallurgy production of thermoelectric Half-Heusler materials. 4th Thermoelectrics Conference: Utilizing Waste Heat in Transport and Industry, Berlin, 2014.

[51] *Balke, B.*: Half-Heusler compounds for thermoelectric applications. 4th Thermoelectrics Conference: Utilizing Waste Heat in Transport and Industry. Berlin, 2014.
[52] *Fergus, J.W.*: Oxide materials for high temperature thermoelectric energy conversion. J. Eur. Ceram. Soc. 32, 2012, 525-540.
[53] *Backhaus-Ricoult, M., Rustad, J., Moore, L., Smith, C., Brown J.*: Semiconducting large bandgap oxides as potential thermoelectric materials for high-temperature power generation. Appl. Phys. A 116, 2014, 433–470.
[54] *Bouchacourt, M., Thevenot, F.*: The correlation between the thermoelectric properties and stoichiometry in the boron carbide phase B_4C-$B_{10.5}C$. J. Mater. Sci. 20, 1985, 1237–1247.
[55] *Werheit, H.*: Thermoelectric Properties of Boron-Rich Solids and their Possibilities of Technical Application. Proceedings of 25th International Conference on Thermoelectrics, 2006, 159–163.
[56] *Terasaki, I., Sasago, Y., Uchinokura, K.*: Large thermoelectric power in $NaCo_2O_4$ single crystals. Phys. Rev. B 56, 1997, 12685-12687.
[57] *Shikano, M., Funahashi, R.*: Electrical and thermal properties of single-crystalline $(Ca_2CoO_3)_{0.7}CoO_2$ with a $Ca_3Co_4O_9$ structure. Appl. Phys. Let. 82, 2003, 1851-1853.
[58] *Lu, Q.M., Zhang, J.X., Zhang, Q.Y., Liu, Y.Q., Liu, D.M.*: Improved thermoelectric properties of $Ca_{3-x}Ba_xCo_4O_9$ ($x = 0–0.4$) bulks by sol–gel and SPS method. Proc 2006 Int Conf Thermoelectrics, IEEE 2006, 66–69.
[59] *Cui, Y, Salvador, J.R,,Yang, J.,Wang, H,, Amow, G., Kleinke, H.*: Thermoelectric properties of heavily doped n-type $SrTiO_3$ bulk materials. J Electron Mater 38, 2009, 1002–1007.
[60] *Conze, S., Poenicke, A., Martin, H.-P., Rost, A., Kinski, I., Schilm, J., Michaelis, A.*: Manufacturing Processes for TiO_x-Based Thermoelectric Modules: from Suboxide Synthesis to Module Testing. J. Electr. Mat., 43, 2014, 3765-3771.
[61] *Ferrari, C., Häfele, C., Karpinski, G., Müller, W.E., Richter, R., Stiewe, C., Treffinger, P.*: Thermoelektrisches Modul und thermoelektrischer Generator. Patent DE 102007063168.
[62] *Dannoux, T., Marques, P.*: Glass-ceramic thermoelectric module. Patent EP 1965446 A1.
[63] *Hiroyama, Y., Uchida; Y.*: Process for Manufacturing Thermoelectric Conversion Module and Thermoelectric Conversion Module. Patent US20100119770 A1.
[64] *Tarantik, K.*: Thermoelectric modules based on silicides development and characterization. Proceedings of 12th European Conference on Thermoelectrics, 2014, Madrid, Spain, in: Materials Today, Volume 2, 2015, 588–595.
[65] *Riffat, S.B., Ma, X.*: Thermoelectrics: a review of present and potential applications. Applied Thermal Engineering, 23, 2003, 913–935.

[66] *Goldsmid, H.J.*: Applications of Thermoelectricity. Methuen Monograph, Worsnop, B. L., Ed., 1960.
[67] Anatychuk, L. I.: Thermoelectric Microgenerators with Isotope Heat Sources. in: Rowe, D. M.: Thermoelectrics handbook – macro to nano, CRC Press, Boca Raton, USA, 2006.
[68] *Rowe, D. M.*: United States thermoelectric activities in space. Proc. VIIIth Int. Conf. Thermoelectric Energy Conversion, Scherrer, S. and Scherrer, H., Eds., July 10–13, 1989, Nancy, France, 133.
[69] http://www.borderlands.de/net_pdf/NET0709S14-15.
[70] *Ochi, T., Nie, G., Suzuki, S., Kikuchi, M., Ito, S., Guo, J.*: Power-Generation Performance and Durability of a Skutterudite Thermoelectric Generator. J. of Electronic Materials, Vol. 43, No. 6, 2014, 2344-2347.
[71] *Salvador, J.R.*: Conversion efficiency of skutterudite-based thermoelectric modules. Phys. Chem. Chem. Phys., 16, 2014, 12510-12520.
[72] *Bartholome, K.*: Thermoelectric Modules Based on Half-Heusler Materials Produced in Large Quantities,.J. of Electronic Materials, 43, No. 6, 2014, 1775-1781.
[73] http://www.emitec.com/fileadmin/user_upload/Bibliothek/ Vortraege/100127_TEG%20Paper_ok.pdf.
[74] http://www.ingenieur.de/Themen/Energieeffizienz/Fahrzeugindustrie-fahndet-Technik-Abwaermenutzung.
[75] *Crane, D.*: Gentherm, Thermoelectric waste heat recovery program for passenger vehicles. U.S. Department of Energy Annual Merit Review, 2013.
[76] http://www.kuhn.hr/nc/germany/de-de/hauptmenu/news-aktionen/news/news-details/browse/4/article/komatsu-tochterfirma-testet-erstmals-erzeugung-von-thermoelektrischer-energie-in-einem-stahlwerk.html.
[77] *Chavez-Urbiola, E.A.*: Solar hybrid systems with thermoelectric generators. Solar Energy 86 (2012) 369–378.
[78] *Jänsch, D.*: Thermoelektrik bleibt in der Offensive. auto motion, IAV Kundenmagazin, 02/2015, 39-40.
[79] *Tatarinov, D., Bastian, G., Schramm, D.*: Thermoelektrische Systeme zur Energierückgewinnung im Kraftfahrzeug. in: Proff, H. (Hrsg.), Zukünftige Entwicklungen in der Mobilität, Gabler Verlag, Springer Fachmedien Wiesbaden, 2012.