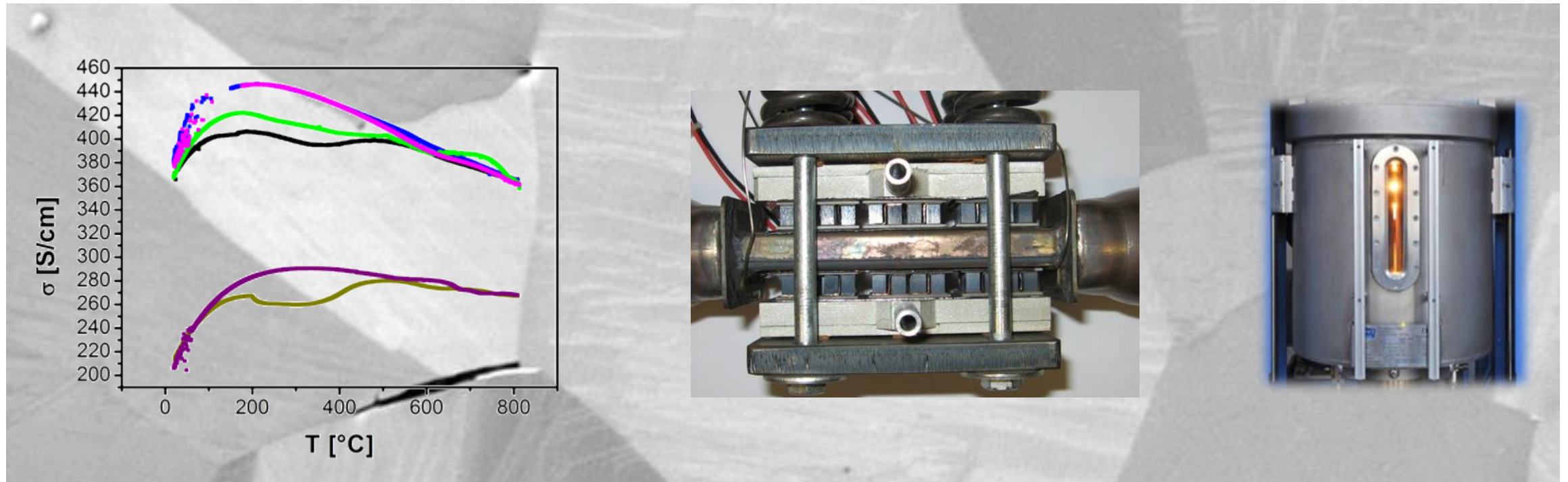


NEUE OPTIONEN IN DER ABWÄRMENUTZUNG MIT KERAMISCHEN THERMOELEKTRIKA

Hans-Peter Martin, Wieland Beckert, Jochen Schilm, Alexander Michaelis

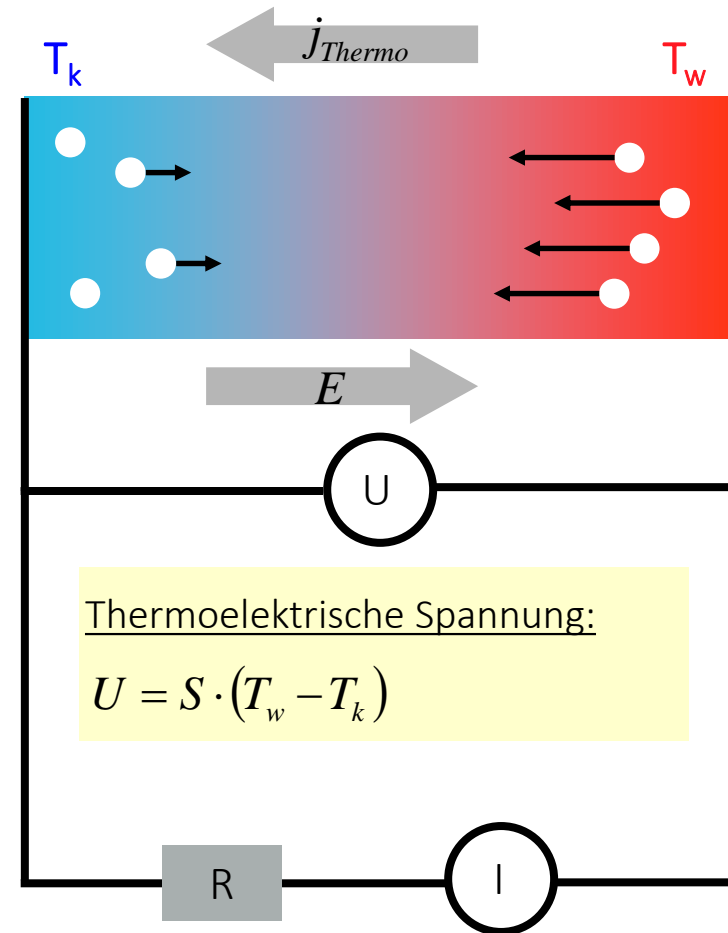


ABWÄRMENUTZUNG MIT KERAMISCHEN TEG

- Thermoelektrische Generatorik
- Keramische Werkstoffe als Thermoelektrikum – Überblick
- Vorteile und Nachteile keramischer Werkstoffe in der Thermoelektrik
- zielorientierte Integration von TEG
 - Abstimmung von TEG + Abwärmesystem
 - Einsatz von Simulationswerkzeugen
 - Besonderheiten beim Einsatz keramischer TEG
- Konzepte zur thermoelektrischen Abwärmenutzung

Thermoelektrische Generatorik

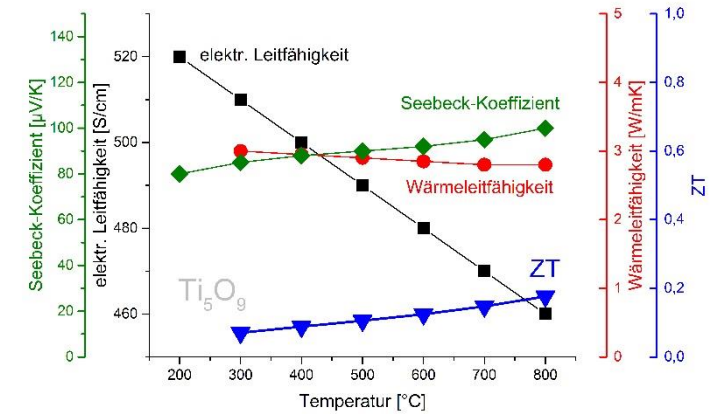
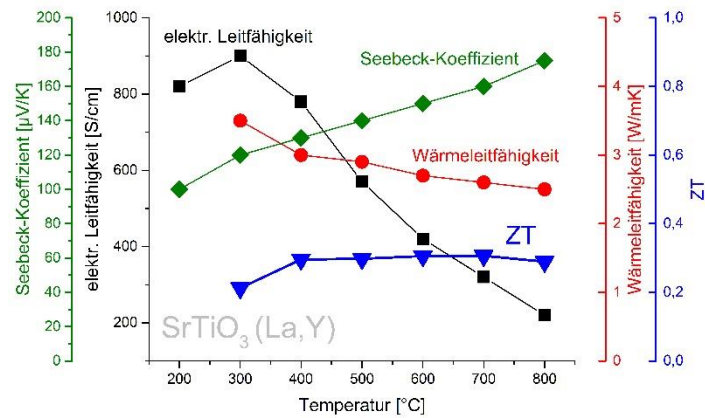
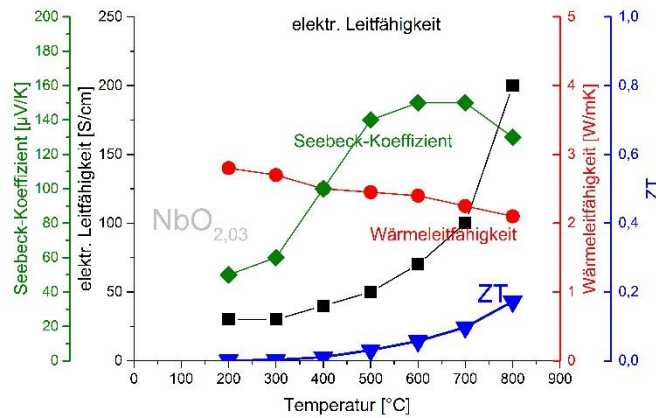
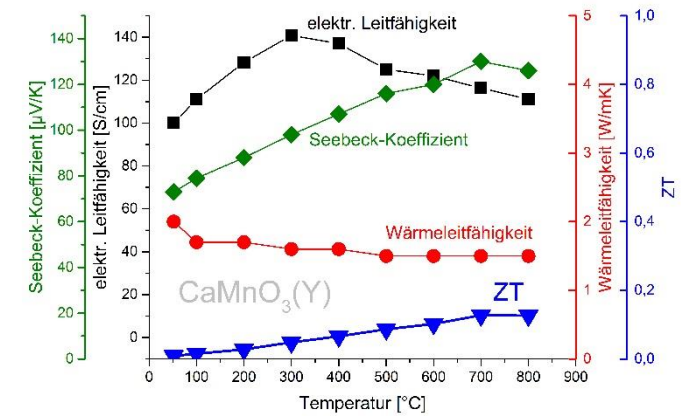
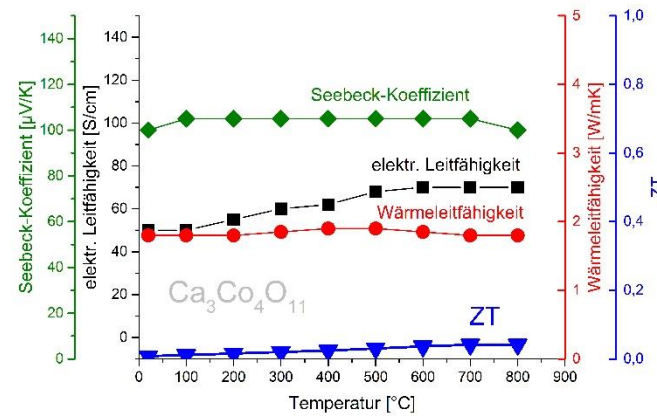
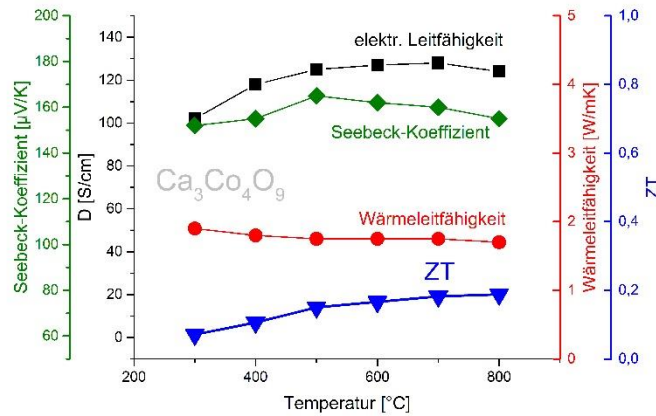
1. Temperaturgradient am Feststoff führt zur Verschiebung der elektrischen Ladungsträger
2. Unterschiedliche Beweglichkeit der „kalten“ und „warmen“ Ladungsträger führt zur Konzentration von Ladungsträgern auf der kalten Seite
3. Elektrische Spannung zwischen Kalt- und Warmseite wird generiert
4. Höhe der elektrischen Spannung ergibt sich aus dem stoffspezifischen Seebeck-Koeffizienten (Thermokraft) und dem Betrag der Temperaturdifferenz



Keramische Thermoelektrika - Überblick

Oxid	ZT (1000 K)	Stärke	Schwäche	Module?
(Al)ZnO	0,44	Wärmeleitfähigkeit	Reproduzierbarkeit	+
(Nb)SrTiO ₃	0,30	Elektrische Leitfähigkeit	Preis, Wärmeleitfhk.	-
Ca ₃ Co ₄ O ₉	0,3	Wärmeleitfähigkeit	Preis, chem. Stabilität	+
TiO _x	0,25	Elektrische Leitfähigkeit	Seebeck-Koeffizient	+
Nb ₂ O _{5-x}	0,23	Wärmeleitfähigkeit	Preis	-
B _x C	0,20	Seebeck-Koeffizient	Wärmeleitfähigkeit	+
(Nb)CaMnO _x	0,20	Seebeck-Koeffizient	Elektrische Leitfähigkeit	+
Cu ₂ O	0,12	Seebeck-Koeffizient	chem. Stabilität	-
WO _{3-x}	0,10	Elektrische Leitfähigkeit	Seebeck-Koeffizient	-
Sr ₂ NbO ₇	< 0,1	Seebeck-Koeffizient	Preis	-
V ₂ O ₅	< 0,1	Seebeck-Koeffizient	Elektrische Leitfähigkeit	-

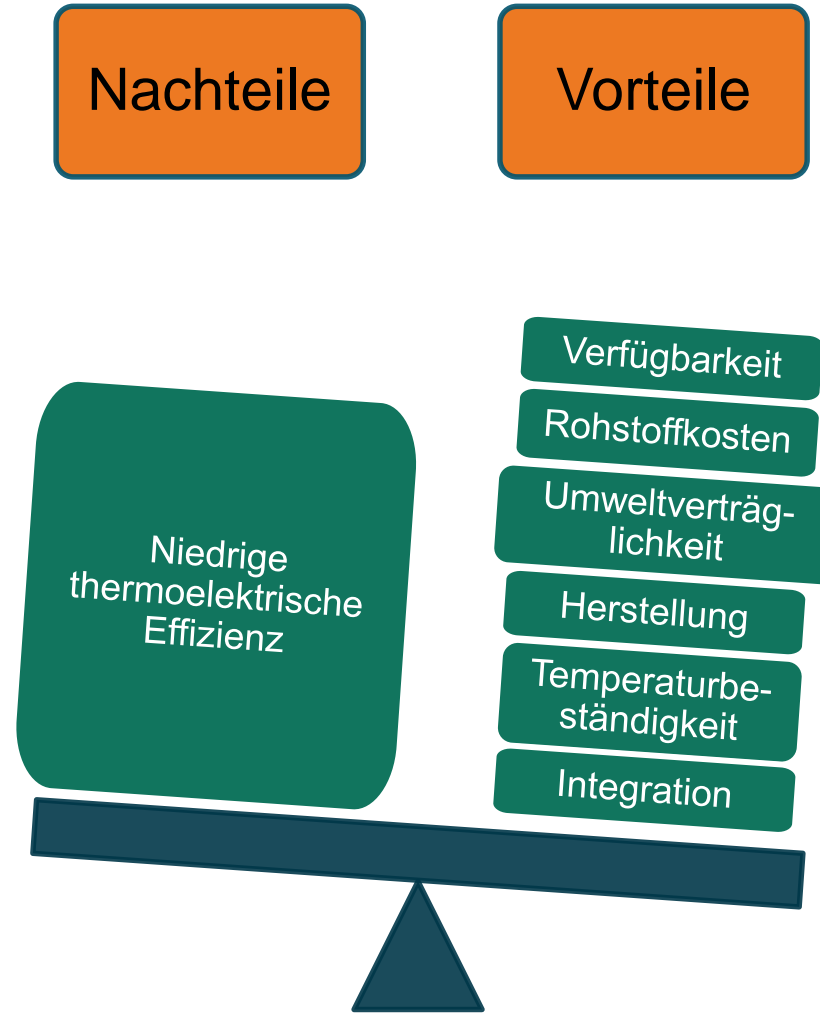
Keramische Thermoelektrika - Beispiele



Daten aus: M. Backhaus-Ricoult et al., Appl.Phys.A (2014),433-470; Walia et al., Progr.MatSci.58 (2013), 1443-1489; Koumoto et al., J.Am.Ceram.Soc.96 (2013), 1-23

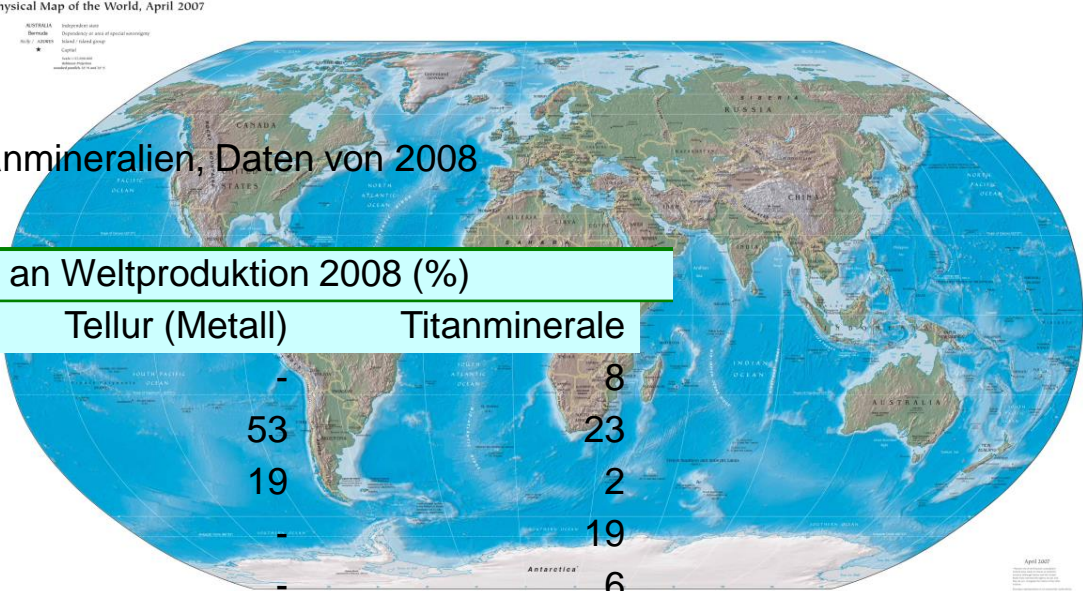
Thermoelektrische Keramikwerkstoffe – Vorteile + Nachteile

$$ZT = \frac{S^2 \cdot \sigma}{\kappa} \cdot T_m$$



Vorteil: Verfügbarkeit von Rohstoffen für Thermoelektrika

globale Rohstoffproduktion von Tellur und Titanmineralien, Daten von 2008



Geopolitische Region	Anteil an Weltproduktion 2008 (%)	
	Tellur (Metall)	Titanminerale
Europa (EU)	-	8
Nordamerika	53	23
Südamerika	19	2
Australien	-	19
Russland (+GUS)	-	6
Afrika	-	22
China	-	8
Asien (außer China)	28	12
Weltproduktion 2008 in t	147	12 900 000

Quelle: T.J. Brown, T. Bide, S.D. Hennis et al. , World Mineral Production,, British Geological Survey 2010

Vorteil: Rohstoffkosten + Umweltverträglichkeit

■ Herstellung – Recycling – Kosten

TiO₂ ist kommerziell verfügbares Massenprodukt
aktuell: 2,00-3,00 €/kg

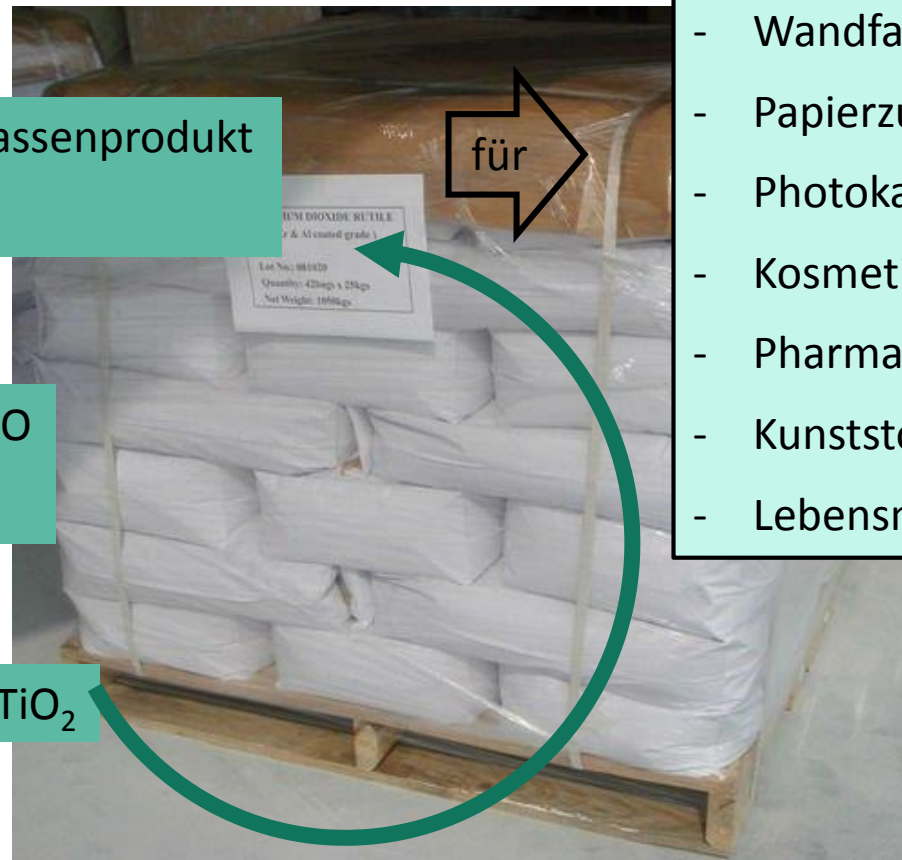


$\text{TiO}_2 + x \text{C} \rightarrow \text{TiO}_{2-x} + x \text{CO}$
Kosten ca. + 1-2 €/kg



Recycling von TiO_x: $\text{TiO}_{2-x} + \frac{1}{2} x \text{O}_2 \rightarrow \text{TiO}_2$

Zu erwartender Rohstoffpreis für TiO_x 5-10 €/kg



- Wandfarben
- Papierzusatz
- Photokatalyse
- Kosmetika
- Pharmaka
- Kunststoffzusatz
- Lebensmittel

Vorteil: Temperaturbeständigkeit

- Erhöhung des Wirkungsgrads

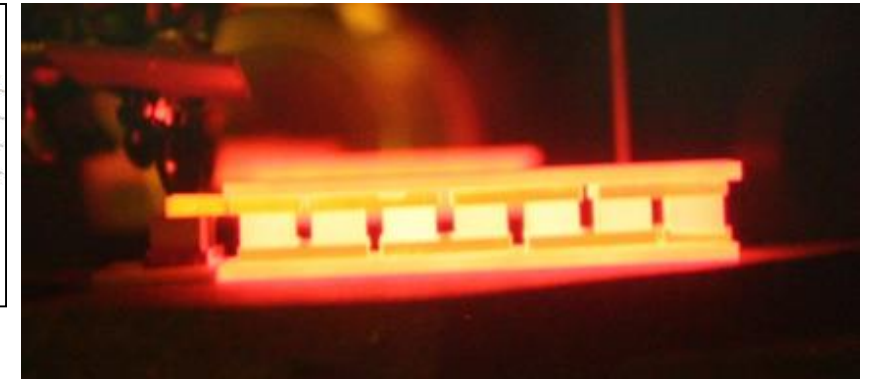
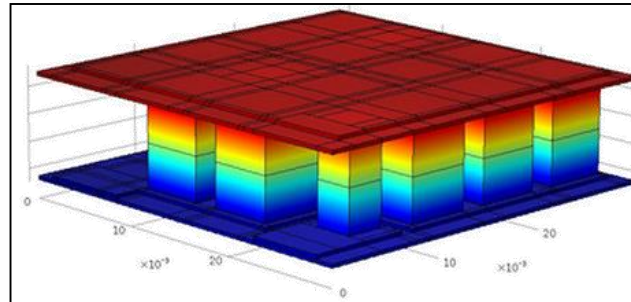
Wirkungsgrad:

$$\eta = \underbrace{\frac{T_w - T_k}{T_w}}_{\eta_{Carnot}} \cdot \underbrace{\frac{\sqrt{1 + ZT_m} - 1}{\sqrt{1 + ZT_m + (T_k/T_w)}}}_{\text{materialabhängiger Beitrag}}$$

T_w – Temperatur der heißen Seite [K]
 T_k – Temperatur der kalten Seite [K]
 Z – thermoelektrischer Gütefaktor [K⁻¹]
 T_m – mittlere Temperatur [K]

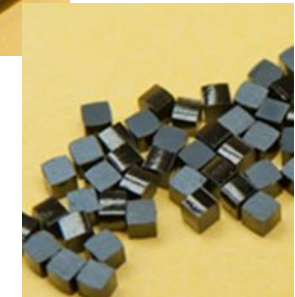
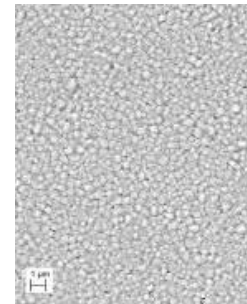
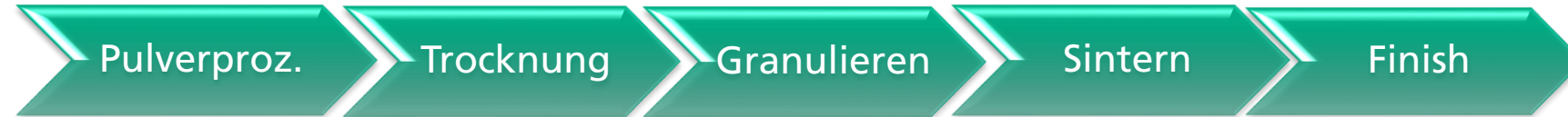
¹A. F. Ioffe, Halbleiter-Thermoelemente, Akademie-Verlag, Berlin (1957)

- Verlängerung der Lebensdauer und Zuverlässigkeit



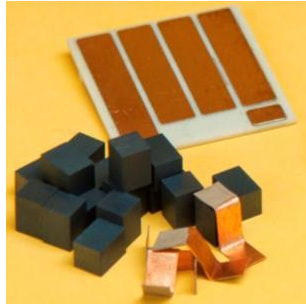
- vereinfachte Herstellung von Modulen

Vorteil: Herstellung – keramischer Thermoelektrika



- Konventionelle Keramikherstellungsrouten
- Etablierte Verfahren und Anlagen in der Keramikindustrie verfügbar

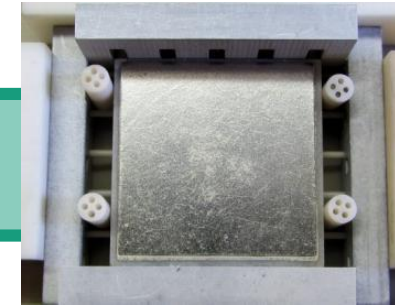
Vorteil: Herstellung – keramischer Thermoelektrikmodule



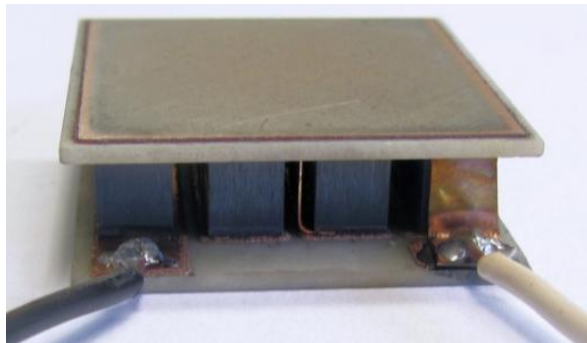
Cu-AlN Substrate,
TiO_x Schenkel, Cu Verbinder



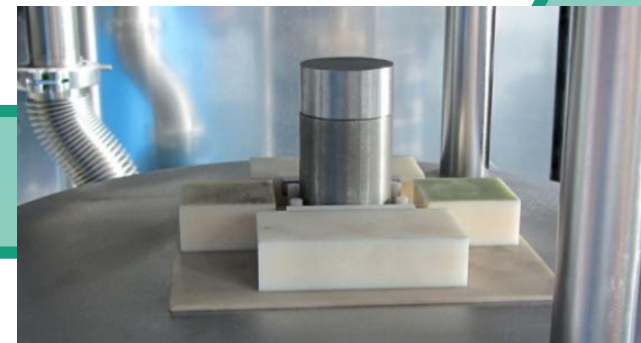
Montage der TiO_x
Schenkel zum Fügen



Aufgebautes
Modul



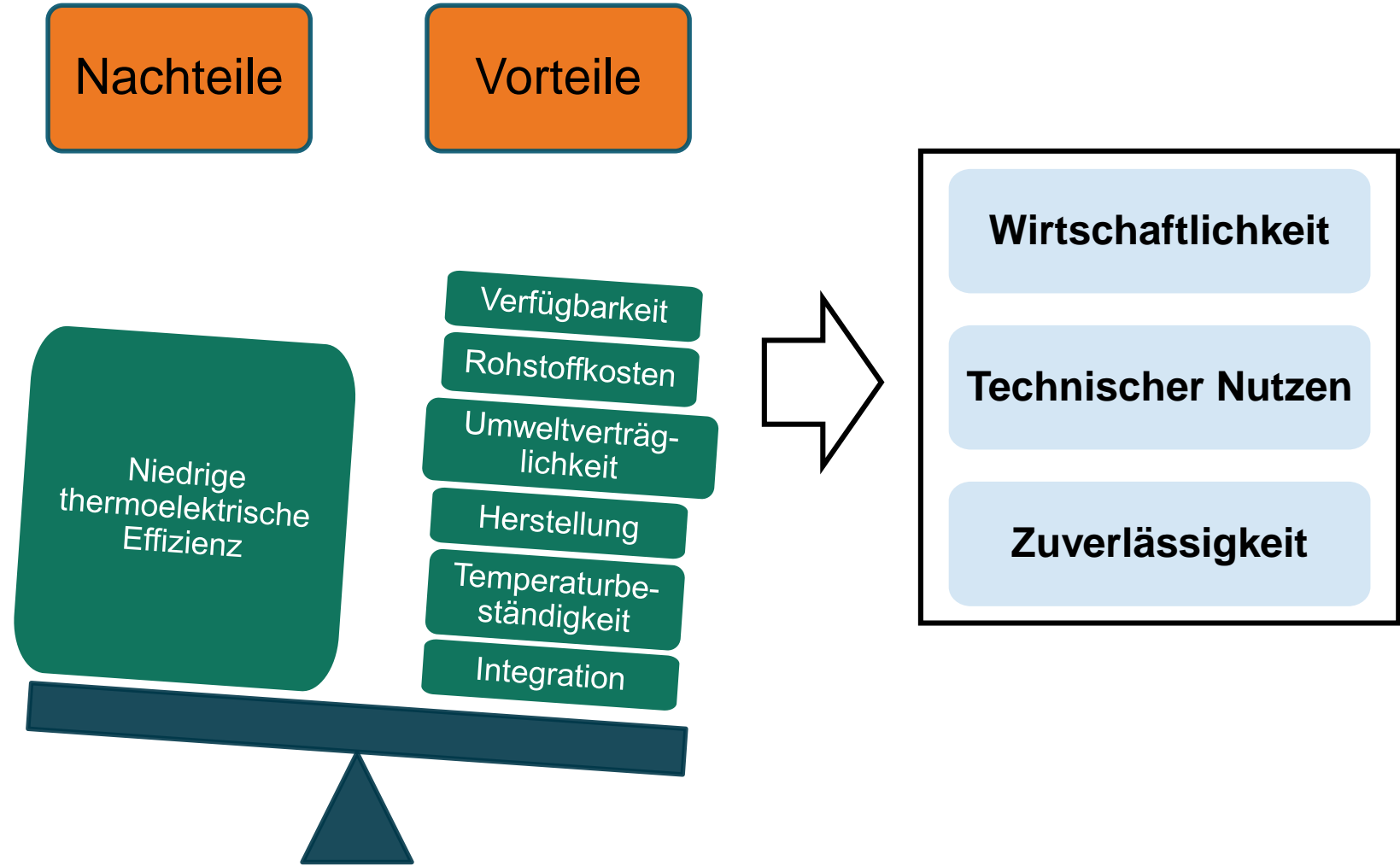
Modul mit elektrischen Anschlüssen



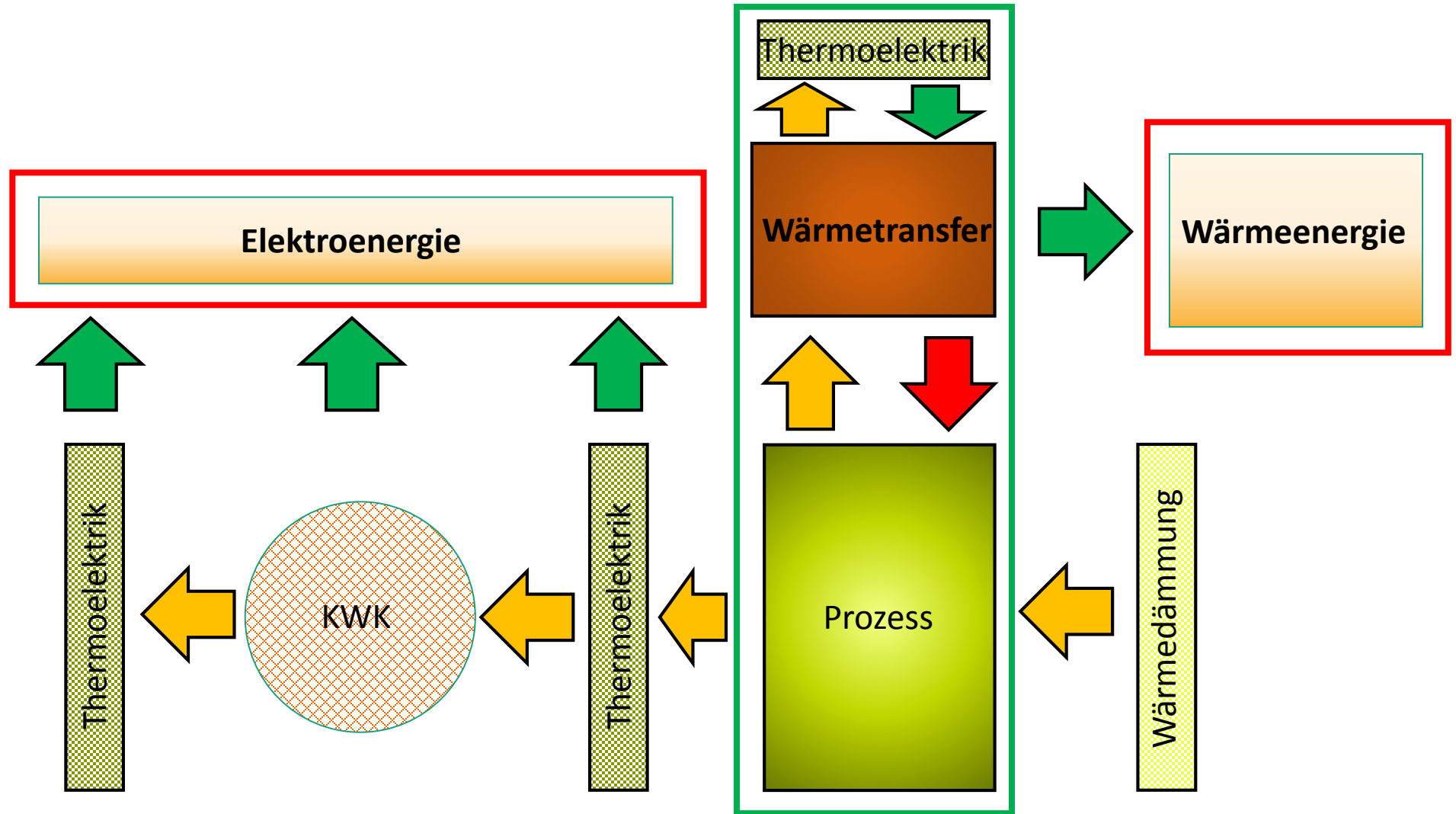
Vakuumlöten

Thermoelektrische Keramikmodule

$$ZT = \frac{S^2 \cdot \sigma}{\kappa} \cdot T_m$$



Integration von TEG in ein Abwärme-Wirtssystem



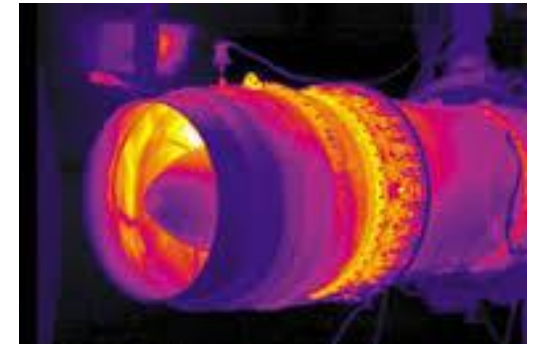
Zielorientierte Integration von Thermoelektrischen Generatoren

■ Welches Ziel steht im Vordergrund?

- Generieren von möglichst viel Elektroenergie
- Gesamtwirkungsgrad der Anlage erhöhen
- Autarke Elektroenergieversorgung für das Gesamtsystem
- Autarke Energiebereitstellung für den Notfall
- energieautarke Kommunikations- / Sensorfunktionen

■ Welche Einsatzbedingungen liegen vor?

- Wie viel Abwärme steht zur Verfügung?
- Welche Rückkopplungen durch den TEG in das Gesamtsystem sind zulässig?
- Welche Temperaturbelastung / Korrosionsbelastung / mechanische Belastung durch das Gesamtsystem auf den TEG treten auf?



Ziel: Elektroenergie bereitstellen

■ Technisch – wirtschaftlicher Rahmen:

- Wirtschaftlichkeit ergibt sich aus dem Wert: **€/W**
- Nutzen ergibt sich aus dem Verhältnis: generierte Energie/Energiebedarf

■ Lösungsansätze:

- Wirkungsgrad des TEG maximieren
- Kombination von verschiedenen Abwärmewandlern (TEG, ORC, Dampfkraftmaschinen) und Optimierung des Gesamtsystems
- Maximale Nutzung der Abwärme zur Energiewandlung



Ziel: Gesamtwirkungsgrad der Anlage erhöhen + Kosten senken

■ Technisch – wirtschaftlicher Rahmen:

- Wirtschaftlichkeit ergibt sich aus Betriebskosten (vorher) – Betriebskosten (nachher) und Betriebskostensenkung : Investition

■ Lösungsansätze:

- Optimale Abstimmung von Prozesssystem und Abwärmenutzungssystem hinsichtlich des summierten energetischen Wirkungsgrades
- Optimale Kombination von TEG + weitere Systeme (ORC, Dampfkraftmaschinen) finden
- Betriebskosten der Abwärmenutzung minimieren
- Investitionskosten minimieren – d.h. kostengünstige Komponenten einsetzen



Ziel: autarke Elektroenergieversorgung für das Gesamtsystem

■ Technisch – wirtschaftlicher Rahmen:

- Wirtschaftlichkeit ergibt sich aus verringerten Investitions- und Betriebskosten im Verhältnis zu konventionellen Lösungen
- Nutzen ergibt sich aus z.B. Massereduzierung, vereinfachte Technik, Autarkie hinsichtlich Elektroenergie
- Hohe Anforderungen an Zuverlässigkeit

■ Lösungsansätze:

- TEG mit ausreichend hohem Wirkungsgrad auswählen
- Optimale Einbindung des TEG in das System
- Arbeitsteilige Funktion verschiedener Abwärmenutzungskonzepte denkbar, z.B. TEG versorgt andere Abwärmenutzungssysteme mit Elektroenergie



Ziel: autarke Energiebereitstellung für den Notfall

■ Technisch – wirtschaftlicher Rahmen:

- Wirtschaftlichkeit ergibt sich aus günstigem Sicherheitskonzept, geringem Wartungsaufwand
- Nutzen ergibt sich aus Betriebssicherheit
- Robustheit und Langlebigkeit sichern die Zuverlässigkeit

■ Lösungsansätze:

- Dimensionierung entsprechend des Notfallbedarfs
- Kombination mit Energiespeichern
- Robuste und einfache TEG einsetzen



Ziel: energieautarke Kommunikations- / Sensorfunktionen

■ Technisch – wirtschaftlicher Rahmen:

- Wirtschaftlichkeit ergibt sich aus Einsparungen bei Anlageninvestitionen
- Nutzen ergibt sich aus störresistenten Kommunikations- und Sensorkomponenten, Masseeinsparung
- Hohe Zuverlässigkeit

■ Lösungsansätze:

- Elektrische Leistung angepasst an den Bedarf
- Wartungsfreie kleine TEG konzipieren
- Speicherung von Elektroenergie konzipieren



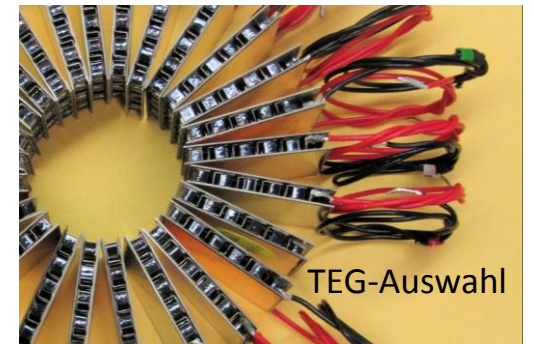
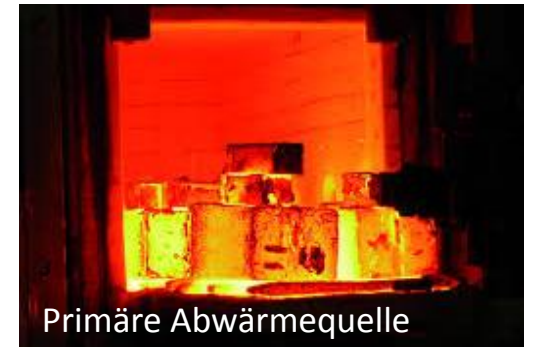
Einsatzbedingungen: Wie viel Abwärme steht zur Verfügung?

■ Anfallende Abwärmemenge und Exergie?

- Zielsetzung bei der Abwärmenutzung
- Direkte Nachnutzung als Wärmeenergie
- Direkte Nachnutzung als Elektroenergie
- Externe Nutzung von Wärme- und Elektroenergie
- Energiespeicherung

■ Welches Temperaturniveau steht zur Verfügung?

- Auswahl geeigneter TEG
- Kombinationsmöglichkeiten mit anderen Abwärmenutzungskonzepten
- Auswahl geeigneter Wärmeübertragerkonzepte



Einsatzbedingungen: Rückkopplungen durch den TEG

■ Thermische Rückkopplung

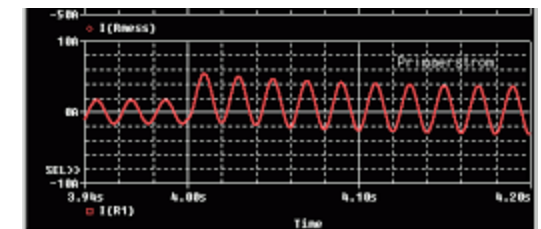
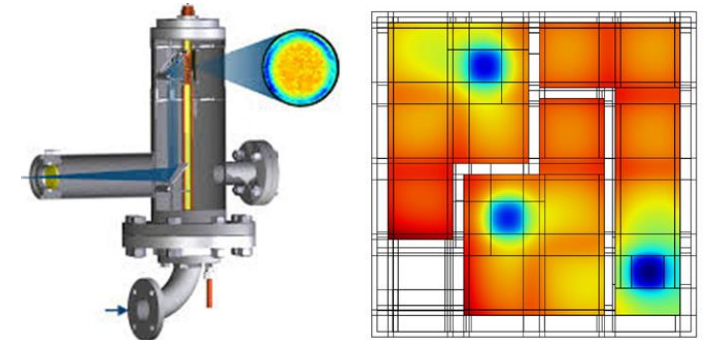
- Wärmestrom durch den TEG \Leftrightarrow Wärmedämmung
- Reduzierung der Exergie in der Abwärme

■ Mechanische Rückkopplung

- Erhöhung der Masse im Gesamtsystem
- Erzeugen von Gegendruck bei Abgasströmen

■ Elektrische Rückkopplung

- Einspeisung von Elektroenergie kann schwanken
- Transformation DC/AC und Spannung erforderlich



Einsatzbedingungen: Rückkopplungen des Systems

■ Thermische Rückkopplung

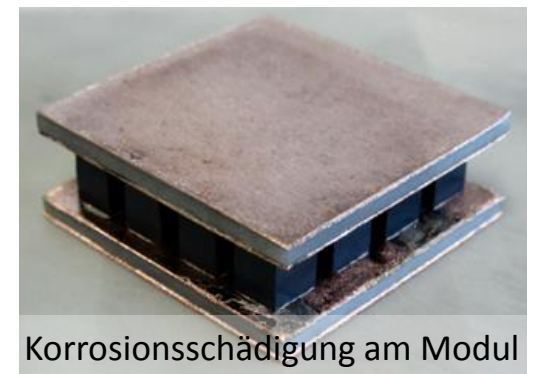
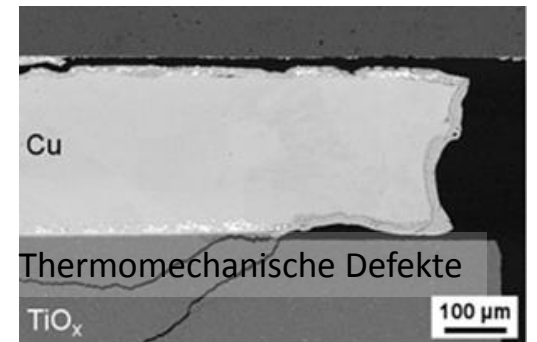
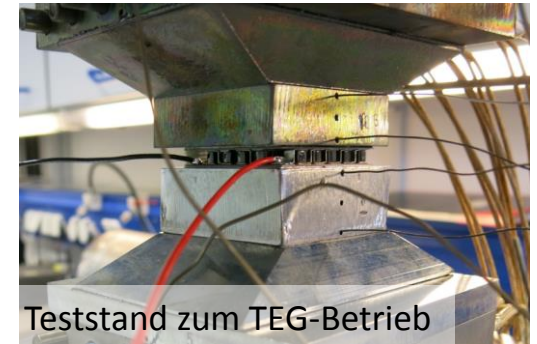
- Thermische Belastung auf der Heißseite des TEG
- Temperaturwechsel durch den Prozessverlauf

■ Mechanische Rückkopplung

- Dynamische Vibrationen und Schwingungen
- Statische Druck- und Zugbelastungen
- Thermomechanische Belastungen durch unterschiedliche Ausdehnung

■ chemische Rückkopplung

- Korrosive Fluide im Wirtssystem
- Festkörperreaktionen mit dem Wirtssystem und im TEG

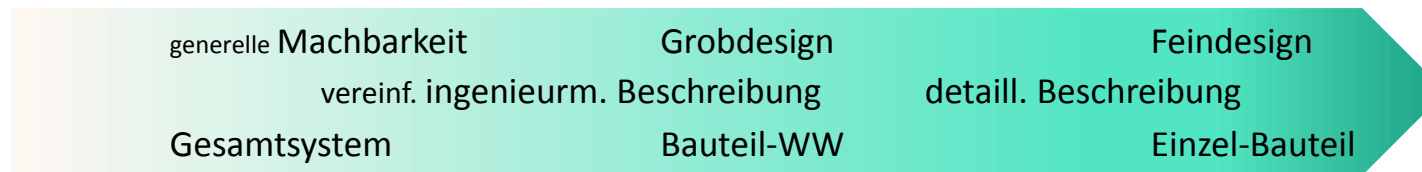


Simulationsbeispiel für einen TEG

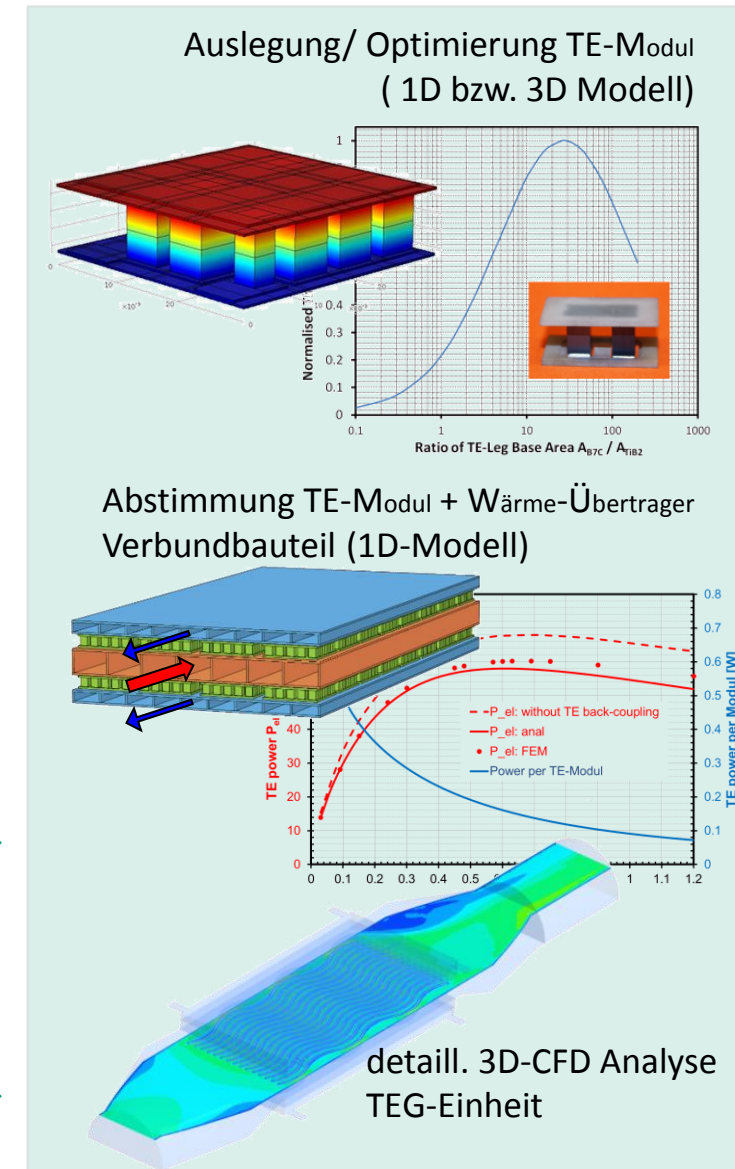
■ Aufgaben/ Ziele der Simulation

- Beurteilung Machbarkeit/ Wirtschaftlichkeit
- Unterstützung bei Auslegung/ Optimierung der Komponenten/ Systeme
 - Erreichen nutzerdefin. Spezifik.: TE-Leistung, Wirk.grad, Druckverlust ...
 - thermische Abstimmung TEG \Leftrightarrow Wärmekoppler \Leftrightarrow Gesamtsystem
 - Optim.sziele: max. bzw. Mindest-Leistung, Limit. Druckverlust, Kosten ...
- Vermeidung/ Reduzierung von Hardware-Design-Iterationen

■ Konzept: hierarchische Modellierung

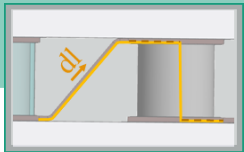
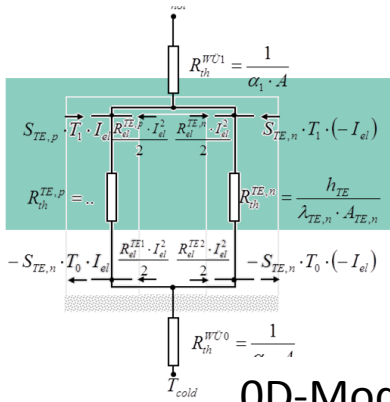


■ Werkzeuge: gekoppelte therm. + elektr. + Strömungs-Simulation

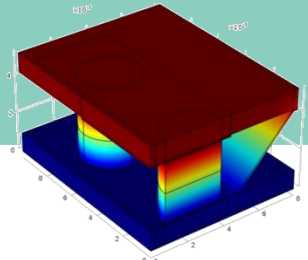


Simulative Entwicklungsunterstützung:

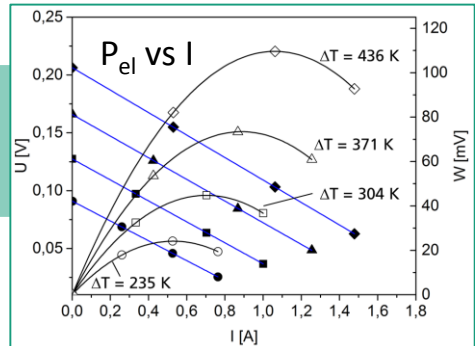
Bsp.: TE-Modul Auslegung



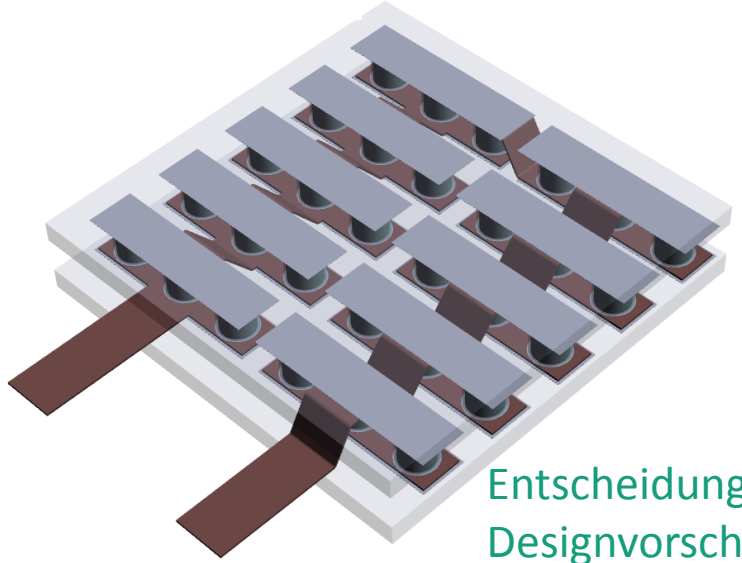
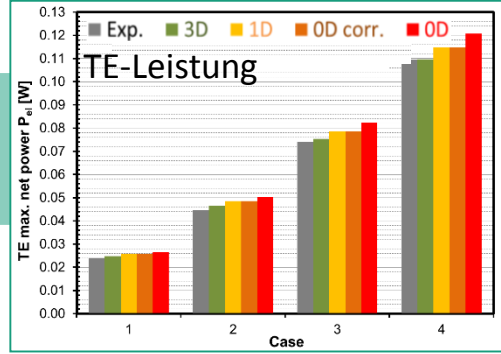
1D-Modell



3D-Modell

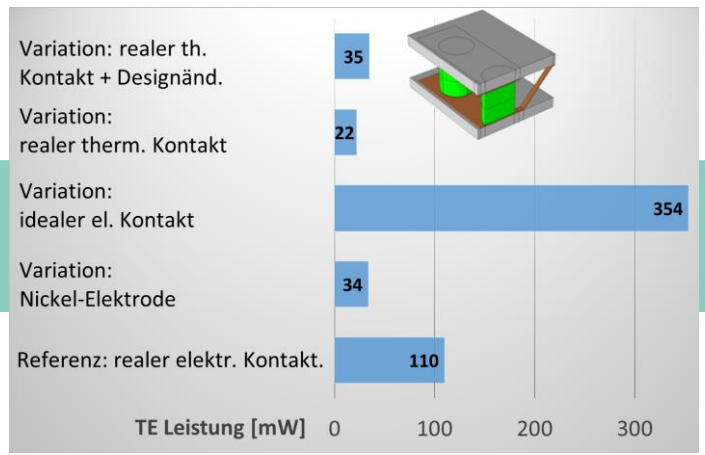


Verifikation an Experiment



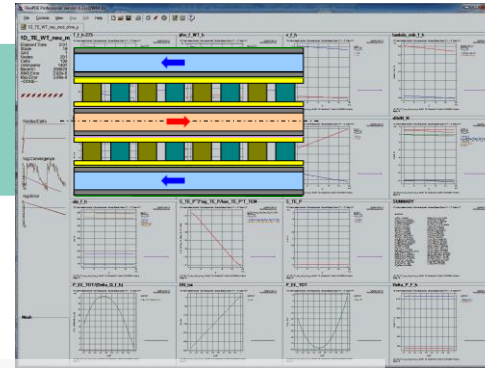
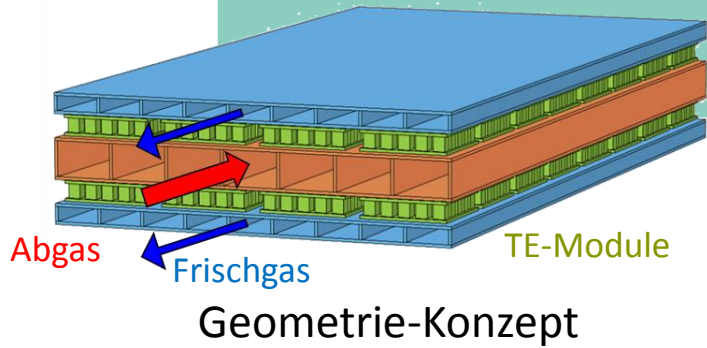
Entscheidung:
Designvorschlag (CAD)

Varianten-Analyse + Vergleich

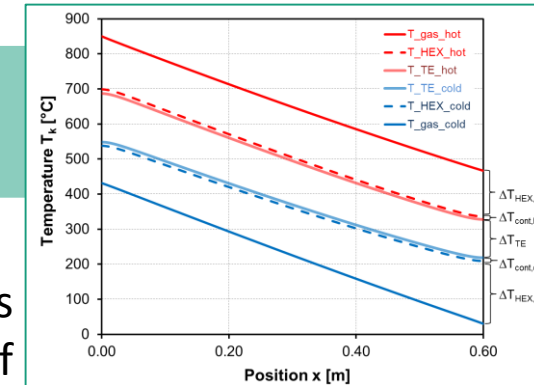


Simulative Entwicklungsunterstützung:

Bsp.: Diskussion Konzept Abgasrekuperator mit integriertem TEG

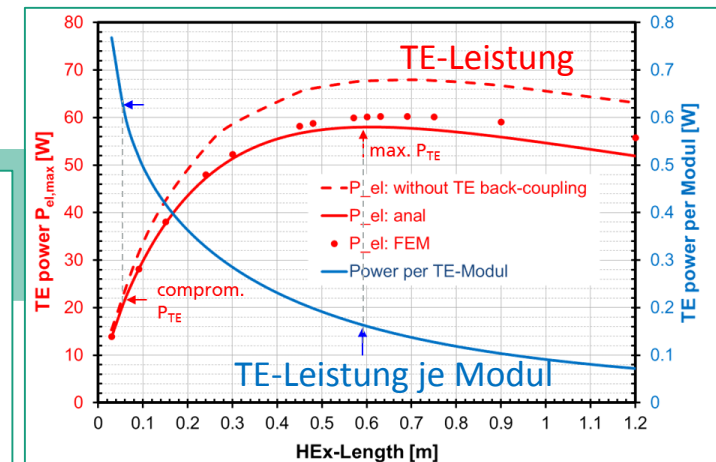
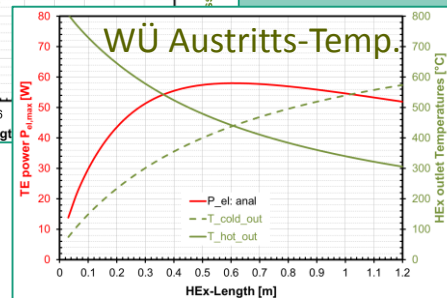
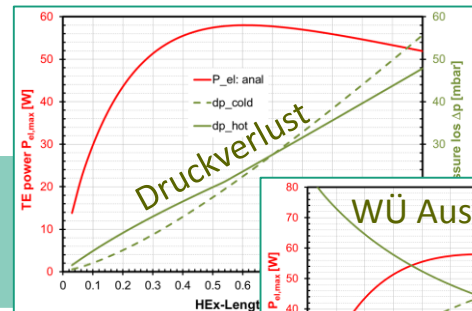


Bsp.-Ergebnis
T-Verlauf



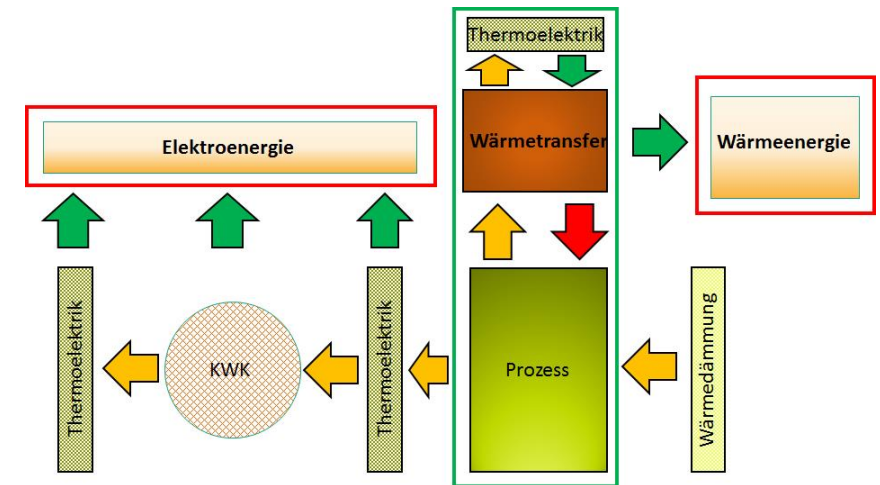
Bsp. Geometrie-Variations-Analyse (WÜ-Länge)

Beurteilung
+
Designvorschlag



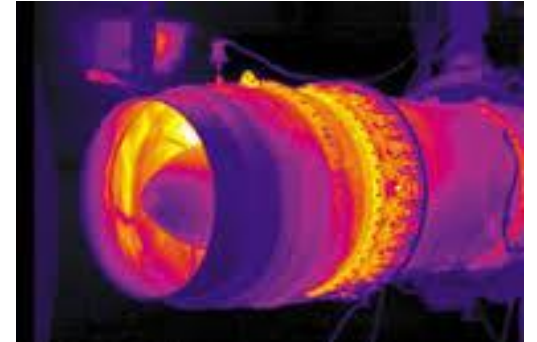
Neue Optionen mit keramischen Thermoelektrika

- Nutzung von ΔT im Hochtemperaturbereich z.B: 1000 – 800°C
 - Mehr Exergie wird zugänglich = Erhöhung des Systemwirkungsgrads in Kombination mit KWK
- Flexible Einsatztemperaturen
 - vielfältige Einsatzbedingungen zugänglich
- Geringe thermische Ausdehnungskoeffizienten
 - Toleranz gegenüber Temperaturschwankungen, Lastwechsel
- Hohe chemische Stabilität
 - Keine Alterung elektrischer und thermischer Kontakte
 - Hohe Betriebsstabilität
- Kostengünstige Herstellung bereits etabliert
 - Geringe Produktkosten



Ausblick

- Entwicklungsperspektiven keramischer TEG
 - Niedrige Modulkosten sind erreichbar: 1-5 Euro / Modul \Rightarrow 0,1 W/€_{invest.}
 - Wirkungsgrad keramischer TEG mit $ZT=0,5$: 3-5 %
 - Spezifische Masse ist niedrig, Kennwert 20 W/kg erreichbar
 - Wartungsfreiheit, Betriebskosten \approx 0
 - Weites Temperaturfenster zugänglich: 200...1200°C
- Einsatzkonzepte für keramische TEG:
 - Kostengünstiger Energiewandler für geringe Leistungen
 - Energiequelle für autarke Systeme mit geringem Leistungsbedarf
 - Energieversorgung zur Absicherung von Steuerung + Kommunikation
 - Ergänzung für andere Abwärmesystem im Hochtemperaturbereich



Danksagung

- Dank an alle beteiligten Kollegen
 - Dr. Bing Feng
 - Dr. Axel Rost
 - Dr. Katja Wätzig
 - Dr. Susan Conze
 - Dr. Isabel Kinski
 - Dr. Andreas Pönicke
 - Mario Trache
 - Axel Bales
 - Sabine Henschke
 - Marcel Dannowski

- Dank für die finanzielle Unterstützung an die Europäische Gemeinschaft (EFRE) und den Freistaat Sachsen (TE-K-System, Fkz. 3000644286)



Europa fördert Sachsen.

