

Skutterudit: Leistungsstarkes Material für thermoelektrische Anwendungen

Dr. Rebekka Taubmann und Katrin Tamang

Die Bedeutung von thermoelektrischen Materialien und deren Einsatzmöglichkeiten

Die Optimierung der Energieeffizienz ist eine der großen Herausforderungen des 21. Jahrhunderts. In vielen industriellen Bereichen entstehen derzeit enorme Mengen ungenutzter Wärmeenergie. In Bereichen wie Schmelzöfen, Verbrennungsanlagen, Kraftwerken oder Kraftfahrzeugen fällt sogenannte Abwärme an. Diese kann zur Erzeugung elektrischer Energie genutzt werden. Neben dem positiven Umweltaspekt trägt dies auch maßgeblich dazu bei, den Gesamtwirkungsgrad und die Wirtschaftlichkeit von industriellen Anlagen zu erhöhen. Hierbei kommt die Thermoelektrik ins Spiel.

Sogenannte thermoelektrische Generatoren werden entwickelt und können überall dort zum Einsatz kommen, wo nutzbare Temperaturdifferenzen zur Verfügung stehen. Voraussetzung für solche Anwendungen ist die Entwicklung thermoelektrischer Materialien mit hoher Leistungsfähigkeit.

Ermittlung der thermophysikalischen und thermoelektrischen Eigenschaften

Für die Entwicklung und Optimierung thermoelektrischer Materialien ist die Kenntnis der thermophysikalischen und thermoelektrischen Eigenschaften unerlässlich. Zur Beurteilung der Leistungsfähigkeit wird der ZT -Wert (Figure of Merit) herangezogen. Diese

thermoelektrische Gütezahl beschreibt, wie gut oder schlecht ein spezielles Material für den Einsatz in einem thermoelektrischen Generator geeignet ist. Der ZT -Wert gibt somit Aufschluss über die Effizienz des Materials.

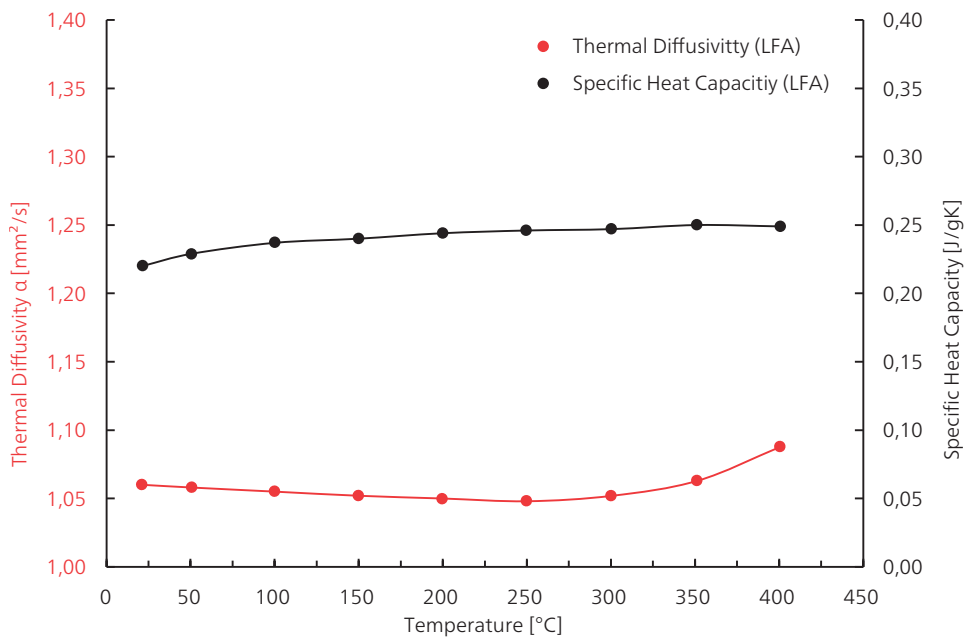
$$ZT = \frac{S^2 \cdot \sigma}{\lambda} \cdot T \quad \lambda = \rho \cdot c_p \cdot a$$

Mit der SBA 458 *Nemesis*® lassen sich der Seebeck-Koeffizient S und die elektrische Leitfähigkeit σ simultan ermitteln. Mit der LFA werden die spezifische Wärmekapazität c_p und die Temperaturleitfähigkeit a direkt gemessen. Zusammen mit der Dichte ρ lässt sich die Wärmeleitfähigkeit λ bestimmen.

NETZSCH bietet mit der SBA 458 *Nemesis*® und den Laserflash-Apparaturen LFA 427, LFA 457 und LFA 467 eine Komplettlösung zur Bestimmung des ZT -Wertes an.

Skutterudit als geeignetes Material für thermoelektrische Anwendungen

Derzeit verhindern enorme Entwicklungskosten und der bislang geringe Wirkungsgrad häufig den Einsatz thermoelektrischer Materialien. Um diese Hürde zu überwinden, gilt es, durch Neuentwicklungen und Modifikationen den Wirkungsgrad der Thermoelektrika erheblich zu steigern.



1 Messung der Temperaturleitfähigkeit (rote Kurve) und der spezifischen Wärmekapazität (schwarze Kurve) mit der LFA-Methode

Ziel ist es, Materialien zu entwickeln, die eine geringe Wärmeleitfähigkeit λ und gleichzeitig eine hohe elektrische Leitfähigkeit σ und einen großen Seebeck-Koeffizienten S aufweisen. Die Schwierigkeit hierbei liegt in dem Umstand begründet, dass sich diese drei Größen nur bedingt unabhängig voneinander beeinflussen lassen.

Vor allem Skutterudite hat das Potenzial für hervorragende elektrische Eigenschaften. Skutterudite ist ein Material aus Kobalt und Arsen, häufig verunreinigt durch Seltene Erden. Natürlicher Skutterudite gehört zur Mineralklasse der Sulfide. Es verdankt seinen Namen dem Fundort Skutterud in Norwegen. Dort wurde das natürlich vorkommende Mineral CoAs_3 1928 erstmals gefunden. Jedoch entdeckte man erst Mitte der 50er Jahre dessen hervorragende elektrische Eigenschaften. Skutterudite zeichnet sich aus durch eine sehr hohe Ladungsträgerbeweglichkeit und einen Seebeck-Koeffizienten mittlerer Größe. Dem steht jedoch eine viel zu hohe thermische Leitfähigkeit entgegen, was einen effizienten Einsatz in thermoelektrischen Anwendungen zu diesem Zeitpunkt nicht möglich machte. In den 70er Jahren entdeckte man die für Skutterudite charakteristische Kristallstruktur, welche optimal modifiziert werden kann. Zwei Hohlräume in der Elementarzelle lassen sich durch das

Einbringen von Fremdatomen füllen. Auf diese Weise lässt sich die thermische Leitfähigkeit von Skutterudite herabsetzen. Seitdem sind Skutterudite potenzielle Kandidaten für effizientere thermoelektrische Konverter, mit denen zum Beispiel Abwärme von Abgassystemen von Kraftfahrzeugen direkt in Strom umgewandelt werden könnten.

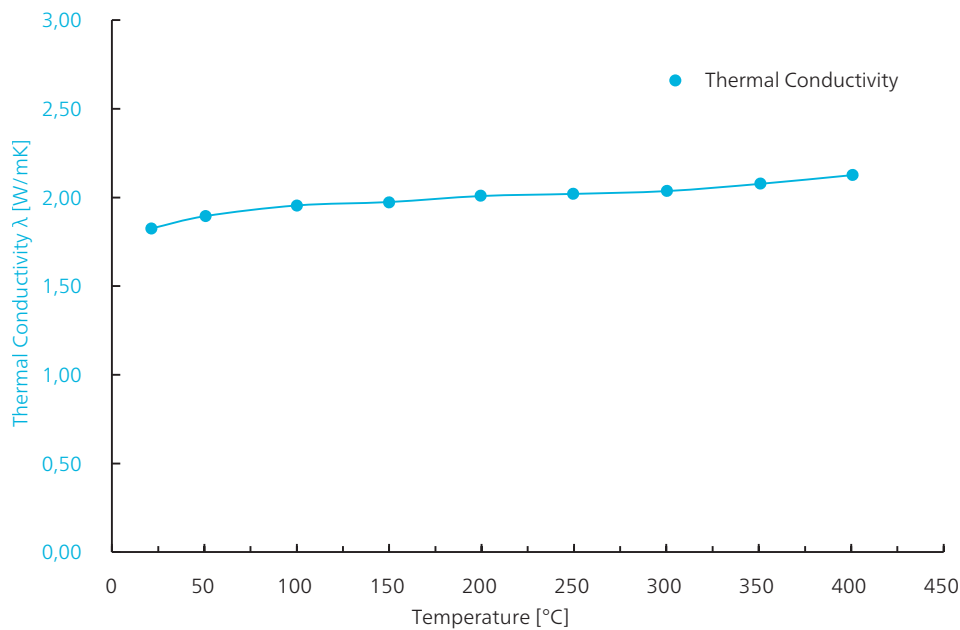
In den folgenden Messbeispielen wird gezeigt, wie sich der ZT -Wert von Skutterudite anhand einer einzigen Probe ermitteln lässt.

LFA-Messungen

Zur Berechnung des dimensionslosen ZT -Werts von Skutterudite wird die Temperaturleitfähigkeit (Abbildung 1, rote Kurve) und die spezifische Wärmekapazität (Abbildung 1, schwarze Kurve) mit der LFA 467 *HyperFlash*® an einer Probe mit einem Durchmesser von 12,7 mm bestimmt. Die Messungen wurden zwischen Raumtemperatur und 400 °C durchgeführt.

Die Berechnung der Wärmeleitfähigkeit basiert auf den Ergebnissen, die mittels folgender Gleichung erhalten werden: $\lambda = \alpha \cdot c_p \cdot \rho$ (siehe Abbildung 2).

APPLICATIONNOTE Skutterudit: Leistungsstarkes Material für thermoelektrische Anwendungen



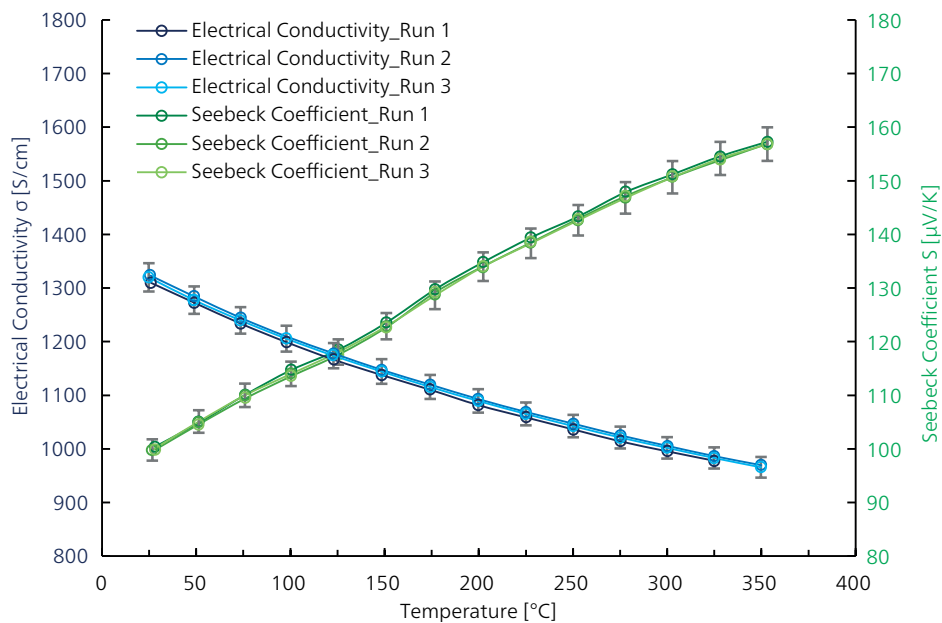
2 Ermittlung der Wärmeleitfähigkeit

SBA-Messung

Mit der bereits für die LFA-Messung verwendeten Probe werden der Seebeck-Koeffizient und die elektrische Leitfähigkeit mit der SBA 458 *Nemesis*® zwischen RT und 350 °C bestimmt. Der Seebeck-Koeffizient erhöht sich

von 100 $\mu\text{V}/\text{K}$ auf fast 160 $\mu\text{V}/\text{K}$, während die elektrische Leitfähigkeit von ca. 1300 S/cm auf 1000 S/cm abfällt.

Die Messergebnisse zeigen für beide Parameter eine ausgezeichnete Wiederholgenauigkeit ($\pm 2\%$) (siehe Abbildung 3).



3 Bestimmung des Seebeck-Koeffizienten und der elektrischen Leitfähigkeit mit der SBA 458 *Nemesis*® zwischen RT und 350 °C



- 4 Ein und dieselbe Probe kann für LFA- und SBA-Messungen gleichermaßen genutzt werden. Eine zusätzliche Probenpräparation zur Anpassung der Probengeometrie entfällt.

ZT-Wert

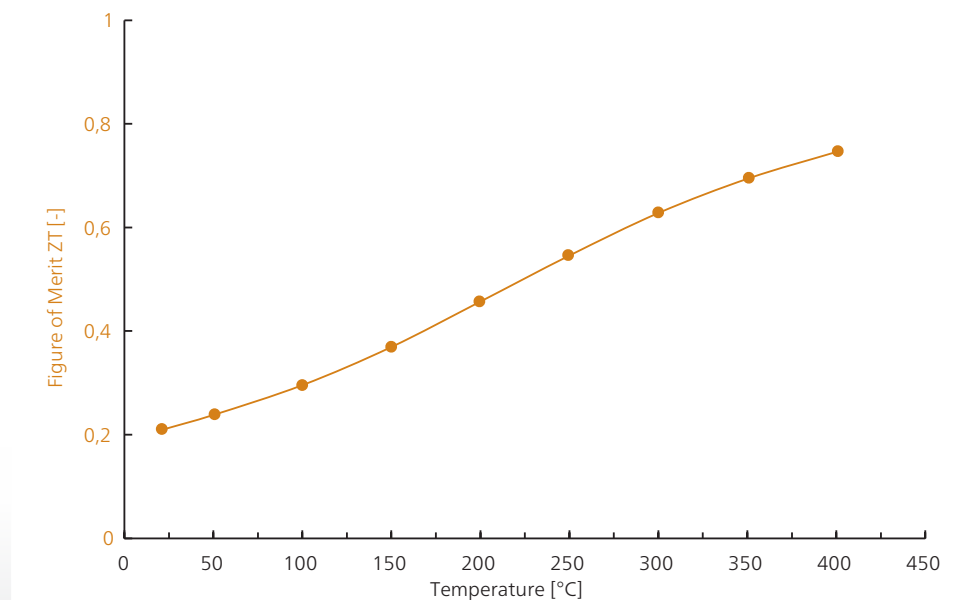
Der ZT-Wert wird anhand der mittels LFA und SBA erhaltenen Ergebnisse an derselben Probe (siehe Abbildung 4) nach folgender Gleichung berechnet:

$$ZT = \left(\frac{S^2 \sigma}{\lambda} \right) T$$

Der Plot in Abbildung 5 stellt die Zunahme des ZT-Werts zwischen Raumtemperatur und 400 °C mit einem Maximum bei 0,75 dar.

Zusammenfassung

Es wurde gezeigt, dass sich die thermophysikalischen Eigenschaften einschließlich Temperatur- und Wärmeleitfähigkeit, spezifische Wärmekapazität, Seebeck-Koeffizienten und elektrische Leitfähigkeit an ein und derselben Probe bestimmen lassen. Der Anwender spart kostbare Zeit, da eine zusätzliche Probenpräparation zur Anpassung der Probengeometrie entfällt.



- 5 Zunahme des ZT-Werts zwischen Raumtemperatur und 500°C. Das Maximum liegt bei 0,75