DIE PHYSIKALISCHEN GRUNDLAGEN DER THERMOELEKTRISCHEN EFFEKTE

Karl-Heinz Gresslehner
karl.gresslehner@fh-wels.at

Energietag, 31. August 2015

HAGENBERG | LINZ | STEYR | WELS

OBERÖSTERREICH

UNIVERSITY OF APPLIED SCIENCES UPPER AUSTRIA

Inhalte

- **Wärmeflußeffekte in Leitern** (nur 1D Betrachtung)
- **Was ist Thermoelektrizität**
- **Seebeck-, Peltier- und Thomson Effekt**
- **Wofür wird Thermoelektrizität verwendet** (mit Anwendungsbeispiel Müllverbrennung AVE – Wels)
- **Vom Seebeck-Koeffizienten zum Thermoelement**
- **Wirkungsgrad eines TEG** (Gütezahlen, figure of merit)
- **Ausblick**

UNIVERSITY OF APPLIED SCIENCES UPPER AUSTRIA OBERÖSTERREICH

Wärmeflußeffekte in Leitern

Im Zusammenhang mit einem **Wärmestrom** Φ, einem **elektrischen Strom I** und einem **Magnetfeld H** können 3 unterschiedliche Effekte auftreten (Transportphänomene):

- **thermoelektrische Effekte**
- **thermomagnetische Effeke**
- **galvanomagnetische Effekte**

UNIVERSITY OF APPLIED SCIENCES UPPER AUSTRIA OBERÖSTERREICH

Was ist Thermoelektrizität

Thermoelektrizität ist die **direkte Umwandlung** von **Wärme** in **elektrischen Strom** und umgekehrt → **3 reversible thermoelektrische Effekte**

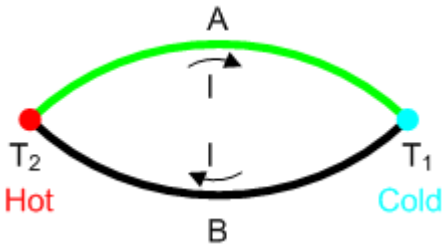
- **Seebeck- Effekt** (thermoelektrischer Generator **- TEG)**
- **Peltier-Effekt** (thermoelektrischer Kühler – **TEC**)
- **Thomson-Effekt** (3. thermoelektr. Effekt)

Die thermoelektrischen Effekte sind die Folge der beweglichen Ladungsträger in einem Leiter („Elektronengas“).

→ **Diffusionsprozesse** durch **Temperaturgradienten**

Seebeck-Effekt

Thomas Johannes Seebeck (dt. Physiker, 1823):

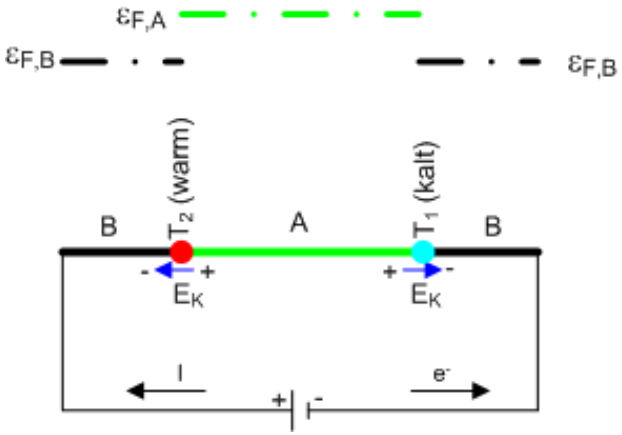


In einem Metallring aus zwei verschiedenen Metallen entsteht ein magnetisches Feld !! (Oersted), wenn die beiden Kontaktstellen auf unterschiedliche Temperaturen gebracht werden **(Thermostrom, Thermospannung)**.

Peltier-Effekt

Jean Charles Athanasa Peltier (Schweizer Uhrmacher, 1834):

Umkehrung des Seebeck-Effekts.



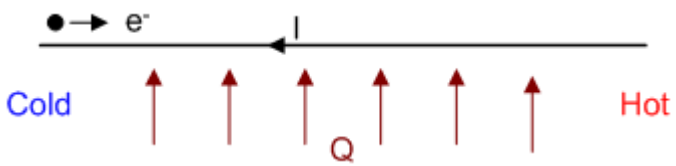
Je nach Stromrichtung erwärmt sich die eine Kontaktstelle und die andere kühlt sich ab.

Der Grund sind die unterschiedlichen Fermi-Niveaus in den beiden Materialien (→ **elektrische Doppelschicht** → **Kontaktspannung**). An der einen Kontaktstelle müssen die Ladungsträger Energie aufnehmen (kalte Seite) und an der anderen Kontaktstelle geben sie Energie ab (warme Seite).

Thomson-Effekt

William Thomson (Lord Kelvin) (irischer Physiker, 1856):

In einem stromdurchflossenen Leiter, der zugleich einen Temperaturgradienten aufweist entsteht (zusätzlich zur Joule‘schen Wärme) die sogenannte **Thomson Wärme** (kann positiv oder negativ sein).



Elektronen nehmen aus der Umgebung Wärme auf um lokales Energiegleichgewicht zu erreichen

Wofür wird Thermoelektrizität verwendet

TEG: TEG sind ein wesentlicher Bestandteil des Energie Recycling. TEG stellen eine Möglichkeit dar, um z. B Abwärmeströme in Müllverbrennungsanlagen, sonstige industrielle Prozesse (Metallverarbeitung, chemische Prozesse), Automobilindustrie, Raumfahrt, Militär etc. nutzbar zu machen.

TEC: werden zum Bau von Kühl- und Heizgeräten verwendet (keine Kühlmittel erforderlich). Durch Umpolen wird das Kühlgerät zum Heizgerät.

TEG und TEC haben den Vorteil, daß sie **keine bewegten Teile** benötigen, **geräuschlos** und **skalierbar** sind.

UNIVERSITY OF APPLIED SCIENCES UPPER AUSTRIA OBERÖSTERREICH

Einsatz eines TEG bei der AVE – Wels

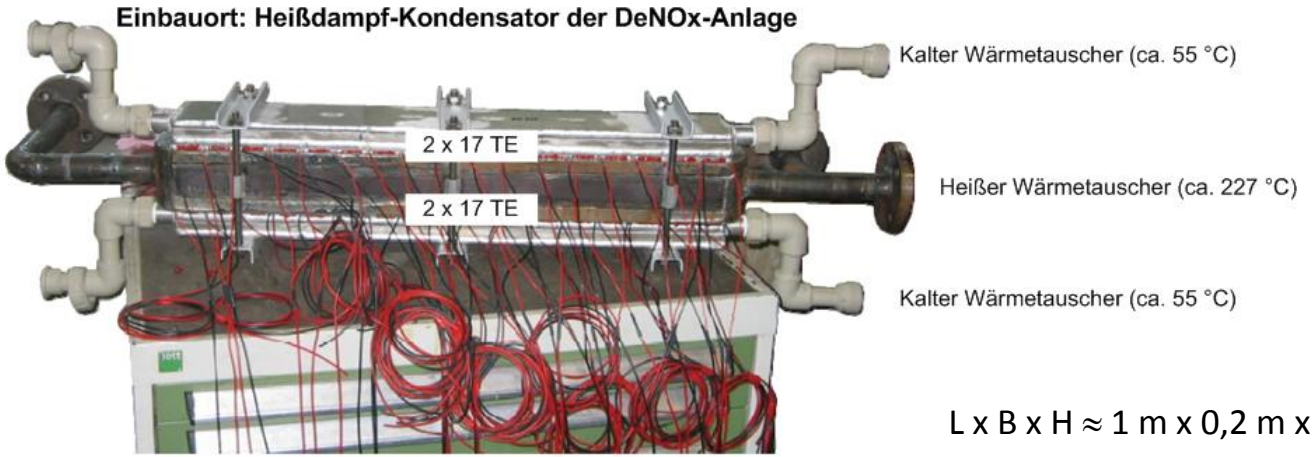


Abbildung 3-3: Thermoelektrischer Wärmetauscher vor dem Einbau in die Anlage

L x B x H ≈ 1 m x 0,2 m x 0,2 m

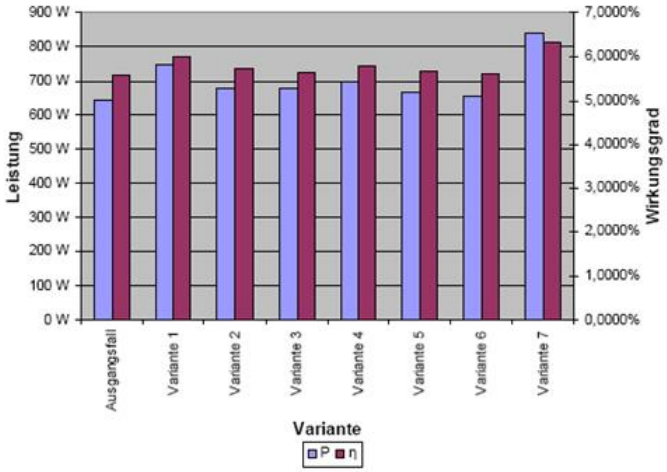


Abbildung 5-6: Leistung und Wirkungsgrad von Standardfall und allen Verbesserungsvarianten

Quelle: [9]

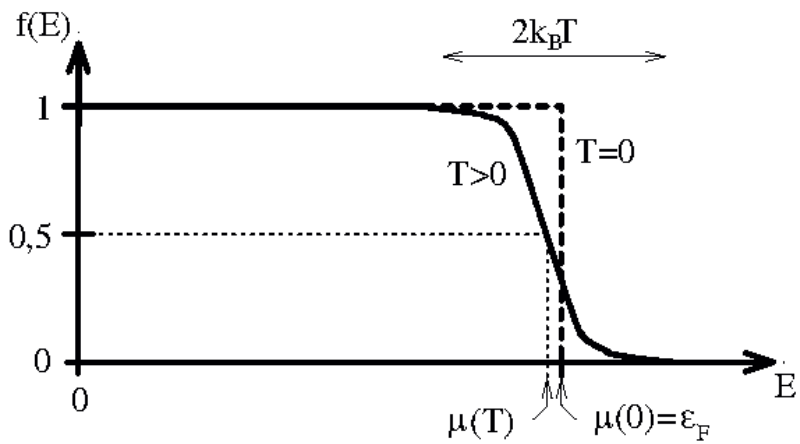
Fermi-Dirac Verteilungsfunktion

$f(\varepsilon) = \frac{1}{1+e^{(\varepsilon-\mu(T))/k_B T}}$ .. **Teilchen mit halbzahligem Spin ($\mu(0)=\varepsilon_{F,0}$) [1]**

$\mu = \varepsilon_{F,0}[1 - \frac{\pi^2}{12}\frac{k_B{}^2T^2}{\varepsilon_{F,0}}]$ … **(NB: n = const und $k_BT << \varepsilon_{F,0}$) [2]**

Das <u>chemische Potential **μ**</u> ist jene Energie bei der die Besetzungswahrscheinlichkeit **50%** ist.

Bei der Temperatur T beträgt die **„Verschmierung“** ca. 2 - $3k_BT$.



Metall: $\varepsilon_{F,0} \approx 5$ eV (typ. Wert),
T = 300 K → $\varepsilon \approx 1/40$ eV

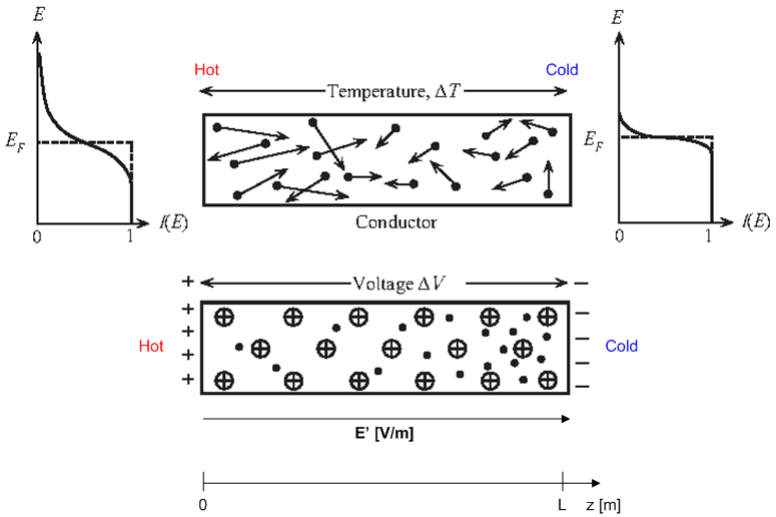
$\frac{\Delta\mu}{\varepsilon_{F,0}} = -5{,}64.10^{-5}$ … sehr geringe Abhängigkeit von der Temperatur

beachte: **$2k_BT/\varepsilon_F \approx 1/100$**

UNIVERSITY OF APPLIED SCIENCES UPPER AUSTRIA OBERÖSTERREICH

Seebeck-Koeffizient: Thermodiffusion

Wir betrachten ein Metall mit einem Temperaturgradienten (Hot → Cold). Durch das Temperaturgefälle diffundieren die Elektronen vom höherenergetischen Bereich (Hot) in den nieder-energetischen Bereich (Cold). Es fließt solange ein **Thermodiffusionstrom** bis durch das aufgebaute elektrische Gegen-feld E‘ der weitere Ladungstransport verhindert wird → dynamisches Gleichgewicht → j = 0.



Quelle: [13]

$$E' = -\frac{d\phi}{dz} = S.\frac{dT}{dz} \qquad [3]$$

$S = -\frac{d\phi}{dT} = f(\mu,T)$ … Seebeck Koeffizient, absolute Thermokraft [V(K]

*Bei einer **2-Band Leitung** (n- und p-Typ Leitung) diffundieren beide Ladungsträgertypen zum kalten Ende und verringern dadurch S !!!*

Seebeck-Koeffizient für freie Elektronen (idealer Leiter)

Die Fermistatistik liefert für den Seebeck-Koeffizienten für freie Elektronen folgenden Ausdruck:

S = $\frac{\pi^2 kB}{2q} \frac{k_B T}{\varepsilon_{F0}}$ **… free electron model (parabolisches Band)** **[4]**

q = -e für n-Typ Leitung und q =+e für p-Typ Leitung

S < 0 für n-Typ Leitung

S > 0 für p-Typ Leitung

Cu: S = +1,70 µV/K @ 0 °C *… positiv ???*

UNIVERSITY OF APPLIED SCIENCES UPPER AUSTRIA OBERÖSTERREICH

Seebeck-Koeffizient mit Berücksichtigung von Wechselwirkungen (realer Leiter)

In einem realen Festkörper **wechselwirken** die Leitungselektronen mit den **Atomrümpfen (V ≠ 0)** und den **Gitterschwingungen (Phononen)**. Dadurch kommt es zu **Streumechanismen** der Elektronen.

$$S = \frac{\pi^2 kB}{3q} \frac{k_B T}{\varepsilon_F} x = \frac{2k_B{}^2}{3q\hbar^2} m^* \left(\frac{\pi}{3n}\right)^{2/3} xT \quad \text{… Mott – Jones Modell} \qquad [5]$$

x ist eine Materialkonstante die die Energieabhängigkeit der Transport-parameter berücksichtigt

Beachte: **σ = qnμ**

wenn n↑ → σ↑ und S↓

UNIVERSITY OF APPLIED SCIENCES UPPER AUSTRIA OBERÖSTERREICH

Seebeck-Koeffizienten für Metalle

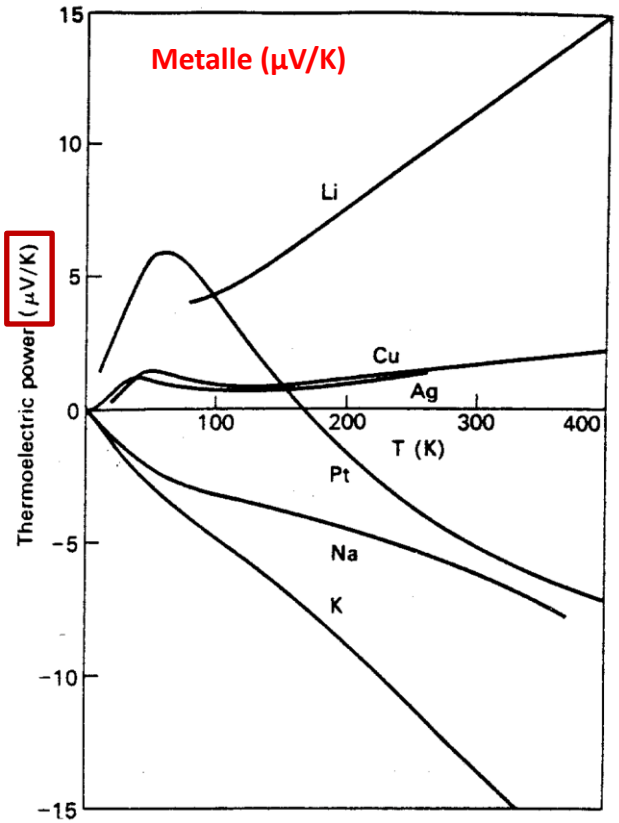
Table 1
Seebeck coefficients of selected metals (from various sources).

	Metal	S at 0 °C (μV K^{-1})	S at 27 °C (μV K^{-1})	E_F (eV)	x
negativ	Na		−5	3.1	2.2
	K		-12.5	2.0	3.8
	Al	−1.6	−1.8	11.6	2.78
	Mg	−1.3		7.1	1.38
	Pb	−1.15	−1.3		
	Pd	−9.00	−9.99		
	Pt	−4.45	−5.28		
positiv	Mo	+4.71	+5.57		
	Li	+14		4.7	−9.7
	Cu	+1.70	+1.84	7.0	−1.79
	Ag	+1.38	+1.51	5.5	−1.14
	Au	+1.79	+1.94	5.5	−1.48
	Zn			9.4	

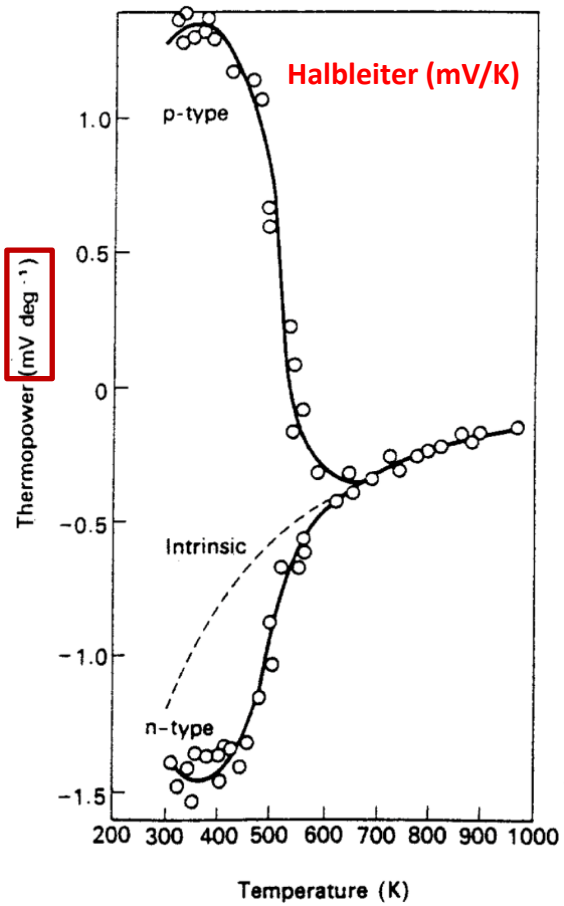
Quelle: [13]

UNIVERSITY OF APPLIED SCIENCES UPPER AUSTRIA OBERÖSTERREICH

Seebeck-Koeffizienten für Metalle und Halbleiter



Quelle: [8]



Quelle: [8]

Boltzmann-Gleichung

Die **Boltzmann'sche Transportgleichung** liefert für Metalle und Halbleiter einen allgemeinen Zusammenhang, zwischen der **elektrischen Stromdichte und den Gradientenfeldern:**

$$j = \sigma\left(E - S.\frac{dT}{dz} - \frac{1}{q}\frac{d\mu}{dz}\right) \qquad [6]$$

oder

$$\boxed{\mathbf{E = \underbrace{\frac{j}{\sigma}}_{\text{ohmsches Gesetz}} + \underbrace{S.\frac{dT}{dz}}_{\text{Thermodiffusions-strom}} + \underbrace{\frac{1}{q}\frac{d\mu}{dz}}_{\text{Diffusionsstrom durch Energiegefälle}}} \qquad [7]}$$

UNIVERSITY OF APPLIED SCIENCES UPPER AUSTRIA OBERÖSTERREICH

Thermodiffusionsspannung in einem homogenen Leiter (j=0)

Wir betrachten ein homogenes Leiterstück, an das <u>keine äußere Spannung</u> angelegt wird **(j = 0)**. Die Enden seien auf den Temperaturen T_1 und T_2. Wie groß ist die entstehende Potentialdifferenz?

$$U_{w,k} = \phi_2 - \phi_1 = -\int_{z=T_1}^{z=T_2} E.dz = -\int_{z=T_1}^{z=T_2} \left(S.\frac{dT}{dz} + \frac{1}{q}.\frac{d\mu}{dz}\right).dz \qquad [8a]$$

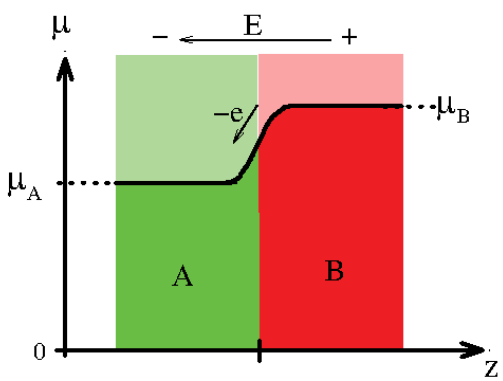
$$U_{w,k} = -S.(T_2 - T_1) - \frac{1}{q}.(\mu(T_2) - \mu(T_1)) \qquad [8b]$$

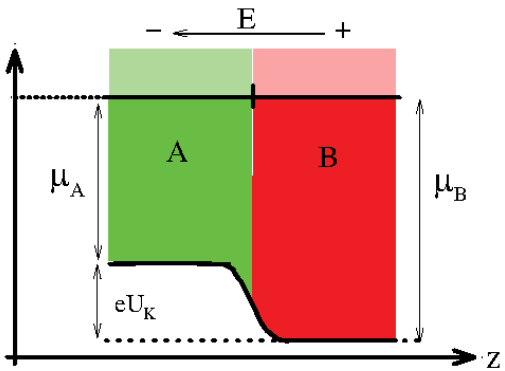
$$U_{w,k} = -S.(T_2 - T_1) + \underbrace{\frac{1}{q}.\frac{\pi^2.k_B^{\ 2}}{12.\varepsilon_{F,0}}.(T_2^2 - T_1^2)}_{\text{schwächt den Thermoeffekt ab}} \ \ldots \text{ nicht lineares Verhalten} \qquad [8c]$$

UNIVERSITY OF APPLIED SCIENCES UPPER AUSTRIA

Kontaktspannung zwischen zwei Materialien (j = 0, $\frac{dT}{dz}$ = 0)

Bringt man zwei Materialien **A** und **B** in Kontakt, so kommt es aufgrund der unterschiedlichen chemischen Potentiale zu einem Ladungsaustausch durch Diffusion → es entsteht eine elektrische Doppelschicht → **Kontaktspannung**.



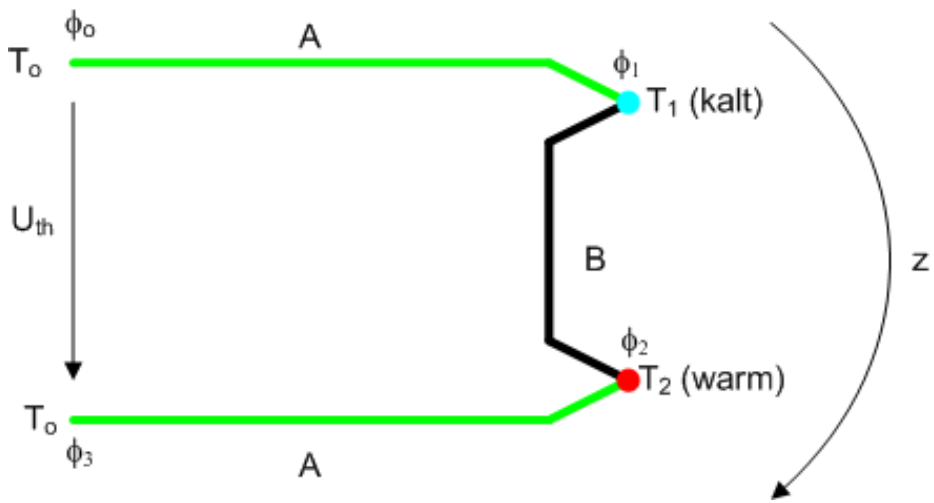


sei T = const → $\frac{dT}{dz}$ = 0 und j = 0

$$U_{K,BA} = \phi_{K,B} - \phi_{K,A} = -\frac{1}{q}\int_A^B \frac{d\mu}{dz}.dz = -\frac{1}{q}(\mu_B - \mu_A) \qquad [9]$$

Das Thermoelement (U_{th} für j = 0)

Wir berechnen die **Thermospannung** für folgendes System:



$$U_{th} = (\phi_3 - \phi_o)$$
$$= (\phi_1 - \phi_o)_A + (\phi_{K,B} - \phi_{K,A})_{T1} + (\phi_2 - \phi_1)_B + (\phi_{K,A} - \phi_{K,B})_{T2} + (\phi_3 - \phi_2)_A \qquad [10]$$

(remember: $E = S.\frac{dT}{dz} + \frac{1}{q}.\frac{d\mu}{dz}$ …… Boltzmann-Gleichung für j = 0)

Das Thermoelement (j = 0)

$$(\phi_1 - \phi_o)_A = - \int_{z=To}^{z=T_1} \left(S_A \frac{dT}{dz} + \frac{1}{q}\frac{d\mu}{dz} \right) . dz = - S_A.(T_1 - T_o) - \frac{1}{q}.[\mu_A(T_1) - \mu_A(T_o)] \qquad [11a]$$

$$(\phi_{K,B} - \phi_{K,A})_{T1} = - \frac{1}{q} \int_A^B \left(\frac{1}{q}\frac{d\mu}{dz} \right) . dz = - \frac{1}{q}.[\mu_B(T_1) - \mu_A(T_1)] \qquad [11b]$$

$$(\phi_2 - \phi_1)_B = - \int_{z=T_1}^{z=T_2} \left(S_B \frac{dT}{dz} + \frac{1}{q}\frac{d\mu}{dz} \right) . dz = - S_B.(T_2 - T_1) - \frac{1}{q}.[\mu_B(T_2) - \mu_B(T_1)] \qquad [11c]$$

$$(\phi_{K,A} - \phi_{K,B})_{T2} = - \frac{1}{q} \int_B^A \left(\frac{1}{q}\frac{d\mu}{dz} \right) . dz = - \frac{1}{q}.[\mu_A(T_2) - \mu_B(T_2)] \qquad [11d]$$

$$(\phi_3 - \phi_2)_A = - \int_{z=T_2}^{z=To} \left(S_A \frac{dT}{dz} + \frac{1}{q}\frac{d\mu}{dz} \right) . dz = - S_A.(T_o - T_2) - \frac{1}{q}.[\mu_A(T_o) - \mu_A(T_2)] \qquad [11e]$$

$$\mathbf{U_{th} = (S_A - S_B).(T_2 - T_1) = S_{AB}.\ (T_2 - T_1)} \qquad \mathbf{[12]}$$

→ *Keine Abhängigkeit von den Kontaktpotentialen* → *müssen aber gleich sein !!!*

UNIVERSITY OF APPLIED SCIENCES UPPER AUSTRIA OBERÖSTERREICH

Thermoelektrische Effizienz eines TEG (Wirkungsgrad)

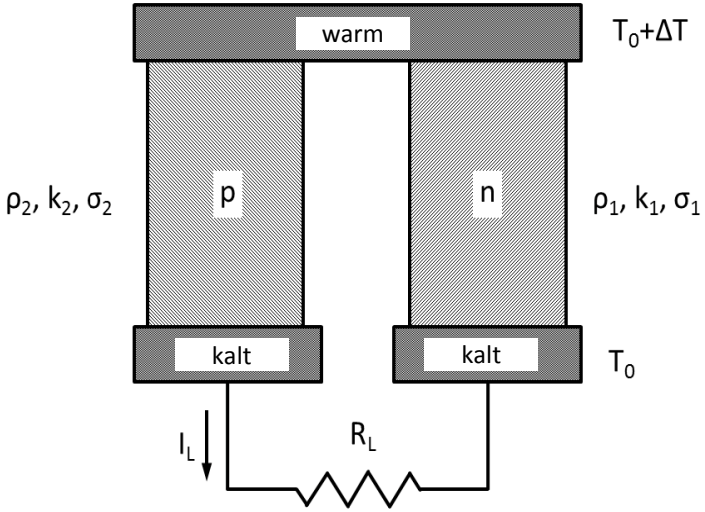


Figure 1: A basic thermocouple circuit.

$$I_L = \frac{S_{12}.\Delta T}{R_1+R_2+R_L} \qquad [13]$$

$$P_{max,ab} = \frac{(S_{12}.\Delta T)^2}{4R_L} \text{ (Leistungsanpassung: } R_L = R_1 + R_2\text{)} \qquad [14]$$

$$\eta_{max} = \frac{max.\,Energieabgabe\ an\ die\ Last}{aufgen.\,Wärmeenergie\ an\ der\ warmen\ Stelle} \qquad [15]$$

TEG: Gütezahlen (Z-Wert, ZT-Wert) und η_{max}

$$\eta_{max} = \underbrace{\frac{T_H - T_C}{T_H}}_{\text{Carnot}} \cdot \frac{\sqrt{1+Z.\frac{T_H+T_C}{2}} - 1}{\sqrt{1+Z.\frac{T_H+T_C}{2}} + \frac{T_C}{T_H}} = \frac{\Delta T}{T_H} \cdot \frac{\sqrt{1+Z\bar{T}} - 1}{\sqrt{1+Z\bar{T}} + \frac{T_C}{T_H}} \quad [16]$$

$Z = \frac{S^2.\sigma}{k}$ [1/K] …….. figure of merit Z = Z(n,T) !!! [17]

$k = k_{el} + k_{lattice}$ …… „phonon“ engineering [18]

$k_{el} = L.\sigma.T$ …….... Wiedemann-Franz Gesetz [19]

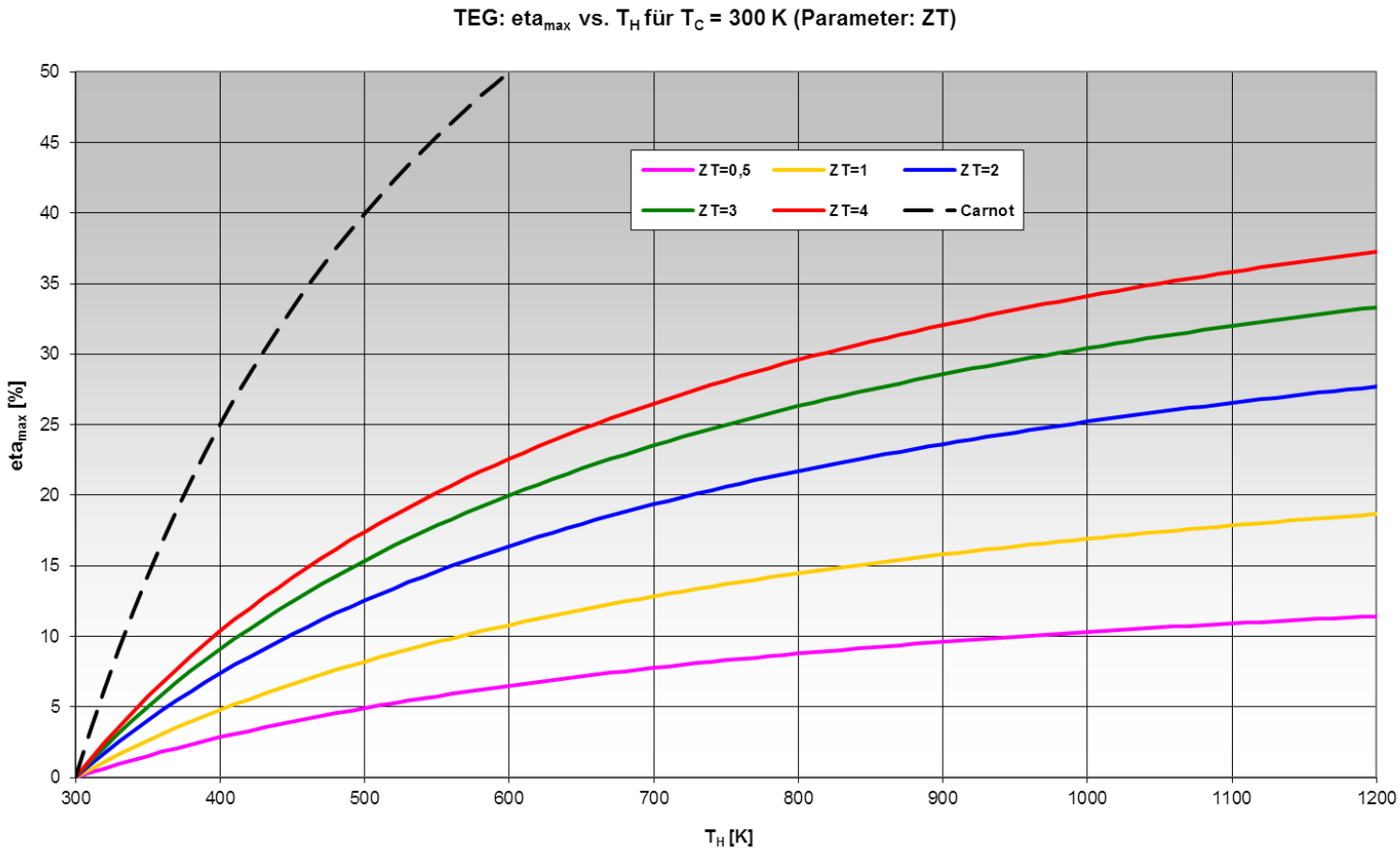
$\bar{T} = \frac{T_H+T_C}{2}$ …….. Mittlere Temperatur [20]

ZT = Z.T …… figure of merit ZT [21]

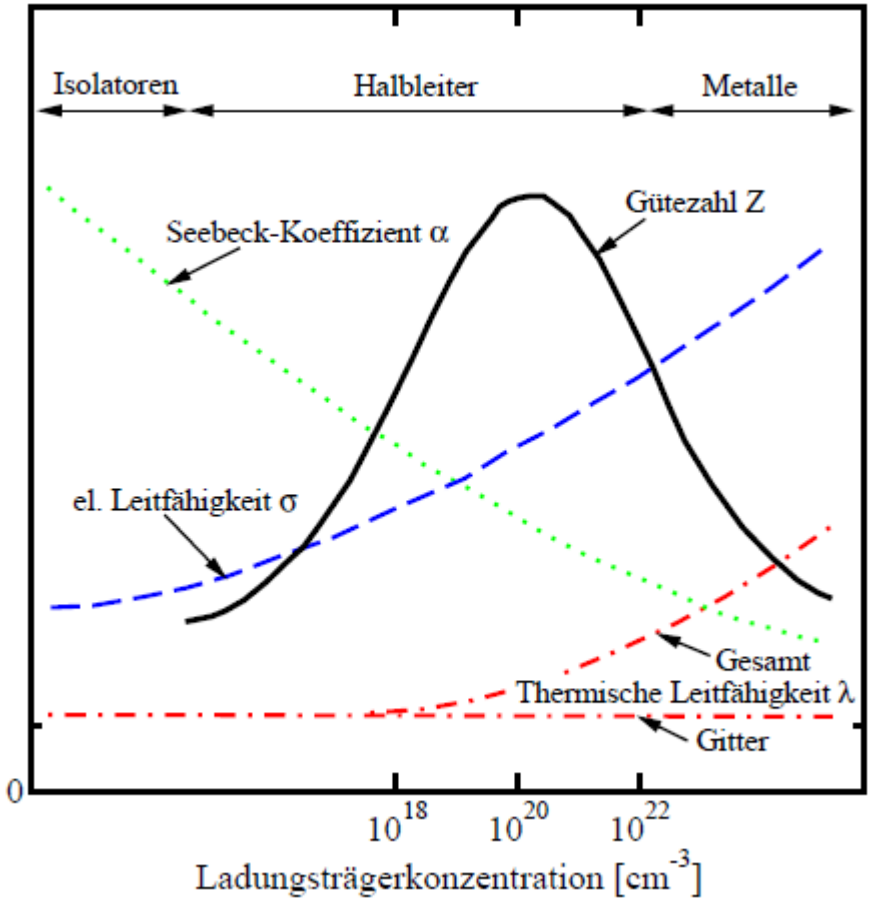
Allgemein gilt: je größer $Z\bar{T}$ ist, desto größer ist η_{max}.

UNIVERSITY OF APPLIED SCIENCES UPPER AUSTRIA OBERÖSTERREICH

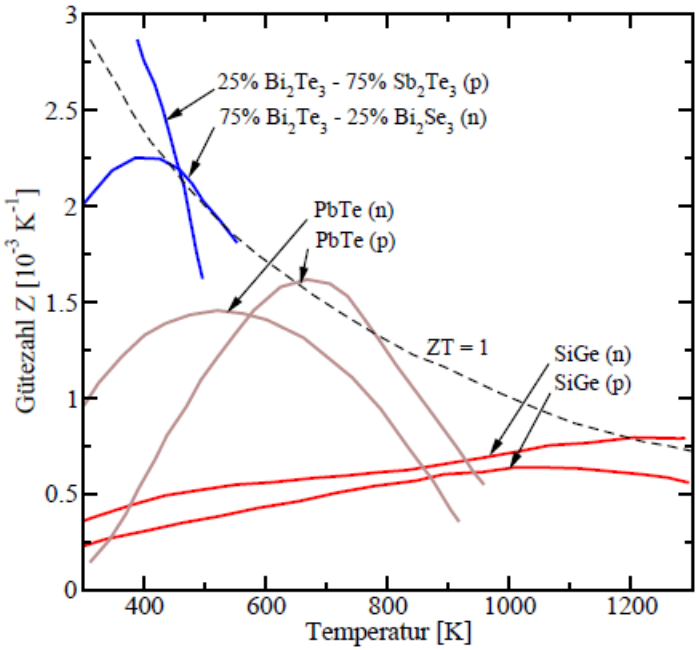
TEG: η_{max} vs. T_H

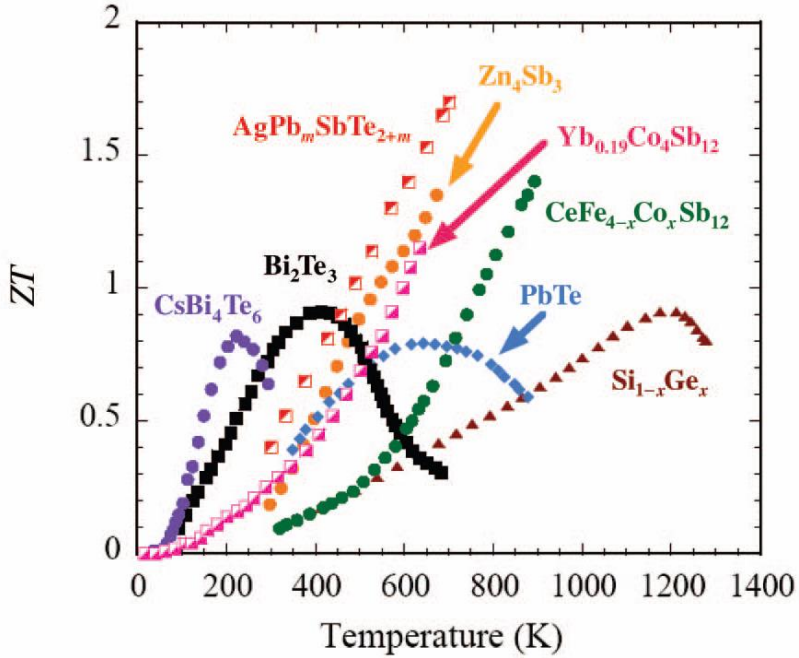


TEG: Trend: Z-Wert vs. n



TEG: Z- und ZT-Werte vs. T

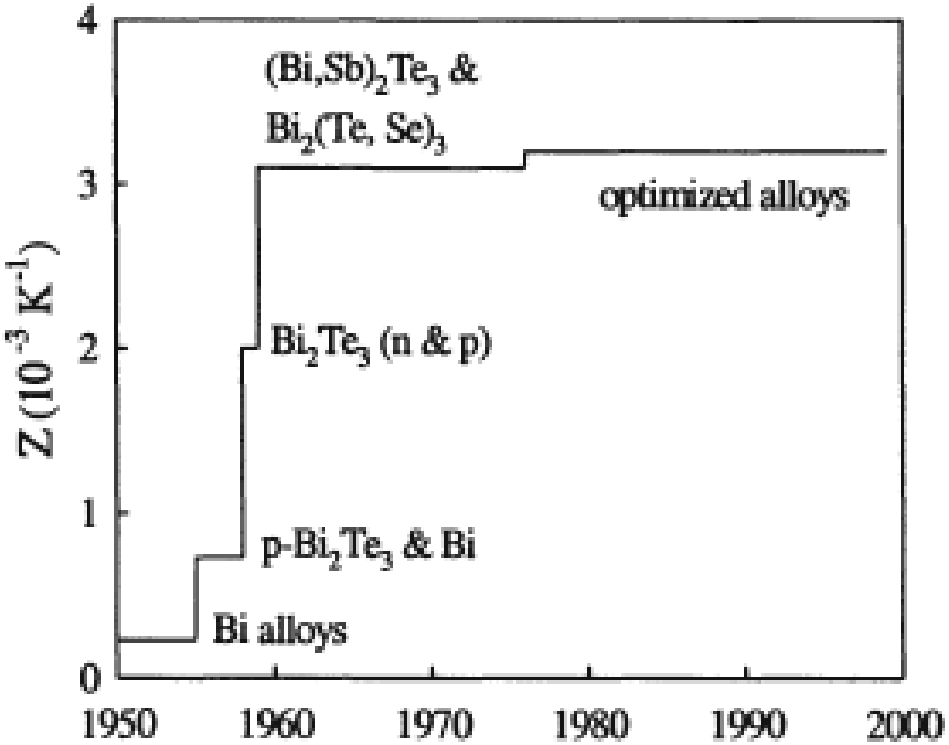




TEG: Auszug aus einem Datenblatt

Lieferant:	TECTEG	
Material:	BiTe – PbTe	
Size:	56 x 56 mm	
Cold side temperature:	30 °C	
Hot side temperature:	300 °C	
Open circuit Voltage:	9,2 V	
Match Load resistance:	0,97 Ohm	
Match output current:	4,7 A	
Match Load Output Power:	21,7 W	
Price:	$ 98	(1 pc)
	$ 80	(> 100 pc)

Ausblick


4
3
2
1
0
Z (10^-3 K^-1)
(Bi,Sb)2Te3 &
Bi2(Te, Se)3
optimized alloys
Bi2Te3 (n & p)
p-Bi2Te3 & Bi
Bi alloys
1950
1960
1970
1980
1990
2000

E N D E

Vielen Dank für Ihre Aufmerksamkeit

„wo Wärme ist, da ist Thermoelektrizität“

Quellenverzeichnis

[1] E. Hering et. al: Physik für Ingenieure, Springer (2012)

[2] R. Pelster et. al: Thermospannungen – viel genutzt und fast immer falsch erklärt, PhyDid 1/4, S. 10 – 22 (2005)

[3] N.W. Ashcroft et. al: Festkörperphysik, Oldenbourg Verlag München, 4. Auflage (2013)

[4] G. Pennelli: Review of nanostructured devices for thermoelectric applications, Beilstein J. Nanotechnol. 2014, 5, 1268–1284

[5] H.J. Goldsmid: Introduction to Thermoelectricity, Springer (2010)

[6] G.S. Nolas et. al: Thermoelectrics – Basic Principles and New Materials Developments, Springer (2001)

Quellenverzeichnis

[7] D.M. Rowe (editor): Thermoelectrics Handbook – Macro to nano, CRC Press (2006)

[8] J. Jäckle: Über die Ursache der Thermospannung, Fakultät für Physik, Universität Konstanz (1998)

[9] R. Haertl: Einsatz von Thermogeneratoren in wärmetechnischen Anlagen, Diplomarbeit an der TU-Wien, Institut für Thermodynamik und Energiewandlung (2009)

[10] T. M. Tritt et. al: Thermoelectric Materials, Phenomena, and Applications: A Bird's Eye View, MRS Bulletin, Vol. 31, pp.188 – 198, March 2006

[11] G.J. Snyder et. al: Complex thermoelectric materials, nature materials, Vol. 7, pp. 105 – 114, Feb. 2008

Quellenverzeichnis

[12] H. Ulland: Entwicklung von neuartigen thermoelektrischen Generatoren und ihr Einsatz in thermischen Solaranlagen, Dissertation an der Univ. Duisburg Essen (2011)

[13] S. Kasap: Thermoelectric Effects in Metals: Thermocouples, Internetrecherche

[14] W. Brostow et. al: Thermoelectric Phenomena, J. Mater. Ed. 36, 175 (2014)