

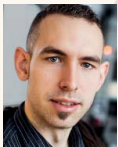
Termoelektriske materialer

Med termoelektriske materialer kan man høste elektricitet ud af spildvarme eller lave tynde, kompakte kølemoduler til fx computere og elektronik. Sådanne materialer kan få en stor rolle i fremtidens teknologi, hvis materialerne kan gøres mere effektive og billige. Og vi er godt på vej.

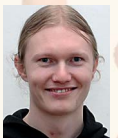
Forfatterne



Bo Brummerstedt Iversen er professor og leder af CMC
bo@chem.au.dk



Jacob Becker er Center Manager for CMC
jbecker@chem.au.dk



Kasper Andersen Borup er ph.d.-studerende ved CMC.
kasperab@chem.au.dk

I 1821 opdagede den tyske fysiker Thomas Johann Seebeck, at der opstod et magnetfelt omkring et lukket kredsløb af to metaller, hvis der var en temperaturforskel imellem de to kontaktpunkter. Danske H. C. Ørsted konkluderede siden, at magnetfeltet skyldtes dannelsen af en elektrisk strøm i kredsløbet. Godt et årti senere, i 1834, opdagede den franske fysiker Jean Charles Peltier, at hvis man konstruerede et tilsvarende kredsløb, men tvang strøm igennem fra en ekstern kilde, opstod der en temperaturforskel mellem de to punkter, hvor metallerne mødtes. Tilsammen beskriver disse opdagelser den *termoelektriske effekt*.

Gennem de efterfølgende knap 200 år er den termoelektriske effekt blevet mere velforstået. Dens evne til at omdanne en temperaturforskel til elektrisk strøm er døbt *Seebeck-effekten*, mens den "omvendte" konvertering af elektrisk strøm til en temperaturforskel kaldes *Peltier-effekten*.

De seneste få årtier har budt på bedre og bedre termoelektriske materialer. Faktisk så gode, at der nu viser sig store anvendelsesmuligheder indenfor udvinding af "grøn" elektricitet fra al den nyteløse spildvarme, som vores samfund producerer i enorme mængder. Feltet kaldes fra engelsk *energy harvesting* og kan blive en af de tangenter, der må spilles på for at få en fremtidig, vedvarende energiforsyning til at hænge sammen. De termoelektriske moduler, man bygger til formålet, kaldes for *termogenerators*. På den anden banehalvdel er *Peltier-elementer* til nedkøling blevet så effektive, at de har fundet anvendelse i fx dagligdags køletasker og små campingkøleskabe.

Attraktionen i termoelektriske materialer ligger i at de udfører deres funktion lydøst, vedligeholdelsesfrit og uafbrudt, så længe der blot er en temperatur-

forskel eller en elektrisk strøm til at drive dem. Termogenerators og Peltier-elementer kan i sig selv køre uafbrudt i flere årtier.

Varme, elektricitet og termokraft

Udvikling af termoelektriske materialer er vanskelig. Det skyldes, at der er flere forskellige materialegenskaber i spil, som skal optimeres samtidigt.

Eftersom materialet i sidste ende skal fungere som del af et elektrisk kredsløb, er det vigtigt, at det besidder en god *elektrisk ledningsevne*. Elektriske isolatorer fungerer ikke. Samtidig skal materialets *varmeledningsevne* være så lav som muligt. Det sikrer, at den temperaturforskel, der er essentiel, uanset om man søger at høste elektricitet eller opnå en nedkølings-effekt, ikke får lov til at kollapse på tværs af materialet. Den "kolde" og den "varme" zone skal altid holdes adskilt.

Slutteligt skal et termoelektrisk materiale åbenlyst have evnen til at veksle energi imellem elektrisk spænding og temperatur. Denne egenskab kaldes for *termokraften* og udspringer af materialets kemiske sammensætning – herunder dets atomare struktur og de elektroniske energiniveauer, som de kemiske bindinger mellem atomer kollektivt skaber. Termokraftens størrelse udmåles ved *Seebeck-koefficienten*, som kvantificerer, hvor mange volt spændingsforskel man opnår pr. grad temperaturforskel (typisk $\sim 100 \mu\text{V}/^\circ\text{C}$), eller ved *Peltier-koefficienten*, når man skal den anden vej. Termokraft er en egenskab, der omfatter næsten alle materialer. Seebeck-koefficienten er fx høj i elektriske isolatorer – de duer bare ikke (som nævnt ovenfor) til termoelektriske materialer. Metaller, som omvendt er gode elektriske ledere, har derimod en ubetydelig Seebeck-koefficient og duer derfor heller ikke. Man skal finde noget ind imellem.

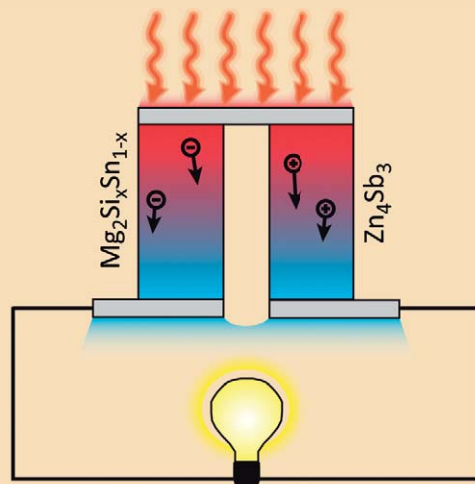
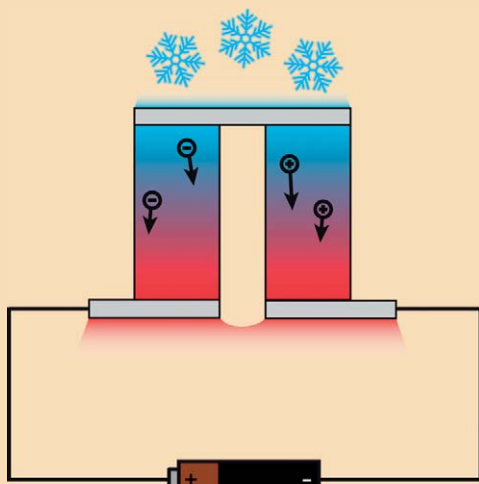
Termoelektriske moduler og materialer



En læselampe til campingbrug, baseret på en kommerciel termogenerator. Fyrfadslýset sørger for varmen, der giver strøm til lampen.

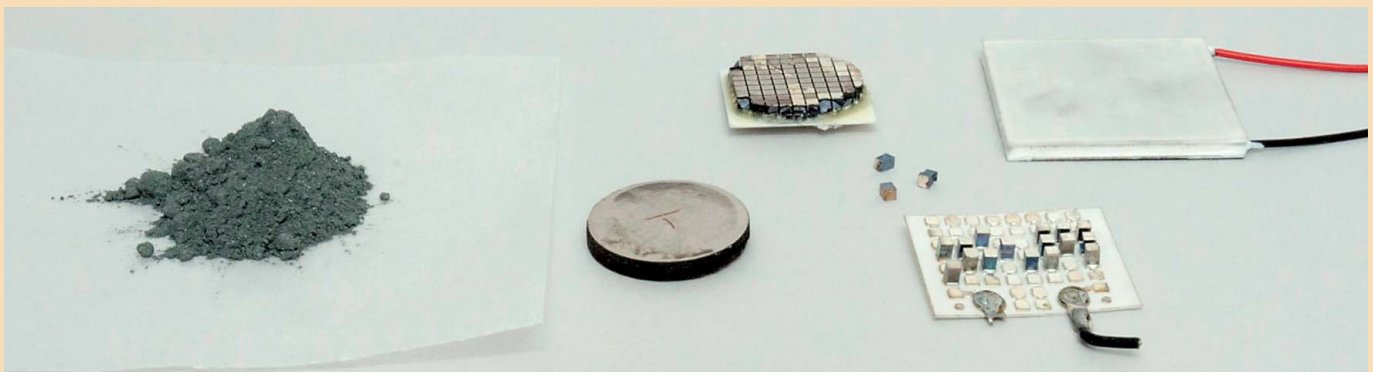
En kommerciel termogenerator til campingbrug, der kan oplade f.eks. mobiltelefoner m.m. ved hjælp af sagte varme fra en almindelig gasbrænder.

Fotos Niels Jørgen Hansen



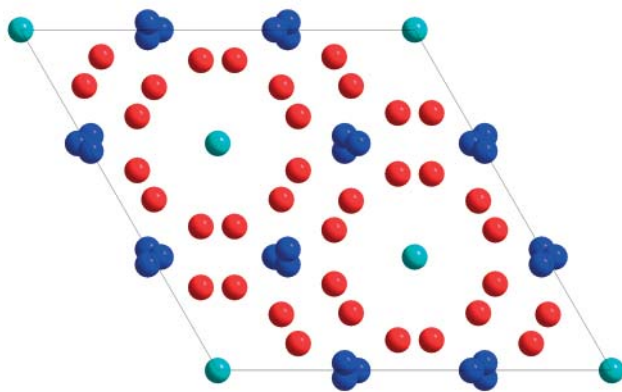
Termoelektriske materialer anvendt som *Peltier-element* til aktiv nedkøling (venstre) eller *Termogenerator* til fremstilling af strøm fra spildvarme (højre).

Illustration: Kasper Andersen Borup



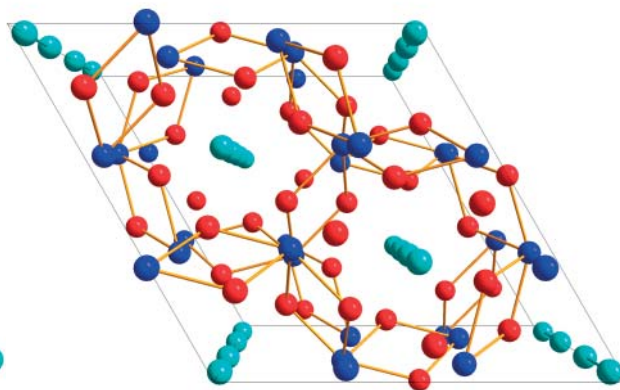
Bestanddelene i et termoelektrisk modul, her vist for en termogenerator. Zn_4Sb_3 syntetiseres som pulveret til venstre, dette presses til en tablet som skæres i stave og samles individuelt mellem en køle- og en varmeflade. Modulet der vises til højre er dog købt kommercielt.

Fotos Niels Jørgen Hansen



En enkelt enhedscelle af Zn_4Sb_3 tegnet uden de kemiske bindinger, set ned langs en af de krystallografiske akser i materialet. De røde atomer er zink, de blå og turkis er antimon (som har to forskellige krystallografiske pladser i cellen). Uordnet zink vises ikke.

Illustration: Anders Blichfeld



En enkelt enhedscelle af Zn_4Sb_3 hvor de kemiske bindinger er tegnet ind. De røde atomer er zink, de blå og turkis er antimon – to forskellige farver fordi antimon har to forskellige bindingsforhold i cellen. Bemærk fx hvordan turkis antimon-atomer er bundet parvist på en måde, der minder om håndvægte.

Illustration: Anders Blichfeld

Halvedere som termoelektriske materialer

En attraktiv kombination af termokraft, elektrisk ledningsevne og termisk ledningsevne finder man i *halvedere*. De kan være rene grundstoffer, fx silicium og germanium, eller kemiske forbindelser. Mange termoelektriske materialer er fx halvledende metalforbindelser som Bi_2Te_3 , $PbTe$, $Ba_8Ga_{16}Ge_{30}$ eller Zn_4Sb_3 .

Halvedere er en mellemting mellem en elektrisk isolator og et metal. Deres elektriske ledningsevne kan ydermere kontrolleres kemisk. Metoden kaldes *dotering* og går ud på at tilsætte små mængder af andre grundstoffer til materialerne, som kan ændre den overordnede balance af valens-elektroner – dvs. skabe et overskud eller underskud iblandt de elektroner, som er til rådighed for kemiske bindinger. Herigennem ændres besætningen af de elektroniske tilstande i materialet, der er ansvarlige for at lede elektricitet. Det er denne kontrol over elektriske egenskaber, der ligger bag succesen af alle halvleder-teknologier som LED-pærer, solceller og computerchips. Ikke-doterede halvledere (fx helt rent silicium) er elektrisk isolerende. Termoelektriske materialer er derimod tungt doterede for at fremme den elektriske ledningsevne, *uden* at termokraften samtidigt ødelægges.

Syntese og struktur

Materialekemikernes udfordring er *samtidigt* at optimere termokraften, minimere varmeledningsevne og maksimere elektrisk ledningsevne. Her er dotering vigtig, om end ikke den eneste vej. Der er mange andre kemiske og fysiske kunstgreb på banen, som kommer til udtryk i bl.a. valget af synteseteknikker, den fysiske facon af de fremstillede

materialer, bevidst tilsætning af fremmedlegemer (fx nanopartikler), m.m.

Nøglen til succes er gennemgående at udforske den atomare struktur af de fremstillede materialer, og hvordan den forandres i respons på disse indgreb. Med "struktur" menes atomernes indbyrdes placeringer, og hvordan deres elektroner arrangerer sig i kemiske bindinger imellem dem.

Termoelektriske materialer har alle krystallinske strukturer. Det vil blot sige, at atomerne sidder bundet i et ordnet 3D-gitter – krystalgitteret, nogle gange kaldet ion-gitteret. Det kan beskrives som et grundlæggende mønster af atomer, kaldet enhedscellen, der gentages igen og igen i alle tre dimensioner, og til sidst udspænder hele materialet.

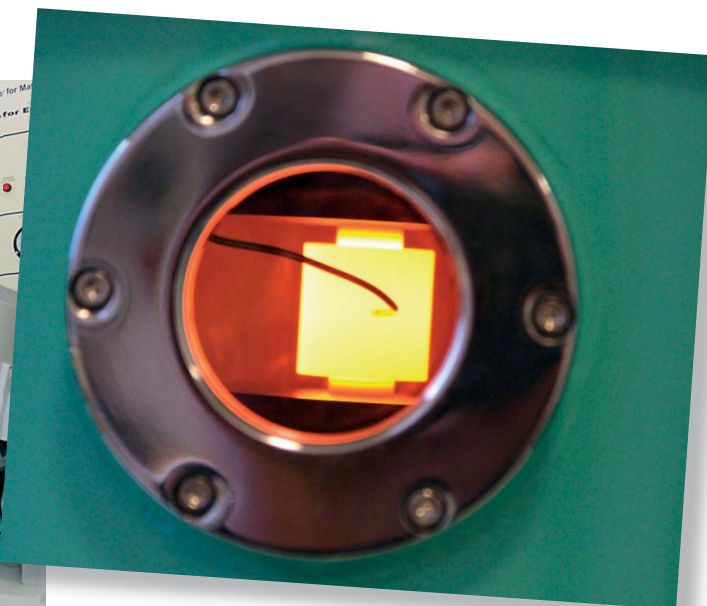
Strukturen af krystallinske materialer kan udforskes med *krystallografi*. Det er et af kemikernes mange værktøjer til at analysere stoffers opbygning. Her sendes en kraftig, monokromatisk røntgenstråle ind på materialet, der undersøges, og et røntgenkamera opfanger, hvordan strålingen spredes ud i rummet. Ved omhyggeligt at optage intensiteter og mønstre i den spredte stråling kan en computer regne sig tilbage til, hvordan enhedscellen er indrettet – og dermed beskrive materialets struktur i sin helhed.

Krystallografi er værdifuldt for materialeforskning, fordi den ikke blot afslører atompositioner, men også elektronernes placeringer overalt i strukturen. Det er vigtigt, fordi elektroner er essensen i alle kemiske bindinger – "kemiens lim". At kende den præcise fordeling af elektroner i enhedscellen,



Hao Yin, forsker ved TEGnology, i gang med at bruge CMC's *Spark-Plasma Sintering* presse, som kan komprimere et pulver til en tæt, kompakt form i facon som en flad cylinder.

Foto: Niels Jørgen Hansen



↑ Øverst et kig ind i pressekammeret på CMC's *Spark-Plasma Sintering* presse under selve presningsprocessen, der omdanner materialepulveret til kompakt, fast materiale. Pulveret er indesluttet i den hvidglødende beholder; den mørke skygge er en temperaturføler.

Foto: Henrik Volkersen, H.V.Lukas

Varmeledning og atomar uorden

Fordi krystallografi er afhængig af en ordnet (= krystallinsk) materialestruktur, er dens metoder naturligt meget følsomme overfor selv små forringelser af strukturel orden. Det kan fx være defekter eller spændinger i krystalgitteret skabt af atomer, der er "for store" til den plads, de prøver at optage, eller dannelse af små enklaver af rivaliserende strukturer på nano- eller mikroskala, som korrumpere den overordnede orden. Eksemplerne er mange.

Hvis atomar uorden introduceres med omhu, er det et værktøj til at minimere varmeledningsevnen i et materiale, hvilket er en af de vigtigste forudsætninger for at fremstille et godt termoelektrisk materiale. Det skyldes, at varme, som vi oplever det, er vibrationer i atomernes verden. Disse vibrationer kan forplante sig imellem naboatomer og dermed brede sig rundt i hele materialet som et mekanisk bølge-fænomen på nanoskala. Bølgerne kaldes *fononer*, fordi de kan beskrives som pseudo-partikler ligesom lys, der også kan forstås både som bølger og partikler. For at fononer kan udbrede sig effektivt, kræver det imidlertid, at naboatomer vekselvirker godt henover store afstande i materialet. Denne situation kan materialekemikerne spolere ved fx at introducere strukturel uorden.

Uorden, defekter, fremmedlegemer eller overgange mellem krystaldomæner spreder fononer og ødelægger deres fremfærd – lidt tilsvarende klynger af siv i en fiskedam, som også

effektivt kan blokere, sprede og dæmpe bølger i vandet. Dermed mindskes varmeledningsevnen, nogle gange meget dramatisk. Det sker vel at mærke, uden at den elektriske ledningsevne samtidigt forringes nævneværdigt. Heldigvis, for ellers var de termoelektriske egenskaber blevet ødelagt.

Termoelektriske materialer i 2D

En anden måde at begrænse varmeledningsevne i termoelektriske materialer *uden* at forringe deres elektriske ledningsevne og dermed forbedre deres zT -værdi, er at gøre den fysiske facon ultra-tynd. Fononer spredes nemlig ikke kun af atomar uorden, men også af selve materialets fysiske overflade, præcis som havets bølger brydes, reflekteres og mister kraft, når de slår imod kajen ved havnefronten.

Ved at lave termoelektriske materialer, som blot er få mikrometer tykke (eller tyndere endnu), kan fononerne ikke brede sig særlig langt uden at komme i konflikt med en af materialets to overflader. Den konstante brydning og interferens begrænser deres fremfærd – og dermed varmeledningsevnen – voldsomt i alle retninger parallelt med materialets overflade. Elektroner er derimod langt mindre afhængige af materialets facon og kan derfor brede sig uhindret, forudsat at materialet i sig selv er syntetiseret med god elektrisk ledningsevne.

elektron-tæthederne, som det kaldes, er nøglen til at forstå de bindingsforhold, som holder materialet sammen og som er ophav til alle dets egenskaber – inklusive elektrisk ledningsevne, varmeledningsevne og termokraft.

Afgørende uorden

Ved *Center for Materialekrystallografi (CMC)* på Aarhus Universitet forsker vi intenst i termoelektriske materialer med et stærkt fokus på bæredygtighed. Det er nemlig ikke nok at finde gode termoelektriske materialer – de skal også bestå af grundstoffer, som er nogenlunde let tilgængelige. Et af de bedste termoelektriske materialer til dato er fx bismuth-tellurid, Bi_2Te_3 . Trods gode egenskaber får det imidlertid svært ved at hjælpe vores fremtidige samfund, simpelthen fordi grundstoffet tellur (Te) er sjældent. Det gør Bi_2Te_3 dyrt at fremstille og håbløst at kommercialisere på stor skala, fordi råstofpriserne ville eksplodere.

Ved CMC har mange års forskning imidlertid båret frugt i form af materialet zink-antimonid, Zn_4Sb_3 , der er velegnet til *energy harvesting*. I termogeneratorer komplementeres Zn_4Sb_3 af den kendte termoelektriske forbindelse magnesiumsilicid-stannid, $\text{Mg}_2\text{Si}_x\text{Sn}_{1-x}$. Begge har nemlig gode termoelektriske egenskaber indenfor samme temperaturområde og består af grundstoffer, der er let tilgængelige. Det betyder, at produktionsprisen er (og forbliver) lav. Udviklingen af Zn_4Sb_3 har været et mønstereksempel på, hvordan krystallografisk forståelse og teknologisk anvendelse går hånd i hånd.

Den gode termoelektriske ydeevne af Zn_4Sb_3 skyldes

des en usædvanlig lav varmeledningsevne, som udspringer af nogle unikke strukturelle forhold i materialet. De blev klarlagt i 2004 af fem internationale forskere, heriblandt Mogens Christensen, der nu er adjunkt ved CMC, og professor Bo Brummerstedt Iversen, som leder centeret.

Det var bl.a. kendt fra tidligere, at Zn_4Sb_3 faktisk indeholder mere zink end hvad materialets struktur giver "plads til" – sammensætningen burde hedde $\text{Zn}_{3,6}\text{Sb}_3$. Misforholdet forklaredes tidligere ved, at zink-atomer i et vist omfang også kunne findes på de positioner i krystalgitteret, der normalt besættes af antimon-atomer. Forskerholdet beviste imidlertid, at dette billede er forkert. De overskydende zink-atomer er i stedet "klemt ind" imellem de regulære atompositioner, der er typiske for strukturen. Det giver en uorden i krystalgitteret, hvilket skaber interferens iblandt de atomare vibrationer, som er hovedmekanismen bag formidling af varme igennem materialet. De uordnede zink-atomer kan simpelthen ikke "vibrere i takt" med resten af strukturen. Det ligger til grund for den lave varmeledningsevne af Zn_4Sb_3 og dermed også dets gode termoelektriske egenskaber.

Hvad så nu?

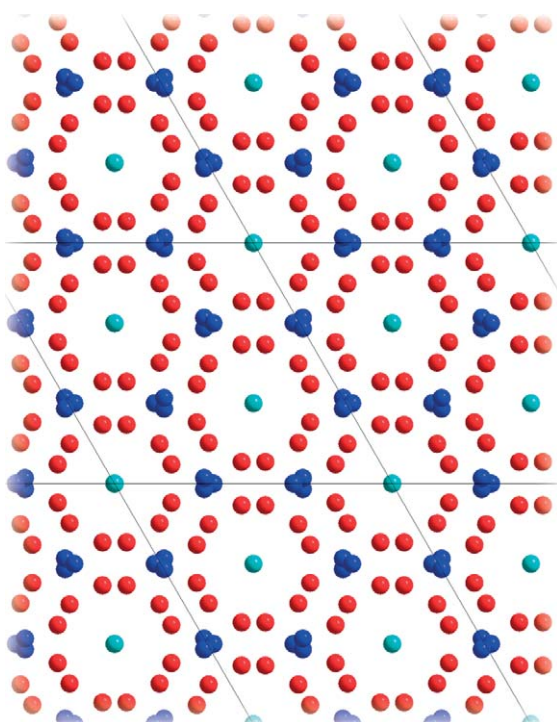
De seneste år er Zn_4Sb_3 blevet udforsket yderligere ved CMC i takt med udviklingen af avancerede krystallografiske metoder og synteseteknikker. Patentet på materialet er nu grundlaget for en nystartet dansk virksomhed – TEGnology a/s, beliggende ved Vejle ("TEG" er en forkortelse af *Thermo-Electric Generator*). Produktionen af generatormoduler er så småt ved at starte op side om side med et fortsat forskningsarbejde, både indenfor firmaet selv og ved CMC. Indsatsen støttes af Danmarks Grundforskningsfond (der har bevilliget CMC), af regionen samt af flere af de danske forskningsråd og fonde.

En af de interesserede kunder hos TEGnology er bilindustrien, hvor man har en vision om at montere termogeneratorer på bilernes varme udstødningsrør. Udstødningsgassen fra en bilmotor er nemlig flere hundrede grader varm. Det kan generere så meget termoelektrisk strøm, at benzinøkonomien forbedres med op til 10 %.

Perspektiverne for de nye materialer er imidlertid langt større, da det meste af vores samfunds spildvarme findes indenfor temperaturvinduet 200-400°C, hvilket er ideelt for de nye termoelektriske materialer. Cementovne, små kraftvarmeanlæg, fabrikkorskostene m.m. vil alle være potentielle aftagere for den termoelektriske teknologi. Med TEG-modulernes evne til at yde mere end 20 års vedligeholdelsesfri fuldtidsdrift besidder de et solidt potentiale til at understøtte en fremtidig, bæredygtig energiproduktion. ■

Mange sammenhængende enhedsceller af Zn_4Sb_3 . Strukturen er tegnet uden de kemiske bindinger og ses ned langs en af de ordnede, krystallografiske akser i materialet. Røde atomer er zink, de blå og turkis atomer er antimon (uordnet zink vises ikke). De sorte linjer markerer overgangene mellem enhedscellerne.

Grafik: Anders Blichfeld





Ph.d.-studerende Kasper Borup i CMC's analyselaboratorium for fysiske materiale-egenskaber, i færd med at montere kredsløb på et kommercielt termogenerator-modul.

Foto: Niels Jørgen Hansen

Kvalitetsfaktoren

Når man udvikler nye termoelektriske materialer, er det essentielt at kunne bestemme, hvor gode (eller dårlige) de er i forhold til andre, eksisterende materialer. Siden elektrisk ledningsevne, varmeledningsevne og termokraft er de tre relevante egenskaber for termoelektriske materialer, har man kombineret disse tre i én kvalitetsparameter, kaldet zT , fastlagt ved formlen:

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

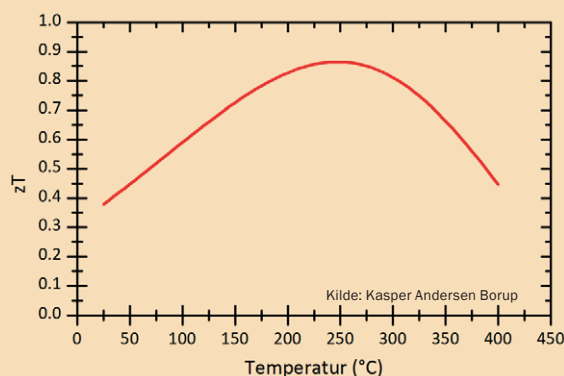
Dette er den kritiske parameter, der indgår i ligningen for effektiviteten af et termoelektrisk modul. Termokraften indgår ved Seebeck-koefficienten S i anden potens og ganges sammen med den elektriske ledningsevne (σ). I nævneren findes den termiske ledningsevne κ , som skal være så lav som muligt for at hele brøken – og dermed zT – kan blive så stor som muligt. Kommercielle termoelektriske materialer har i dag $zT \sim 1$. Zn_4Sb_3 har fx en værdi på $\sim 0,9$. Forskerne har dog håb om at kunne udvikle materialer med $zT > 3$. De vil kunne revolutionere store dele af vores teknologi og samfund – fx hele vores køle/fryse-teknologi i husholdning såvel som industrien.

At høste energi fra spildvarme

Det er ikke nogen simpel sag at høste brugbar elektrisk energi ud af spildvarme. For at få så meget strøm som muligt burde man logisk (ifølge termodynamikken) ønske sig at gøre temperaturforskellen henover termogenerator-modulet så stor som muligt. Desværre har alle termoelektriske materialer et vist temperaturinterval, hvor de virker optimalt – hvor deres zT faktor har sit maksimum. Det hænger sammen med,

at de bagvedliggende materialeegenskaber alle varierer med temperatur på forskellige måder. Det optimale temperaturområde er aldrig mere end et par hundrede grader i udstrækning. Det betyder, at et termoelektrisk materiale altid skal udvikles omhyggeligt til dets forventede anvendelse, nemlig det forventede temperaturvindue, det skal fungere indenfor. Meget af forskningsindsatsen og ingeniørkunsten bag termogeneratorene retter sig derfor imod at få materialet til at spille sammen med en række konkrete anvendelsesområder.

Zn_4Sb_3 og $Mg_2Si_xSn_{1-x}$ har den fordel, at deres zT -maksima ligger indenfor temperaturintervallet 200-400°C. Størstedelen af de kilder til spildvarme, som vores samfund byder på, udøser deres varmeenergi netop indenfor dette interval.



Kvalitets-faktoren " zT " for Zn_4Sb_3 ved forskellige temperaturer. Som det ses er materialet mest effektivt i temperaturintervallet 200-300°C.