Thermoelektrik leichtgemacht – Hocheffektives Magnesiumsilizid/-stannid für thermoelektrische Generatoren

Dr. J. de Boor

Leiter Nachwuchsgruppe *Thermogeneratoren für die Raumfahrt*

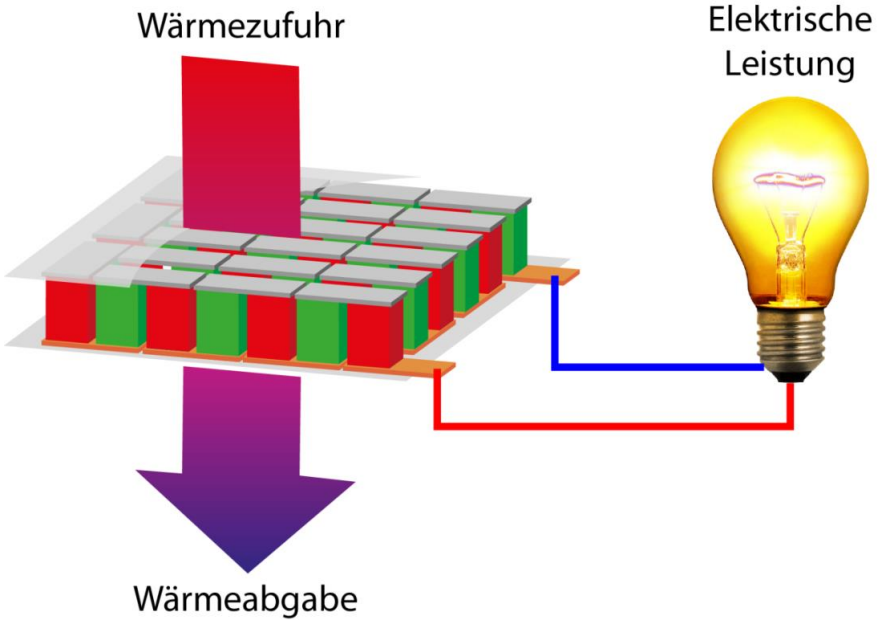
H. Kamila, N. H. Pham, S. Ayachi, A. Sankhla, P. Blaschkewitz,
P. Ziolkowski, C. Stiewe, M. Yasseri, P. Ponnusamy
N. Farahi, E. Müller

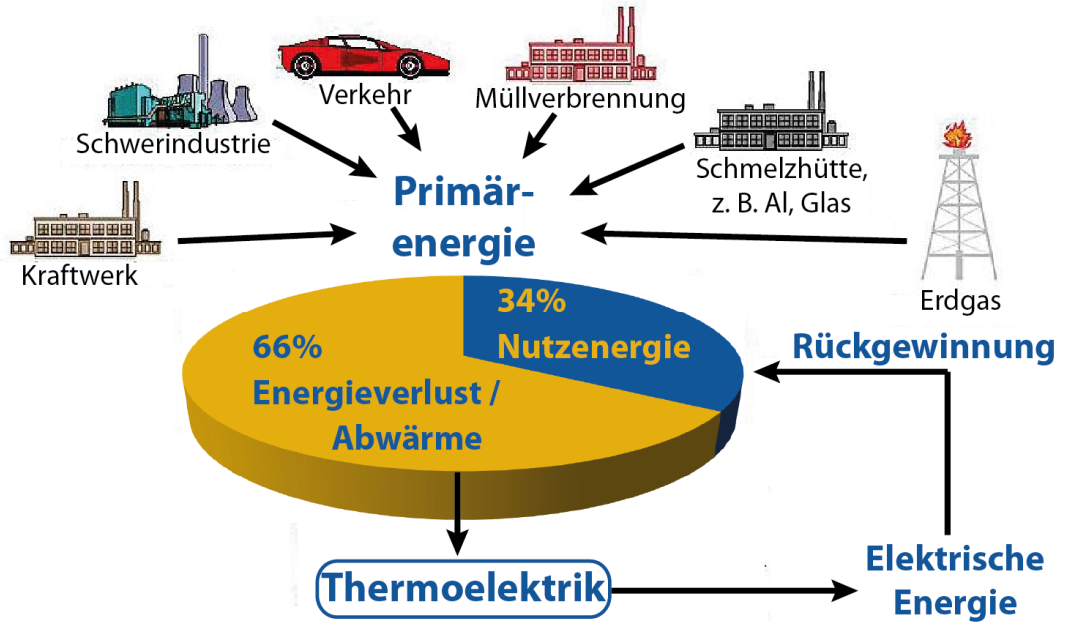


DLR

Thermoelektrische Energiewandlung

- Direkte Umwandlung von Wärme in elektrische Leistung





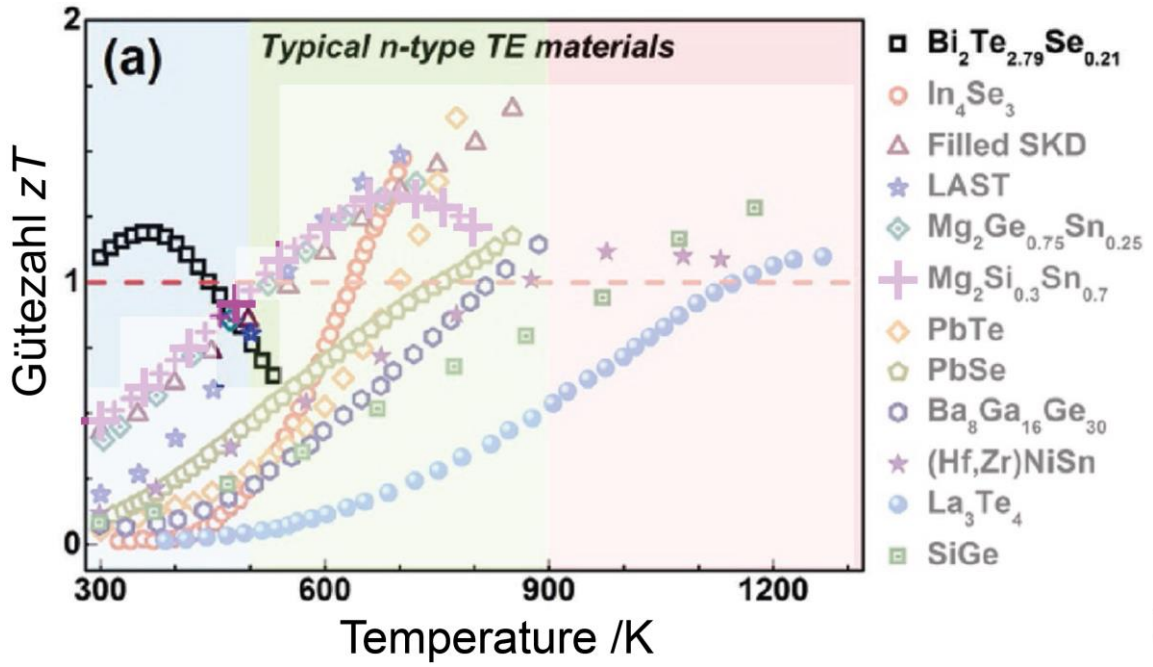
- Wirkungsgrad gekoppelt an thermoelektrische Gütezahl zT

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

elektrische Leitfähigkeit — Seebeck-Koeffizient — Wärme-leitfähigkeit

Motivation für Mg_2Si-basierte Thermogeneratoren

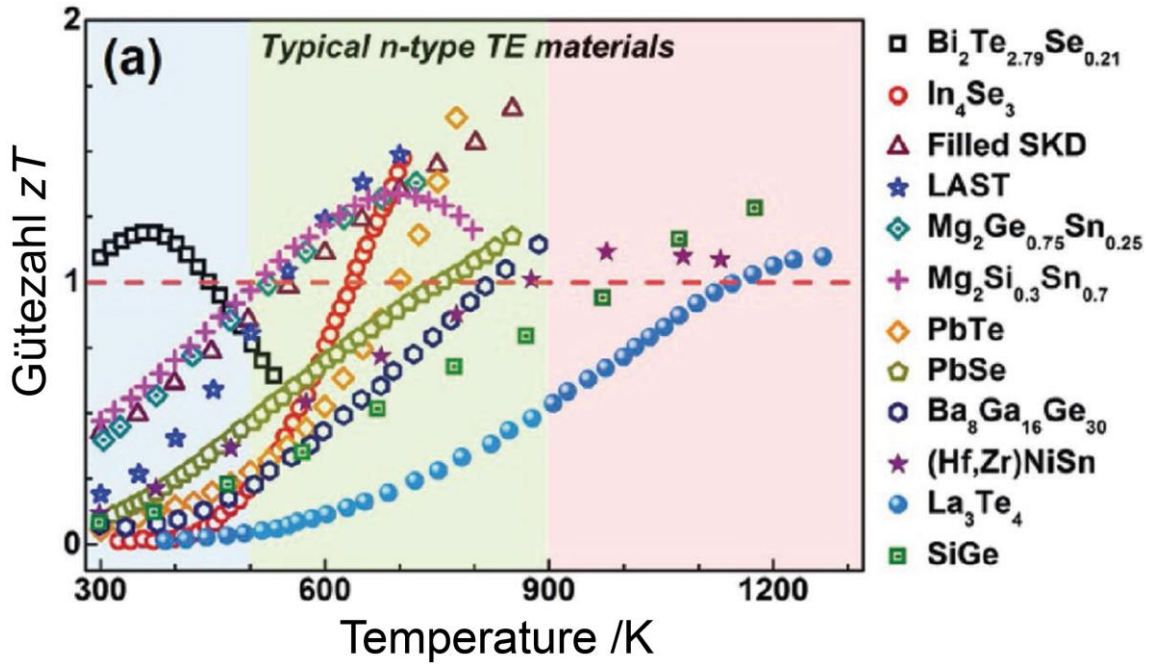
- Kommerziell erhältliche Thermogeneratoren mit eingeschränktem T-Bereich



Quelle: T. Zhu et al., Adv. Mater. 2017, 1605884

Motivation für Mg_2Si-basierte Thermogeneratoren

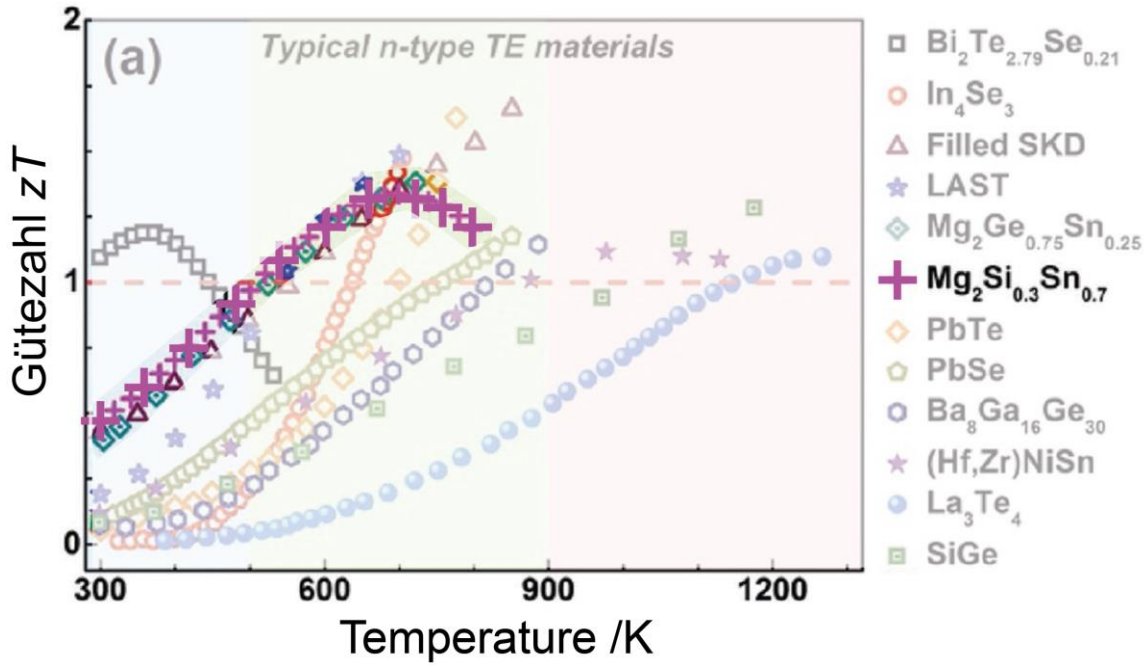
- Kommerziell erhältliche Thermogeneratoren mit eingeschränktem T-Bereich
- $Mg_2(Si,Sn)$ eines der besten (n-Typ) Materialien



Quelle: T. Zhu et al., Adv. Mater. 2017, 1605884

Motivation für Mg_2Si-basierte Thermogeneratoren

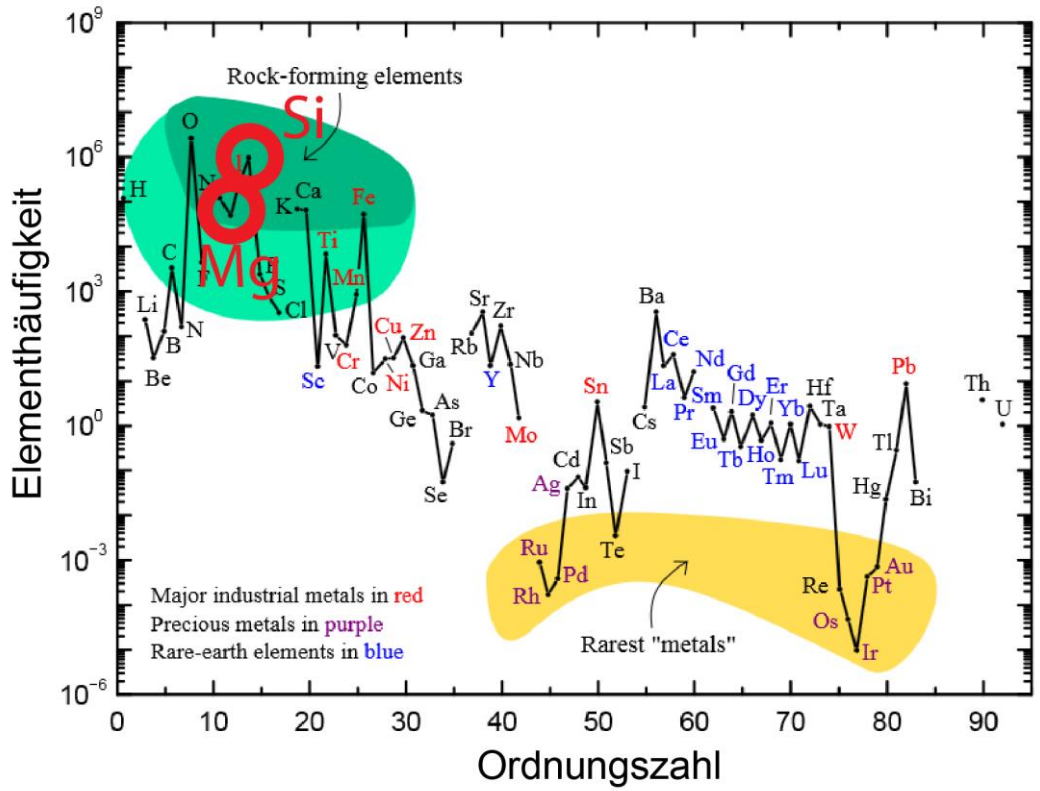
- Kommerziell erhältliche Thermogeneratoren mit eingeschränktem T-Bereich
- $Mg_2(Si,Sn)$ eines der besten (n-Typ) Materialien

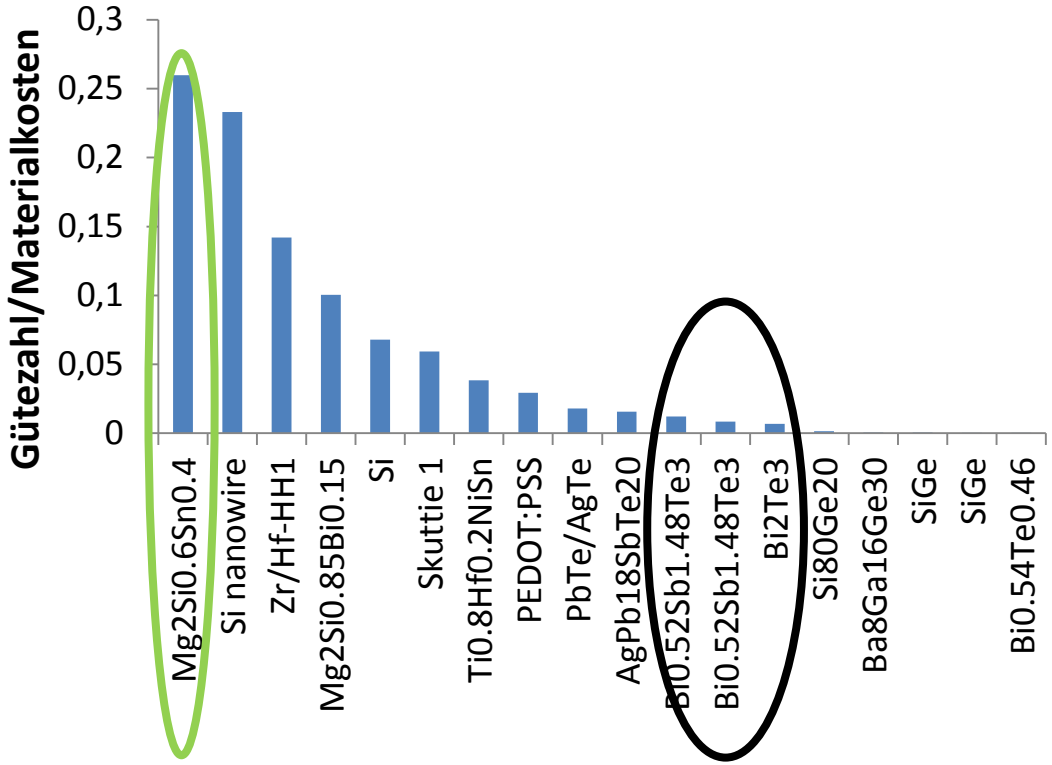


Quelle: T. Zhu et al., Adv. Mater. 2017, 1605884

$Mg_2(Si,Sn)$-Thermogeneratoren für die Industrie

- Mg, Si häufige Elemente
  ⇒ $10^1 - 10^2$ preiswerter als kommerzielle Materialien

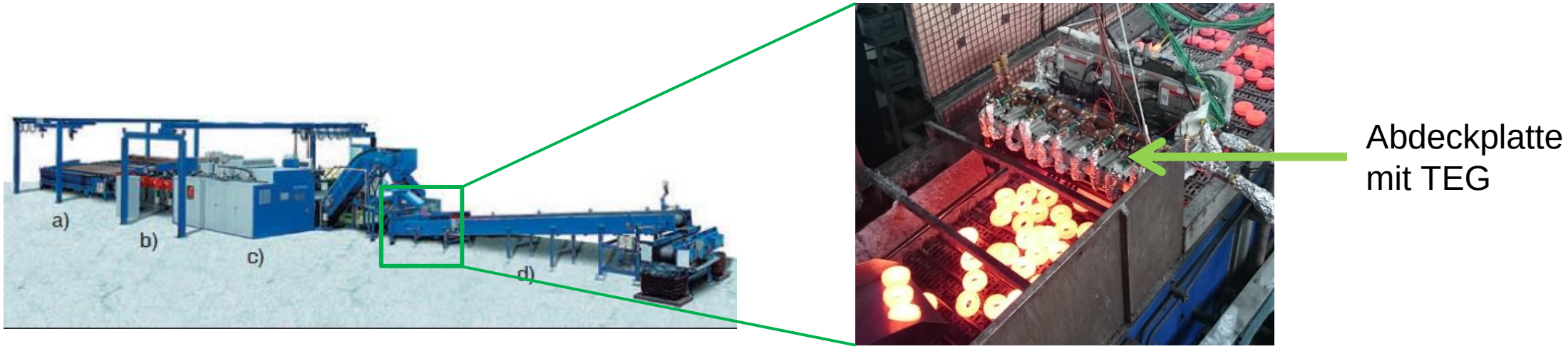




Quelle: https://en.wikipedia.org/wiki/Abundance_of_the_chemical_elements
LeBlanc, S. et al. Renewable and Sustainable Energy Reviews 32: 313(2014)

$Mg_2(Si,Sn)$-Thermogeneratoren für die Industrie

- Beispiel: Stahlumformung
- Bauteilkühlung auf dem Förderband 1200 -> 800 °C
- Ca. 2 $kW_{elektrisch}$ pro m^2 mit kommerziellen TE Modulen, Verbesserungspotential mit Hochtemperatur-TEG

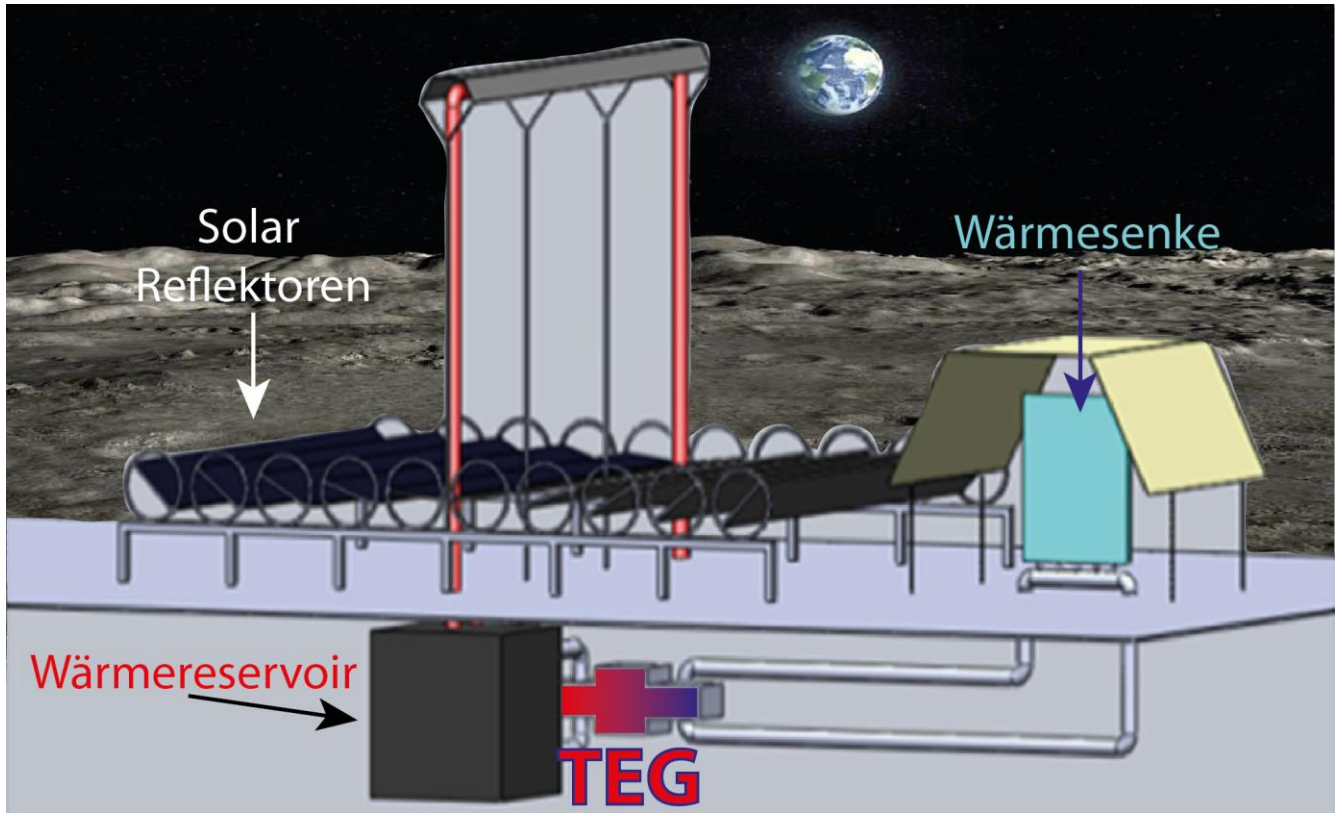


Quelle: Seissenschmidt GmbH
D. G. Ebling et al., JEM 45: 3433(2016)

$Mg_2(Si,Sn)$-Thermogeneratoren für die Raumfahrt

- Abwärmenutzung Ariane Triebwerk
- Stromversorgung Mondnacht

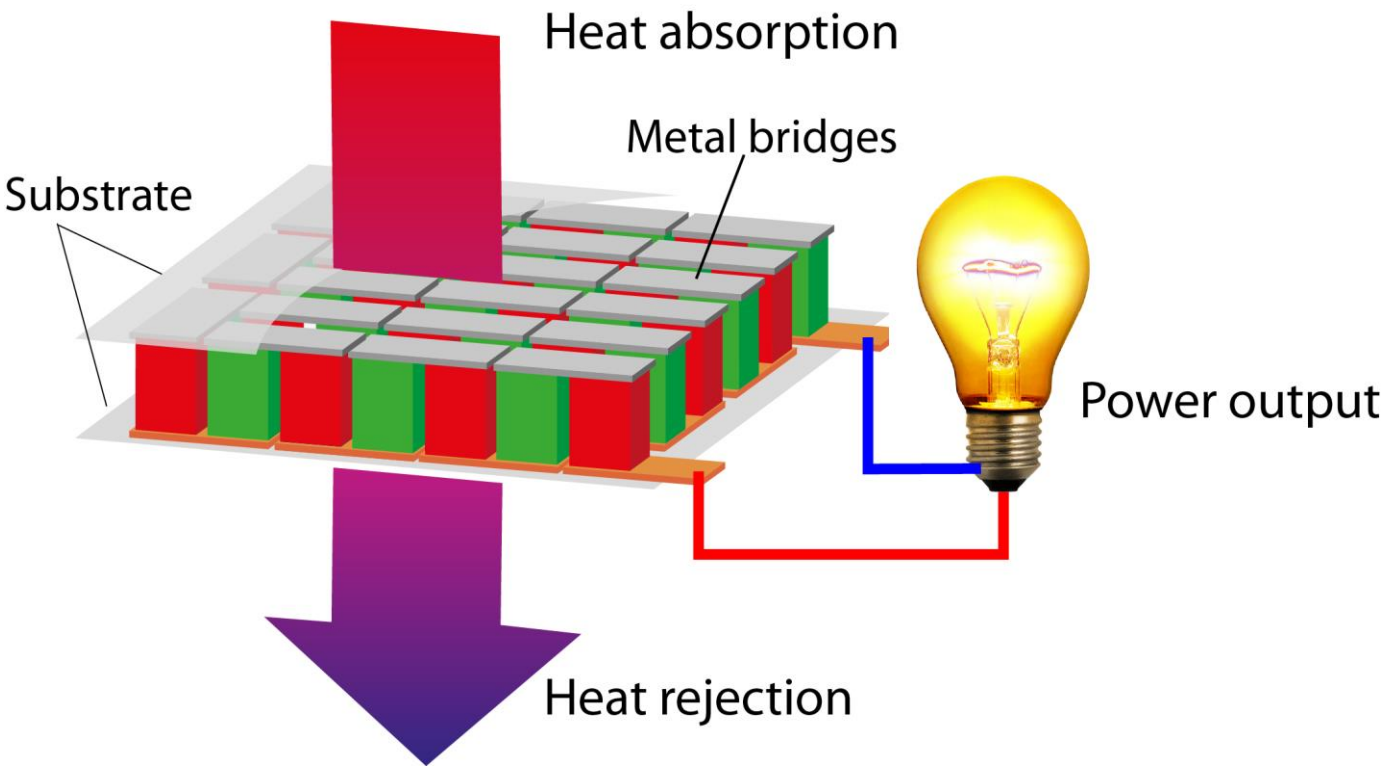




Adapted from: Blai Climent et al. Acta Astronautica 93: 352(2014)

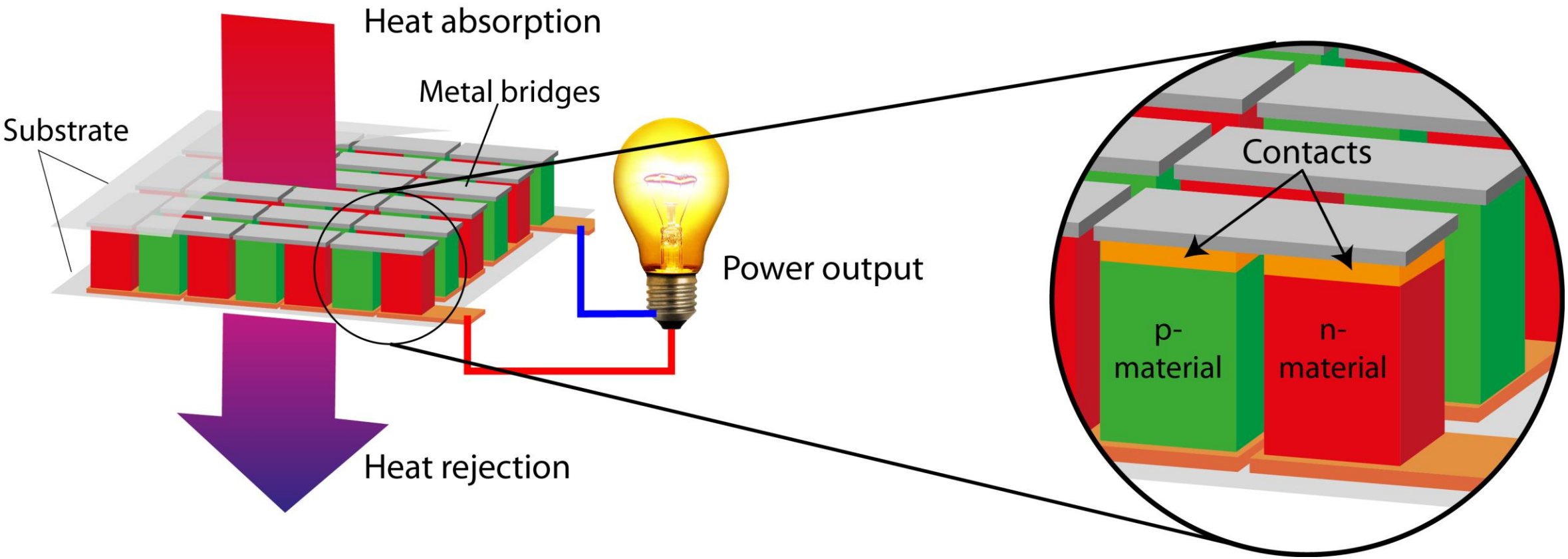
Gliederung

Was benötigt man für einen Mg_2Si-basierten TEG?



Gliederung

Was benötigt man für einen Mg_2Si-basierten TEG?

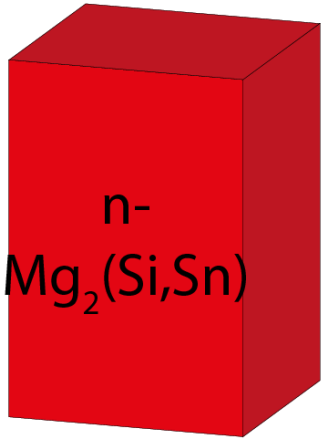


Gliederung

Was benötigt man für einen Mg_2Si-basierten TEG?

1. Motivation

2. Synthese: Optimierung von n-$Mg_2(Si,Sn)$



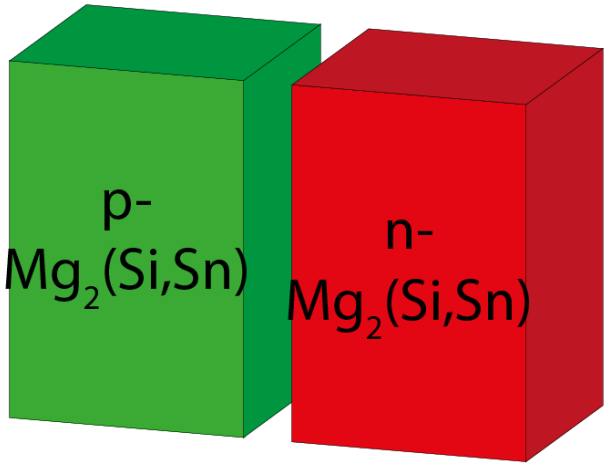
Gliederung

Was benötigt man für einen Mg_2Si-basierten TEG?

1. Motivation

2. Synthese: Optimierung von n-$Mg_2(Si,Sn)$

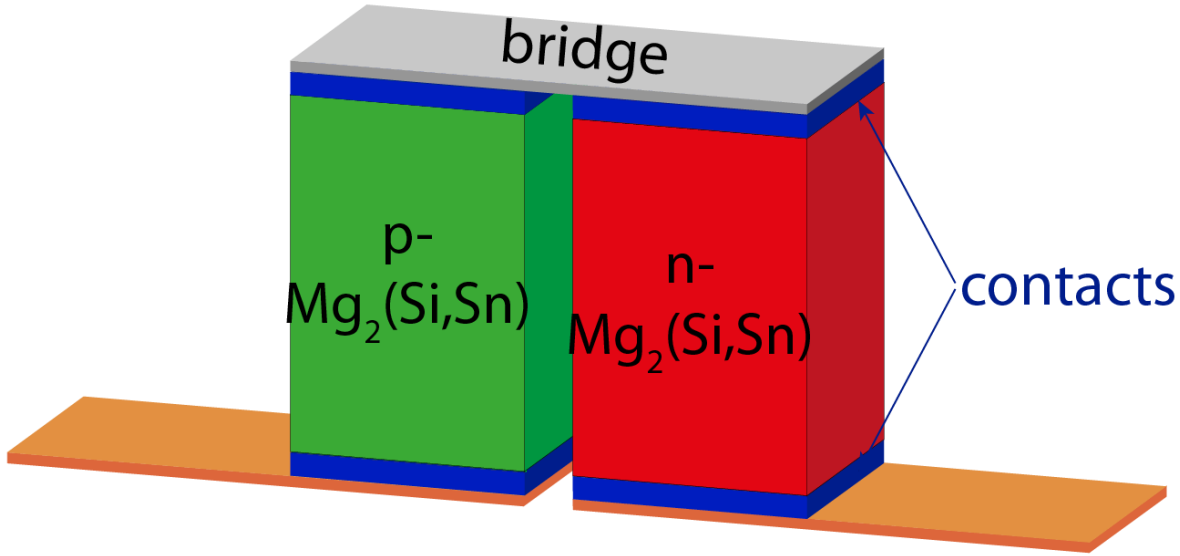
3. Modellierung: Optimierung of p-$Mg_2(Si,Sn)$



Gliederung

Was benötigt man für einen Mg_2Si-basierten TEG?

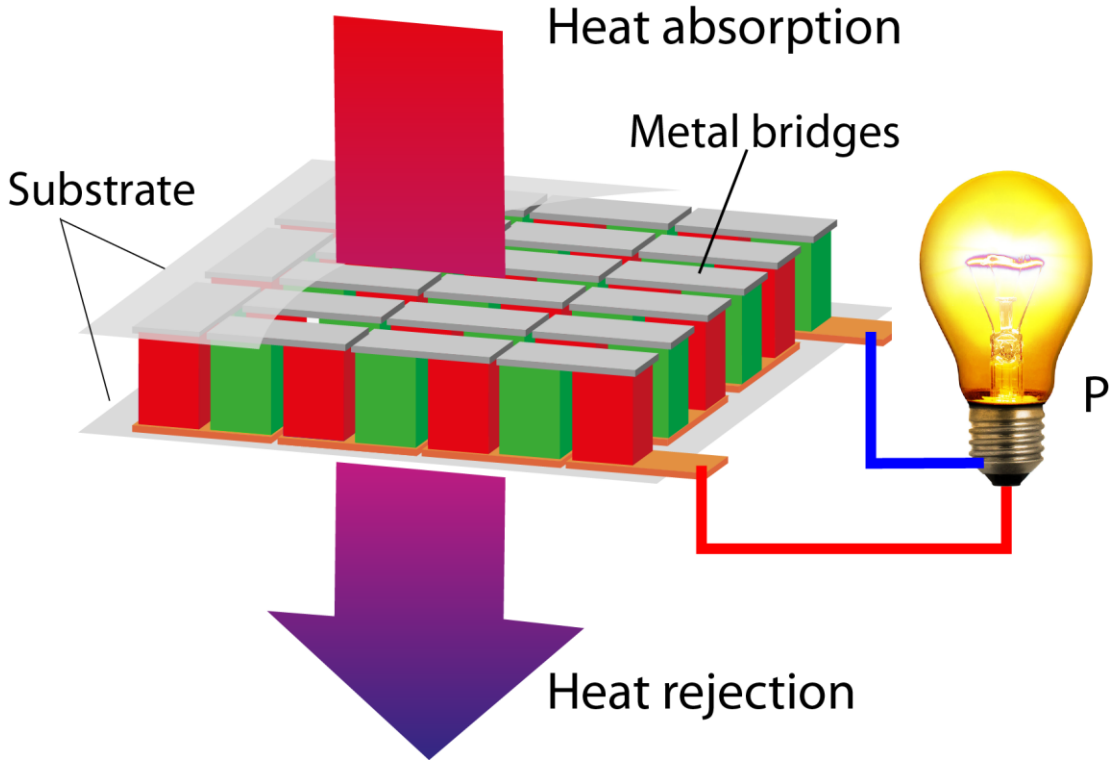
1. Motivation
2. Synthese: Optimierung von n-$Mg_2(Si,Sn)$
3. Modellierung: Optimierung of p-$Mg_2(Si,Sn)$
4. Technologie: Kontaktentwicklung



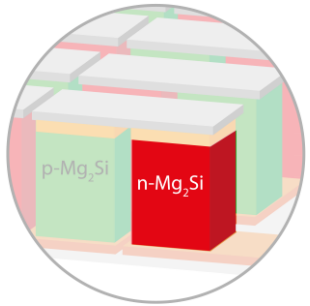
Gliederung

Was benötigt man für einen Mg_2Si-basierten TEG?

1. Motivation
2. Synthese: Optimierung von n-$Mg_2(Si,Sn)$
3. Modellierung: Optimierung of p-$Mg_2(Si,Sn)$
4. Technologie: Kontaktentwicklung
5. Prototypen: erste Ergebnisse und Ausblick

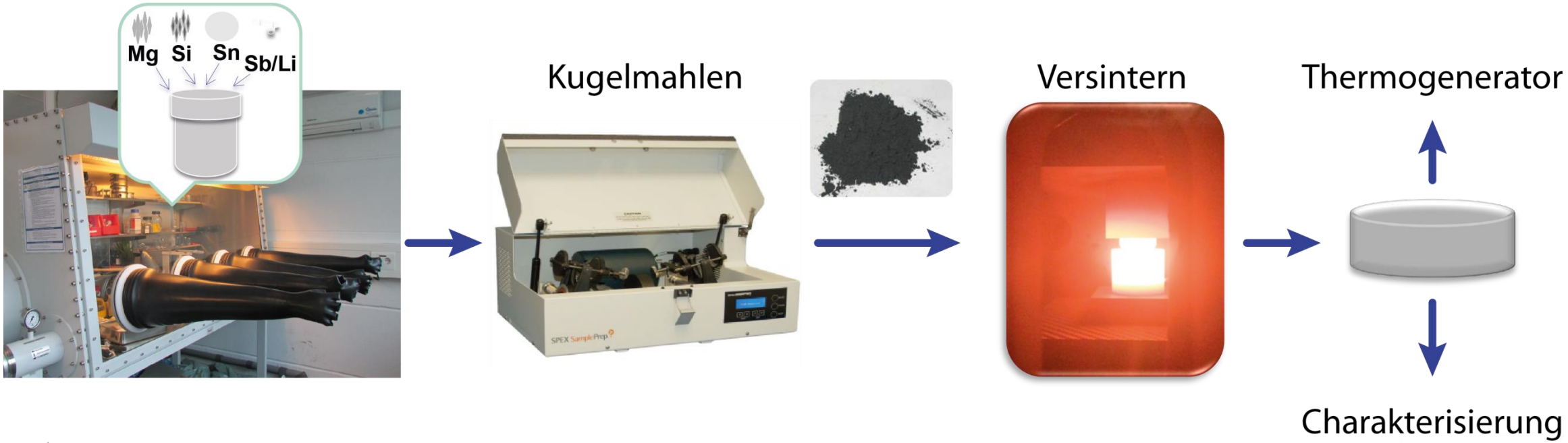


Herstellung von $Mg_2(Si,Sn)$

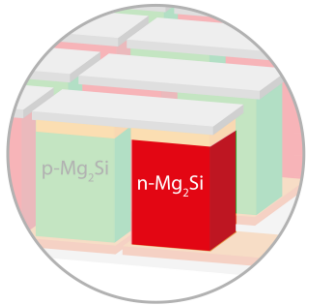


- Etablierung einer (weitestgehend) inerten Syntheseroute

- Fragen:
  - Was passiert eigentlich während des Kugelmahlens?

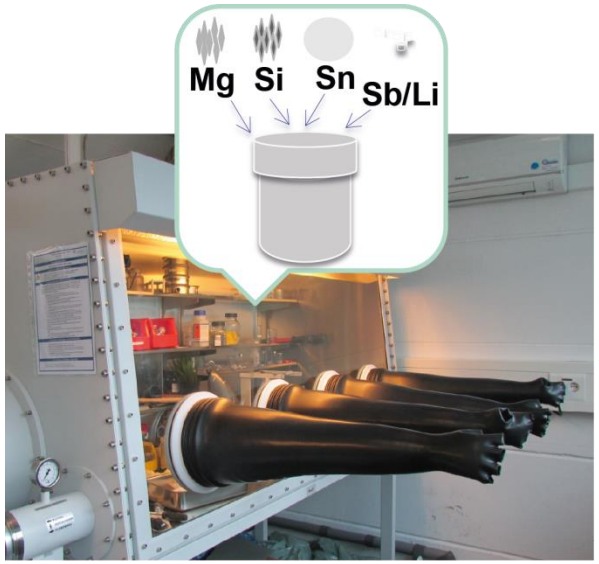


Herstellung von $Mg_2(Si,Sn)$



- Etablierung einer (weitestgehend) inerten Syntheseroute

- Fragen:
  - Was passiert eigentlich während des Kugelmahlens?
  - Welchen Einfluss haben die Prozessparameter?



Zusammensetzung, Dopant

Kugelmahlen



Mahldauer, ball-to-powder ratio

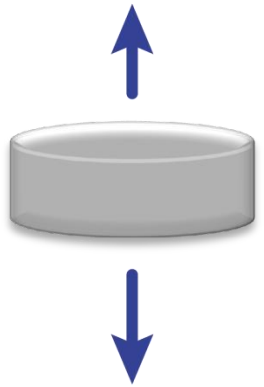


Versintern



Sinterdauer, -temperatur

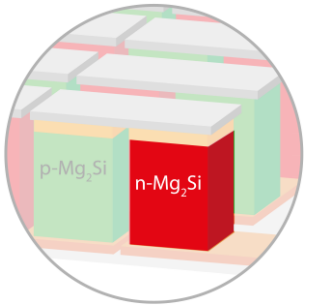
Thermogenerator



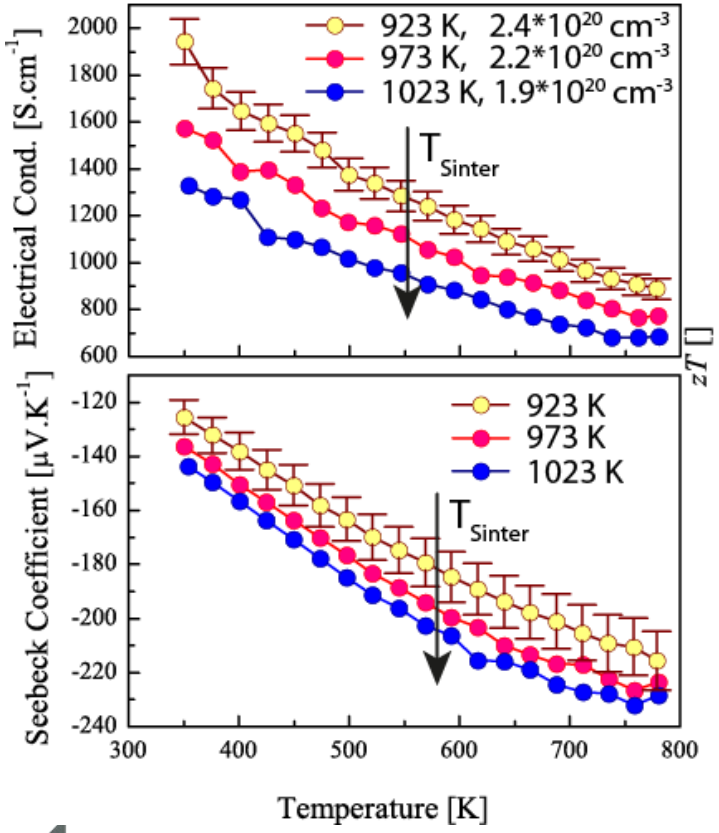
Charakterisierung

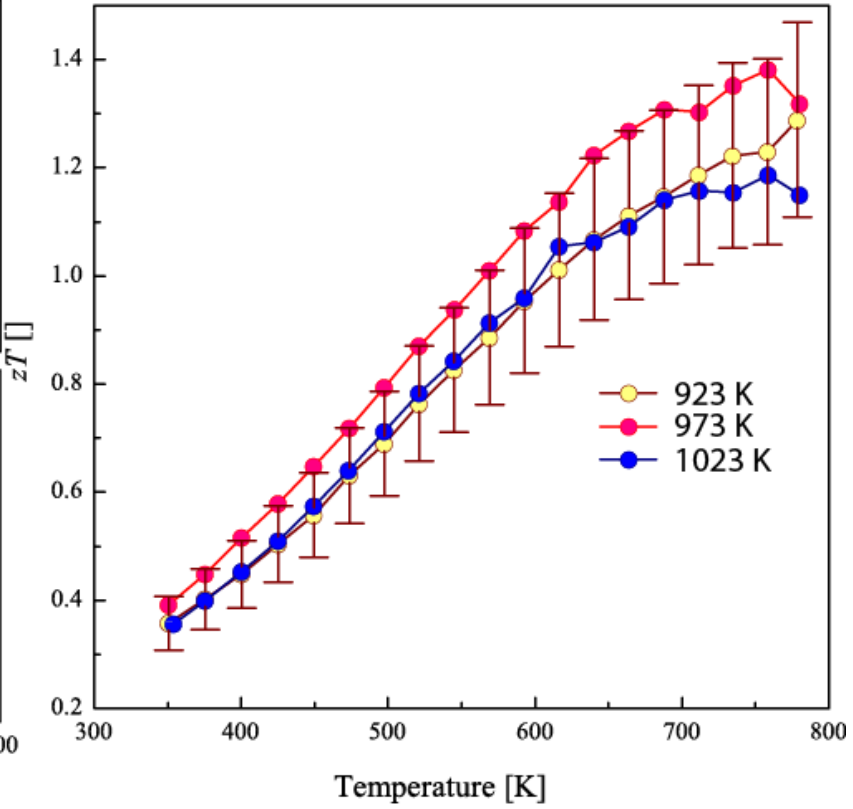


Herstellung von $Mg_2(Si,Sn)$: Ergebnisse



- Sintertemperatur und –zeit beeinflussen die Ladungsträgerkonzentration
  ⇒ Bestimmung der optimalen Prozessparameter





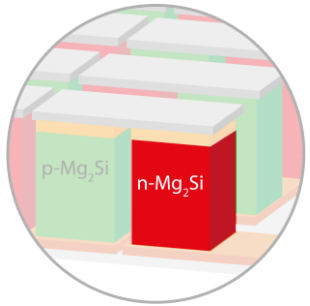
elektrische Leitfähigkeit — Seebeck-Koeffizient

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

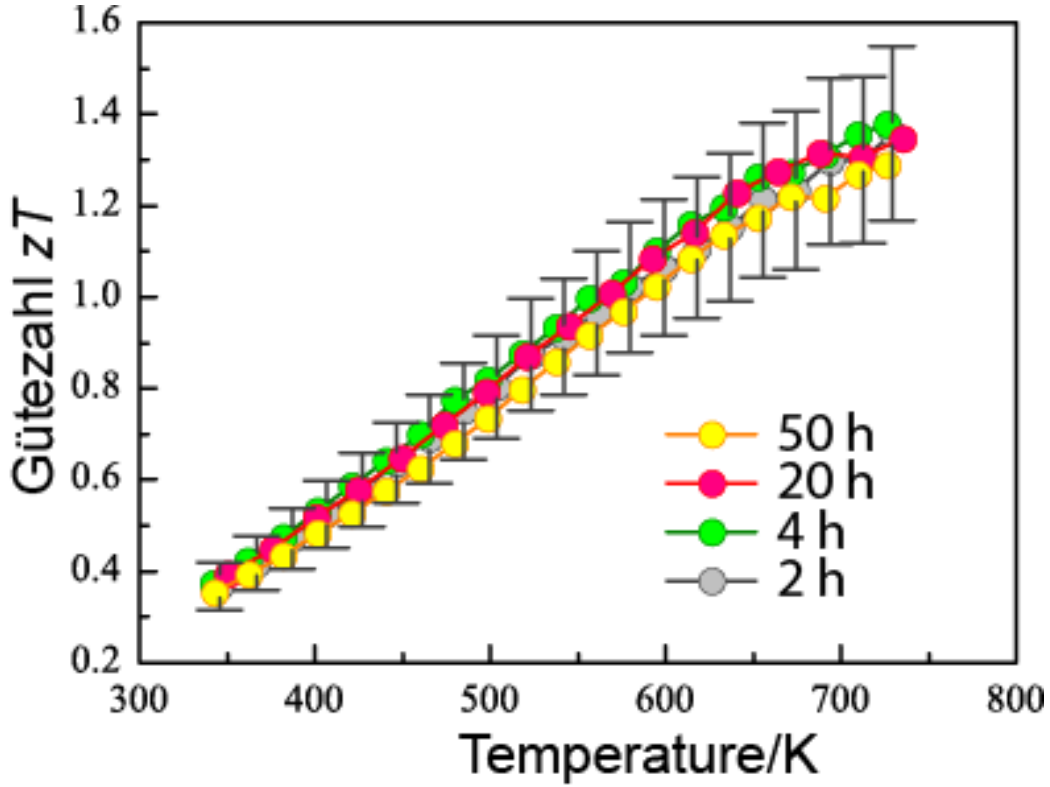
κ: Wärmeleitfähigkeit

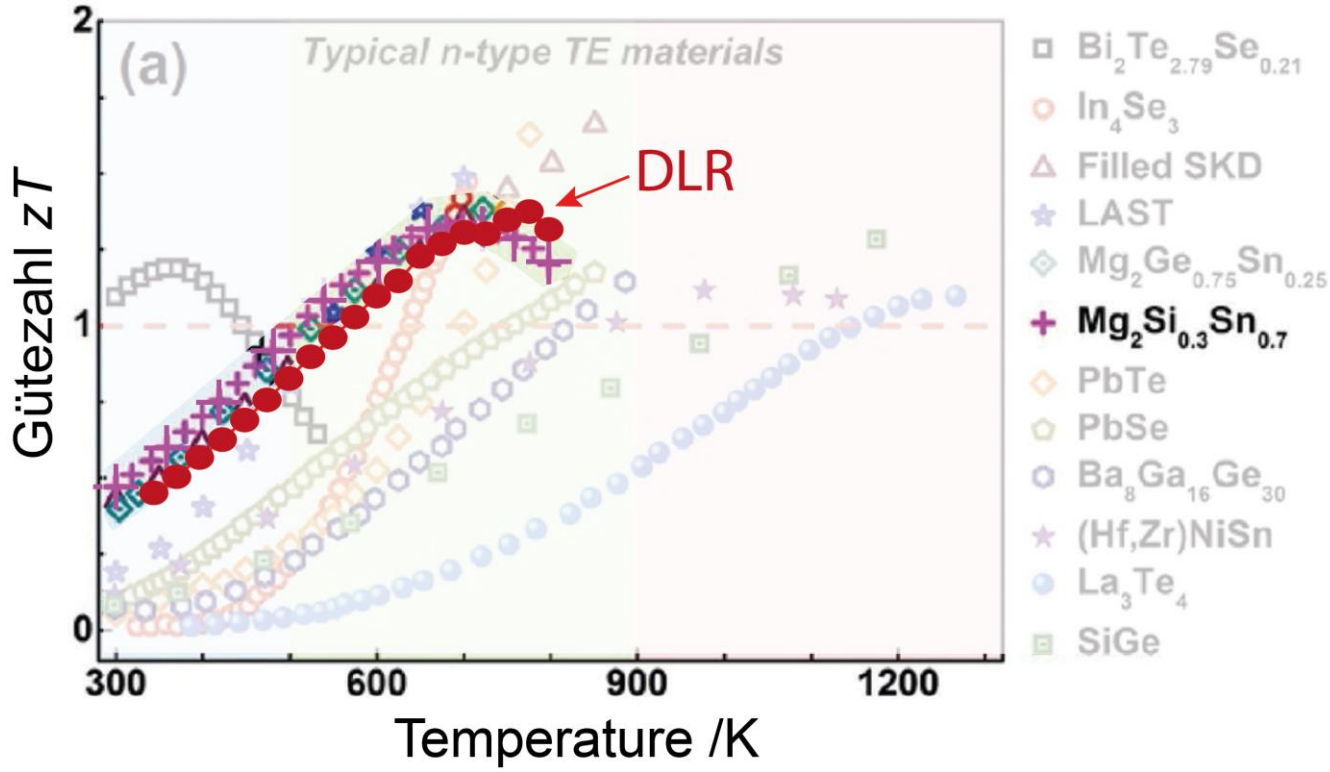
A. Sankhla, A. Patil, H. Kamila, M. Yasseri, N. Farahi, E. Müller, J. de Boor, ACS Applied Materials & Interfaces, 1 (2018) 531

Herstellung von $Mg_2(Si,Sn)$: Ergebnisse



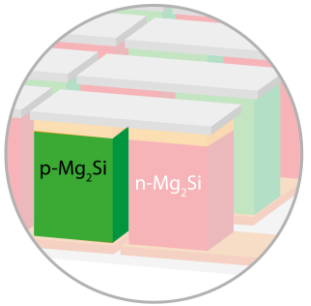
- Mahldauer: 2 h (statt 20 h) ausreichend
- State-of-the-art erreicht



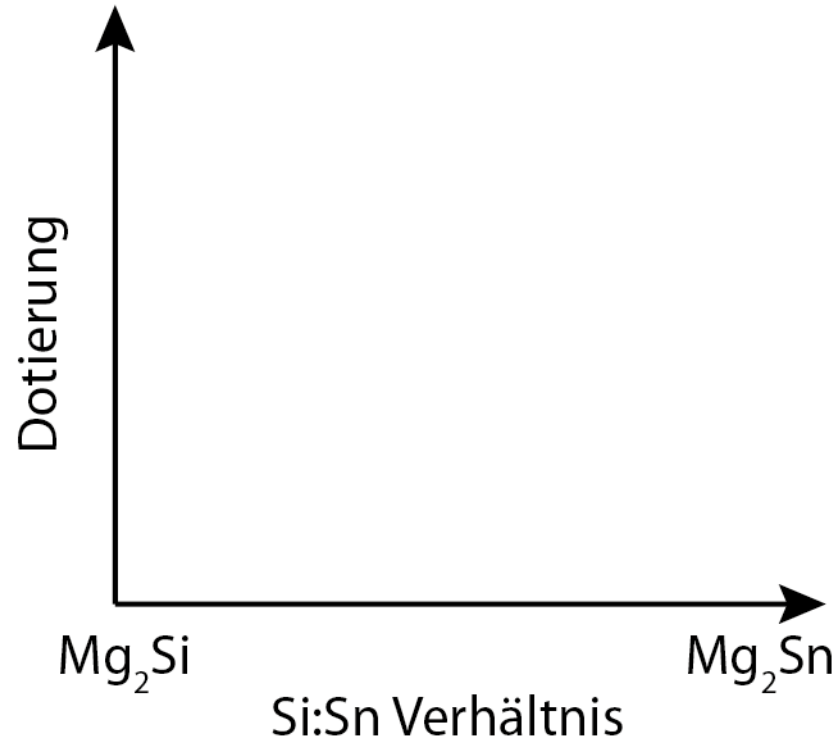


Sankhla, A. Patil, H. Kamila, M. Yasseri, N. Farahi, E. Müller, J. de Boor, ACS Applied Materials & Interfaces, 1 (2018) 531

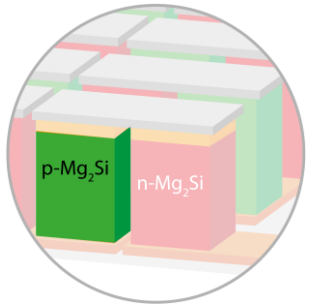
Modellierungsgestützte Optimierung von **p-leitendem** $Mg_2(Si,Sn)$



- Schlechtere Eigenschaften als n-Leiter, dünnere Datenlage
- Zwei Parameter: Si:Sn-Verhältnis und Ladungsträgerkonzentration



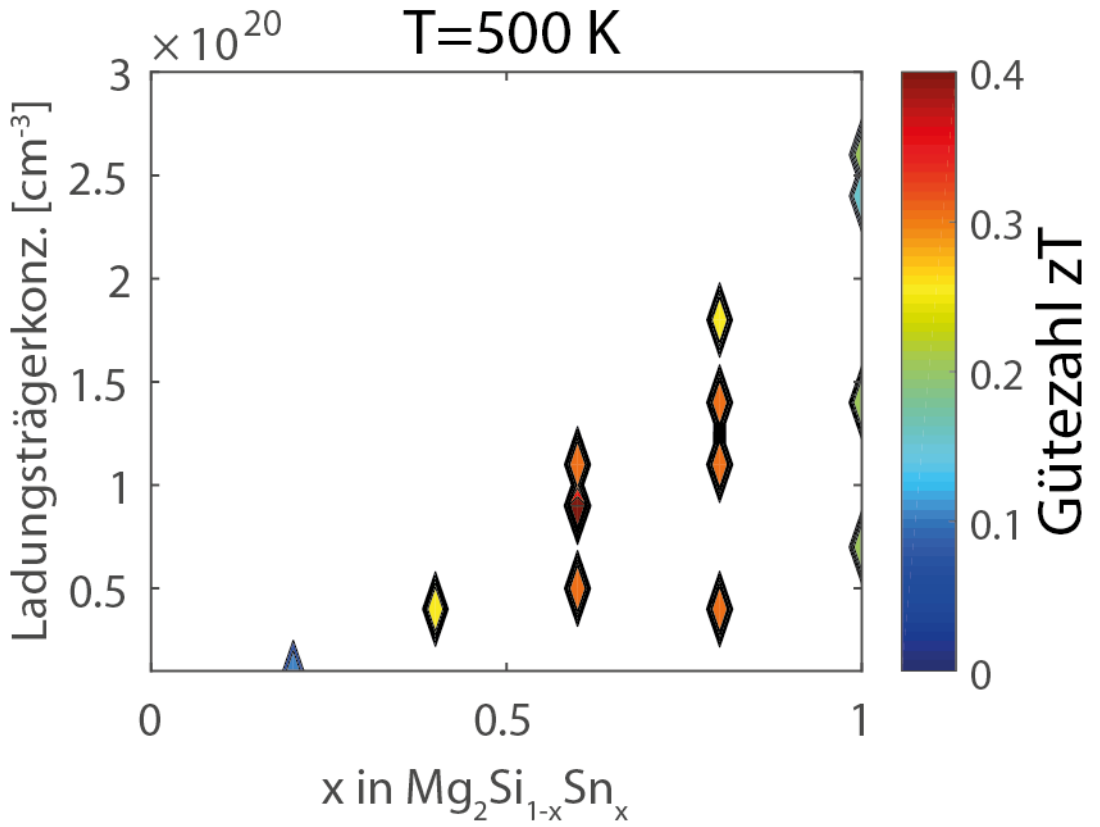
Modellierungsgestützte Optimierung von **p-leitendem** $Mg_2(Si,Sn)$



- Schlechtere Eigenschaften als n-Leiter, dünnere Datenlage
- Zwei Parameter: Si:Sn-Verhältnis und Ladungsträgerkonzentration

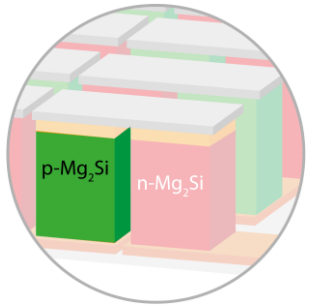
grundlegende Bandstruktur
Streumechanismen

thermoel. Eigenschaften vs T
für bestimmte x=Si:Sn

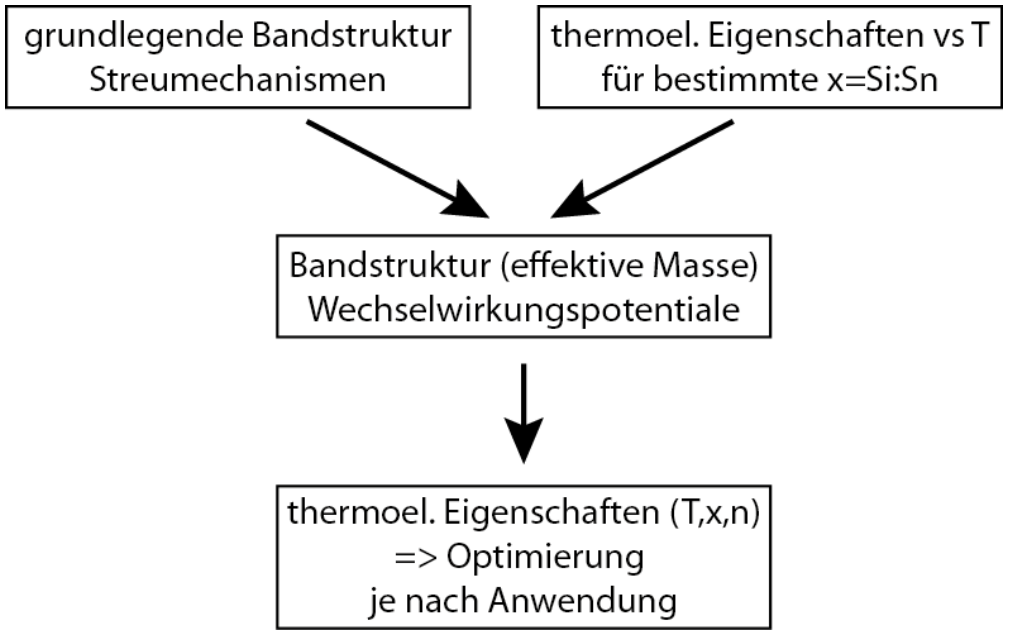


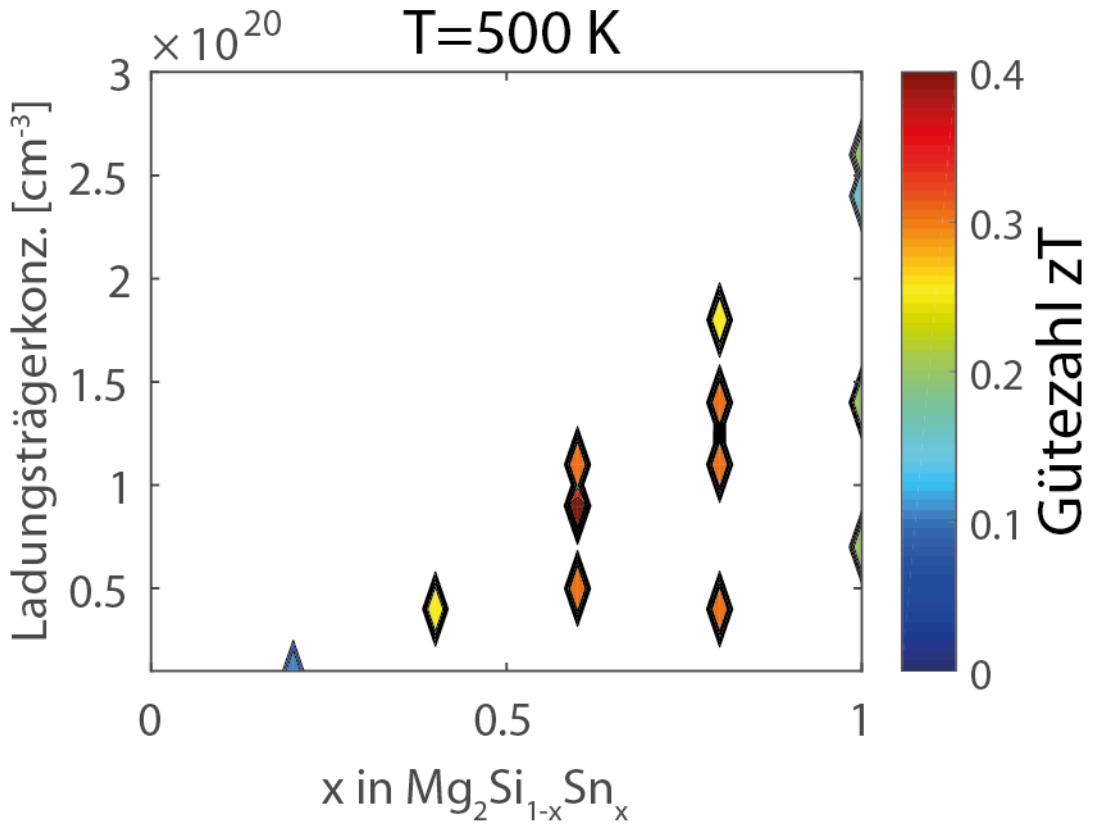
J. de Boor, U. Saparamandu, J. Mao, K. Dahal, E. Müller, Z. Ren, Acta Mat. 120 (2016) 273-280
H. Kamila, A. Sankhla, M. Yasseri, P. Sahu, N. Farahi, E. Müller, T. Dasgupta, J. de Boor. J. Mat. Chem. A (2019)

Modellierungsgestützte Optimierung von p-leitendem $Mg_2(Si,Sn)$



- Schlechtere Eigenschaften als n-Leiter, dünnere Datenlage
- Zwei Parameter: Si:Sn-Verhältnis und Ladungsträgerkonzentration



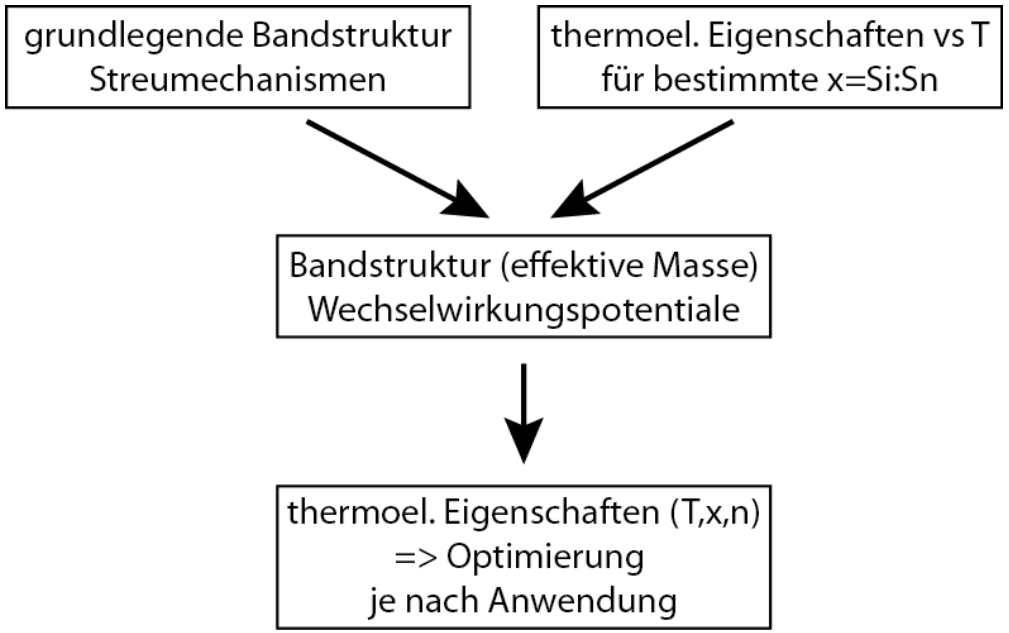


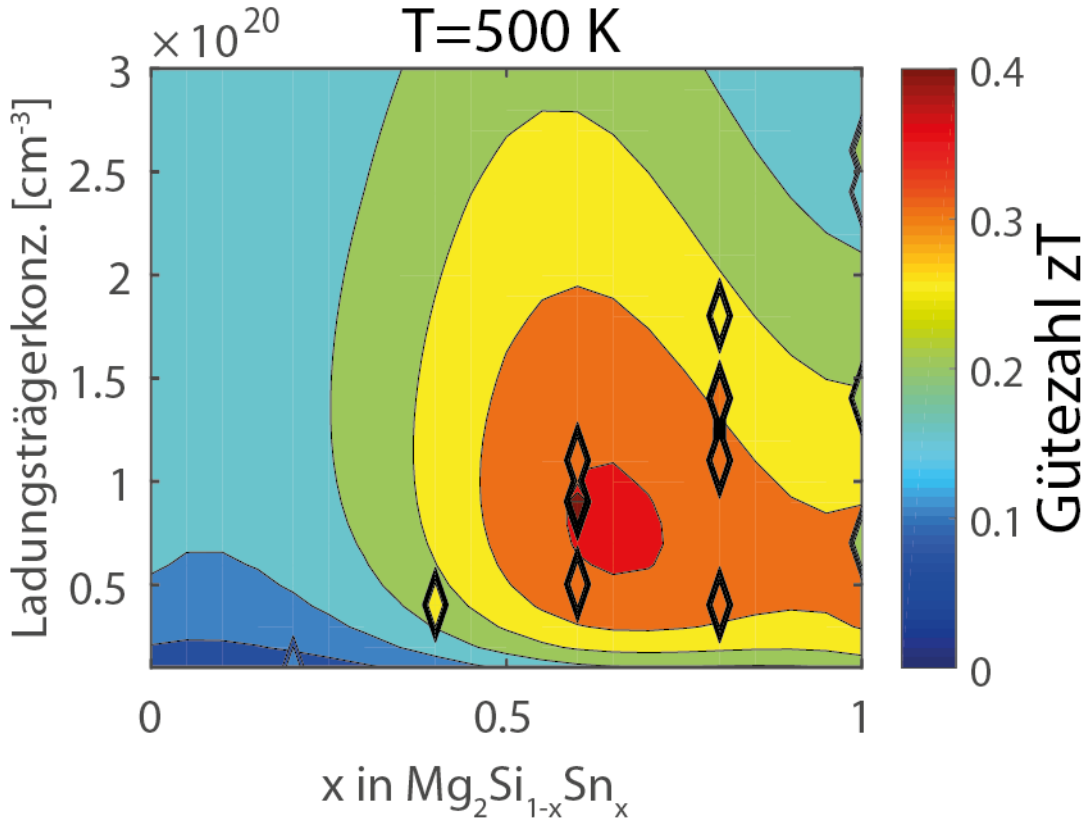
H. Kamila, A. Sankhla, M. Yasseri, P. Sahu, N. Farahi, E. Müller, T. Dasgupta, J. de Boor. J. Mat. Chem. A (2019)

• Bestimmung der thermoelektrisch optimalen Zusammensetzung ($x \approx 0.6$) und Ladungsträgerkonz.
• Optimale Zusammensetzung für verschiedene Randbedingungen (Leistung, Stabilität, Gewicht)

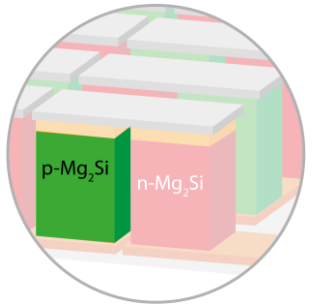
Modellierungsgestützte Optimierung von p-leitendem $Mg_2(Si,Sn)$

- Bestimmung der thermoelektrisch optimalen Zusammensetzung ($x \approx 0.6$) und Ladungsträgerkonz.
- Optimale Zusammensetzung für verschiedene Randbedingungen (Leistung, Stabilität, Gewicht)

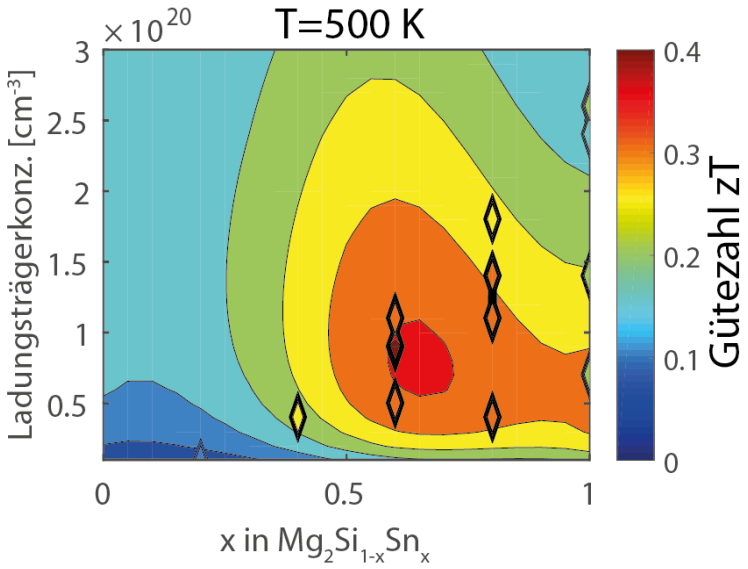


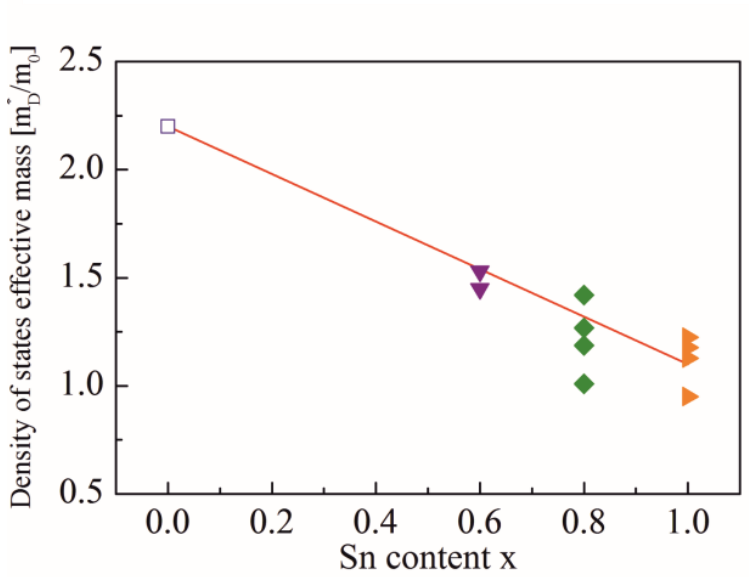


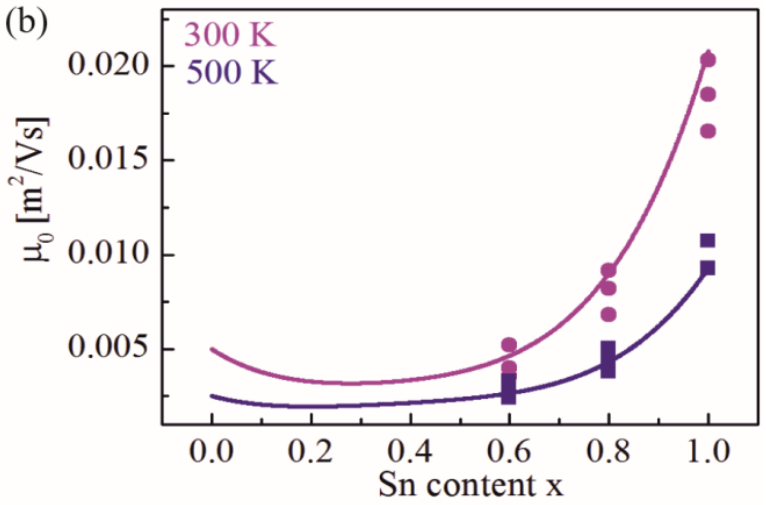
Modellierungsgestützte Optimierung von **p-leitendem** $Mg_2(Si,Sn)$



- Modell und exp. Daten zeigen Asymmetrie bzgl. der Zusammensetzung
- Ursache: Änderung der elektronischen Bandstruktur





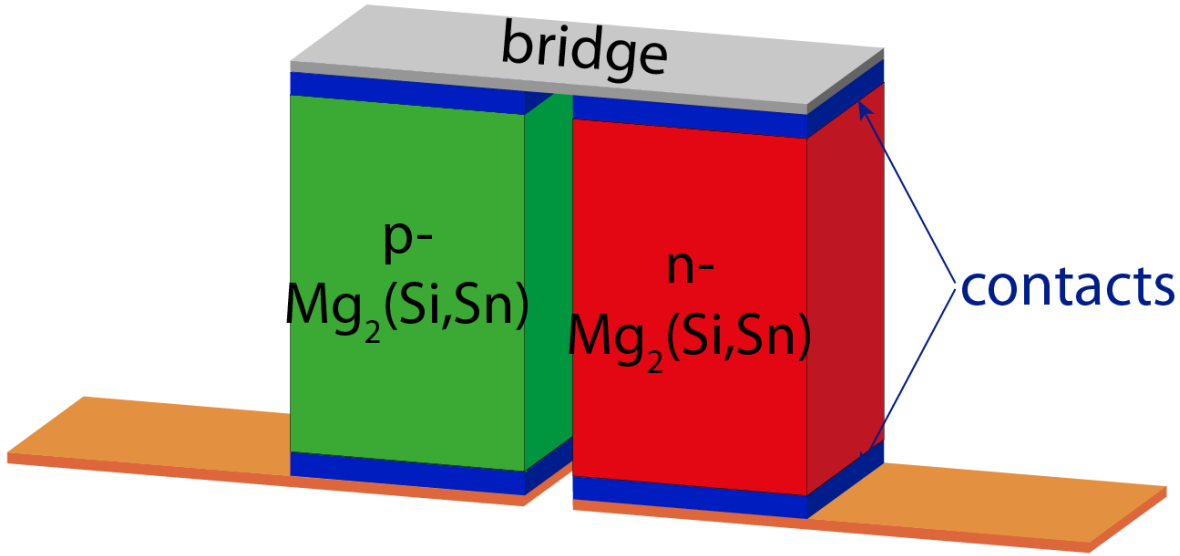


H. Kamila, A. Sankhla, M. Yasseri, P. Sahu, N. Farahi, E. Müller, T. Dasgupta, J. de Boor. J. Mat. Chem. A (2019)

Gliederung

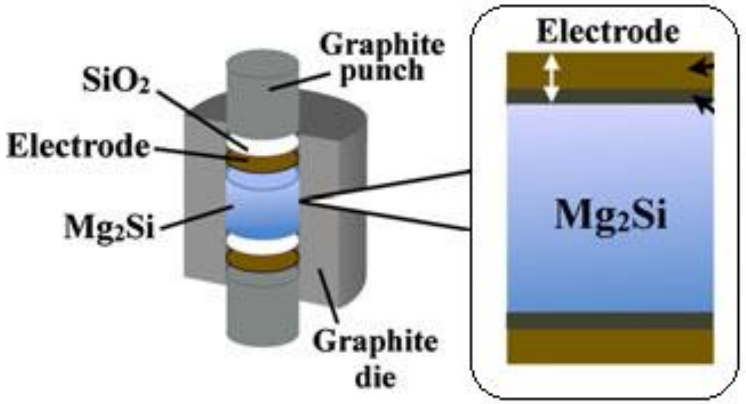
Was benötigt man für einen Mg_2Si-basierten TEG?

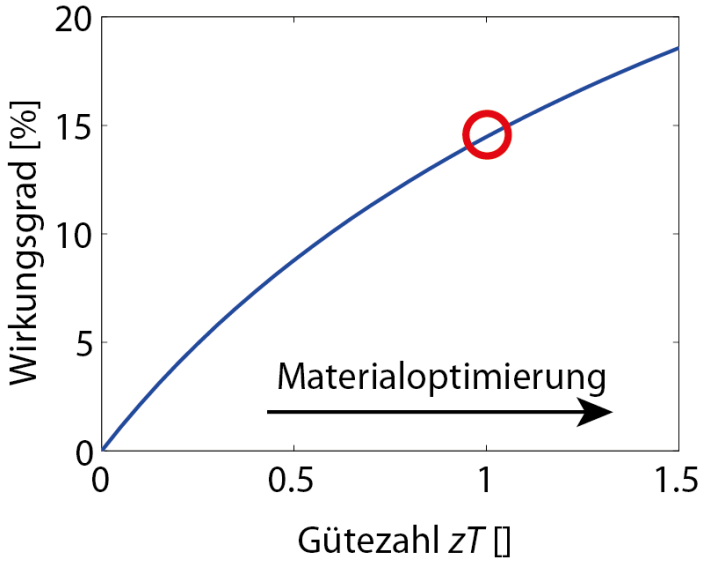
1. Motivation
2. Synthese: Optimierung von n-$Mg_2(Si,Sn)$
3. Modellierung: Optimierung of p-$Mg_2(Si,Sn)$
4. Technologie: Kontaktentwicklung

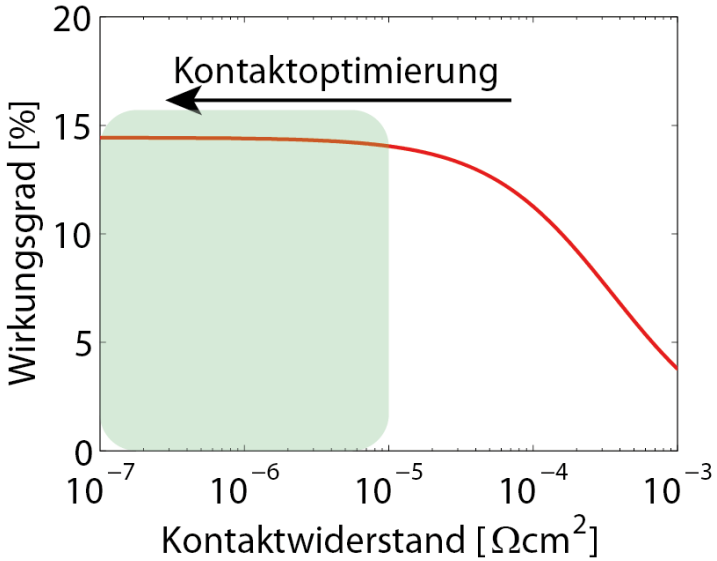


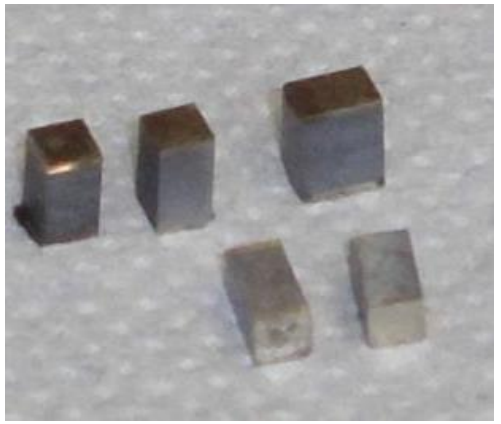
Kontaktentwicklung für $Mg_2(Si,Sn)$-Thermogeneratoren

- TEG benötigen neben guten Materialien stabile Kontakte (unerschlossen!)
- Gemeinsames Versintern von TE Material und Elektrode



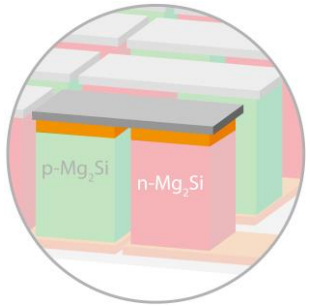




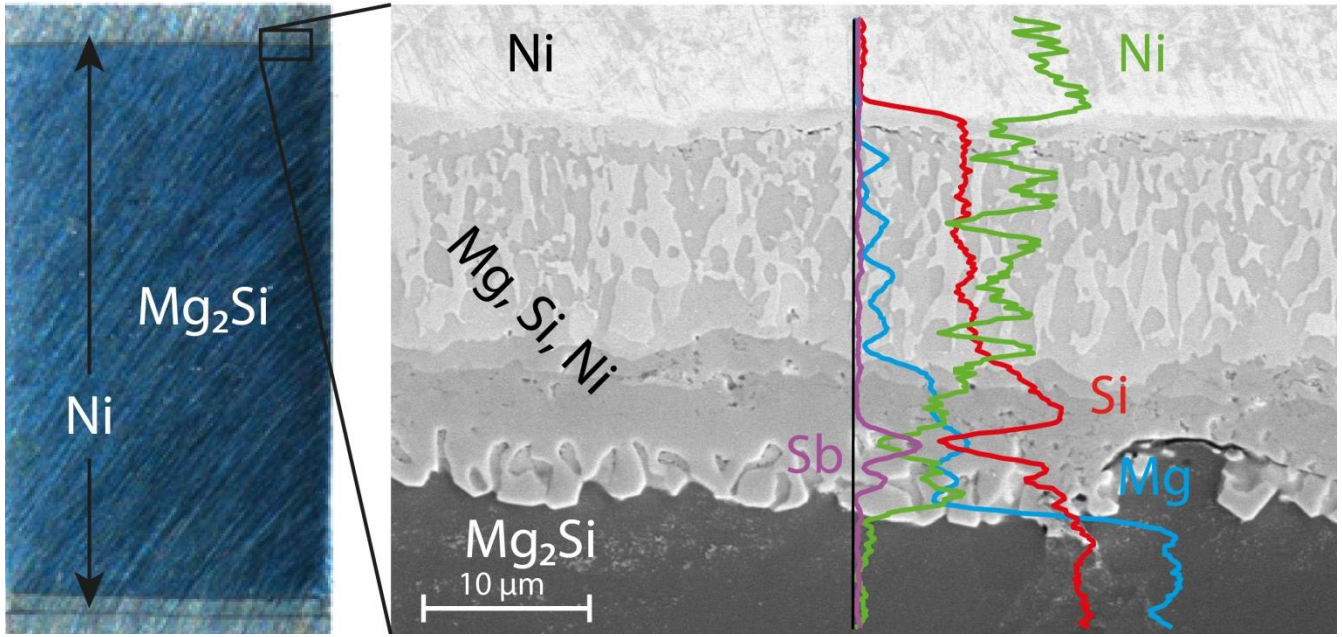


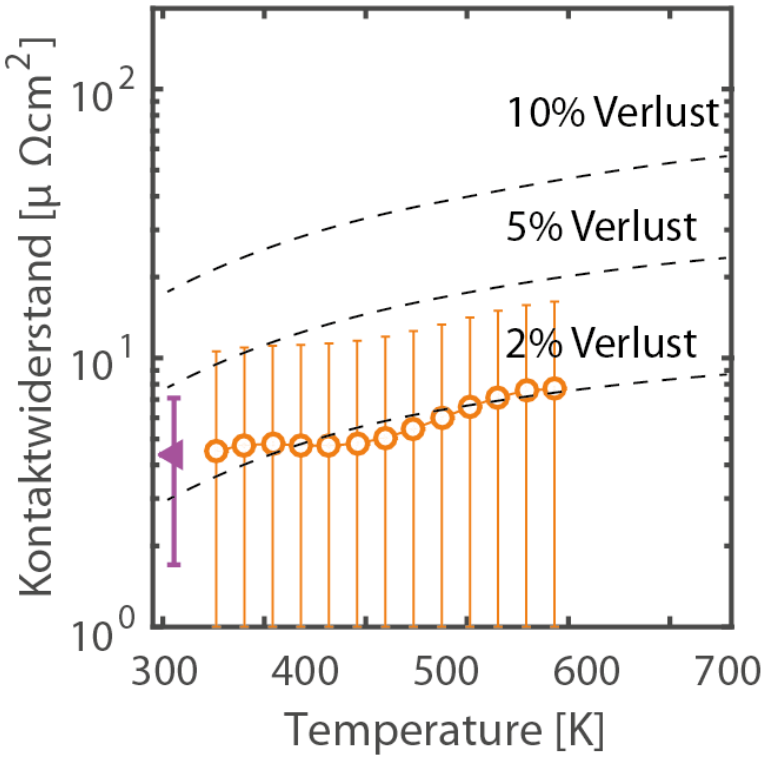
Quelle: T. Sakamoto et al., JEM 41,(2012)1805

Kontaktentwicklung für Mg_2Si



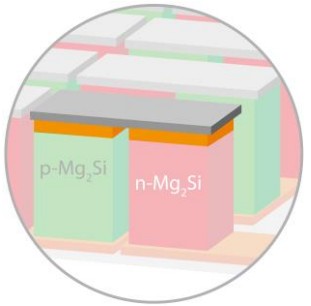
- Ni als Elektrode ⇒ hohe Stabilität und niedrige Kontaktwiderstände



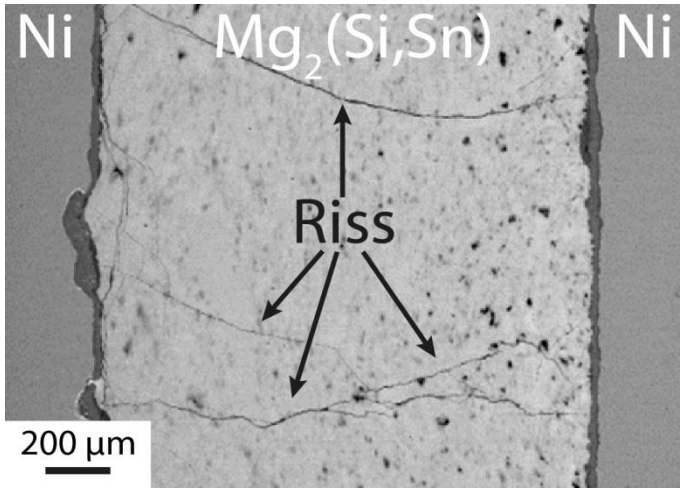


J. de Boor, C. Gloanec, H. Kolb, P. Ziolkowski, R. Sottong, E. Müller, J. Alloy Comp. 632 (2015) 438

Kontaktentwicklung für $Mg_2Si \Rightarrow Mg_2(Si,Sn)$

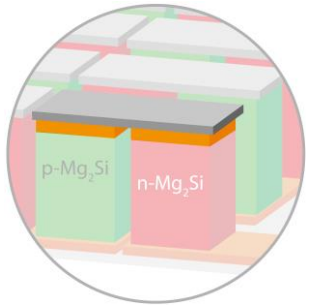


- Kontaktelektrode muss an Mischkristallzusammensetzung angepasst werden

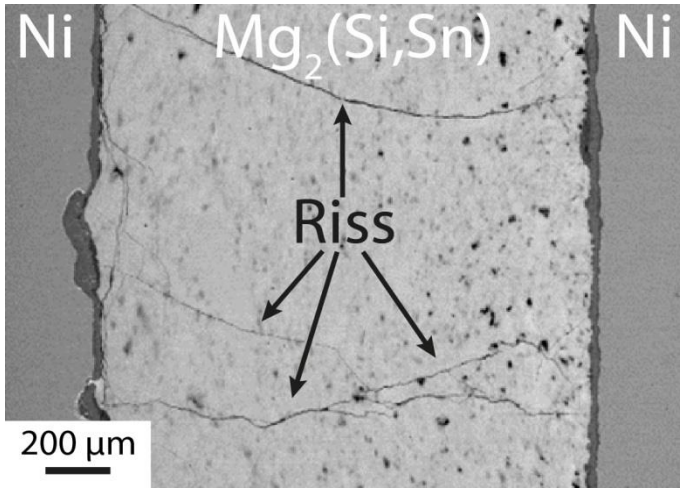


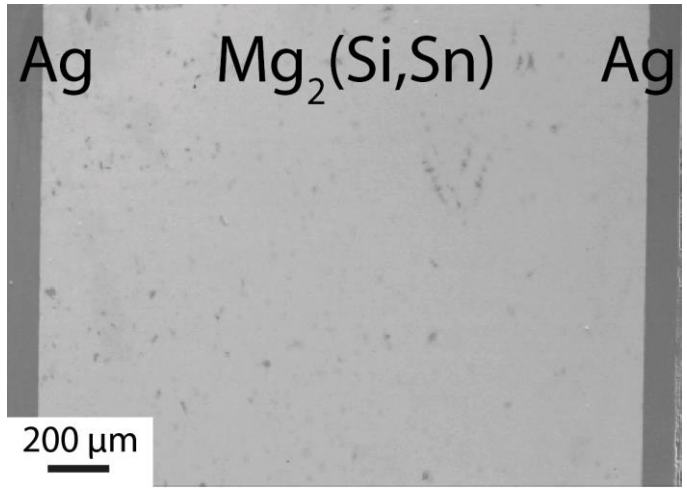
	Ni
Mg_2Si	
n-$Mg_2(Si,Sn)$	
p-$Mg_2(Si,Sn)$	

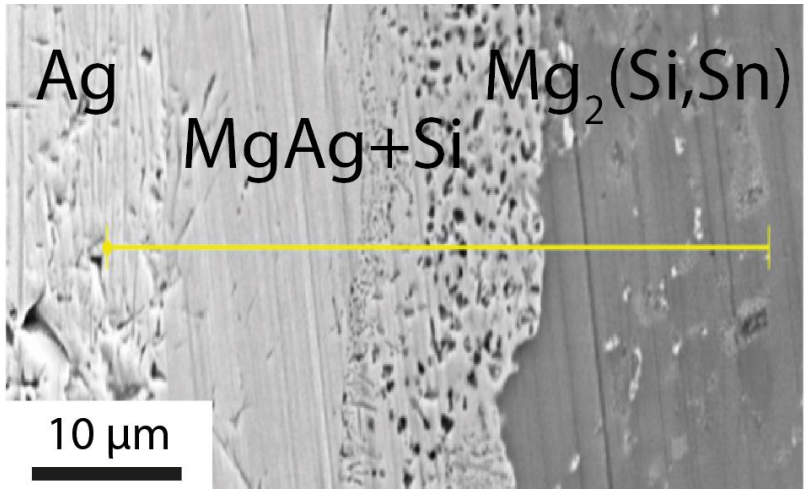
Kontaktentwicklung für $Mg_2Si \Rightarrow Mg_2(Si,Sn)$



- Kontaktelektrode muss an Mischkristallzusammensetzung angepasst werden







	Ni	Const.	Cu	Ag	Fe
Mg_2Si					
n-Mg_2(Si,Sn)					
p-Mg_2(Si,Sn)					

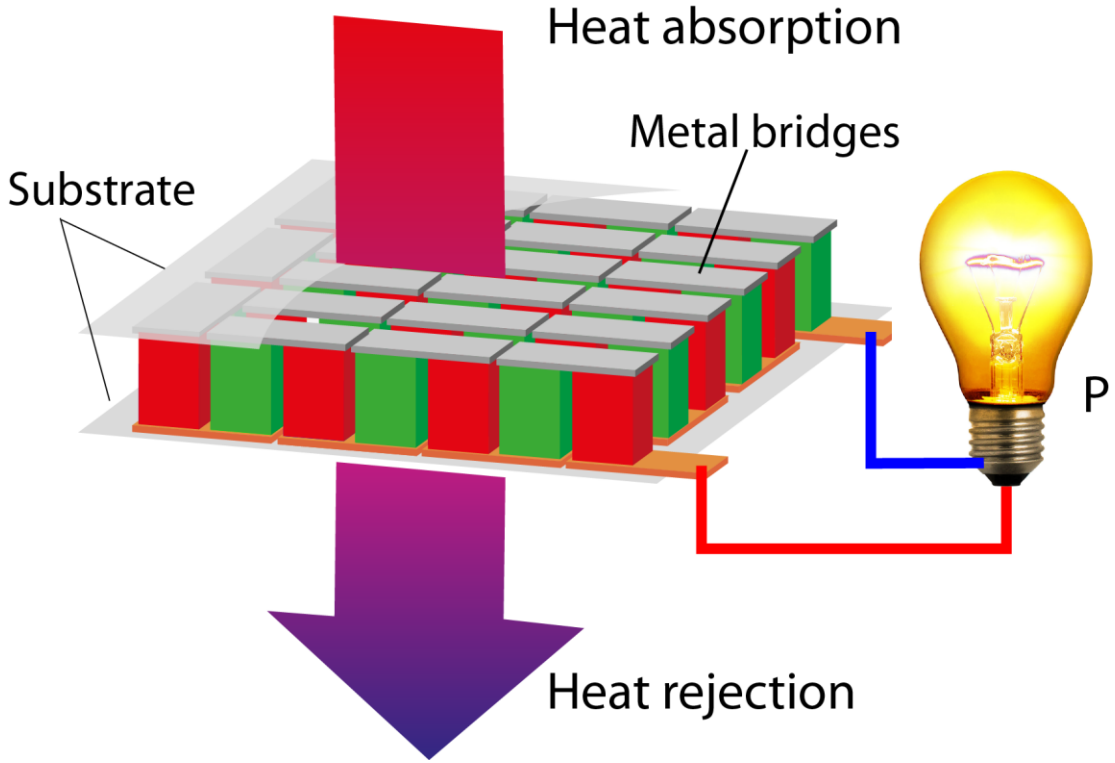
- Anpassung der Sinterbedingungen für gute Haftung und $r_c \approx 10\ \mu\Omega cm^2 \Rightarrow < 5\%$ Verlust

N. H. Pham, N. Farahi, H. Kamila, A. Sankhla, S. Ayachi, E. Müller, and J. de Boor, Materials Today Energy 11, (2019) 97

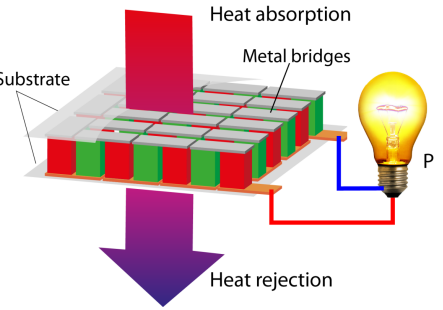
Gliederung

Was benötigt man für einen Mg_2Si-basierten TEG?

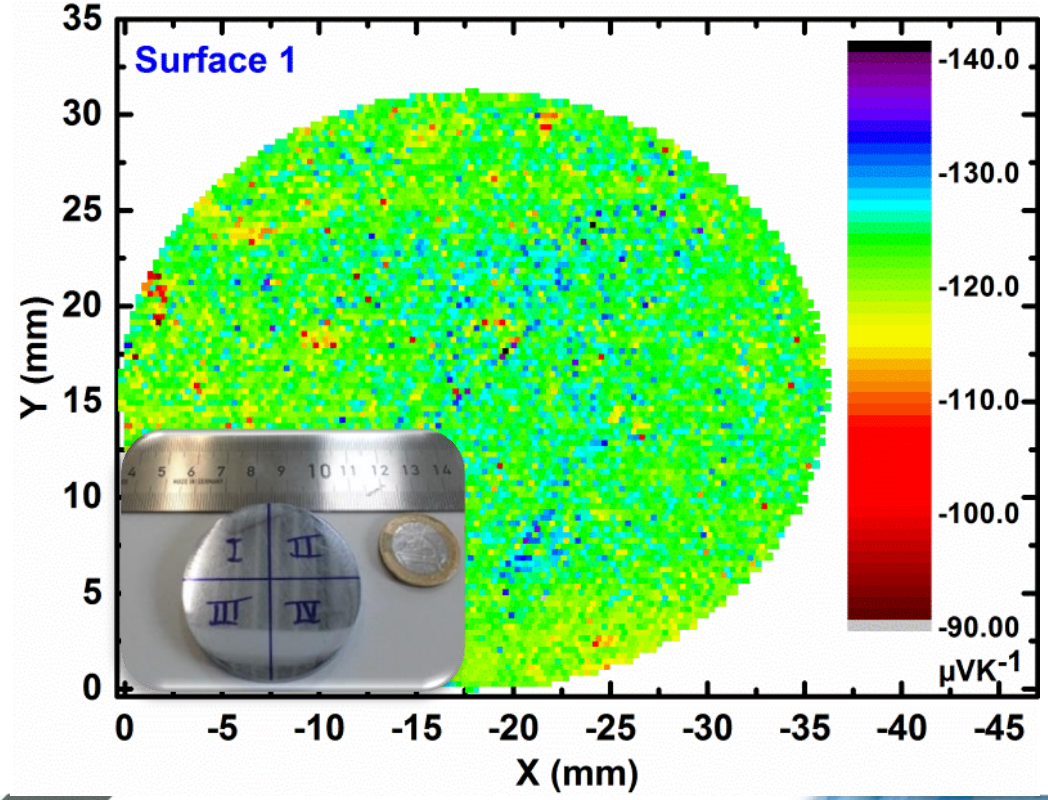
1. Motivation
2. Synthese: Optimierung von n-$Mg_2(Si,Sn)$
3. Modellierung: Optimierung of p-$Mg_2(Si,Sn)$
4. Technologie: Kontaktentwicklung
5. Prototypen: erste Ergebnisse und Ausblick

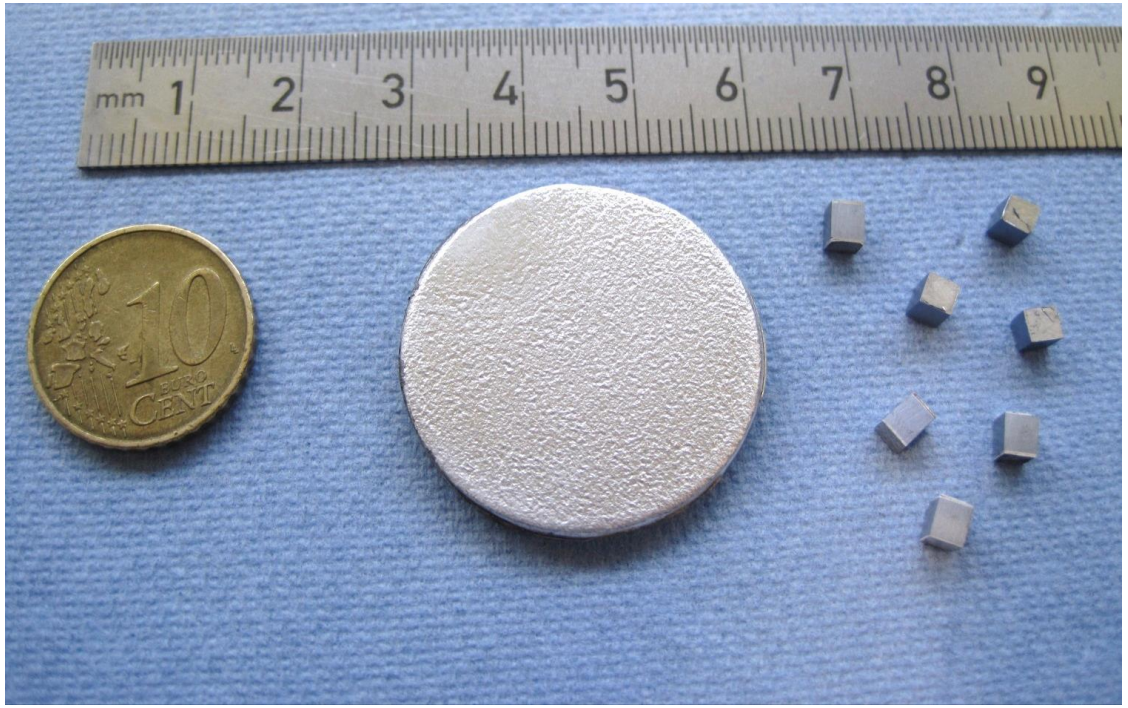


„Massenproduktion“ von funktionalisierten Schenkeln

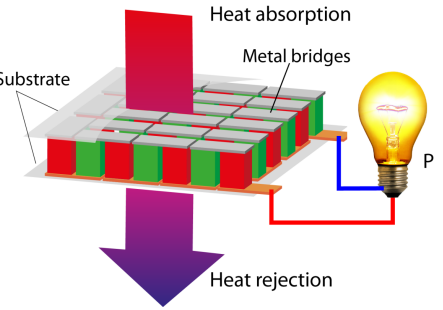


- Materialsynthese im 100 g Maßstab
- Funktionalisierte Schenkel aus 30 mm Pellets

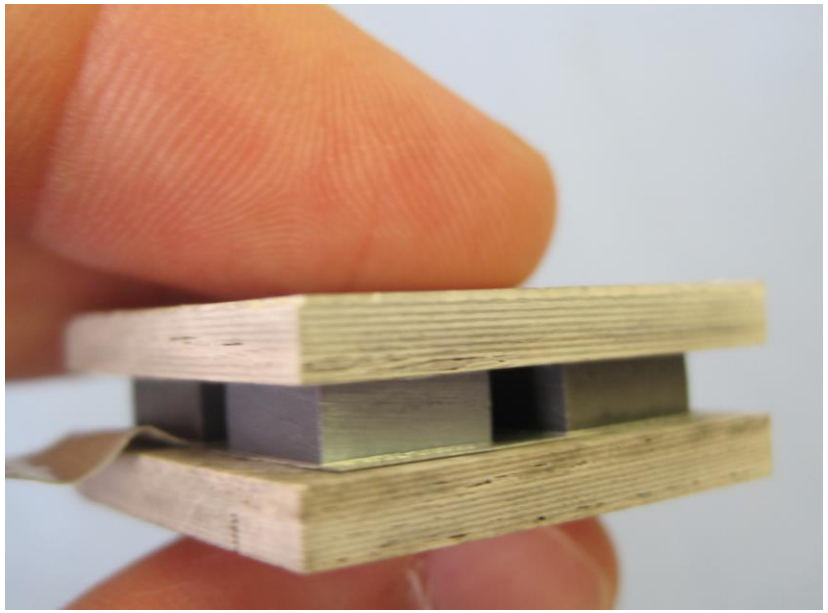


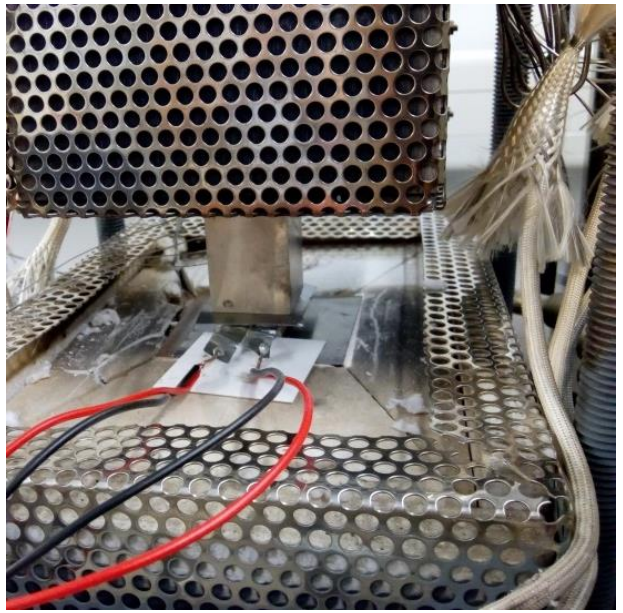


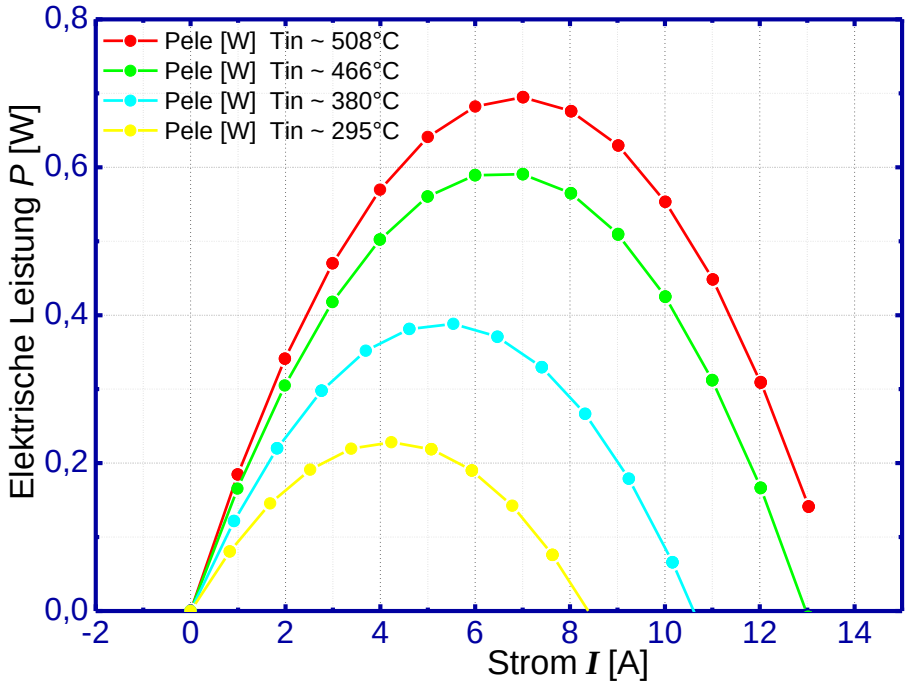
Prototypen: erste Ergebnisse



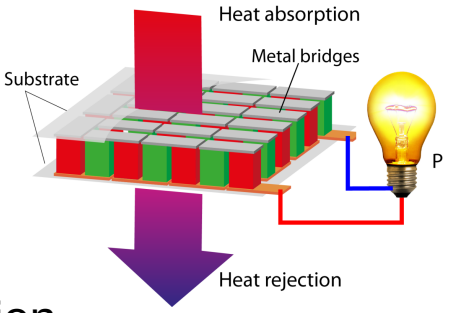
- Fügen kleiner Prototypen (4 Schenkel)
- Erfolgreicher Funktionstest
  ⇒ erstes Mg_2Si-basierter TEG



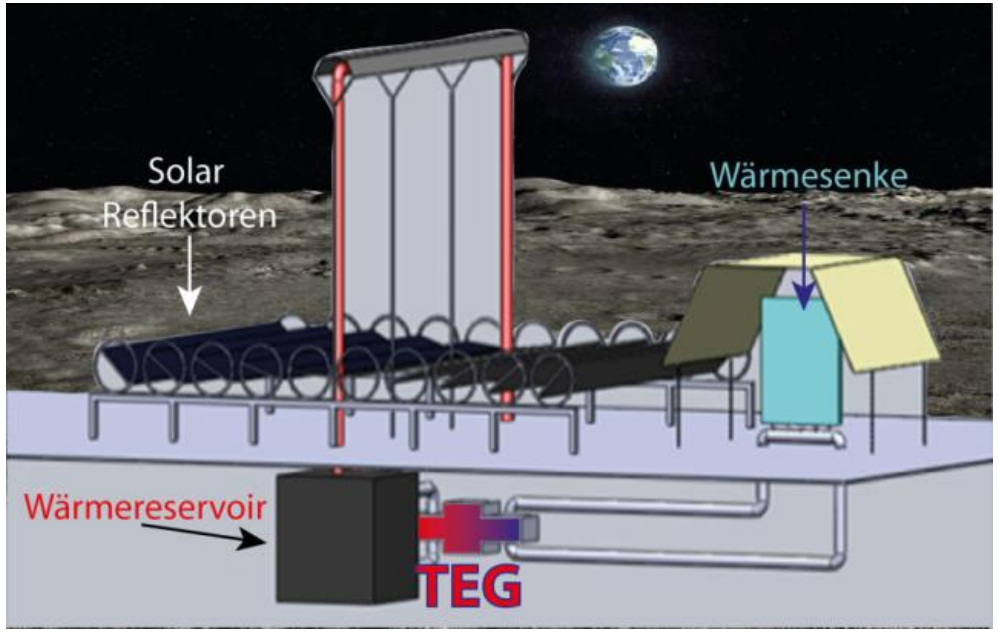


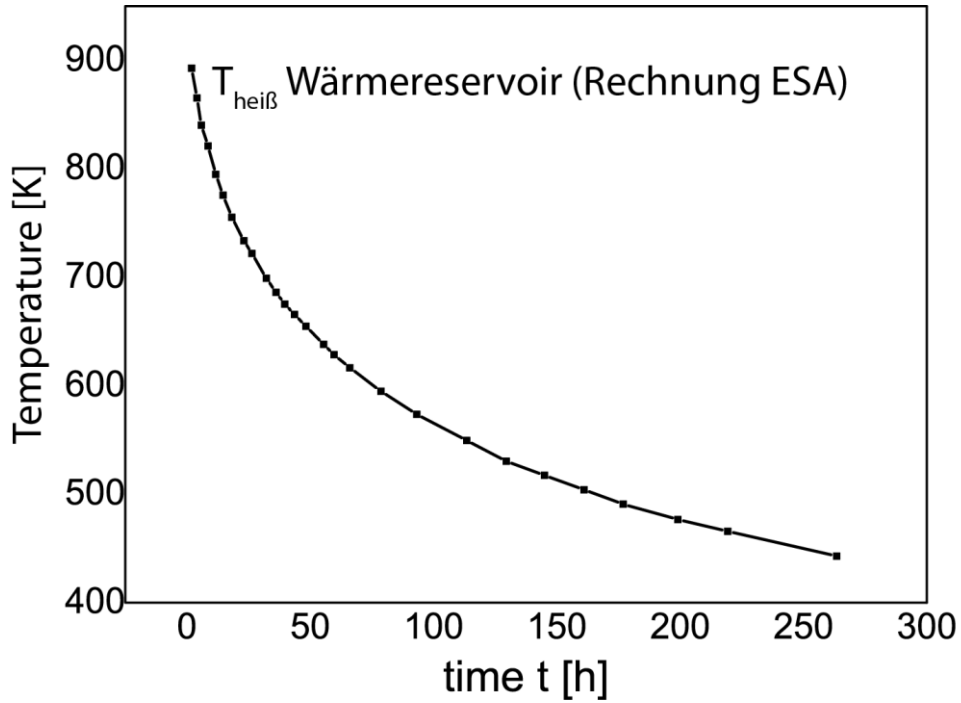


Leistungsprognose für Thermogeneratoren



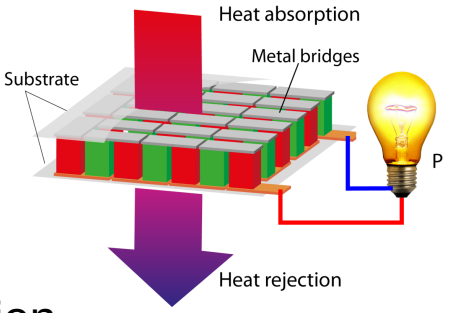
- Berechnung der TEG Eigenschaften für verschiedene Geometrien und Anwendungsszenarien
- Maximaler, theoretischer Wirkungsgrad mit aktuellen Materialien: 9%
- Beispiel: TEG auf dem Mond, transienter Temperaturverlauf



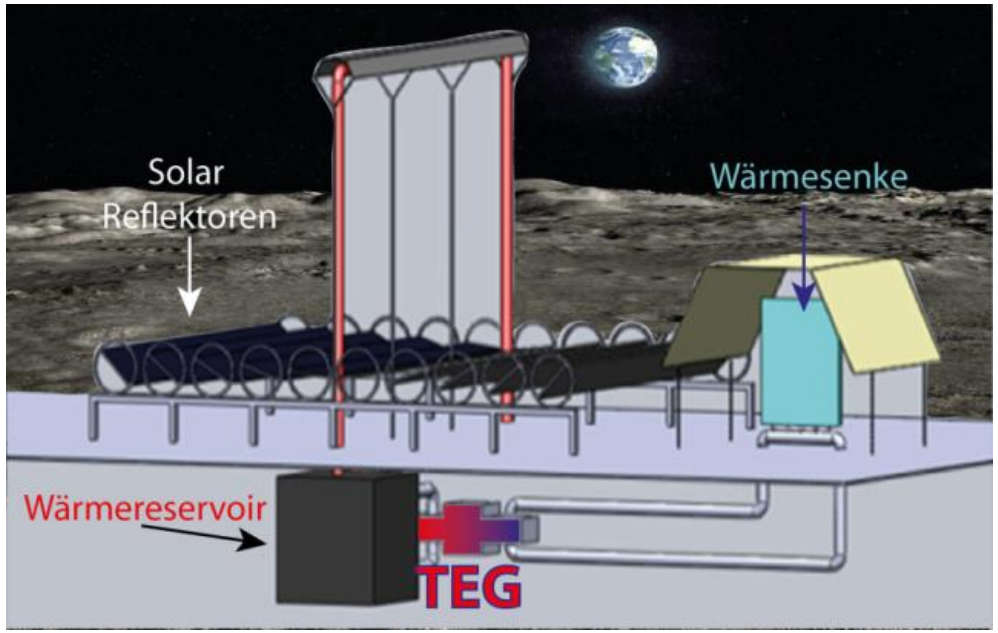


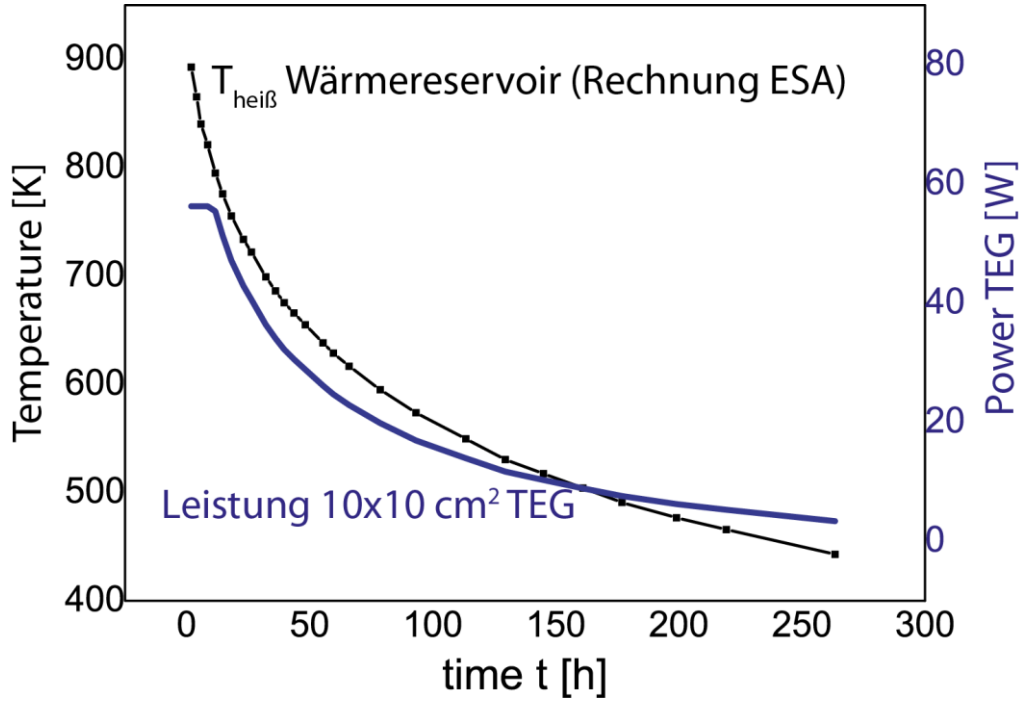
Adapted from: Blai Climent et al. Acta Astronautica 93: 352(2014)

Leistungsprognose für Thermogeneratoren



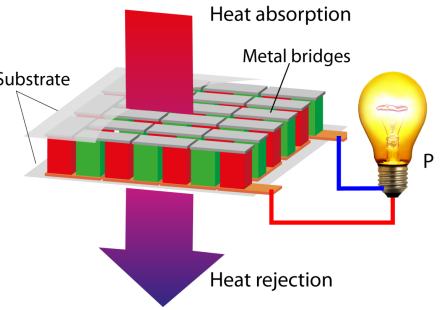
- Berechnung der TEG Eigenschaften für verschiedene Geometrien und Anwendungsszenarien
- Beispiel: TEG auf dem Mond, transienter Temperaturverlauf



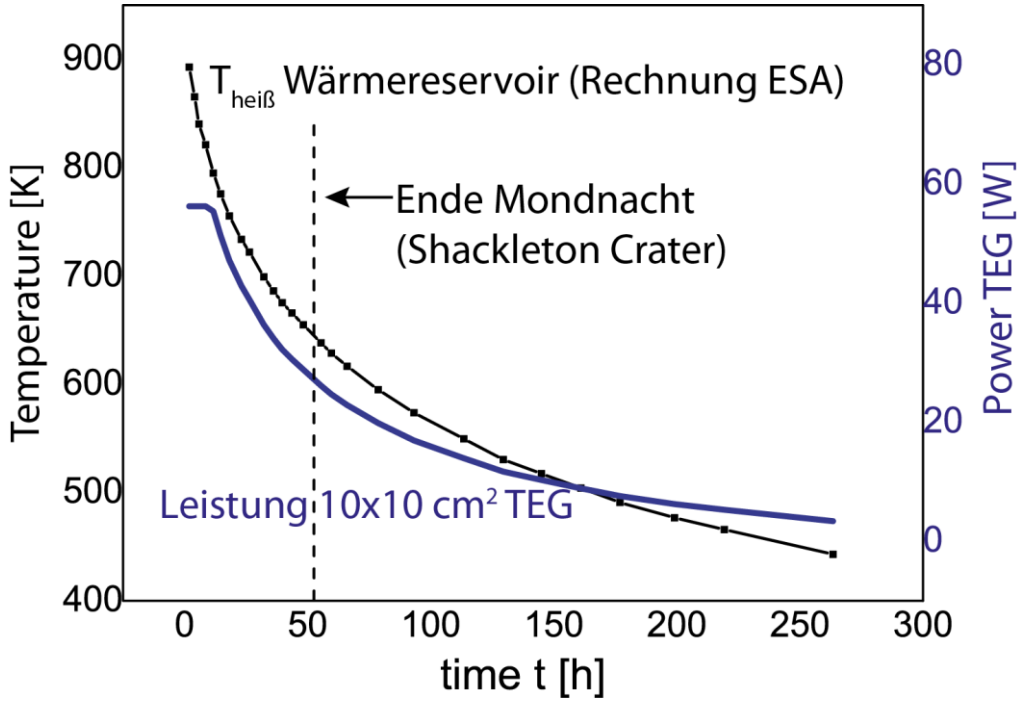


Adapted from: Blai Climent et al. Acta Astronautica 93: 352(2014)

Mg_2Si-basierter Thermogeneratoren für die Stromversorgung während der Mondnacht



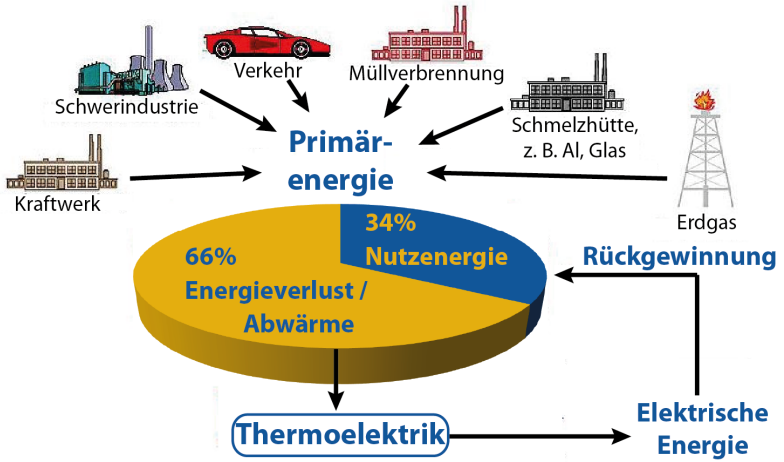
- Energieverbrauch Mondbasis: $\approx 1\ \mathrm{kW}$
  $\Rightarrow$ 40 Module für Energieversorgung ausreichend

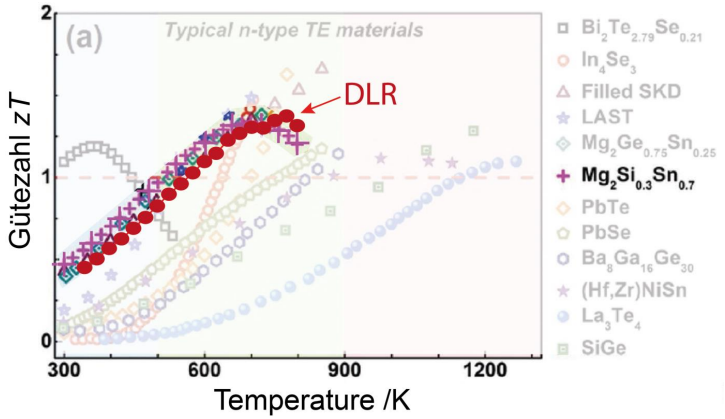


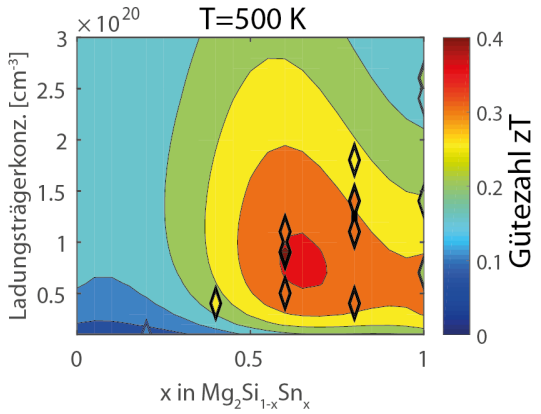
Quelle: ESA, details confidential

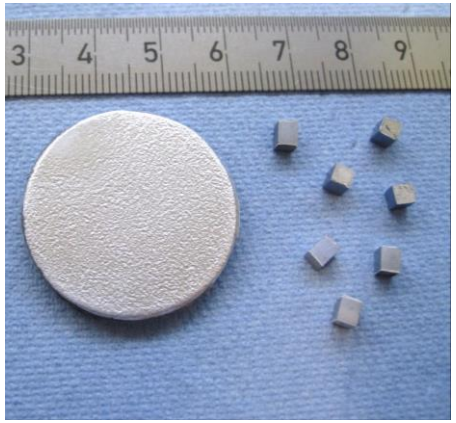
Zusammenfassung

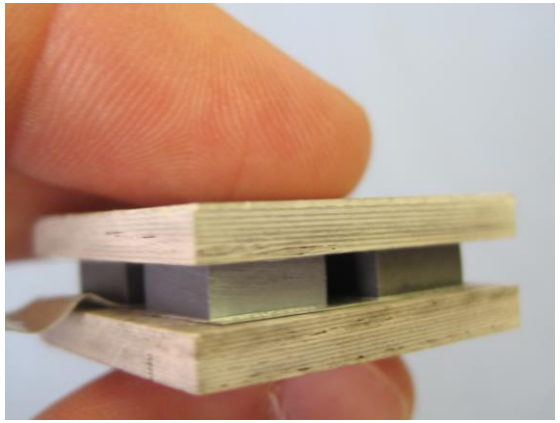
- Thermogeneratoren auf Mg_2Si-Basis mit hohem Anwendungspotential
- Herstellung von state-of-the-art n- und p-Material
- Kontaktentwicklung und Herstellung von funktionalisierten Schenkeln
- Erster erfolgreicher Test absolviert













Vielen Dank!

- Raumfahrtvorstand für die Finanzierung der Nachwuchsgruppe



