

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges  
Eigentum

Internationales Büro

(43) Internationales  
Veröffentlichungsdatum

13. September 2012 (13.09.2012)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2012/120060 A2**

- (51) **Internationale Patentklassifikation:** Nicht klassifiziert
- (21) **Internationales Aktenzeichen:** PCT/EP2012/053945
- (22) **Internationales Anmeldedatum:** 7. März 2012 (07.03.2012)
- (25) **Einreichungssprache:** Deutsch
- (26) **Veröffentlichungssprache:** Deutsch
- (30) **Angaben zur Priorität:** 10 2011 005 246.1 8. März 2011 (08.03.2011) DE
- (71) **Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US):** **BEHR GMBH & CO. KG** [DE/DE]; Mauserstr. 3, 70469 Stuttgart (DE).
- (72) **Erfinder; und**
- (75) **Erfinder/Anmelder (nur für US):** **ANGERMANN, Hans-Heinrich** [DE/DE]; Kaiserstr. 63, 70599 Stuttgart (DE). **BREHM, Holger** [DE/DE]; Kirchberger Str. 4, 71729 Erdmannhausen (DE). **HIMMER, Thomas** [DE/DE]; Am Haarberg 17, 73326 Reichenbach (DE).
- (74) **Anwalt:** **GRAUEL, Andreas;** Grauel IP, Patentanwaltskanzlei, Presselstr. 10, 70191 Stuttgart (DE).
- (81) **Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart):** AE, AG, AL,

AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

- (84) **Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart):** ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Veröffentlicht:**

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe g)

(54) **Title:** METHOD FOR THE PRODUCTION OF A THERMOELECTRIC MODULE

(54) **Bezeichnung :** VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINES THERMOELEKTRISCHEN MODULS

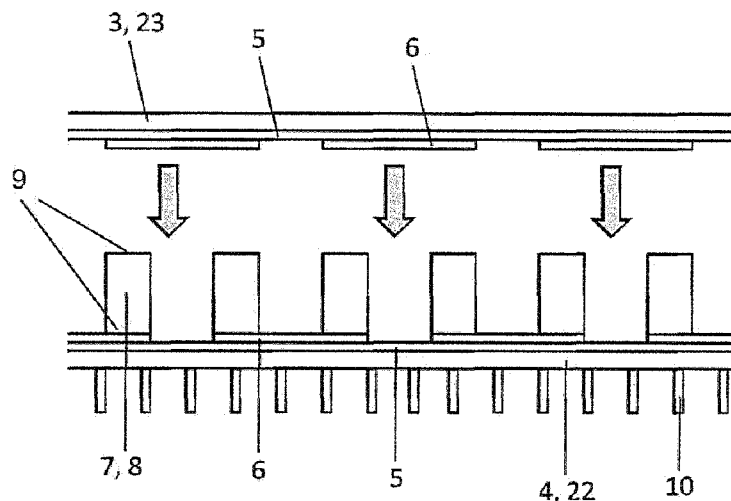


Fig. 6

(57) **Abstract:** The invention relates to a thermoelectric module (2) comprising a metal housing element (4) and a ceramic layer (5) that is applied to the metal housing element (4). The thermoelectric module (2) further comprises an additional housing element (3) arranged on the side of the metal housing element (4) which is provided with the ceramic layer (5), the additional housing element (3) and the metal housing element (4) being joined to form a fluid-tight housing. The thermoelectric module (2) finally comprises at least one thermoelectrically active material (7, 8) which is arranged inside the fluid-tight housing.

(57) **Zusammenfassung:** Die vorliegende Erfindung betrifft ein thermoelektrisches Modul (2) mit einem metallischen Gehäuseelement (4)

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 2012/120060 A2

---

und einer auf dem metallischen Gehäuseelement (4) aufgetragenen keramischen Schicht (5). Ferner umfasst das thermoelektrische Modul (2) ein weiteres Gehäuseelement (3), das an derjenigen Seite des metallischen Gehäuseelements (4) angeordnet ist, die die keramische Schicht (5) aufweist und wobei das weitere Gehäuseelement (3) und das metallische Gehäuseelement (4) zu einem flüssigen Gehäuse verbunden sind. Schließlich umfasst das thermoelektrische Modul (2) zumindest ein thermoelektrisch aktives Material (7, 8), das in dem flüssigen Gehäuse angeordnet ist.

5

10

15

### **Verfahren zur Herstellung eines thermoelektrischen Moduls**

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung eines thermoelektrischen Moduls gemäß dem Anspruch 1.

Die im Abgas eines Kraftfahrzeugs in Form von Wärme gespeicherte Energie wird bisher ungenutzt an die Umgebung bzw. Umwelt abgeführt. Um den Wirkungsgrad der Anlage (beispielsweise des Fahrzeugs) zu erhöhen, und folglich den CO<sub>2</sub>-Ausstoß im Betrieb zu senken, wird ein TEG (TEG = thermoelektrischer Generator) implementiert, dessen TEM (TEM = thermoelektrisches Modul) einen Teil der Wärme in elektrische Energie umwandelt und diese an die Anlage zurückführt. Der TEG kann mit unterschiedlichem Nutzen an beliebiger Stelle im Abgasstrang oder in der Abgasrückführung untergebracht sein. Herkömmliche TEM gemäß dem Stand der Technik sind auf Grund ihrer Gestaltung und Verbindungstechnik nicht optimal für den Einsatz in einem TEG geeignet und auch weniger effektiv. Desweiteren müssen die TEM in optimaler Weise elektrisch ein- und angebunden sein.

Ein Beispiel für eine Wandlung von thermischer Energie in elektrische Energie ist in der EP 1230475 B1 offenbart. Nachteilhaft erweist sich bei den im Stand der Technik bekannten Lösungen jedoch, dass diese wenig effizient sind auf

5 Grund des erhöhten Wärmedurchgangswiderstandes zwischen TE-aktiven Ma-  
terialien und Wärmequelle/ -senke (TE-Materialien = thermoelektrische Materia-  
lien, d.h. Materialien, die die Eigenschaft besitzen, aus thermischer Energie  
elektrische Energie zu generieren). Weiterhin ist eine Einbindung des TEM in  
10 einen Wärmetauscher wenig praktikabel und die Verbindungstechniken der  
verwendeten Komponenten teilweise nicht hoch-temperaturstabil, was jedoch  
zur Umsetzung der besonderen Vorteile eines solchen Ansatzes nötig ist. Auch  
ist bei den Lösungen gemäß dem Stand der Technik ein geringer Wärmeüber-  
gang auf der gasseitigen Kontaktierung des TEM im Wärmetauscher realisier-  
15 bar und es kann lediglich eine schlechte elektrische Anbindung der TE-  
Materialien hergestellt werden. Auch treten Probleme bei Paarung verschiede-  
ner Materialien mit zu unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten  
in Bezug auf die verwendete Verbindungstechnik und deren Verhalten bei  
thermozyklischem Betrieb auf.

20 Es ist die Aufgabe der vorliegenden Erfindung ein verbessertes Verfahren zur  
Herstellung eines thermoelektrischen Moduls sowie ein verbessertes thermo-  
elektrisches Modul zu schaffen.

Diese Aufgabe wird durch ein Verfahren zur Herstellung eines thermoelektri-  
25 schen Moduls gemäß Anspruch 1 sowie durch ein thermoelektrisches Modul  
gemäß Anspruch 10 gelöst.

Die vorliegende Erfindung schafft ein Verfahren zur Herstellung eines thermo-  
elektrischen Moduls, wobei das Verfahren die folgenden Schritte aufweist:

- 30 - Aufbringen einer keramischen Schicht und darauf elektrischer Leiterbahnen  
auf ein metallisches Gehäuseelement;
- Anordnen von zumindest einem thermoelektrisch aktiven Material an dem  
Gehäuseelement, wobei das Anordnen derart erfolgt, dass sich die kerami-  
sche Schicht und die Leiterbahnen zwischen dem metallischen Gehäuseee-  
35 lement und dem thermoelektrisch aktiven Material befindet; und

- 5 - Anbringen eines weiteren Gehäuseelementes, so dass das thermoelektrisch aktive Material fluiddicht zwischen dem Gehäuseelement und dem weiteren Gehäuseelement verschlossen und elektrisch kontaktiert ist, um das thermoelektrische Modul herzustellen.
- 10 Ferner schafft die vorliegende Erfindung ein thermoelektrisches Modul mit folgenden Merkmalen:
- einem metallischen Gehäuseelement;
  - einer auf dem metallischen Gehäuseelement aufgetragenen keramischen Schicht und darauf befindliche elektrische Leiterbahnen;
  - 15 - einem weiteren Gehäuseelement, das an derjenigen Seite des metallischen Gehäuseelements angeordnet ist, die die keramische Schicht aufweist und wobei das weitere Gehäuseelement und das metallische Gehäuseelement zu einem fluiddichten Gehäuse verbunden sind; und
  - zumindest ein thermoelektrisch aktives Material, das in dem fluiddichten
  - 20 Gehäuse, insbesondere an den elektrischen Leiterbahnen, angeordnet ist.

Die vorliegende Erfindung basiert auf dem Erkenntnis, dass eine sehr gute Isolationseigenschaft zwischen den thermoelektrisch aktiven Elementen und einer metallischen Gehäusewand erreicht werden kann, wenn eine keramische

25 Schicht auf zumindest ein Gehäuseelement aufgebracht ist. Diese Keramikschicht ermöglicht bei sehr hohen Temperaturen, dem das thermoelektrische Modul insbesondere beim Betrieb in Abgassträngen von Fahrzeugen ausgesetzt ist, eine sehr gute elektrische Isolation der thermoelektrischen Materialien. Andere Isolationsmaterialien würden bei derartigen Temperaturen bereits zerstört oder erheblich beschädigt. Die vorliegende Erfindung bietet somit einen

30 erheblichen Vorteil, wenn ein thermoelektrisches Modul in einer Einsatzumgebung verwendet werden soll, bei der sehr hohe Temperaturen herrschen. Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung ist darin zu sehen, dass die verwendeten Materialien gleiche oder zumindest ähnliche thermische Ausdehnungskoeffizienten haben sollen. Dazu ist es dienlich, die Wärmeübertrager

35 möglichst durch thermische Sprühschichten auszubauen, um den Eintrag von

- 5 Loten mit unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten zu den anderen Werkstoffen möglichst zu minimieren.

Günstig ist es, wenn der Schritt des Aufbringens einen Teilschritt des Spritzens von Keramikgrundmaterial an das metallische Gehäuseelement umfasst, wobei  
10 das Keramikgrundmaterial ausgebildet ist, um die keramische Schicht zu bilden. Eine derartige Ausführungsform der vorliegenden Erfindung bietet den Vorteil, dass durch das Spritzen eine technisch sehr einfach und kostengünstig durchzuführende Möglichkeit besteht, die keramische Schicht aufzubringen. Insbesondere kann auch vor dem Spritzen eine Oberfläche des metallischen Gehäuseelementes aufgeraut werden, beispielsweise durch ein Sandstrahlen oder ein  
15 Beizen, um eine Verbesserung der mechanischen Haftung des Keramikgrundmaterials an dem metallischen Gehäuseelement sicherzustellen. Außerdem kann die natürliche Oxidschicht des Edelstahls entfernt werden, welche die Haftung des aufgetragenen Materials negativ beeinflussen könnte. Das Keramikgrundmaterial kann dann nach dem Spritzen aushärten und die keramische  
20 Schicht ausbilden. Besonders bevorzugt zum Spritzen von Keramik ist das Plasmaspritzen.

Auch kann im Schritt des Aufbringens ein Material auf das Gehäuseelement  
25 aufgebracht werden, das ausgebildet ist, um eine keramische Schicht auszubilden, die einen thermischen Ausdehnungskoeffizienten aufweist, der innerhalb eines Toleranzbereiches einem metallischen Material des Gehäuseelementes entspricht. Eine derartige Ausführungsform der vorliegenden Erfindung bietet den Vorteil, dass im Betrieb des hergestellten thermoelektrischen Elementes  
30 keine zu großen Unterschiede im Ausdehnungsverhalten der keramischen Schicht sowie des metallischen Gehäuseelementes auftreten, so dass die Gefahr eines Lösens der keramischen Schicht vom metallischen Gehäuseelement durch thermomechanische Spannungen reduziert wird.

- 35 Um eine möglichst gute elektrische Kontaktierung der thermoelektrisch aktiven Materialien untereinander und extern zu erreichen, kann im Schritt des Aufbrin-

5 gens ein Teilschritt des Ausbildens von elektrisch leitfähigen Bereichen, z.B. Verbindungslagen, auf der keramischen Schicht erfolgen, wobei im Schritt des Anordnens das zumindest eine thermoelektrisch aktive Material auf dem elektrisch leitfähigen Bereich aufgebracht wird. Eine solche Ausführungsform der vorliegenden Erfindung bietet den Vorteil, dass auch der zumindest eine  
10 elektrisch leitfähige Bereich sehr einfach durch technisch ausgereifte und somit kostengünstige Verfahren hergestellt werden kann.

Insbesondere kann der Teilschritt des Ausbildens ein Aufspritzen eines elektrisch leitfähigen Materials aufweisen, um die elektrisch leitfähigen Bereiche  
15 auszubilden. Hierbei kann beispielsweise ein thermisches Spritzen wie z.B. ein Drahtflammspritzen verwendet werden. Ein Aufspritzen der gut elektrisch leitenden Elemente Cu oder Ag oder deren Legierungen ist möglich.

Eine sehr hohe Haltbarkeit der thermoelektrischen Moduls kann erreicht werden, wenn im Teilschritt des Ausbildens ein Material auf die keramische Schicht aufgebracht wird, das mit thermischem Ausdehnungskoeffizienten dem Material entspricht, aus dem das metallische Gehäuseelement gebildet ist oder bei dem im Teilschritt des Ausbildens Nickel auf die keramische Schicht aufgebracht wird, um den elektrisch leitfähigen Bereich zu bilden. Hierdurch wird einerseits  
20 ermöglicht, dass die thermische Ausdehnung der einzelnen Materialien nicht zu hohen thermomechanischen Spannungen führen und andererseits auch bei der Verwendung von Nickel eine Barrierschicht zur Eindämmung einer unerwünschten Elementdiffusion von Fremdatomen in das thermoelektrisch aktive Material ausgebildet werden kann. Vorteilhaft ist auch, dass Ni einen relativ ge-  
25 ringen spezifischen elektrischen Widerstand aufweist.

Besonders effizient kann eine zuverlässige elektrische Kontaktierung des thermoelektrisch aktiven Materials erfolgen, wenn im Schritt des Anordnens ein Silbersinter- oder Silberdrucksinter-Verfahren zum stoffschlüssigen Verbinden des  
35 thermoelektrisch aktiven Materials mit dem zumindest einen elektrisch leitfähigen Bereich verwendet wird. Gegebenenfalls sollte die Silbersinter- oder Sil-

5 berdrucksinter-Verbindungsschicht porös ausgeführt sein (mit Porositäten von mindestens 15, typischerweise 30% um eventuelle Unterschiede mit thermischem Ausdehnungskoeffizienten der angrenzenden Werkstoffe auszugleichen.

Alternativ kann auch im Schritt des Anordnens ein Verfahren zum stoffschlüssigen Verbinden des thermoelektrisch aktiven Materials mit dem zumindest einen elektrisch leitfähigen Bereich verwendet werden, bei dem eine (reaktive Nano-) Lotfolie eingesetzt wird. Eine solche Ausführungsform der vorliegenden Erfindung bietet den Vorteil der Verwendungsmöglichkeit einer bereits ausgereiften Verbindungstechnik für die elektrische Kontaktierung des thermoelektrisch aktiven Materials mit dem elektrisch leitfähigen Bereich.

Insbesondere um eine hohe mechanische Stabilität bei hohen Betriebstemperaturen zu erreichen, kann im Schritt des Anordnens das thermoelektrisch aktive Material an den elektrisch leitfähigen Bereich gespritzt werden. Bei einer solchen Ausführungsform kann durch das Anspritzen des thermoelektrisch aktiven Materials an den elektrisch leitfähigen Bereich erreicht werden, dass die stoffschlüssige Verbindung zwischen dem elektrisch leitfähigen Bereich und dem thermoelektrisch aktiven Material auch bei sehr hohen Temperaturen sehr stabil ist. An einer zweiten Seite des thermoelektrisch aktiven Materials kann dann eine stoffschlüssige Verbindung auf der Basis einer anderen Verbindungsmethode verwendet werden, so dass beispielsweise diese Verbindung mit der anderen Verbindungsmethode für die Seite des thermoelektrischen Moduls verwendet werden kann, an der im Betrieb desselben das kältere der beiden Fluide geführt wird. Auf diese Weise kann ein auch bei sehr hohen Betriebstemperaturen haltbares thermoelektrisches Modul hergestellt werden.

Auch schafft die vorliegende Erfindung eine thermoelektrische Vorrichtung mit einem ersten thermoelektrischen Modul wie es vorstehend beschrieben wurde, das am Gehäuseelement oder am weiteren Gehäuseelement des ersten thermoelektrischen Moduls einen Vorsprung aufweist. Ein solches thermoelektrisches Modul umfasst ferner ein zweites thermoelektrisches Modul wie es vor-

5 stehend beschrieben wurde, bei dem das Gehäuseelement oder das weitere Gehäuseelement des zweiten thermoelektrischen Moduls fluiddicht an dem Vorsprung befestigt ist, derart, dass zwischen dem ersten und zweiten thermoelektrischen Modul eine Kammer zum Führen eines Fluids gebildet ist. Eine derartige Ausführungsform der vorliegenden Erfindung bietet den Vorteil einer  
10 sehr kompakten Bauweise einer thermoelektrischen Vorrichtung, da ein in der Kammer strömendes Fluid sowohl an einer Seite des ersten thermoelektrischen Moduls als auch an einer Seite des zweiten thermoelektrischen Moduls vorbeiströmt und somit der zur Verfügung stehende Bauraum durch die Fluidführung sehr effizient genutzt werden kann.

15

Gemäß einer anderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung kann die thermoelektrische Vorrichtung ein erstes und ein zweites thermoelektrisches Modul umfassen, jeweils wie sie vorstehend beschrieben wurden. Zusätzlich kann die thermoelektrische Vorrichtung eine Halterung aufweisen, die das erste  
20 und zweite thermoelektrische Modul miteinander fluiddicht verbindet, so dass zwischen dem ersten und zweiten thermoelektrischen Modul eine Kammer zum Führen eines Fluids ausgebildet ist. Auch eine solche Ausführungsform der vorliegenden Erfindung bietet den Vorteil einer sehr kompakten Bauweise, da ein in der Kammer strömendes Fluid sowohl an einer Seite des ersten thermoelektrischen Moduls als auch an einer Seite des zweiten thermoelektrischen  
25 Moduls vorbeiströmt. Die Halterung kann dabei als ein sehr einfach ausgestaltetes und somit kostengünstiges Element eingesetzt bzw. verwendet werden.

Günstig ist es ferner, wenn das Gehäuseelement oder das weitere Gehäuseelement des ersten thermoelektrischen Moduls einen Vorsprung aufweist,  
30 wobei das zweite zweite thermoelektrischen Modul derart an dem Vorsprung angeordnet ist, dass der Vorsprung als thermisches Trennelement zwischen dem ersten und zweiten thermoelektrischen Modul wirkt. Auf diese Weise kann vorteilhaft eine thermische Isolation oder eine erschwerte Wärmeübertragung  
35 vom ersten zum zweiten thermoelektrischen Modul erfolgen, so dass sich der Wirkungsgrad der thermoelektrischen Vorrichtung optimieren lässt.

5

Vorteilhafte Ausführungsbeispiele der vorliegenden Erfindung werden nachfolgend Bezug nehmend auf die beiliegenden Zeichnungen näher erläutert. Es zeigen:

- 10 Fig. 1 ein Ablaufdiagramm eines Ausführungsbeispiels der vorliegenden Erfindung als Verfahren;
- Fig. 2 eine perspektivische Ansicht eines TEM-Hüllkörper-Unterteils;
- Fig. 3 eine perspektivische Ansicht eines TEM-Hüllkörper-Unterteils mit elektrischen Leitern;
- 15 Fig. 4 eine perspektivische Ansicht eines TEM-Hüllkörper-Unterteils mit elektrischen Leitern und TE-Materialien;
- Fig. 5 eine perspektivische Ansicht eines Fügevorgangs eines TEM-Hüllkörper-Oberteil mit TEM-Hüllkörper-Unterteil mit elektrischen Leitern und TE-Materialien;
- 20 Fig. 6 eine Quer- oder Längsschnittansicht im Ausschnitt von oberen und unteren Komponenten des TEM oder des TEM-Rohres beim Fügen;
- Fig. 7 eine Quer- oder Längsschnittansicht im Ausschnitt von oberen und unteren Komponenten des TEM oder des TEM-Rohres
- 25 nach dem Fügen;
- Fig. 8 eine perspektivische Ansicht eines TEM;
- Fig. 9 eine perspektivische Ansicht einer Halterung;
- Fig. 10 eine perspektivische Ansicht eines Fügevorgangs des TEM mit Halterung;
- 30 Fig. 11 eine perspektivische Ansicht eines TEM mit Halterung;
- Fig. 12 eine Querschnittansicht eines TEM mit Halterung;
- Fig. 13 eine Längsschnittansicht eines TEG mit TEM und Halterung;
- Fig. 14 eine perspektivische Ansicht eines TEM-Rohrs;
- Fig. 15 eine perspektivische Ansicht eines Fügevorgangs eines TEM-Rohrs mit Deckel;
- 35

- 5 Fig. 16 eine perspektivische Ansicht eines TEM-Rohrs mit TEM-Rohr-Deckel;  
Fig. 17 eine perspektivische Ansicht eines Fügevorgangs eines TEGs mit TEM-Rohr; und  
Fig. 18 eine perspektivische Ansicht einer Halterung mit  
10 Materialausdünnungen.

In der nachfolgenden Beschreibung von günstigen Ausführungsbeispielen der vorliegenden Erfindung werden für die in den verschiedenen Zeichnungen dargestellten und ähnlich wirkenden Elemente gleiche oder ähnliche Bezugszeichen verwendet, wobei auf eine wiederholte Beschreibung dieser Elemente  
15 verzichtet wird. Nachfolgend wird die Erfindung an Hand von unterschiedlichen Dimensionen und Maßen erläutert, wobei die Erfindung nicht auf diese Dimensionen und Maße beschränkt zu verstehen ist.

- 20 Fig. 1 zeigt ein Ablaufdiagramm eines Ausführungsbeispiels der vorliegenden Erfindung als Verfahren 100 zur Herstellung eines thermoelektrischen Moduls. Das Verfahren 100 weist einen Schritt des Aufbringens 110 einer keramischen Schicht und elektrischer Leiterbahnen auf ein metallisches Gehäuseelement auf. Ferner umfasst das Verfahren einen Schritt des Anordnens 120 von zumi-  
25 ndest einem thermoelektrisch aktiven Material an dem Gehäuseelement, wobei das Anordnen 120 derart erfolgt, dass sich die keramische Schicht zwischen dem metallischen Gehäuseelement und dem thermoelektrischen Material befindet. Schließlich umfasst das Verfahren 100 einen Schritt des Anbringens 130 eines weiteren Gehäuseelementes, so dass das thermoelektrische Material flu-  
30 iddicht zwischen dem Gehäuseelement und dem weiteren Gehäuseelement verschlossen und elektrisch kontaktiert ist, um das thermoelektrische Modul zu bilden.

Somit ist in der vorliegenden Erfindung zumindest ein Herstellungsverfahren  
35 bzw. eine Verfahrenstechnik zur Herstellung eines thermoelektrischen Moduls offenbart. Dabei kann der Aufbau eines thermoelektrischen Moduls 2, 24, ins-

- 5 besondere unter Verwendung eines thermischen Spritzverfahrens und/oder eines Lötens erfolgen, wie es nachfolgend noch näher beschrieben wird. Parallel dazu werden Werkstoffe offenbart, die mit der beschriebenen Verfahrenstechnik zu einem thermoelektrischen Modul zusammengefügt werden.
- 10 Ein thermoelektrischer Generator 1 wird beim Betrieb in einer automotiven Umgebung Temperaturunterschieden von 500 K oder mehr über das Bauteil und schnellen Aufheizzyklen ausgesetzt sein. Beides löst thermomechanische Spannungen aus. Der grundlegende Gedanke der vorliegenden Erfindung besteht darin, dass zumindest für ein Gehäuseelement besser jedoch für mehrere
- 15 Gehäuseelemente, die fluiddicht miteinander verbunden werden, metallische 3, 4, 6, 21, 22, 23 und keramische 5 Materialien ausgewählt werden, die günstigerweise vom thermischen Ausdehnungskoeffizienten her zusammenpassen, d.h. innerhalb eines Toleranzbereiches von beispielsweise 40 Prozent, günstigerweise 20 % liegen. Dies bedeutet, dass der Ausdehnungskoeffizient eines
- 20 der Materialien maximal um 40 Prozent, günstigerweise 20 % von dem Ausdehnungskoeffizient des anderen Materials abweicht. Da Metalle einen eher hohen und Keramiken einen eher niedrigeren thermischen Ausdehnungskoeffizienten haben, sollte bei den Metallen an das diesbezügliche untere und bei den Keramiken an das diesbezügliche obere Ende gehen.
- 25 Ein metallischer Kandidatenwerkstoff ist beispielsweise ferritischer Edelstahl 3, 4, 6, 21, 22, 23, wie das Edelstahlmaterial 1.4509 oder 1.4512. Sie weisen einen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von 10 ppm/K bei Raumtemperatur und von 11 ppm/K bei 600 °C auf. Ein zusätzlicher Vorteil solcher Materialien besteht darin, dass ferritischer Edelstahl ferromagnetisch ist und sich somit zur
- 30 Beschichtung 5 magnetisch aufspannen lässt. Ein weichgeglühtes Material wird vor der Beschichtung beispielsweise mittels Sandstrahlen oder Beizen aufgeraut zur besseren mechanischen Verkrallung der Keramiksicht 5. Außerdem wird eine die Haftung störende Oxidschicht reduziert oder gar entfernt. Als Dicke des Edelstahlmaterials könnte man 0,5 mm in Betracht ziehen. Ein Gehä-
- 35

5 seelement wie es durch das vorstehend vorgestellte Verfahren hergestellt werden kann, ist in der Fig. 2 als perspektivische Ansicht dargestellt.

Die keramische Isolierschicht 5 wird in einer definierten Größe, z.B. 80 x 60 mm, direkt auf den Edelstahl 3, 4, 22, 23 aufgebracht. Als Aufbringungsverfahren dient beispielsweise ein thermisches Spritzen, insbesondere ein Plasmaspritzen. Die definierte Form der keramischen Schicht 5 wird durch die Verwendung von Masken zwischen Plasmabrenner und Grundwerkstoff erreicht. Die Keramik sollte in ihrem thermischen Ausdehnungskoeffizienten an den des ferritischen Edelstahl angepasst sein. Dies erfüllt  $ZrO_2$  mit einem Wert von 10 ppm/K bei Raumtemperatur und 10,1 ppm/K bei 600 °C. Zu bevorzugen ist die Variante  $Y_2O_3$ -stabilisiertes  $ZrO_2$  wegen dessen thermomechanischer Stabilität.

Es kann aber auch  $Al_2O_3$  oder keramische Mischoxide wie  $Al_2O_3/TiO_2$  oder  $Al_2O_3/MgO$  oder  $Al_2O_3/Z$  verwendet werden, sofern der thermische Ausdehnungskoeffizient der Keramik an den des ferritischen Grundwerkstoffs angepasst ist. Zu beachten ist, dass die elektrische Isolierwirkung bei keramischen Mischoxiden geringer ist und bei 600 °C (Anwendungstemperatur) hinreichend hoch sein sollte. Die Dicke der keramischen Spritzschicht 5 könnte bei ca. 0,1 mm liegen, grundsätzlich sollte sie aber so dünn wie möglich sein, evtl. 30 µm. Erfahrungsgemäß erreicht man durch die 30 µm dünne aufgespritzte  $Al_2O_3$  – Schicht Übergangswiderstände zu metallischen Grundwerkstoff von 10 MΩ oder mehr.

In einem weiteren Schritt werden beispielsweise elektrische Leiterbahnen 6 auf die keramischen Isolierschichten 5 aufgebracht, z.B. durch thermisches Spritzen wie Drahtflammspritzen. Eine Positionierung der elektrischen Leiterbahnen kann ebenfalls über Masken erfolgen. Ein Gehäuseelement 4, wie es nach dem Aufbringen der elektrischen Leiterbahnen erhalten wird, ist in der Fig. 3 dargestellt. Als Material für die elektrischen Leiterbahnen 6 bietet sich wieder ferritischer Edelstahl an. Man erhielte dann ein Gebilde aus ferritischem Grundwerkstoff 3, 4, 22, 23, Keramik 5 und Leiterbahnen 6, das einen sehr ähnlichen

5 thermischen Ausdehnungskoeffizienten aufweist und somit sehr geringe thermomechanische Spannungen beim Betrieb ermöglicht. Als Kandidatenmaterialien kommen 1.4509, 1.4122 oder ähnliche Werkstoffe in Frage. Eine Variante ist Nickel als Leiterbahn 6 aufzuspritzen. Motivation ist hier, eine Leiterbahn-  
10 oberfläche bereitzustellen, die ohne besondere aggressive Flussmittel mit einem thermoelektrischen Material verlötbar ist. Der thermische Ausdehnungskoeffizient von Nickel ist mit ca. 13 ppm/K zwar größer als der des Verbunds Ferrit/Keramik, aber nicht sehr viel größer. Ein Vorteil des Nickels gegenüber Edelstahl ist um einen Faktor 10 geringere spezifische elektrische Widerstand, der gegenüber Edelstahl deutlich geringere Leitungsquerschnitte erlaubt.

15

Gegebenenfalls können - wieder über Masken - auch Barrierschichten 9 zur Eindämmung von unerwünschter Elementdiffusion im Betrieb in die TE-Werkstoffe 7, 8 hinein oder aus den TE-Werkstoffen heraus auf die Leiterbahnen oder auf die TE-Materialien aufgespritzt werden. Als Werkstoffe für die Barrierschicht kommen beispielsweise Cr oder Ni oder deren Legierungen in Frage. Eine Nickelleiterbahn hätte den Doppelnutzen, dass sie nicht nur den thermoelektrischen Strom leitet, sondern selbst eine Barrierschicht repräsentiert. Eine gespritzte Ni-Barrierschicht auf dem TE-Material hätte den Zusatznutzen, dass eine fügetechnische Anbindung des Gebildes an eine Leiterbahn durch die  
20 mechanische Verkrallung des Fügmaterials in die gespritzte Ni-Schicht deutlich erleichtert wird. Analog wie beim metallischen Grundmaterial kann auch eine die Haftung der Spritzschicht störende Oxidschicht durch Sandstrahlen, Beizen etc. vor dem Aufspritzen entfernt werden. Alternativ zu Nickel kann auch ein anderes Barrierematerial gespritzt werden, wie z.B. Cr.

30

Thermoelektrischen Materialien in Klötzchen-Form 7, gegebenenfalls inklusive Barrierschichten, können durch Löten an die Leiterbahnen stoffschlüssig angebunden und so alle Werkstoffe zu einem thermoelektrischen Modul 2, 24 komplettiert werden. Ein Gehäuseelement mit derart aufgebracht mehreren  
35 thermoelektrischen Materialien ist Fig. 4 in perspektivischer Ansicht dargestellt. Es sollte für einen einschlägigen Fachmann klar sein, dass auch der thermische

- 5 Ausdehnungskoeffizient des thermoelektrischen Materials und des Lotes bei Raumtemperatur (RT) im Bereich von beispielsweise 10 ppm/K liegen sollte, um einen möglichst spannungsarmen Betrieb zu gewährleisten. Dies wird beispielsweise von n-leitenden  $\text{CoSb}_3$  T-Skutterdite mit einem thermischen Ausdehnungskoeffizienten zwischen 200 °C und 600 °C von 12,2 ppm/K erfüllt. Als
- 10 p-leitendes TE-aktives Material kommt  $\text{MCoSb}$  (mit  $M = \text{Zr, Fe oder Hf}$ ) oder das Skutterudit  $\text{CeFe}_3$ ,  $\text{RuSb}_{12}$  mit einem Ausdehnungskoeffizienten von 14,5 ppm/K zwischen 200 °C und 600 °C zur Verfügung.

Ein alternatives Fügeverfahren für TE-Werkstoffe in Klötzchen-Form ist das so

15 genannte Silbersintern oder Silberdrucksintern. Dabei werden die Klötzchen und die Leiterbahnen, die geeignet benetzbar vorbeschichtet sind, z.B. durch eine aufgespritzte Ag-Schicht, bei ca. 200 °C oder wahlweise bei erhöhter Temperatur oder Druckanwendung unter Verwendung einer Ag-Paste zusammengefügt. Die Ag-Fügenreihte weist anschließend eine Porosität von ca. 30 %

20 auf. Bei Verwendung von feinkörnigeren Ag-Partikeln, gegebenenfalls im Nanobereich, kann die Fügezeitemperatur und/oder der Fügedruck gesenkt werden. Die Porosität der Fügezeitemperatur steigt dann zwar auf ca. 50 %, weist jedoch noch eine auskömmlich große Wärmeleitfähigkeit auf. Das Ag verkrallt sich mechanisch in die raue gespritzte Keramikschihte und haftet sehr gut. Neben der Verwendung

25 von Ag mit bestimmten Sinteradditiven ist auch die Verwendung von Ag-Legierungen möglich.

Ein weiteres alternatives Fügeverfahren für TE-Werkstoffe in Klötzchen-Form ist die Verwendung von exothermen reaktiven Nanolotfolien. Der Vorteil ist, dass

30 nur das (wie immer gegebenenfalls nach der Aufbringung geeigneter Haftschihten) beidseitig auf die Reaktionsfolie oder auf die Fügepartner aufgebrachte Lot aufschmilzt und die Temperaturbelastung von möglicherweise temperaturempfindlichen TE-Materialien unterbleibt.

35 Prinzipiell ist es auch denkbar und auch bevorzugt, das thermoelektrische Material 8 beispielsweise auf eine Leiterbahn 6 thermisch zu spritzen. Ein Lot als

5 Störung des abgestimmten CTE-Materialverbunds muss dann nicht verwendet werden. Es müsste dann nur noch auf einer Seite auf eine Leiterbahn gelötet werden. Der Vorteil wäre, dass man diese eine Fügenaht auf die kalte Seite des Moduls legen könnte und somit die thermomechanische Beanspruchung der Fügestelle im thermozyklischen Betrieb eher niedrig wäre. Dann könnte man -  
10 unter Beachtung geeigneter Beschichtungen der Fügepartner - niedrigschmelzende Lote wie z.B. Zinn-Basis Lote verwenden. Ein weiterer Vorteil wäre die gute mechanische Verkrallung des gespritzten TE-Materials in die ebenfalls gespritzte und damit raue Leiterbahn.

15 Ein bevorzugtes Abmaß für die Klötzchen 7, 8 (entweder als Klötzchen mittels Löten gefügt oder durch thermisches Spritzen aufgebaut) ist ca. 0,5 x 0,5 mm bis 1,0 x 1,0 mm. Oder 1,0 x 1,0 mm bis 5,0 x 5,0 mm. Der Grund ist, dass bei diesen eher geringen Abmaßen sich über die thermische Dehnung auch eher geringe Differenzlängen  $d_l$  zwischen den Klötzchen und benachbarten und mit  
20 den Klötzchen stoffschlüssig verbundenen Leiterbahnen ausbilden, die zu tendenziell geringeren thermomechanischen Spannungen führen.

Das thermoelektrische Modul kann nun dadurch fertiggestellt werden, dass ein weiteres Gehäuseelement 3 auf die freiliegenden thermoelektrischen Materialien aufgesetzt und mit dem (ersten) Gehäuseelement fluiddicht verbunden  
25 wird. Ein solcher Schritt ist beispielsweise in der perspektivischen Darstellung aus Fig. 5 zu entnehmen. Das weitere Gehäuseelement 3 kann zuvor in analoger Weise wie das Gehäuseelement 4 behandelt werden, beispielsweise mit einer Keramikschicht und/oder elektrischen Leiterbahnen versehen werden, die  
30 mit den thermoelektrischen Materialien 7, 8 kontaktiert werden. Das Kontaktieren könnte durch das vorbeschriebene Weichlot geschehen. Alternativ ist auch eine Klebung mit einem temperaturstabilen Kleber, z.B. auf Silikonbasis oder mittels Ag-Sintern oder Ag-Drucksintern, möglich. Fig. 6 und Fig. 7 zeigen Querschnittansichten des Zusammenbaus der einzelnen Gehäuseteile zum  
35 thermoelektrischen Modul, wobei Fig. 6 den noch nicht geschlossenen Zustand

5 des thermoelektrischen Moduls und Fig. 7 den geschlossenen Zustand des thermoelektrischen Moduls zeigt.

Das fertige Modul, das auf beiden Seiten beispielsweise mit einem Blech aus ferritischem Edelstahl abschließt, kann letztendlich durch Laserschweißen mit  
10 einem Wärmeübertrager 1 zusammengefügt werden. Das Wärmeübertragermaterial besteht dabei vorzugsweise auch aus ferritischem Edelstahl.

Die vorstehend beschriebene Technik kann beispielsweise in einem doppelwandigen Wärmeübertrager angewendet werden. Es kann aber auch unabhän-  
15 gig von der in dieser genannten Schrift offenbarten Konstruktion ein TE-Modul aufgebaut werden, das beispielsweise auch in ein heißes Abgas hineinragen könnte.

Nachfolgend wird der Aufbau eines thermoelektrischen Moduls unter Verwendung der vorstehend genannten Komponenten näher beschrieben.  
20

Das TEM 2 wird insbesondere durch ein metallisches Hüllkörper-Oberteil 3 (z.B. Edelstahl) und ein metallisches Hüllkörper-Unterteil 4 (z.B. Edelstahl) gebildet, zwischen welchen sich im Wesentlichen TE-aktive Materialien 7, 8 befinden.  
25 Das metallische Hüllkörper-Oberteil 3 des TEM 2 steht außenseitig in Kontakt mit einem der beiden den TEG 1 durchströmenden Fluids 20, das metallische Hüllkörper-Unterteil 4 des TEM 2 steht in Kontakt mit dem anderen den TEG 1 durchströmenden Fluid 19. Durch die Temperaturunterschiede zwischen Fluid 19 und 20 entsteht im TEM 2 ein elektrischer Strom.

30 Das Oberteil 3 und das Unterteil 4 haben beispielsweise eine schalenartige Gestalt, wie es beispielsweise in der Fig. 2 dargestellt ist. Das Unterteil 4 bildet zusätzlich einen seitlichen Überstand 16 aus, der zusammen mit dem Dehnbalg der Halterung 15 eine thermische Trennung 17 begrenzt, wie es in der Fig. 12  
35 dargestellt ist. Diese thermische Trennung 17 verhindert Wärmestromverluste

5 im seitlichen Bereich des TEM/Halterung 2, 11. Die thermische Trennung 17 kann ein nahezu ruhendes Fluid oder ein wärmedämmendes Material sein.

Innenseitig sind die Hüllkörperteile 3, 4 beispielsweise beide mit einem Nicht-Leiter 5 beschichtet. Dieser Nicht-Leiter 5 ist eine Keramik und wird auf die  
10 Hüllkörperteile 3, 4 beispielsweise mittels Plasmaspritzen aufgebracht.

Die Leiter 6 (z.B. Edelstahl, Nickel) werden in bevorzugter Weise auf den Nicht-Leiter 5 mittels Plasmaspritzen aufgebracht.

15 Die TE-Materialien 7, 8 sind mit den Leitern 6 verbunden, und können entweder auf diese aufgespritzt 8 werden oder sie liegen als Klötzchen 7 vor. Als Klötzchen 7 werden sie heißseitig beispielsweise mittels Ag- oder AgCu-Lötung oder mittels Silbersintern oder Silberdrucksintern an die Leiter angebunden. Werden die TE-Materialien 8 aufgespritzt geschieht dies in bevorzugter Weise an die  
20 Heißeite. Die TE-Materialien 7, 8 werden kaltseitig mittels Ag- oder AgCu- oder Sn-Lötung oder mittels Silbersintern oder Silberdrucksintern an die Leiter 6 angebunden.

Unterteil 4 und Oberteil 3 werden im seitlichen Bereich miteinander verbunden,  
25 in bevorzugter Weise beispielsweise mittels Laserschweißen. Dieses Zusammenfügen der einzelnen Gehäuseteile ist in der Fig. 10 dargestellt, so dass sich das in Fig. 11 dargestellt thermoelektrische Modul ergibt. Fig. 12 zeigt eine Querschnittsansicht eines thermoelektrischen Moduls 2 nach dem Zusammenbau. Mehrere derartige thermoelektrische Module 2 können, wie es in der  
30 Längsschnittansicht aus Fig. 13 dargestellt ist, zu einem thermoelektrischen Generator 1 zusammengesetzt werden.

Das Oberteil 3 wird außenseitig bevorzugt dem heißen gasförmigen Fluid 19,  
20 ausgesetzt und ist hierzu in bevorzugter Weise profiliert 10, um den Wärmeübergang und die Übertragungsfläche zu erhöhen. Auch das Unterteil 4 kann  
35 bei entsprechender Notwendigkeit profiliert sein. Die Profilierung 10 ist bei-

5 spielsweise ein gestanztes und/oder umgeformtes Blech 10. Darstellt ist in der Fig. 14 das TEM-Rohr 24 . Auf ein derart profiliertes thermoelektrisches Modul kann dann ein Deckel 25 aufgesetzt werden, wie es in der perspektivischen Ansicht aus Fig. 15 dargestellt ist. Hierdurch wird ein thermoelektrisches Modul erhalten, wie es beispielsweise in der Fig. 16 dargestellt ist.

10

Das TEM 2 wird mit dem Durchzug der TEM-Aussparung 12 der Halterung 111, 12 verbunden, in bevorzugter Weise mittels Laserschweißung. Die Halterung 11 wird ober- und unterseitig mit jeweils einem TEM 2 ausgestattet.

15 Die Halterung 11 weist Öffnungen 14 auf, über die eines der beiden Fluide 19, 20 den TEM 2 bzw. den Oberteilen/Unterteilen 3, 4 der TEM 2 zugeführt werden kann. Das zweite Fluid 20, 19 umströmt das Konstrukt TEM mit Halterung 2, 11 außenseitig.

20 Der Dehnbalg der Halterung 15 dient der Bildung einer thermischen Trennung 17. Die Halterung 11 ist auf die Verwendung eines TEM 2 mit metallischem Hüllkörper 3, 4 nicht beschränkt, sondern kann gegebenenfalls auch mit einem TEM mit keramischem Hüllkörper gefügt werden. In diesem Falle kann der Dehnbalg der Halterung 15 auch dazu dienen, die Unterschiede in den thermi-

25 schen Ausdehnungen der verschiedenen Materialien im Betrieb abzufangen, sodass die TEM mit keramischem Hüllkörper nicht beschädigt werden. Die Halterung kann alternativ oder ergänzend mehrere vertikal und/oder horizontal verlaufende Materialausdünnungen 31 aufweisen, die ebenfalls diesem Zwecke dienen.

30

Die Halterung 11 kann insbesondere im seitlichen Bereich (innen- oder außenseitig) zusätzlich mit einem Dämmmaterial 18 versehen werden, um Wärmeverluste zu vermeiden, wodurch der Dehnbalg der Halterung 15 gegebenenfalls entfallen kann.

35

5 Bei der Verwendung eines TEM mit keramischem Hüllkörper kann es erforderlich sein, die Verbindung (z.B. Lötung, Klebung) zwischen TEM mit keramischem Hüllkörper und der Halterung 11 nicht zu dämmen, sodass die Verbindung maßgeblich durch das kalte Fluid gekühlt wird, wodurch diese Verbindung  
dann vor hohen Temperaturen und einer thermischen Zyklisierung geschützt  
10 wird.

Das vorstehend beschriebene Verfahren zur Herstellung des thermoelektrischen Moduls ist nicht auf das hier beschriebene TEM 2 mit Halterung 11 beschränkt, sondern bezieht sich auf jede TEM-Bauform unter Verwendung eines  
15 metallischen Hüllkörpers.

Die TEM 2 mit Halterungen 11 bzw. die TEM-Rohre 24 werden in einem TEG 1 in beliebiger Anzahl spalten- und/oder zeilenweise verbaut. Die Halterungen 11 der TEM 2 werden dazu an deren Öffnungsbereiche 14 mit Böden 28 verbunden (vorzugsweise durch Laserschweißen). Der TEG 1 besteht daher im Wesentlichen aus einer Mehrzahl übereinander gestapelter TEM 2 mit Halterung  
20 11 bzw. TEM-Rohre 24, sowie Böden 28, Diffusoren 27, einem Gehäuse 29 und diversen elektronischen Komponenten wie z.B. Leitungen und/oder Stecker, welche den TEG 1 nach außen hin elektronisch anbinden, als auch gegebenenfalls die TEM 2 bzw. die TEM-Rohre 24 untereinander seriell oder parallel verschalten. Für die elektrische Anbindung des TEG 1 sind die Diffusoren 27 und/oder das Gehäuse 29 mit diesbezüglichen Öffnungen ausgeführt. Die TEM 2 mit Halterung 11 bzw. die TEM-Rohre 24 sind zueinander beabstandet und berühren sich insofern gegenseitig nicht. Die Böden 28 sind mit dem Gehäuse  
25 29 und/oder den Diffusoren 27 verbunden. Gehäuse 29 und Diffusoren 27 können miteinander verbunden sein. Ein derartiger Aufbau eines thermoelektrischen Generators 1 ist aus der Fig. 17 zu entnehmen.

Dem TEG 1 wird das erste Fluid 19 oder zweite Fluid 20 über die Öffnung 26 dem Diffusor 27 zugeführt. Anschließend wird es 19, 20 dem Inneren der Halterungen 11 bzw. den Innenrohren 22 der TEM-Rohre 24 zugeführt. Danach ge-  
35

5 langt es 19, 20 in den zweiten Diffusor 27 und wird abschließend über dessen Öffnung 26 hinausgeführt.

Das zweite Fluid 20, 19 kommuniziert über eine Öffnung 26 im Gehäuse 29 mit dem TEG 1. Das zweite Fluid 20, 19 umströmt im Gehäuse 29 das Äußere der  
10 Konstrukte TEM 2 mit Halterung 11 bzw. die Außenrohre 23 der TEM-Rohre 24 und wird über eine zweite Öffnung 26 im Gehäuse 29 wieder hinausgeführt.

Das zweite Fluid 20, 19 kann im Gehäuse mehrfach umgelenkt werden. Dazu werden die TEM 2 mit Halterung 11 bzw. TEM-Rohre 24 und/oder das Gehäuse  
15 29 mit einem oder mehreren Umlenkblechen 30 ausgestattet. Die Böden 28 trennen in axialer Richtung den ersten Fluid(19)-Bereich im TEG 1 vom zweiten Fluid(20)-Bereich.

Fig. 18 zeigt eine perspektivische Ansicht einer Halterung mit Materialausdünnungen, wie sie zur Herstellung eines thermoelektrischen Moduls gemäß der  
20 vorstehenden Beschreibung verwendet werden kann.

Strombetrieben kann der vorstehend beschriebene TEG auch als Thermoelektrischer Heizer oder Kühler TE-HK genutzt werden.

25

Der vorstehend beschriebene Ansatz ermöglicht insbesondere eine sehr gute Erzeugung elektrischer Energie aus Wärmeenergie sowie eine Optimierung des TEG und/oder TEMs.

30 Die beschriebenen Ausführungsbeispiele sind nur beispielhaft gewählt und können miteinander kombiniert werden.

5

**Bezugszeichenliste**

- 10 1 TEG: Thermoelektrischer Generator  
2 TEM: Thermoelektrisches Modul  
3 Oberteil des Hüllkörpers des TEM (Edelstahl)  
4 Unterteil des Hüllkörpers des TEM (Edelstahl)  
5 Nicht-Leiter als aufgespritzte Keramik-Beschichtung im  
15 Plasmaspritzverfahren (z.B. Aluminiumoxid oder Zirkoniumoxid)  
6 Leiter als aufgespritzte Beschichtung im Plasmaspritzverfahren (z.B.  
Nickel oder Edelstahl)  
7 TE (thermoelektrisch)-aktive Materialien (z.B. Half-Heusler, Skutteridite,  
Silizide, BiTe, PbTE)  
20 8 Aufgespritzte TE (thermoelektrisch)-aktive Materialien (z.B. Half-Heusler,  
Skutteridite, Silizide, BiTe, PbTE)  
9 Barrierschicht  
10 Profilierung: Berippung, Noppen, Kiemen, Winglets, Prägung,  
Turbulenzeinlage  
25 11 Halterung (Edelstahl)  
12 TEM-Aussparung in Halterung  
13 Durchzug der TEM-Aussparung  
14 Öffnung der Halterung  
15 Dehnbalg der Halterung  
30 16 Seitlicher Überstand im Unter- oder Oberteil zur Ausbildung einer  
thermischen Trennung oder zum Verbinden von zwei TEM  
17 Thermische Trennung  
18 Dämmmaterial des TEM bzw. der Halterung  
19 Fluid 1  
35 20 Fluid 2  
21 Zwei-wandiges Rohr (Doppelrohr)

- 5 22 Innenrohr des zwei-wandigen Rohres
- 23 Außenrohr des zwei-wandigen Rohres
- 24 TEM-Rohr: Kombination aus TEM und zwei-wandigem Rohr
- 25 TEM-Rohr-Deckel
- 26 Anschlussleitung oder Anschlussöffnung
- 10 27 Diffusor
- 28 Boden
- 29 Gehäuse
- 30 Umlenkblech
- 31 Materialausdünnungen oder Kerben
- 15 32 Doppel-TEM: zwei TEM werden miteinander verbunden
- 100 Verfahren zur Herstellung eines thermoelektrischen Moduls
- 110 Schritt des Aufbringens
- 120 Schritt des Anordnens
- 130 Schritt des Anbringens

5

## Patentansprüche

10

1. Verfahren (100) zur Herstellung eines thermoelektrischen Moduls (2), wobei das Verfahren (100) die folgenden Schritte aufweist:
  - Aufbringen (110) einer keramischen Schicht (5) auf ein metallisches Gehäuseelement (4) und hierauf (5) elektrische Leiterbahnen (6);
  - 15 - Anordnen (120) von zumindest einem thermoelektrisch aktiven Material (7, 8) an dem Gehäuseelement (4), wobei das Anordnen (120) derart erfolgt, dass sich die keramische Schicht (5) und die elektrischen Leiterbahnen (6) zwischen dem metallischen Gehäuseelement (4) und dem thermoelektrisch aktiven Material (7, 8) befindet; und
  - 20 - Anbringen (130) eines weiteren Gehäuseelementes (3), so dass das thermoelektrisch aktive Material (7, 8) fluiddicht zwischen dem Gehäuseelement (4) und dem weiteren Gehäuseelement (3) verschlossen und elektrisch kontaktiert ist, um das thermoelektrische Modul (2) herzustellen.
- 25 2. Verfahren (100) gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Schritt des Aufbringens (110) einen Teilschritt des Spritzens von Keramikgrundmaterial an das metallische Gehäuseelement (4) umfasst, wobei das Keramikgrundmaterial ausgebildet ist, um die keramische Schicht (5) zu bilden.
- 30 3. Verfahren (100) gemäß einem der vorangegangenen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** im Schritt des Aufbringens (110) ein Material auf das Gehäuseelement (4) aufgebracht wird, das ausgebildet ist, um eine keramische Schicht (5) auszubilden, die einen thermischen Ausdehnungskoeffizienten aufweist, der innerhalb eines Toleranzbereiches einem metalli-
- 35

- 5           schen und thermoelektrischen Material des Gehäuseelementes (4) entspricht.
4. Verfahren (100) gemäß einem der vorangegangenen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** im Schritt des Aufbringens (110) ein Teilschritt des  
10           Ausbildens zumindest eines elektrisch leitfähigen Bereiches (6) auf der keramischen Schicht (5) erfolgt, wobei im Schritt des Anordnens (120) das zumindest eine thermoelektrisch aktive Material (7, 8) auf dem elektrisch leitfähigen Bereich (6) aufgebracht wird.
- 15    5. Verfahren (100) gemäß Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Teilschritt des Ausbildens (110) ein Aufspritzen eines elektrisch leitfähigen Materials, wie Cu oder Ag oder deren Legierungen, aufweist, um die elektrisch leitfähigen Bereiche (6) auszubilden.
- 20    6. Verfahren (100) gemäß einem der Ansprüche 4 oder 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** im Teilschritt des Ausbildens ein Material auf die keramische Schicht (5) aufgebracht wird, das dem Material entspricht, aus dem das metallische Gehäuseelement (4) gebildet ist oder bei dem im Teilschritt des Ausbildens Nickel auf die keramische Schicht (5) aufgebracht wird, um  
25           den elektrisch leitfähigen Bereich (6) zu bilden.
7. Verfahren (100) gemäß einem der Ansprüche 4 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** im Schritt des Anordnens (120) ein Silbersintern oder Silberdrucksinter-Verfahren zum stoffschlüssigen Verbinden des thermoelektrisch aktiven Materials (7, 8) mit dem zumindest einen elektrisch leitfähigen Bereich (6) verwendet wird.  
30
8. Verfahren (100) gemäß einem der Ansprüche 4 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** im Schritt des Anordnens (120) ein Verfahren zum stoffschlüssigen Verbinden des thermoelektrischen Materials (7, 8) mit dem zu-  
35

- 5       mindest einen elektrisch leitfähigen Bereich (6) verwendet wird, bei dem eine Lotfolie eingesetzt wird.
9. Verfahren (100) gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche,. Dadurch gekennzeichnet, dass das thermoelektrisch aktive Material (7,8) vor dem
- 10       Anordnen (120) mittels thermischen Spritzen mit einer Barrierschicht, beispielsweise aus Ni, Cr oder deren Legierungen, beschichtet wird.
10. Verfahren (100) gemäß einem der Ansprüche 4 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** im Schritt des Anordnens (120) das thermoelektrisch aktive
- 15       Material (7, 8) an den elektrisch leitfähigen Bereich (6) gespritzt wird.
11. Thermoelektrisches Modul (2) mit folgenden Merkmalen:
- einem metallischen Gehäuseelement (4);
  - einer auf dem metallischen Gehäuseelement (4) aufgetragenen keramischen Schicht (5);
  - 20       - einem weiteren Gehäuseelement (3), das an derjenigen Seite des metallischen Gehäuseelements (4) angeordnet ist, die die keramische Schicht (5) aufweist und wobei das weitere Gehäuseelement (3) und das metallische Gehäuseelement (4) zu einem fluiddichten Gehäuse
  - 25       verbunden sind; und
  - zumindest ein thermoelektrisch aktives Material (7, 8), das in dem fluiddichten Gehäuse angeordnet ist.
12. Thermoelektrische Vorrichtung mit folgenden Merkmalen:
- 30       - einem ersten thermoelektrischen Modul (2) gemäß Anspruch 10, das am Gehäuseelement (4) oder am weiteren Gehäuseelement (3) des ersten thermoelektrischen Moduls (2) einen Vorsprung (16) aufweist;
  - einem zweiten thermoelektrischen Modul (2) gemäß Anspruch 10, bei dem das Gehäuseelement (4) oder das weitere Gehäuseelement (4)
  - 35       des zweiten thermoelektrischen Moduls (2) fluiddicht an dem Vorsprung (16) befestigt ist, derart, dass zwischen dem ersten und zweiten ther-

5           moelektrischen Modul eine Kammer zum Führen eines Fluids gebildet ist.

13. Thermoelektrische Vorrichtung mit folgenden Merkmalen:

- 10           - einem ersten thermoelektrischen Modul (2) gemäß Anspruch 10;  
              - einem zweiten thermoelektrischen Modul (2) gemäß Anspruch 10; und  
              - einer Halterung (11), die das erste und zweite thermoelektrische Modul  
              miteinander fluiddicht verbindet, so dass zwischen dem ersten und  
              zweiten thermoelektrischen Modul eine Kammer zum Führen eines Flu-  
15           uids ausgebildet ist.

14. Thermoelektrische Vorrichtung gemäß Anspruch 12, **dadurch gekenn-**  
**zeichnet, dass** das Gehäuseelement (4) oder das weitere Gehäuseele-  
              ment (3) des ersten thermoelektrischen Moduls (2) einen Vorsprung auf-  
20           weist, wobei das zweite thermoelektrische Modul derart an dem Vorsprung  
              (16) angeordnet ist, dass der Vorsprung als thermisches Trennelement (17)  
              zwischen dem ersten und zweiten thermoelektrischen Modul wirkt.

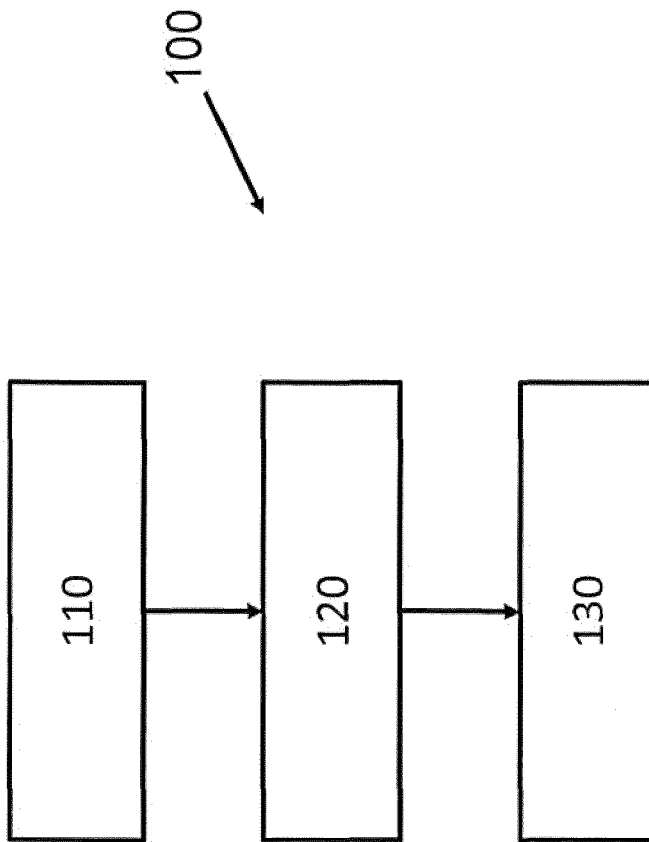


Fig. 1

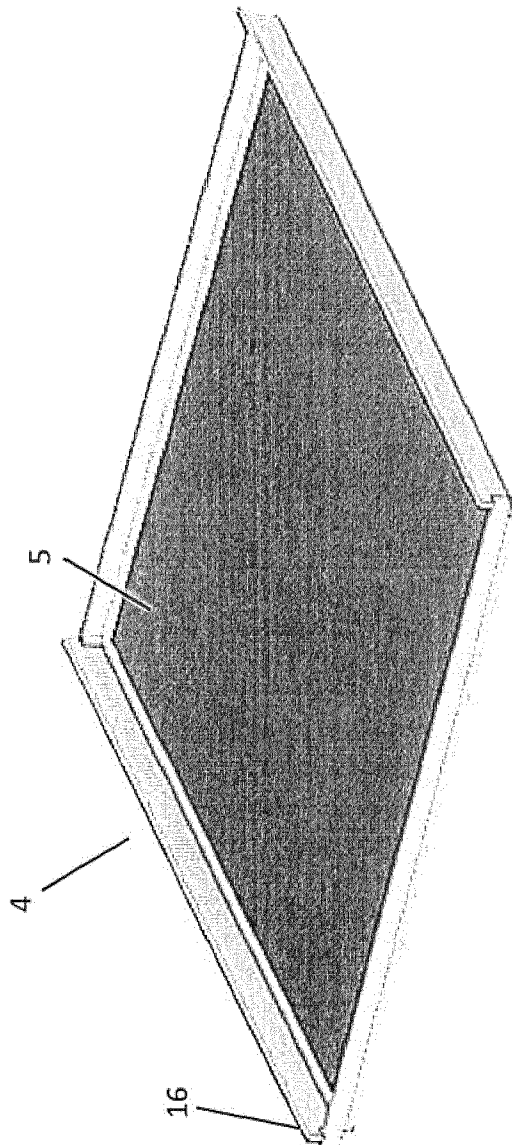


Fig. 2

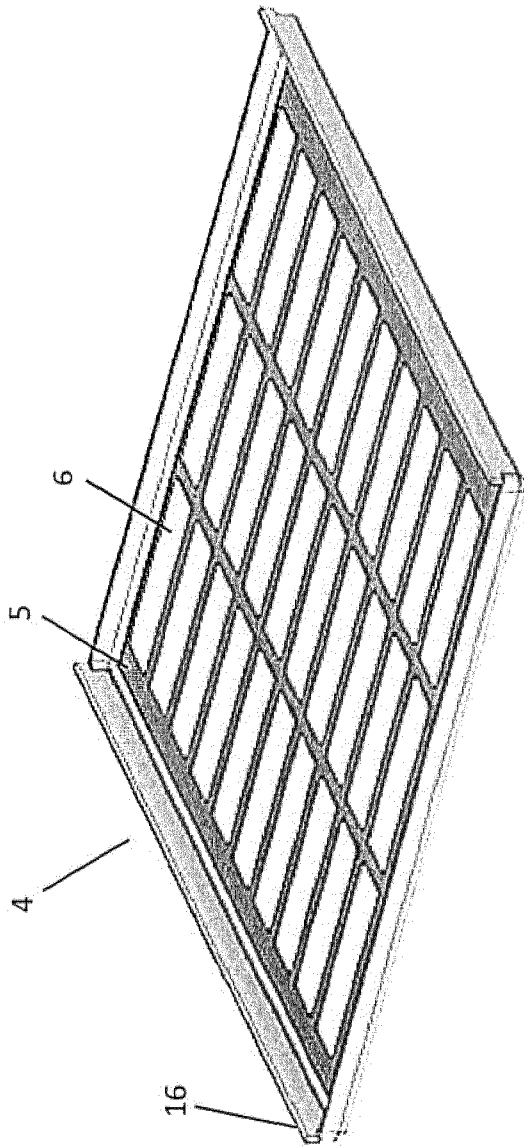


Fig. 3

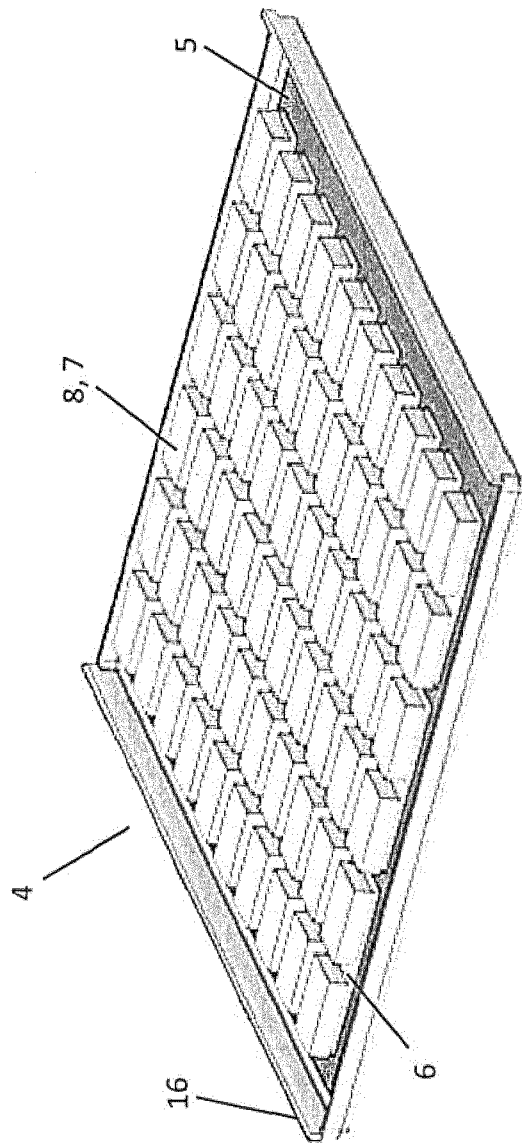
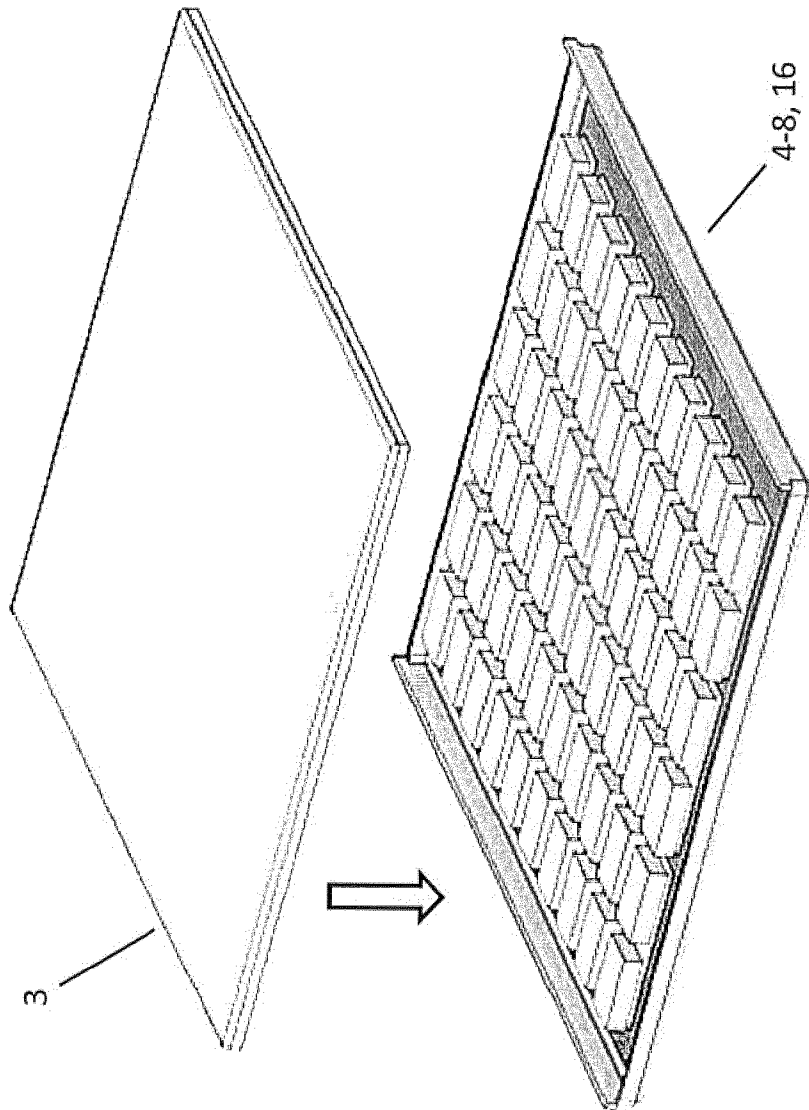


Fig. 4

Fig. 5



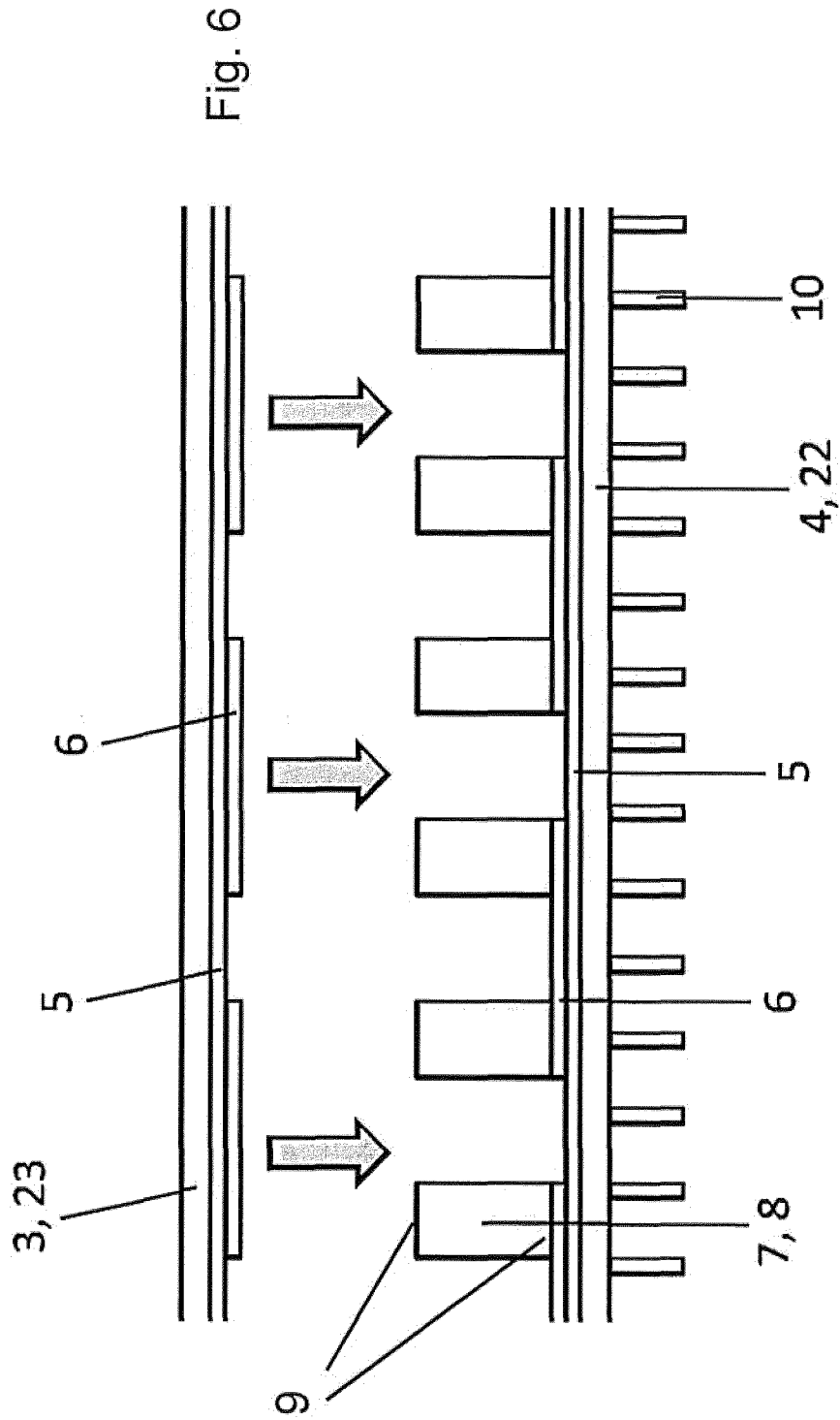
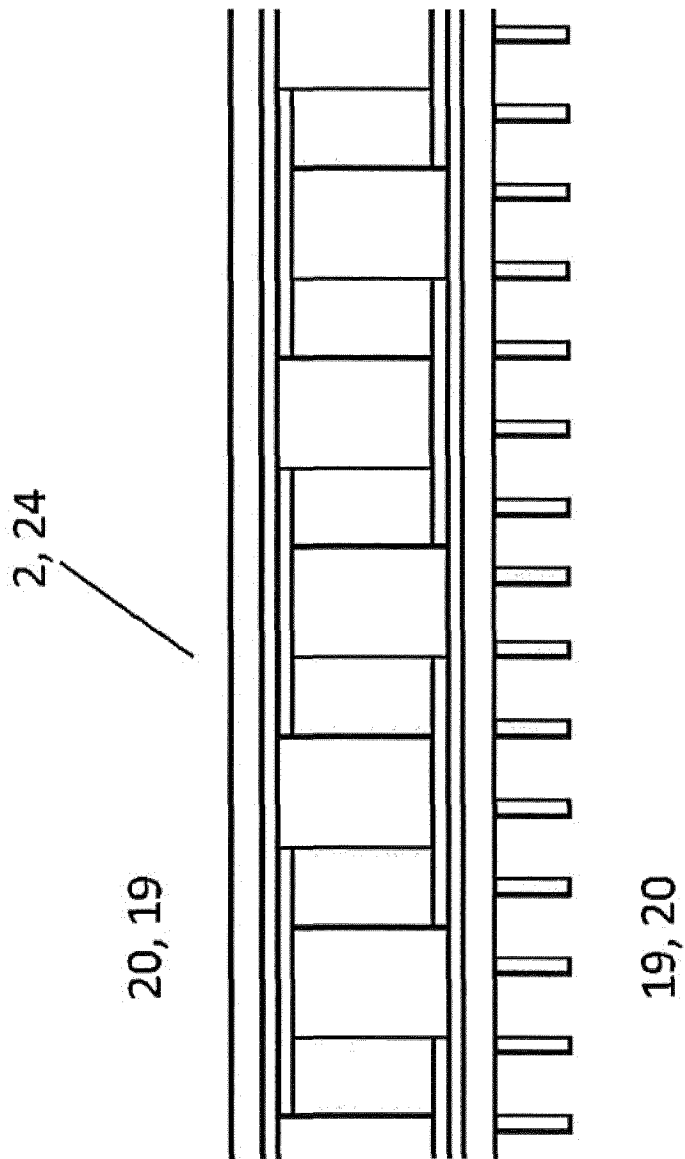


Fig. 7



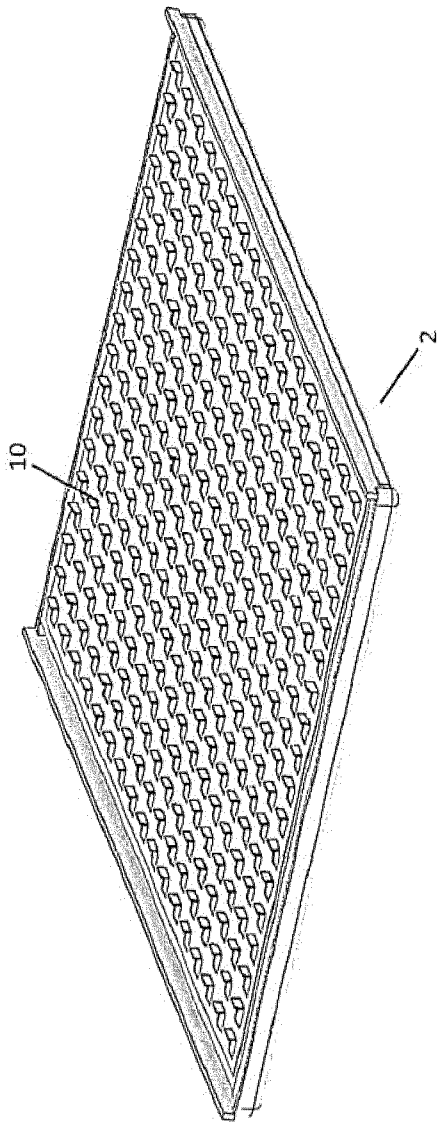


Fig. 8

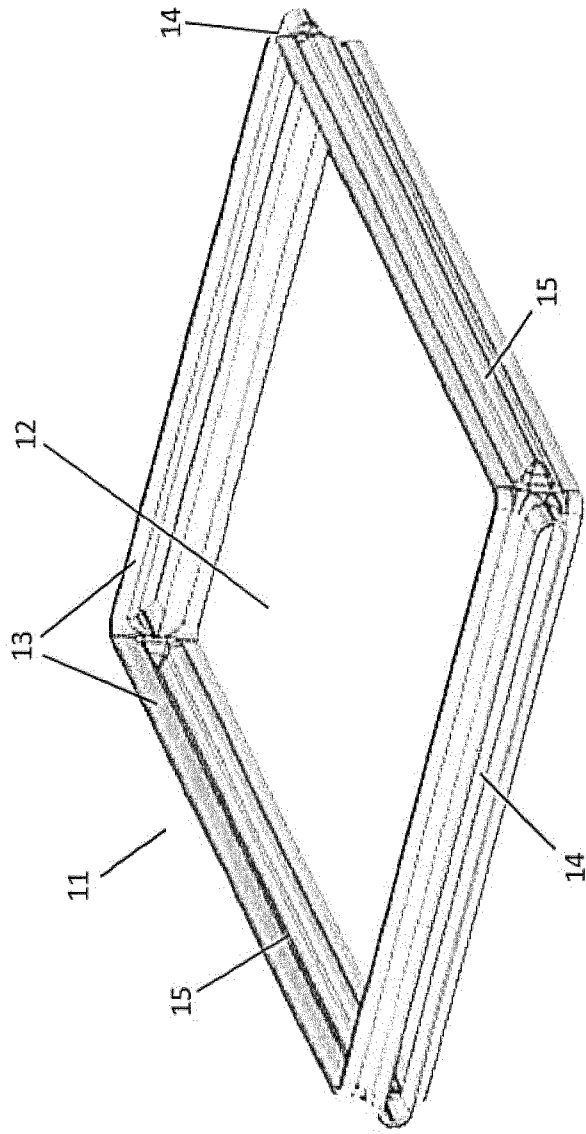
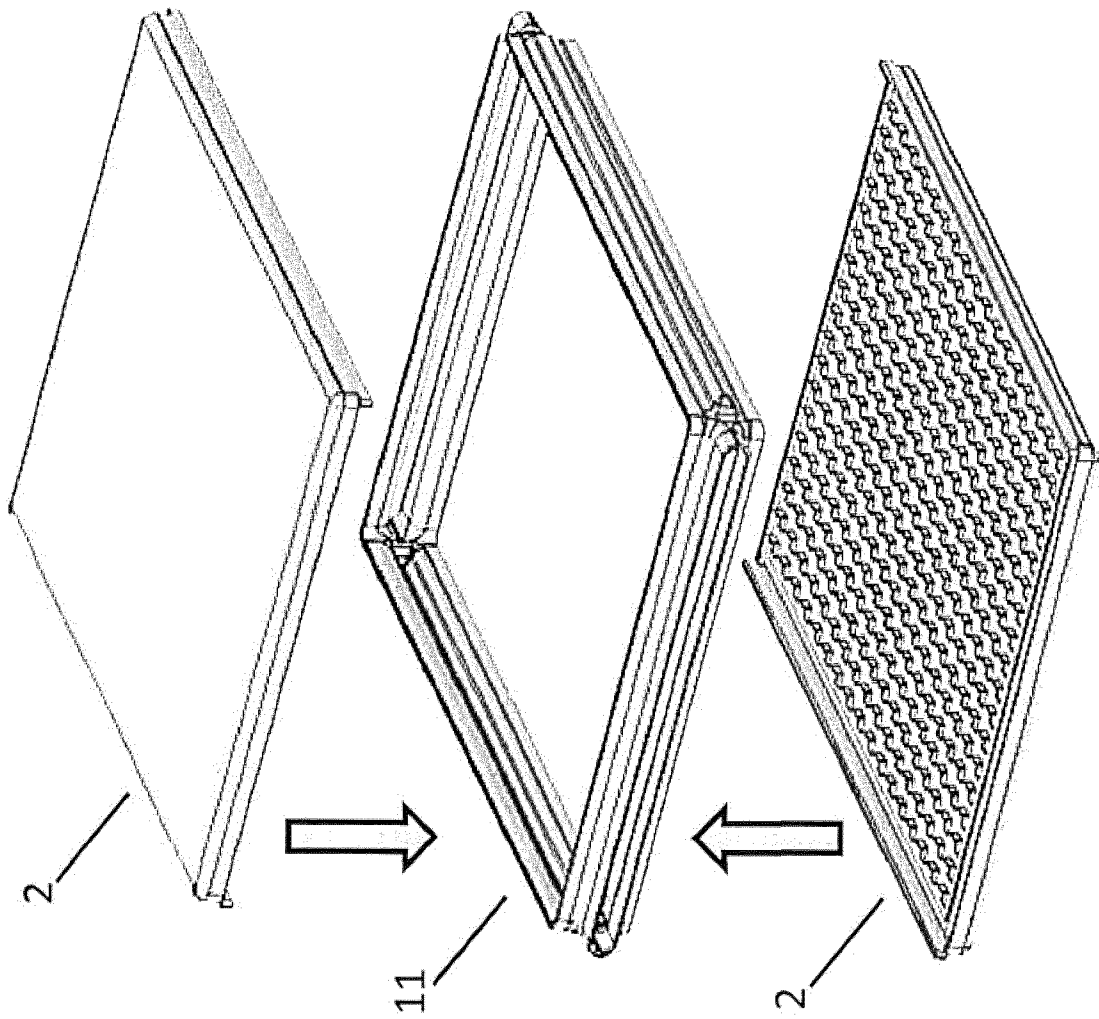


Fig. 9

Fig. 10



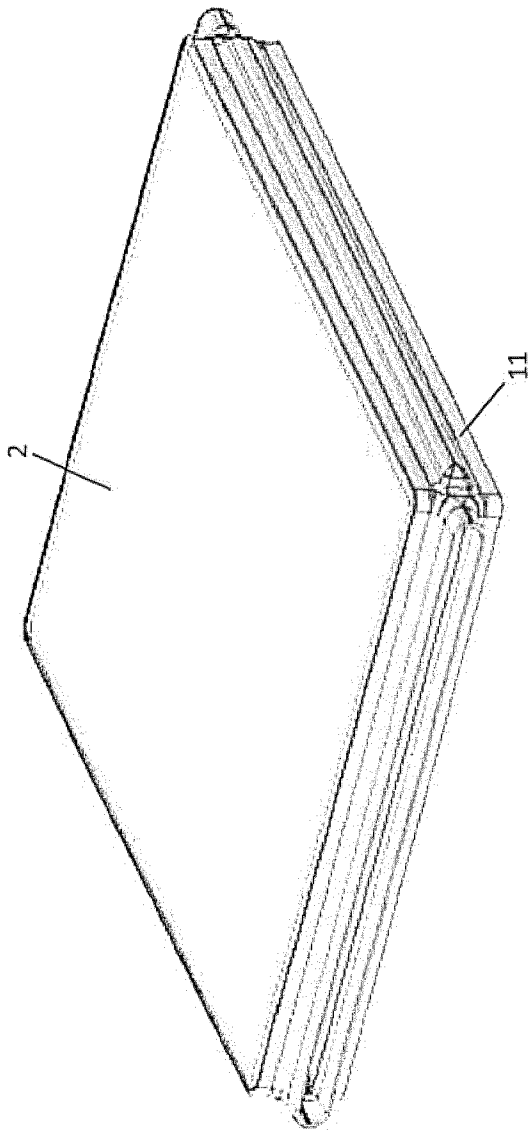


Fig. 11

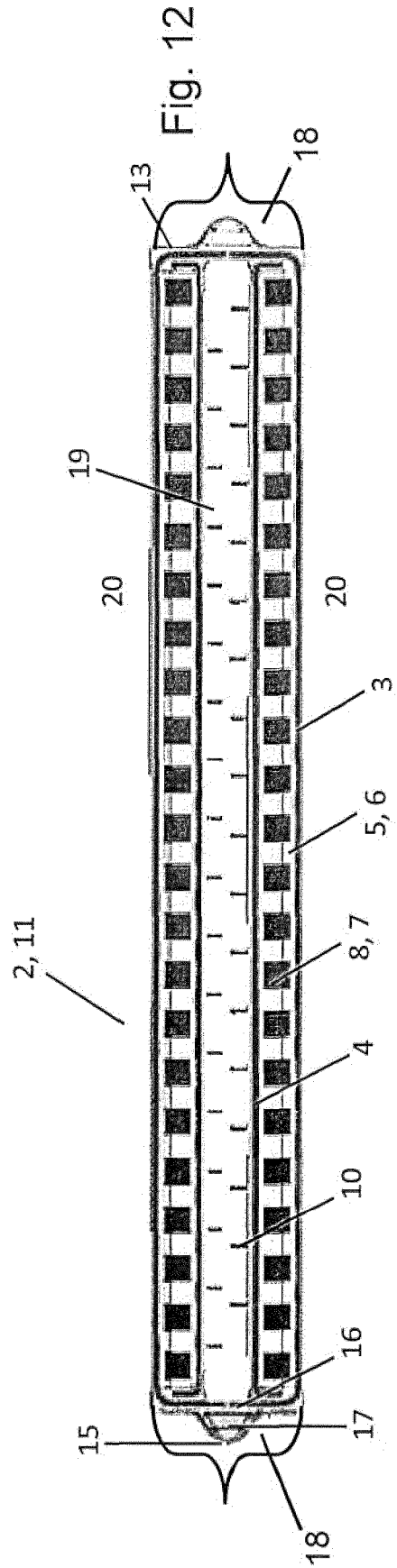


Fig. 12

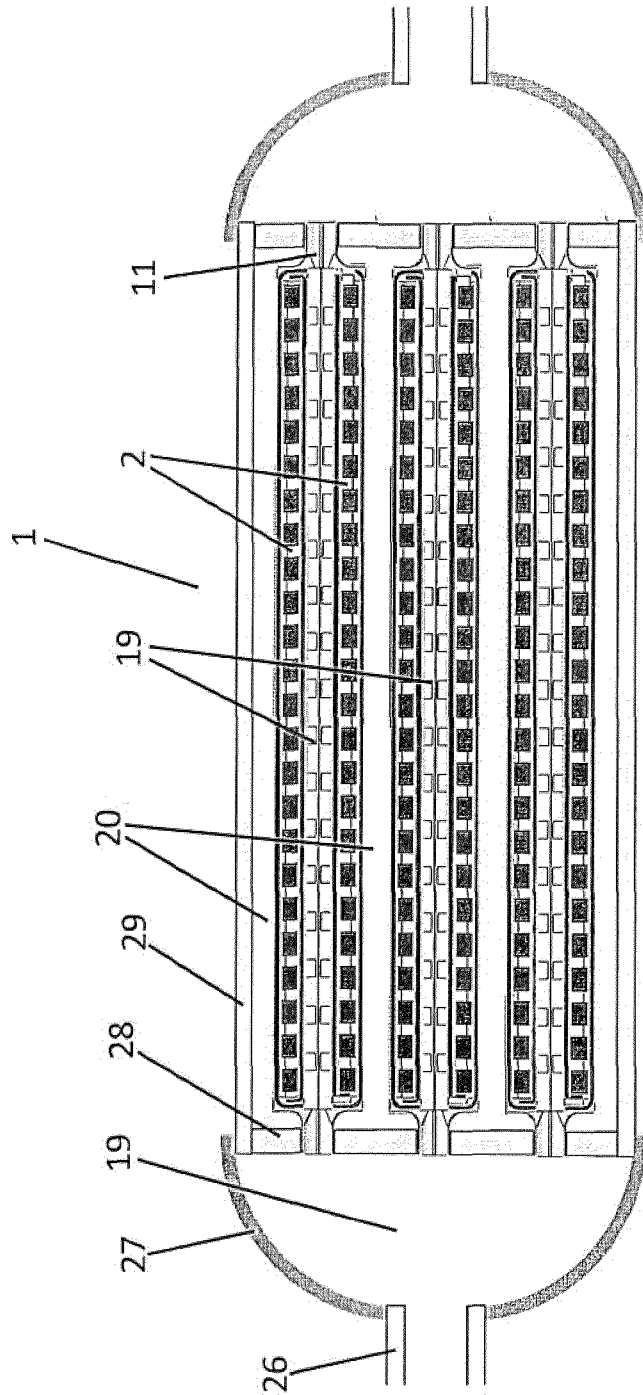
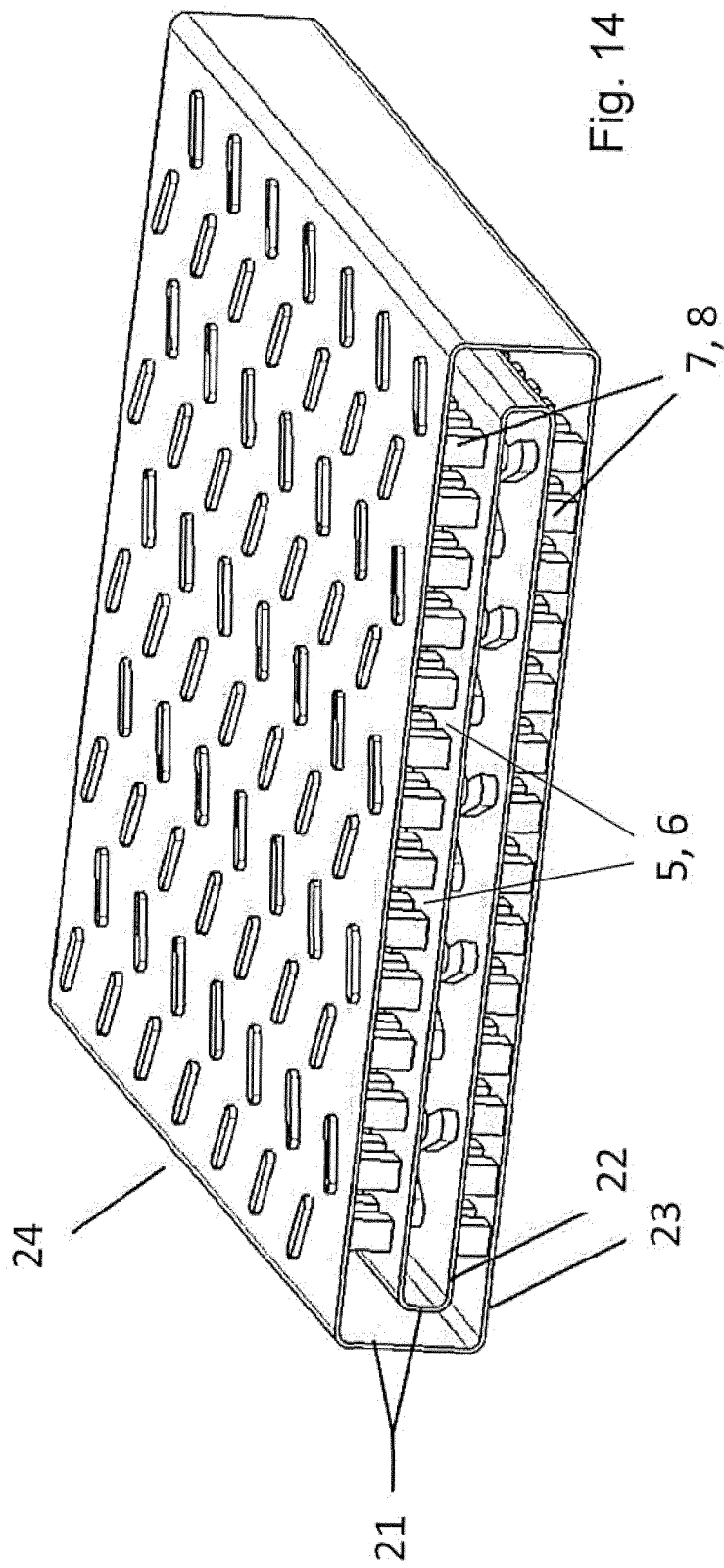
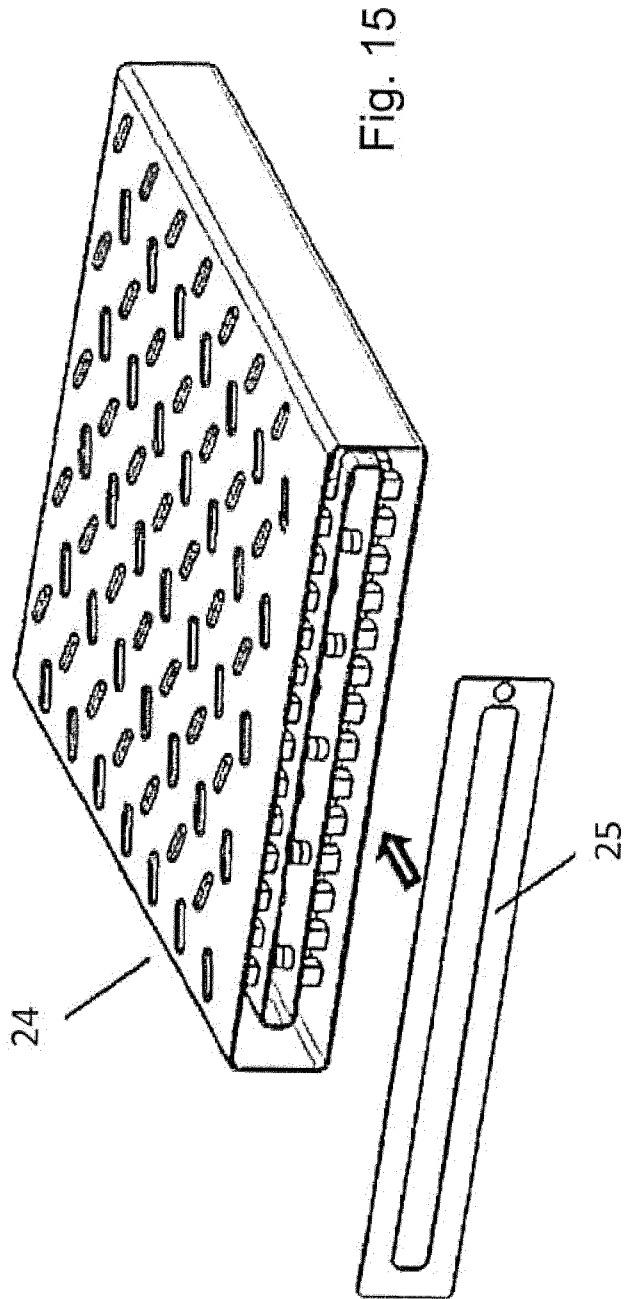
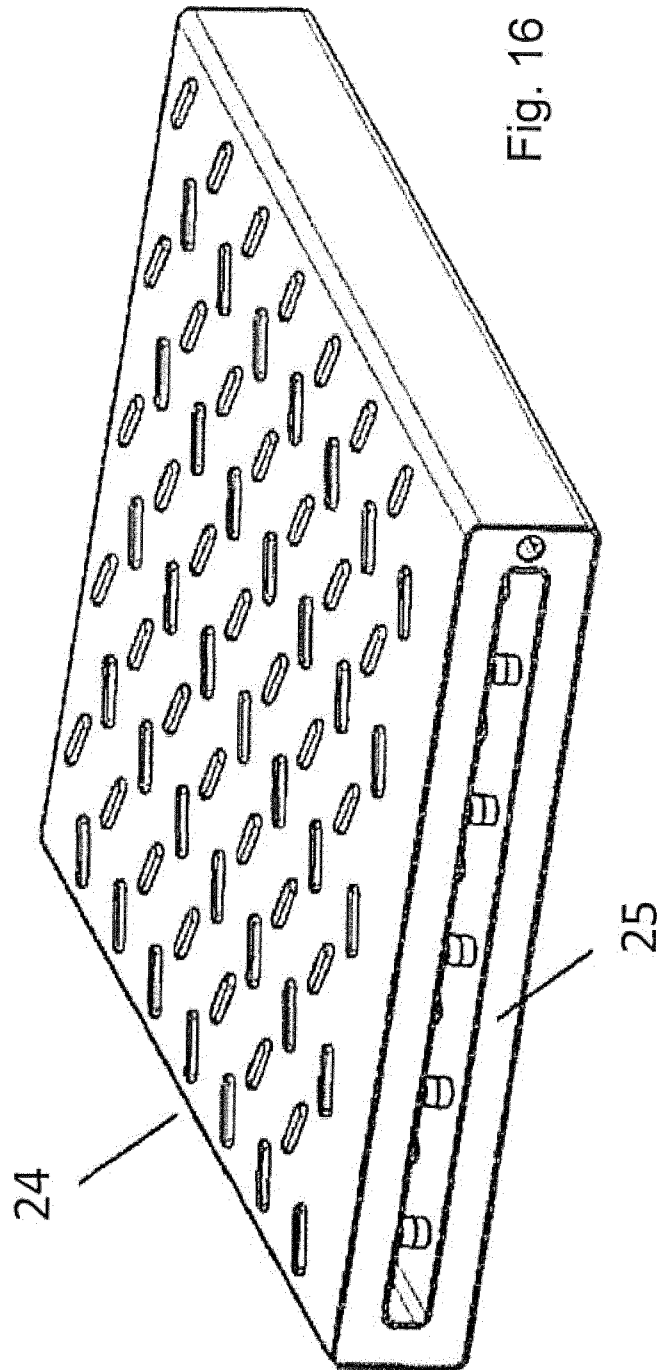


Fig. 13







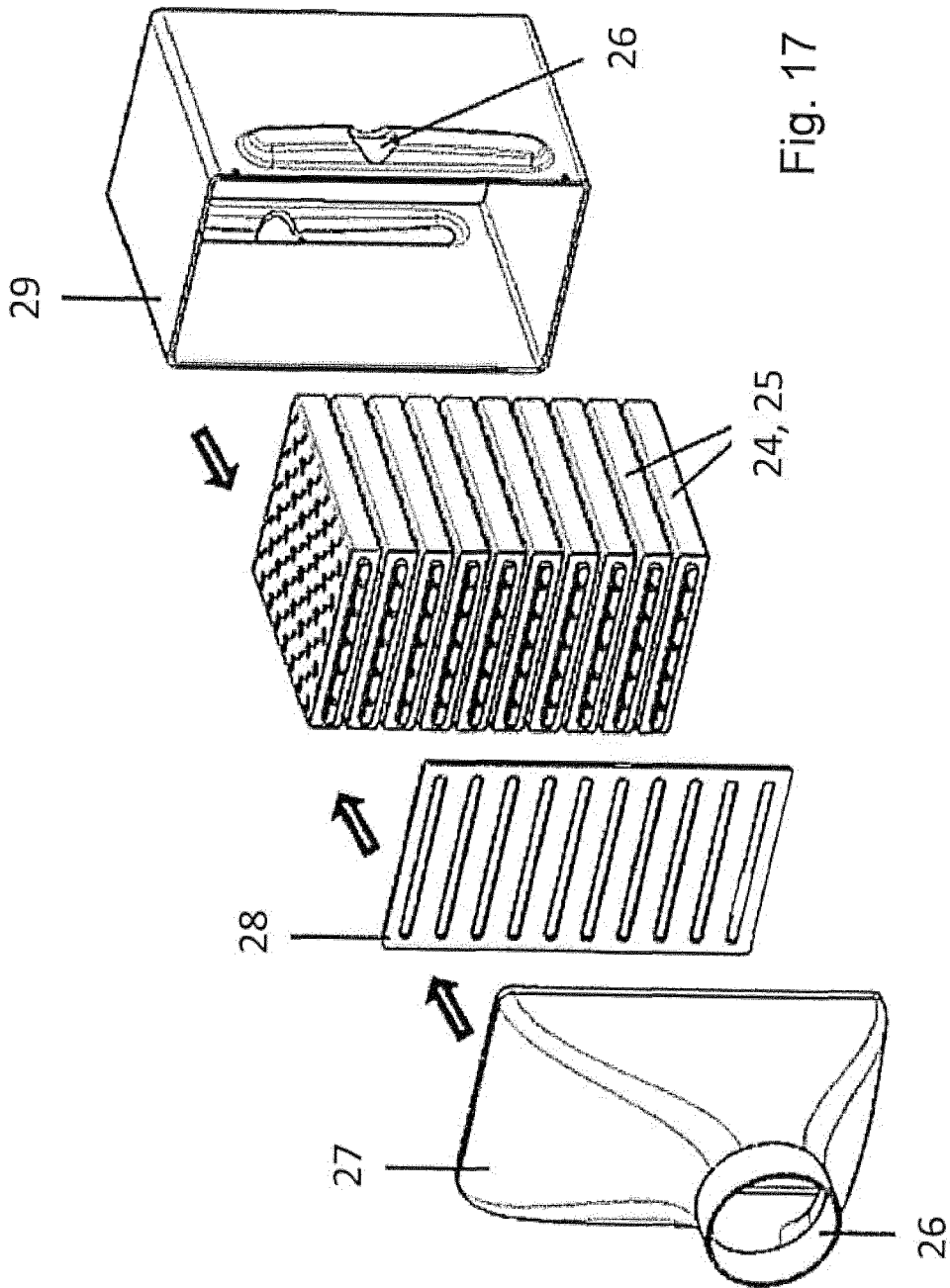


Fig. 18

