

# **PRINTED THERMOELEMENTS**

---

## **GEDRUCKTE THERMOELEMENTE**

### **Abschlussbericht**

Printed Thermoelements - Gedruckte Thermoelemente

**Förderkennzeichen 1752X09**

### **Projektleitung**

Prof. Dr.-Ing. Hübner

Hochschule der Medien Stuttgart

Institut für Angewandte Forschung (IAF) / Innovative Anwendung der Drucktechnologien

### **Industrielle Projektpartner**

Angaris GmbH

Halle

Polifibra Folien GmbH

Limburg

# Inhalt

Abschlussbericht.....	1
1. Gesamtziel des Vorhabens .....	3
2. Einführung .....	3
2.1. Energy Harvesting.....	3
2.2. Thermoelektrische Energiewandler .....	4
2.3. Drucktechnik.....	8
3. Durchführung und Ergebnisse.....	10
3.1. Untergliederung in Arbeitspakete.....	10
3.1.1. AP1 – Untersuchung der Verdruckbarkeit konventioneller Materialien .....	11
3.1.2. AP2 – Untersuchung der Verdruckbarkeit organischer Halbleiter.....	18
3.1.3. AP3 – Entwicklung eines optimierten Substrats .....	19
3.1.4. AP4 – Findung einer optimierten Materialkombination.....	20
3.1.5. AP5 – Optimierung der Drucktechnologie .....	23
3.1.6. AP6 – Konzeption eines Herstellungsprozesses.....	30
4. Darstellung der Zusammenarbeit mit den Projektpartnern <b>Fehler! Textmarke nicht definiert.</b>	
Literaturverzeichnis.....	33

## 1. Gesamtziel des Vorhabens

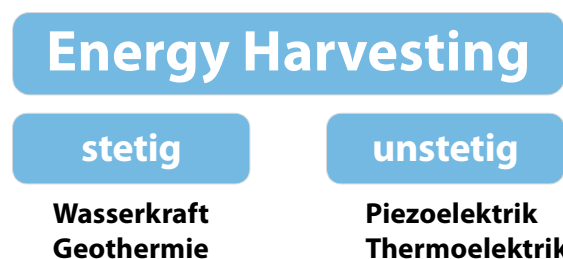
Das Projekt hat das Ziel mit Hilfe der Strukturierungsmöglichkeiten der Drucktechnologien dünne, auf Folienmaterial aufgebrachte, flexible Thermoelemente herzustellen und diese bis zur Markt- und Serienreife heranzubringen. Damit wollen die Projektpartner einen neuen Weg gehen, um die Produktion von thermoelektrischen Modulen kostengünstiger und variabler zu gestalten. Reihenschaltungen von thermoelektrisch aktiven Materialpaarungen (Thermopaare genannt) können aus einer anliegenden Temperaturdifferenz elektrische Spannung erzeugen, man spricht dann von Thermogeneratoren. Diese Energiewandler könnten z.B. Restwärme, die in vielen technischen Prozessen anfällt und meist ungenutzt bleibt, in elektrischen Strom umsetzen. Diese Form der Energiewandlung bezeichnet man auch als Waste Energy Harvesting (1).

Der Einsatz der Drucktechnologie ermöglicht schnelle, preisgünstige und oftmals auch aus Sicht des Verarbeitungsprozesses einfach beherrschbare Produktionsverfahren und eröffnet damit der bisher nur zögerlich eingesetzten Thermoelektrik neue Marktperspektiven.

## 2. Einführung

### 2.1. Energy Harvesting

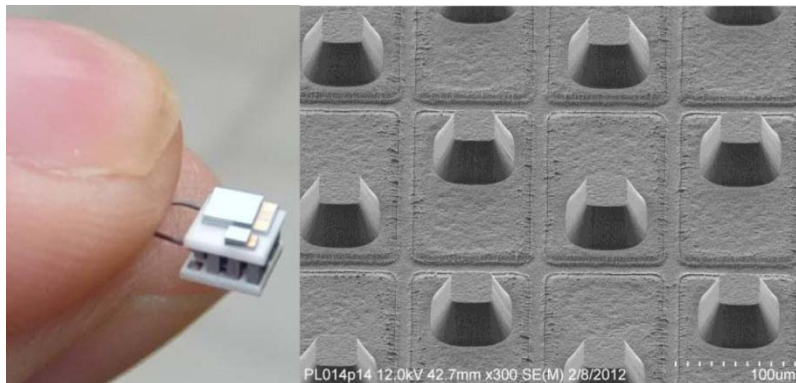
Als "Energy Harvesting" bezeichnet man die Umwandlung von Energie aus der Umgebung in elektrische Energie, d.h. es wird die in der Umgebung vorhandene Primärenergie in Nutzenergie umgewandelt. Schon lange vor der Erfindung der Batterie – die u.a. durch die aktuelle Thematisierung der Elektromobilität verstärkt an Bedeutung gewinnt – hatte die Menschheit Energiewandler erdacht, die auf die heute wieder im Fokus liegenden regenerativen Energiequellen zurückgriffen. So gehören die geschichtsträchtigen Wind- und Wasserräder zur Kategorie Energy Harvester, ebenso wie die Photovoltaik und die Solarthermie.



**Abbildung 1: Einfache Untergliederung von Energiewandlern in stetige und unstetige Energieerzeugung.**

Energiewandler lassen sich unterscheiden nach dem zeitlichen Verlauf der Wandlung. Ein Wasserkraftwerk liefert grob gesagt zu jeder Tages- und Nachtzeit die gleiche Menge an Energie, vorausgesetzt das Gewässer weist einen nahezu konstanten Wasserfluss auf. Windenergie und

Photovoltaik sowie Solarthermie sind abhängig vom Auftreten des Energielieferanten Sonne (Windenergie = indirekte Sonnennutzung) und deshalb als unstetig zu betrachten (vgl. Abbildung 1). Trotzdem sind die zu erwartenden Energieerträge auch dieser unsteten Energiequellen (Tag und Nacht, Windstille und Unwetter) statistisch gesichert, unterliegen aber den jahres- und tageszeitlichen Schwankungen. Alle genannten Formen der Energiewandler werden im großen Maßstab als Kraftwerk betrieben zur großtechnischen Erzeugung elektrischer Energie.

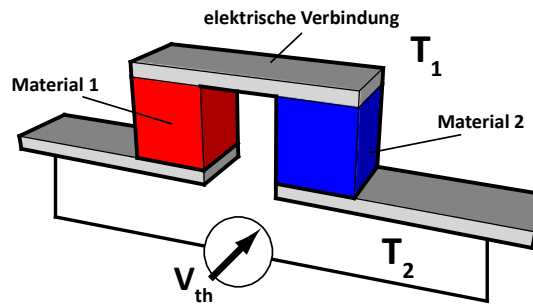


**Abbildung 2: Ein Micro Energy Harvester der Firma micropelt. Rechts sind thermoelektrische Schenkel dargestellt, die über Wafer-Prozesse hergestellt werden können. Quelle: (2)**

Neben diesen großtechnischen Lösungen gibt es auch Wandlerprinzipien, die im kleineren Maßstab Anwendung finden, sogenannte Micro Energy Harvester (3), (4), (5), deren Abmessungen am Beispiel in Abbildung 2 zu erahnen sind. Diese Bezeichnung bezieht sich auf die Größe der Wandler aber auch auf die Energiemenge, die durch sie konvertiert werden kann. Es ist folglich notwendig, die Verbraucher auf die Energy Harvester abzustimmen und ein optimiertes Energiemanagement einzusetzen. Dann sind diese Micro Energy Harvester beispielsweise in der Lage kabellose Sensorknoten zu versorgen.

## 2.2. Thermoelektrische Energiewandler

Thomas Johann Seebeck hat 1821 den Effekt beschrieben, dass zwei unterschiedliche Materialien, die in elektrischem Kontakt stehen und an deren Kontaktpunkt und den offenen Enden unterschiedliche Temperaturen anliegen, eine thermoelektrische Spannung erzeugen. Es ist mit diesem als Thermoelement oder Thermopaar bezeichnetem Aufbau möglich, Wärmeenergie direkt in elektrische Energie zu konvertieren. Thermoelektrische Generatoren (TEG) werden durch eine Reihenschaltung vieler einzelner Thermopaare realisiert. Die erzielbare thermoelektrische Spannung wächst dabei linear mit der Anzahl der Thermopaare. Weitere Begriffe der Thermoelektrik sind der Peltier-Effekt (Umkehrung des Seebeck Effekts) und der Thomson Effekt.

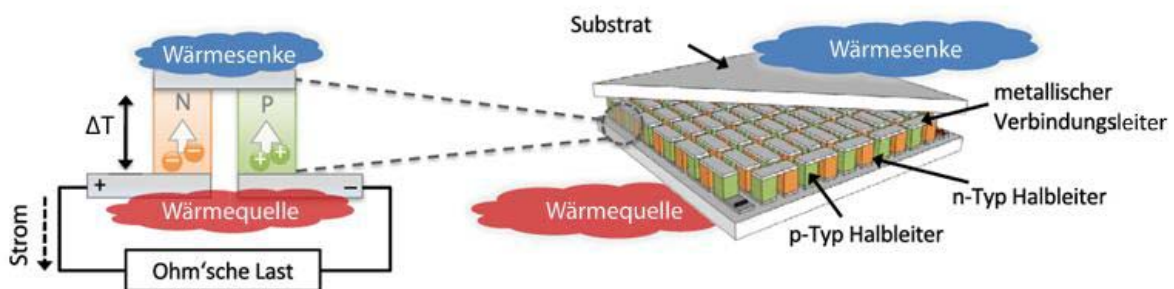


**Abbildung 3:** Material 1 und 2 sind über eine Brücke elektrisch verbunden. Liegt an dieser Verbindungsstelle eine andere Temperatur ( $T_1$ ) an als an den offenen Kontaktflächen ( $T_2$ ), die in der obigen Darstellung an ein Voltmeter angeschlossen sind, so kann eine thermoelektrische Spannung  $V_{th}$  gemessen werden.

Ein Thermopaar, wie in **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.** dargestellt, liefert die thermoelektrische Spannung, die aus den materialspezifischen Konstanten (Seebeck-Koeffizient) des Thermopaars  $S_{TC}$  und der anliegenden Temperaturdifferenz  $\Delta T$  gemäß Gleichung (1) berechnet wird.  $S_{TC}$  entspricht dabei der Differenz der Seebeck-Koeffizienten beider Materialien.

$$V_{oc} = S_{TC} \cdot \Delta T \quad (1)$$

Ein einzelnes Thermopaar wird in der Sensorik als Temperaturfühler verwendet. Meist sind diese Thermoelemente als Drähte unterschiedlicher Materialien (z.B. NiCr-Ni oder Pt/PtRh) ausgeführt. Die Reihenschaltung von Thermopaaren kann dagegen auch zur Erzeugung von Strom genutzt werden und wird dann Thermoelektrischer Generator oder Thermogenerator genannt. Eine typische Anordnung ist in der Abbildung 4 rechts dargestellt (TEG).



**Abbildung 4:** Die Darstellung verdeutlicht den Aufbau eines Thermogenerators (rechts), der aus der Reihenschaltung einzelner Thermopaare (links) besteht. Quelle: (6)

Die Seebeck-Koeffizienten bestimmen, welche thermoelektrische Spannung eine Materialpaarung bei einer gegebenen Temperaturdifferenz maximal erzeugt. An der gängigen Einheit Mikro-Volt pro Kelvin  $\mu\text{VK}^{-1}$  kann man bereits erkennen, dass die thermoelektrische Spannung gering ist. Über die dimensionslose Kennzahl (engl.: figure of merit)  $ZT$  lässt sich der Wirkungsgrad eines TEG berechnen. In  $ZT$  fließen der Seebeck-Koeffizient  $S$ , die mittlere Temperatur  $T$ , die elektrische Leitfähigkeit  $\sigma$  und

im Nenner die Wärmeleitfähigkeit  $\lambda$  ein. Man erkennt an Gleichung (2), dass  $ZT$  maßgeblich vom quadratisch eingehenden Seebeck-Koeffizient abhängt.

$$ZT = \frac{S^2 \cdot \sigma}{\lambda} \cdot T \quad (2)$$

Der Wirkungsgrad eines thermoelektrischen Generators beinhaltet den Carnot-Wirkungsgrad  $\eta_C$ , die dimensionslose Gütezahl  $ZT$  bei der mittleren Temperatur  $ZT_M$  und die Temperaturen der heißen und kalten Seite  $T_h$  und  $T_k$  (7).

$$\eta = \eta_C \left( \frac{\sqrt{1+ZT_M} - 1}{\sqrt{1+ZT_M} + \frac{T_k}{T_h}} \right) = \frac{T_h - T_k}{T_{h1}} \left( \frac{\sqrt{1+ZT_M} - 1}{\sqrt{1+ZT_M} + \frac{T_k}{T_h}} \right) \quad (3)$$

Anhand Gleichung (2) erkennt man die Problematik, mit der die thermoelektrischen Energiewandlung zu kämpfen hat. Die eingesetzten Materialien sollen einen möglichst hohen Seebeck-Koeffizienten, d.h. eine hohe elektrische Leitfähigkeit aber gleichzeitig auch eine geringe Wärmeleitfähigkeit aufweisen. Gemäß des für Metalle gültigen Wiedemann-Franz-Gesetzes (4) verhält sich der Quotient aus thermischer und elektrischer Leitfähigkeit  $\lambda$  bzw.  $\sigma$  proportional zur Temperatur  $T$  und zur Lorenzzahl  $L$ . Somit sind Metalle, bei denen die thermische mit der elektrischen Leitfähigkeit steigt, für thermoelektrische Anwendungen nur eingeschränkt nutzbar. (8 S. B 154).

$$LT = \frac{\lambda}{\sigma} \quad (4)$$

**Tabelle 1: Eigenschaften ausgewählter Materialien.**

**Quelle: wikipedia**

Material	Bi	Te	Sb	Ni	Cu	Ag
Wärmeleitfähigkeit in $W m^{-1}K^{-1}$	8	3	24	91	400	430
Elektr. Leitfähigkeit in $Sm^{-1}$	$1 \times 10^6$	$1 \times 10^4$	$3 \times 10^6$	$14 \times 10^6$	$58 \times 10^6$	$61 \times 10^6$
Seebeck-Koeffizient <sup>1</sup>	-7,25	49	4	-2,25	0	-0,02

Halbmetalle wie Antimon (Sb) und Tellur (Te) besitzen deutlich höhere Seebeck-Koeffizienten als die meisten Metalle und bieten sich deshalb für thermoelektrische Anwendungen an. Das Element Wismut oder Bismut (Bi), wird – je nach Quelle – als Metall oder Halbmetall eingestuft und zeigt eine geringe Wärmeleitfähigkeit. Die Verbindung Wismuttellurid,  $Bi_2Te_3$  weist einen hohen Seebeck-

<sup>1</sup> Kupfer als Referenzmaterial, Bezugstemperatur 0 °C,  $\Delta T = 100$  K, (25)

Koeffizienten auf.  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  kann durch Dotierung als n- und p-Typ in TEGs eingesetzt werden. Im Bereich der Raumtemperatur bis  $100\text{ }^\circ\text{C}$  erreicht  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  eine dimensionslose Gütezahl  $ZT$  von etwa 1. Aber auch mit diesem Material sind Gesamtwirkungsgrade von nur 6 bis 8 Prozent möglich. Weltweit wird intensive Forschung im Bereich der Materialwissenschaft betrieben, mit dem Ziel, durch Materialmodifikation eine bessere Entkopplung der thermischen von der elektrischen Leitfähigkeit zu erreichen.

## TEG Applications Roadmap

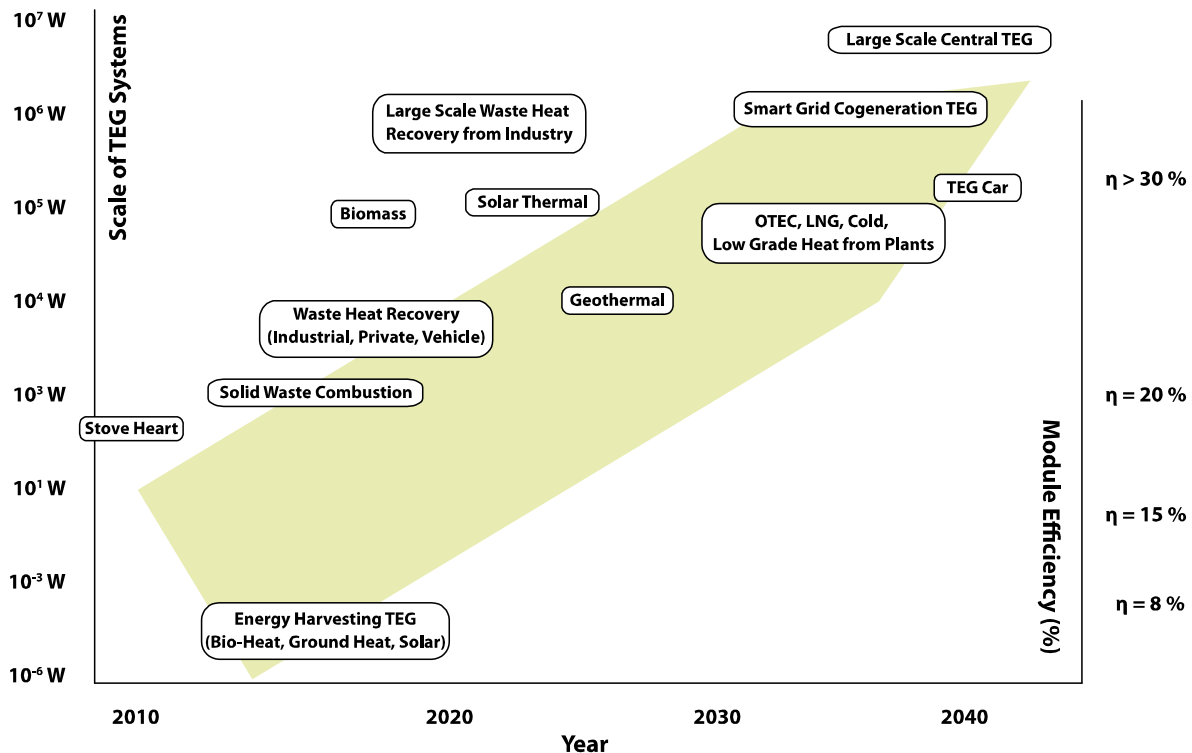


Abbildung 5: Ausblick auf zukünftige Anwendungen der Thermoelektrik in Japan. Kajikawa geht davon aus, dass in den nächsten 30 Jahren auch größere Energiemengen durch TEGs erzeugt werden können. Quelle: (9)

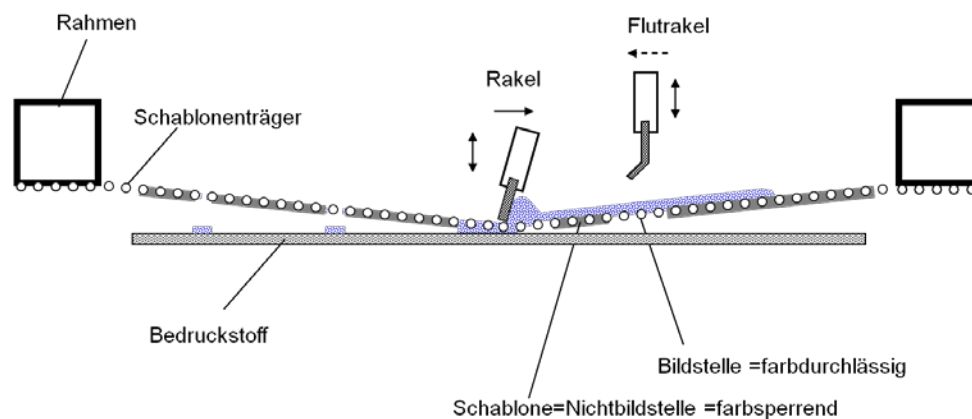
Um die in Abbildung 5 skizzierten Ziele zu erreichen, müssen Materialien gezielt modifiziert oder synthetisiert werden. Durch die Veränderung der thermischen Leitfähigkeit lassen sich höhere Wirkungsgrade der Energieumwandlung erreichen, siehe Gleichung (2). Als Beispiel für die Anstrengungen, die in diesem Bereich unternommen werden, kann die wissenschaftliche Veröffentlichung von Kanatzidis et al. (10) exemplarisch herangezogen werden. Die Arbeitsgruppe um den Chemiker Kanatzidis berichtet von der Verminderung der thermischen Leitfähigkeit des Kristallgitters von Bleitellurid ( $\text{PbTe}$ ) um 50 % (bei  $723\text{ K}$ ). Diese Verminderung wird durch Dotierung erreicht. Das Material kann bei mittleren bis hohen Temperaturen ( $>200\text{ }^\circ\text{C}$ ) eingesetzt werden.

## 2.3. Drucktechnik

Druckverfahren bieten gegenüber anderen, aufwändigeren Verfahren wie z.B. CVD und PVD den Vorteil der kostengünstigen und hochvolumigen Produktion ohne Reinraumbedingungen. Zudem können Layoutänderungen schnell vollzogen werden unter geringen Werkzeug- und Rüstkosten. Die bisherigen Herstellungskosten (30 \$/Watt, Stand 2006 (11 S. 4)) stellen eine große Hürde für den großtechnischen Einsatz von thermoelektrischen Generatoren dar. Durch Einsatz der Drucktechnik sinken die Kosten erheblich, bei Annahme idealer thermoelektrischer Wandlung auf etwa ein Zehntel. Es könnten einerseits Micro Energy Harvester hergestellt werden, andererseits aber auch großflächige Generatoren, die zur Wandlung größerer Energiemengen in der Lage wären. Hierdurch könnten sich neue Anwendungsfelder erschließen lassen, beispielsweise im Umfeld industrieller Abwärme. Trotz einer relativ niedrigen Umwandlungseffizienz könnte so ein Beitrag zur effektiveren Energienutzung geleistet werden.

### Durchdruck: Schablonen- und Siebdruck

Im Bereich der gedruckten Elektronik bzw. Elektrik wird der Durchdruck (Schablonen- und Siebdruck) bereits seit Jahrzehnten im industriellen Maßstab verwendet, um z.B. gedruckte Schaltungen herzustellen. Auch in der Solarzellenproduktion spielt der Siebdruck, schematisch in Abbildung 6 dargestellt, eine entscheidende Rolle.



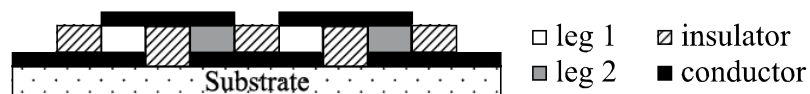
**Abbildung 6: Schematische Darstellung des Siebdrucks. Quelle: Skript Vorlesung Siebdruck, Prof. G. Hübner**

Die dort eingesetzten Druckpasten enthalten elektrisch leitfähige Pigmente, die entweder durch ihre Kontaktpunkte untereinander elektrische Leitpfade ausbilden oder durch Nachbehandlung bei hohen Prozesstemperaturen (Sintern genannt) miteinander verschmelzen. Auch das Drucken elektrisch leitfähiger Strukturen in geringer Schichtdicke und das nachfolgende „Aufwachsenlassen“ von metallischen Schichten in einem galvanischen Bad ist ein industriell genutzter Prozess. Das Arbeitsfeld gedruckte Elektronik hat durch innovative Materialien (z.B. leitfähige Polymere) und neue Prozesse (z.B. photonic sintering) hohes Interesse geweckt. Zwar hat dies teilweise auch zu



überhöhten Erwartungen geführt, die in der Zwischenzeit relativiert werden mussten (RFID, gedruckte ICs). Doch darf die gedruckte Elektronik als Schlüsseltechnologie betrachtet werden (12), passt man den zu optimistischen zeitlichen Erwartungshorizont an den heutigen Wissensstand an.

Die drucktechnische Herstellung von thermoelektrischen Elementen wurde bereits von anderen Forschungsgruppen untersucht, auch zeitweise auch parallel zum Forschungsprojekt "Printed Thermoelements" (13), (14). Die während der Projektlaufzeit aktiven Forschungsvorhaben konnten nicht exakt bewertet werden, da keine genauen Informationen über den Wissensstand und die tatsächliche Arbeit der Forschergruppen vorlagen. Es lagen jedoch wissenschaftliche Veröffentlichungen vor, die als Anhaltspunkt für die eigene Antragstellung und die Herangehensweise an die eigene wissenschaftliche Arbeit herangezogen werden konnte. So berichtet (15) in seiner Dissertation von der Möglichkeit, die thermoelektrischen Strukturen lateral oder vertikal zu strukturieren. Beide Ansätze sind für die Drucktechnik interessant, jedoch unterschiedlich schwer zu realisieren. Während die laterale Strukturierung, wie sie auch von (16), (17) und (18) berichtet werden, relativ simpel im Siebdruck hergestellt werden können, ist die Realisierung von vertikalen TEG Strukturen, wie sie beispielsweise von (19) und (20) beschrieben werden, schwieriger zu drucken. Dabei kommt der Isolatorschicht besondere Bedeutung zu, da sie den nachfolgend aufgedruckten Schichten die nötige Stützstruktur bietet. Abbildung 7 zeigt den prinzipiellen Aufbau des auch in diesem Projekt realisierten vertikalen Aufbaus von TEGs. Die im Querschnitt dargestellten schraffierten Bereiche stellen die Isolatorschicht dar. In dieser Isolatorschicht sind Öffnungen (Kavitäten) enthalten, in welche nachfolgend die thermoelektrischen Schenkelmaterialien eingebracht werden. Die Schenkel sind an der oberen und unteren Seite über gute elektrische Leiter verbunden. Die Isolatorschicht stützt dabei die zuletzt auf die Schenkel gedruckten elektrischen Verbindungsleiter (schwarz).



**Abbildung 7: Darstellung des vertikalen Aufbaus eines gedruckten Thermogenerators.**

**Bildquelle: (21)**

In Vorversuchen nach dem Projektstart wurden beide Varianten gegenübergestellt. Dabei wurde der vertikale Aufbau gewählt, obwohl dieser drucktechnisch gesehen eine größere Herausforderung darstellt. Allerdings lässt sich dieser Aufbau einfacher an eine Wärmequelle oder –senke anbringen als der laterale Aufbau. Der laterale Aufbau benötigt einen weiteren Verarbeitungsschritt des Substrates, wie in (16) und (22) skizziert. Wie in Abbildung 8 dargestellt, verwenden Weber e.a. (16) polymeres Trägermaterial und wickeln den TEG zu einem „Coil“. Markowski e.a. (22) hingegen

laminieren viele Keramikssubstrate, die über sog. Vias miteinander verbunden sind, wie es auch in der Herstellung von mehrlagigen Leiterplatten üblich ist.

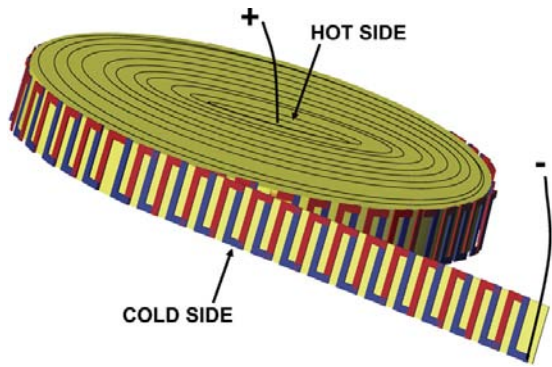
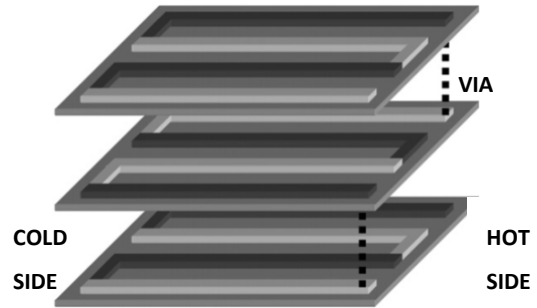


Abbildung 8: Links: zu Coil gerollter TEG (16)



Rechts: TEG aus gestapelten Keramiks substraten (22) .

### 3. Durchführung und Ergebnisse

#### 3.1. Untergliederung in Arbeitspakete

Das Forschungsprojekt ist in sechs Arbeitspakete aufgeteilt. Die Gliederung der Projektlaufzeit von 36 Monaten erfolgte nach der Aufstellung in Tabelle 2. In den jeweiligen Unterpunkten zu den Arbeitspaketen wird erläutert wie die Abweichungen der geplanten zur tatsächlich erfolgten Abfolge der Arbeitspakete zustande kamen.

Tabelle 2: Untergliederung des Projektziels in Arbeitspakete.

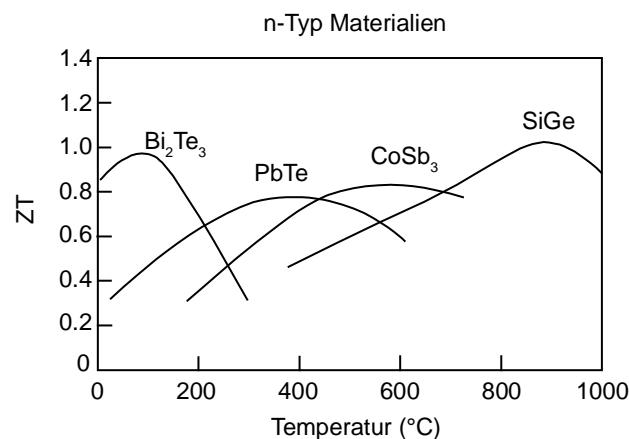
Arbeitspaket	Beschreibung	Quartal											
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
AP1	Untersuchung der Verdrückbarkeit konventioneller Materialien	■	■	■	■								
AP2	Untersuchung der Verdrückbarkeit organischer Halbleiter			■	■	■	■			■			
AP3	Entwicklung eines optimierten Substrats	■	■	■	■	■	■			■	■		
AP4	Findung einer optimierten Materialkombination						■	■	■	■	■	■	■
AP5	Optimierung der Drucktechnologie					■	■	■	■	■	■	■	■
AP6	Konzeption eines Herstellungsprozesses											■	■

■ = geplant

■ = tatsächlicher Ablauf

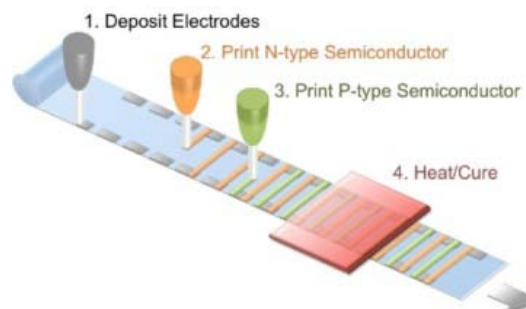
### 3.1.1. AP1 – Untersuchung der Verdruckbarkeit konventioneller Materialien

Unter konventionellen Materialien wird in diesem Zusammenhang die Art Materialien verstanden, die in der Fertigung von thermoelektrischen Generatoren in anderen Verfahren als der Drucktechnik eingesetzt werden. Diese Materialien sind beispielsweise Wismutverbindungen oder Elemente aus der Klasse der Halbmetalle wie beispielsweise Antimon (Sb). Diese Materialien erzielen im Raumtemperaturbereich eine Gütezahl  $ZT$  von etwa 1, wie aus Abbildung 9 abzulesen ist. Der Vorteil dieser Materialien liegt in der verhältnismäßig guten elektrischen Leitfähigkeit und der im Vergleich zu Metallen schlechteren thermischen Leitfähigkeit, siehe Tabelle 1.



**Abbildung 9: Temperaturabhängigkeit der dimensionslosen Gütezahl  $ZT$  verschiedener n-Typ-dotierter Materialien.** Quelle: (23)

Je nach Temperaturbereich sind unterschiedliche Materialkombinationen zu bevorzugen. Im Bereich der Raumtemperatur bis etwa 100 °C ist Wismuttellurid ( $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ) ein gutes thermoelektrisches Material, welches in p- und n-Typ-Dotierung hergestellt werden kann. Das Material weist bei 300 K einen hohen Seebeck-Koeffizienten auf (p-Typ  $185 \mu\text{VK}^{-1}$ , n-Typ  $-205 \mu\text{VK}^{-1}$  (24)). Leider sind den Autoren bis zum heutigen Tag keine auf  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ -basierende Druckpasten bekannt, die im Siebdruck appliziert werden können. Im Laufe der Projektbearbeitung wurde zwar von solchen Druckpasten berichtet, die mittels Dispenser aufgebracht wurden (6), wie in Abbildung 10 dargestellt.



**Abbildung 10: Das Dispensieren von Liquiden stellt eine Alternative zum Siebdruck dar. In puncto Produktivität ist der Siebdruck jedoch im Vorteil.** Bildquelle: (6)

Die von (6) beschriebene Methode erfordert jedoch eine thermische Nachbehandlung von 2 Stunden bei 200°C. Da die kostengünstige Herstellung von TEGs auf PET als Substrat angewiesen ist, das eine Beständigkeit bis maximal 150°C aufweist, wurde dieser Ansatz nicht weiter verfolgt.

### **Nachstellung von bereits veröffentlichten Pastenformulierungen**

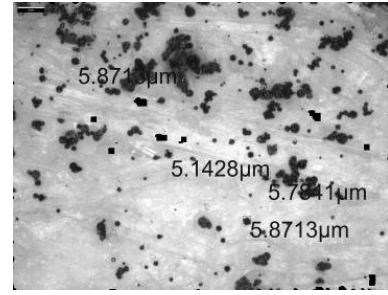
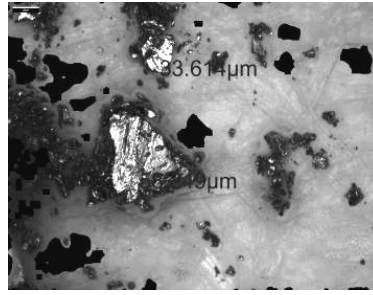
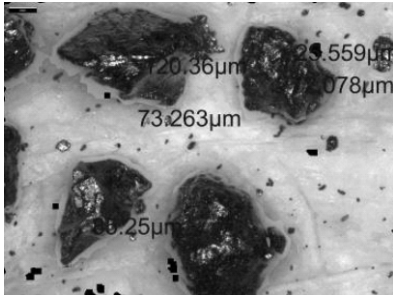
Bereits bei den Recherchen im Vorfeld der Beantragung des Projekts wurde eine wissenschaftliche Veröffentlichung gefunden (16), in der die Herstellung einer siebdruckfähigen Druckpaste auf Basis von Wismut und Antimonpartikeln beschrieben wird. Diese Veröffentlichung sollte zunächst als Basis für die eigene Pastenherstellung dienen, da bis dato keine Druckpaste kommerziell erhältlich ist, die Materialien mit hohen Seebeck-Koeffizienten enthält.

Die von Weber (16) berichtete Rezeptur zeigte sich schon nach ersten Tests als ungeeignet. Das als Binder bezeichnete Ethylenglykol hat eher den Charakter eines Lösemittels als den eines Bindemittels. In (16) wird allerdings kein weiteres Bindemittel angegeben, so dass hier von einer unvollständigen Information ausgegangen werden muss. PMMA und Epo-Tec 360 (Epoxy Klebstoff) haben Weber e. a. hingegen als Bindemittel ausgeschlossen.

Ausgehend von einer Pastenformulierung für metallische Partikel, die in einem anderen Forschungsvorhaben an der Hochschule der Medien entwickelt wurde, sind in einem zweiten Schritt gemahlene Wismut- und Antimonpartikel in dieses Bindemittel-Lösemittel-System eingearbeitet worden. Die dadurch erhaltenen Pastenansätze konnten verdruckt werden jedoch keine reproduzierbare elektrische Leitfähigkeit vorweisen, was vermutlich auf Oxidation der Metallpartikel zurückzuführen ist.

Auch in (16) wurde die Oxidationsneigung der Metalle als problematisch beschrieben. Einen Lösungsansatz sahen Weber e. a. in der Verwendung des Reduktionsmittels Natriumborhydrid ( $\text{NaBH}_4$ ), welches versuchsweise auch der eigenen Druckpaste beigemischt wurde. Durch  $\text{NaBH}_4$ -Zugabe konnte keine signifikant verbesserte elektrische Leitfähigkeit erreicht werden, jedoch neigte die Paste dadurch zum Schäumen. Die trockenen Farbfilm zeigten nur geringe bis keine elektrische Leitfähigkeit bzw. sehr hohe ohmsche Widerstände. Zudem war die Haftung der Paste auf dem Substrat schlecht. Durch Beimischung eines natürlichen Harzes mit reduzierenden sowie flussmittelartigen Eigenschaften zur Formulierung konnte zwar die Haftung der Paste verbessert werden, aber es führte nicht zu einer Verbesserung und Reproduzierbarkeit der elektrischen Leitfähigkeit. Die Partikelgrößen der Metallpulver lagen laut Datenblatt bei einem Durchmesser von 100  $\mu\text{m}$  (Bi) bzw. 40  $\mu\text{m}$  (Sb). In (16) wird von Partikelgrößen von rd. 40  $\mu\text{m}$  (Bi) und 4  $\mu\text{m}$  (Sb) berichtet. Zur Reduzierung der Partikelgrößen der käuflich erworbenen Metallpulver wurden diese mittels einer Scheibenschwingmühle am mineralogischen Institut der Universität Stuttgart gemahlen.

Es resultierten hieraus Partikelgrößen im Bereich von unter 10 µm (Sb) bzw. zwischen 10 und 30 µm (Bi), siehe Abbildung 11. Die Pulver wurden in das oben erwähnte Binde-/Lösemittelsystem eingearbeitet, und es konnten Prüflinge hergestellt werden, die einen messbaren Widerstand aufwiesen. Dieser lag zwischen einigen 100 bis mehreren 1000 Ohm. Jedoch waren auch mit diesen Pastenformulierungen keine reproduzierbaren Ergebnisse zu erzeugen.



**Abbildung 11: Bi-Partikel, Durchmesser: 70 bis 120 µm**

**Abbildung 12: Sb-Partikel, Durchmesser: 33 bis 60 µm**

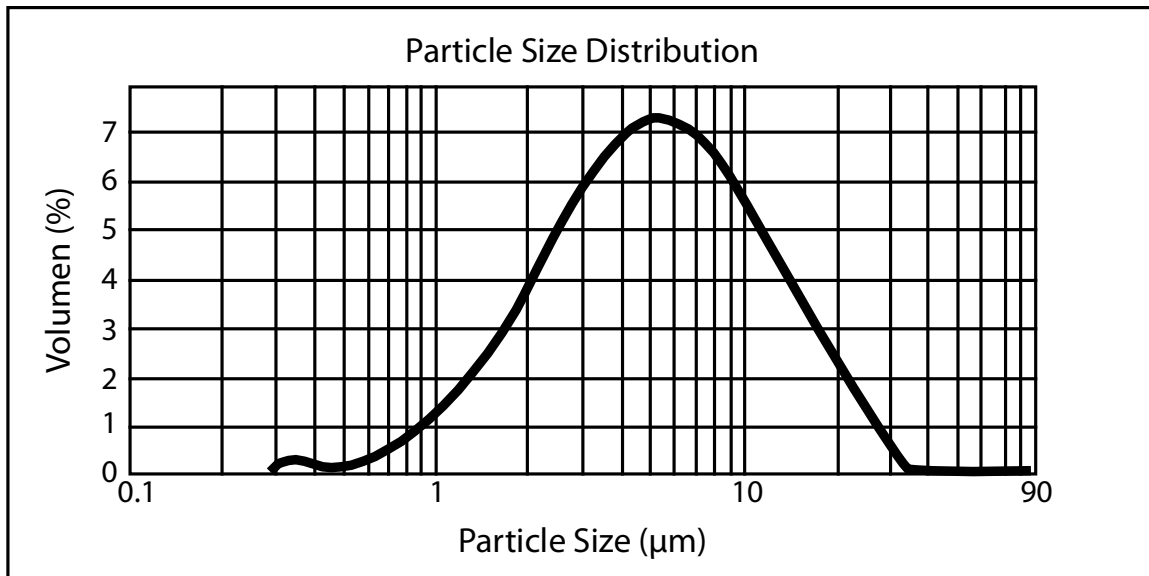
**Abbildung 13: Ni-Partikel, Durchmesser: 5 bis 6 µm**

Die Oxidationsanfälligkeit der Partikel war erkennbar an einem merklichen Farbumschlag der Pulver. Dieser stellte sich bereits in wenigen Tagen nach dem Mahlen ein. Die Oxidationsneigung, die auch von Weber berichtet wurde, wird als größtes Problem bei der Herstellung von Bi/Sb-Pasten erachtet.

Weitere Versuche, die Oxidation der Partikel zu verhindern oder zumindest zu verlangsamen, schlugen fehl, so dass auf andere Materialien zurückgegriffen wurde, die zwar einen geringeren Seebeck-Koeffizienten aufweisen, aber in druckfähiger, liquider Form entweder erhältlich oder in diese ohne großen Aufwand zu bringen sind.

### **Pastenherstellung Forschungsinstitut für Pigmente und Lacke**

Parallel zu den eigenen Anstrengungen, eine Wismut-basierende Paste herzustellen, wurde durch einen Kontakt mit dem Forschungsinstitut für Pigmente und Lacke in Stuttgart (heute Fraunhofer IPA Stuttgart) die Möglichkeit eröffnet, dort eine Wismutpaste käuflich zu erwerben. Metallisches Wismut-Granulat (Durchmesser 1-2 cm) wurde dazu in Butanol auf einen durchschnittlichen Partikeldurchmesser <10 µm vermahlen und in ein Bindemittel eingearbeitet. Bei der Pastenherstellung kam eine Nanomühle, ein Dispermat sowie eine Schüttelmaschine mit Mahlkugeln zum Einsatz. Die gemahlene Pulver wurden mithilfe eines Additivs stabilisiert, um die Sedimentierung der Partikel zu verzögern. Die Mahlergebnisse wurden durch eine Teilchengrößenmessungen mit dem Mastersizer 2000 der Firma Malvern (Abbildung 14) dokumentiert.



**Abbildung 15: Statistische Verteilung der Partikelgrößen nach dem Mahlvorgang.**

Anschließend erfolgte die Einarbeitung des gemahlten Wismuts in das Bindemittel. Die erhaltenen Lackfilme wurden auf Oberflächen- und Durchtrittswiderstand mit dem Messgerät Milli- und Teraohmmeter Milli-TO3 der Firma Fischer Elektronik vermessen.

Für die Drucktests wurde die Paste über Nacht im Magnetrührer gerührt und für 20 min bei 6000 U/min mit einer Dissolverseibe (Durchmesser 2 cm) nachdispergiert. Die applizierte Farbschicht wurde 15 min im Umluftofen bei 140°C getrocknet und erzielte eine durchschnittliche Schichtdicke von  $30 \pm 5 \mu\text{m}$ . Anschließend wurden die folgenden Widerstandswerte ermittelt:

**Tabelle 3: Oberflächenwiderstände der in Ethylzellulose und Butanol eingearbeiteten Wismutpartikel .**

Oberflächenwiderstand der getrockneten Farbschicht		
	Messspannung	
Substrat	10 Volt	100 Volt
Glas	$5,7 \times 10^{10} \text{ Ohm}$	$1,5 \times 10^7 \text{ Ohm}$

Es lässt sich festhalten, dass bei Anwendung einer Schüttelmaschine mit einem nach der Größe optimierten Gemisch von Zirkoniumoxid-Kugeln, einer Zugabe vom Dispergierstabilisator und periodischer Kühlung des Mahlansatzes im flüssigen Stickstoff bis zum Gefrierpunkt von 1-Butanol von ca.  $-90^\circ\text{C}$  der erforderliche Zerkleinerungsgrad von Wismut ( $<10 \mu\text{m}$ ) erreicht werden konnte. Dabei bleibt jedoch der Großteil des Mahlgutes auf der Oberfläche von Mahlkörpern haften und muss in einem separaten Vorgang wiedergewonnen werden. Die gewonnenen Wismutpartikel lassen sich in einen Ethylzellulose-Lack im stabilen und nicht geflockten Zustand einarbeiten. Die Widerstandsmessungen der erhaltenen Lackfilme weisen auf eine geringe elektrische Leitfähigkeit hin.

## Weitere thermoelektrische Materialien

Für die weitere Untersuchung der drucktechnischen Herstellung von TEGs wurde auf Basis eines im Forschungsprojekt PrintAkku an der Hochschule der Medien bewährten Binde-/Lösemittelsystem (Ethylzellulose gelöst in einem Alkohol) eine Paste aus Nickelpartikeln hergestellt. Der Seebeck-Koeffizient von Nickel ( $-15 \mu\text{VK}^{-1}$ ) liegt zwar weit unter dem von Wismut ( $-65 \mu\text{VK}^{-1}$ ) aber man erhält mit der Nickelpaste brauchbare und vor allem reproduzierbare elektrische Leitfähigkeit, siehe Tabelle 4. Diese Paste diene als Vergleichsreferenz für weitere Versuche.

**Tabelle 4: Seebeck Koeffizienten ausgewählter Elemente**

**Quelle: (25)**

Element	Te	Sb	W	Cu	Ag	Au	Zn	Al	C	Ni	Bi
Seebeck-Koeffizient [ $\mu\text{VK}^{-1}$ ] bezogen auf Pt	500	47	8	7,5	7,3	7	7	3,9	3	-15	-65
Pastenansatz	-	x	x	-	-	-	x	-	-	x	x
Reproduzierbare Ergebnisse	-	-	-	-	-	-	-	-	-	x	-

Im Rahmen eines studentischen Projektes wurden weitere Metalle (W, NiCr, Sn) in eigenen Pastenformulierungen eingearbeitet und deren (thermo-)elektrische Eigenschaften geprüft. Leider konnte mit keinem der verfügbaren Pulver eine funktionale Paste hergestellt werden. Im Falle der NiCr-Legierung muss davon ausgegangen werden, dass bereits bei der Herstellung der Partikel diese oxidieren. An dieser Stelle kann festgehalten werden, dass die Pastenentwicklung aus thermoelektrisch hochwertigen Metallen und Halbmetallen ein sehr risikoreiches und zeitintensives Unterfangen darstellt mit ungewisser Aussicht auf Erfolg. Deshalb wurden ab diesem Zeitpunkt keine Anstrengungen mehr unternommen, eine eigene Paste aus thermoelektrisch hochwertigen Materialien zu entwickeln. Die weiteren Arbeiten wurden mit weniger effektiven, aber drucktechnisch viel besser verarbeitbaren Materialpaarung von Nickel und PEDOT/PSS vorgenommen

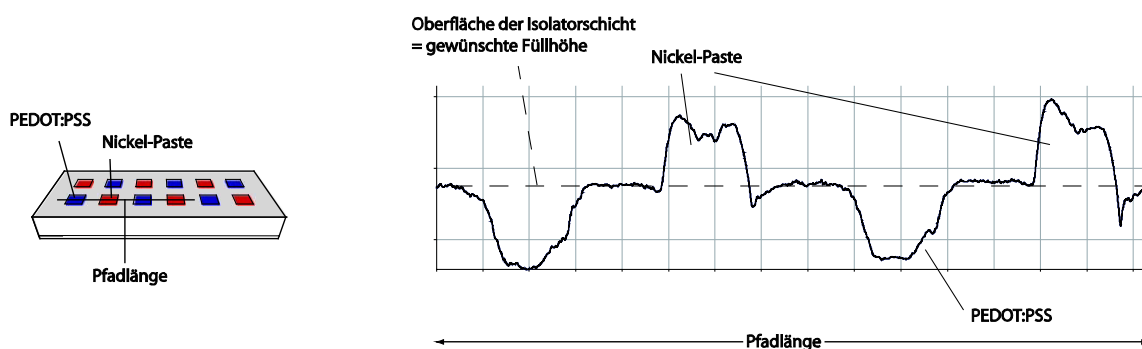
## Lotpasten

Ein zusätzlicher Ansatzpunkt zum Projektende hin war die Überprüfung einer kommerziellen Lotpaste, die in der Elektronikfertigung Anwendung findet. Auch hier wird zu einem gewissen Anteil Wismut verwendet. Dies dient vor allem dazu, den Schmelzpunkt der Lotpasten niedrig zu halten. Die Lotpaste besteht aus einem Binde-/Lösemittelmix und darin enthaltenem Lötgranulat, das in einem weiteren Schritt angeschmolzen werden muss. Durch diesen Umschmelzprozess werden die vereinzelt vorliegenden Kugeln des Granulats zu einem metallisch leitenden Festkörper. Leider war dieser Versuch nicht erfolgreich, da die Umschmelztemperatur des eingesetzten Lots für die Anwendung auf polymerem Substrat zu hoch war. Für weitere Forschungsvorhaben in diesem

Bereich würde sich die Überprüfung weiterer Lotpasten mit einem mit dem Substrat kompatiblen Schmelzpunkt anbieten.

### Verbesserung des Fließverhaltens der Nickelpaste

Unter der Verwendung von unterschiedlichen Nickelpartikeln, Lösemitteln und Additiven wurde die zu Beginn des Projekts verwendete Formulierung der Nickelpaste modifiziert und vor allem in ihren Fließeigenschaften verändert. Die Ausgangspaste (nachfolgend Ni70 genannt) zeigte Unzulänglichkeiten in Bezug auf Eintrocknungsverhalten während des Druckprozesses und Sedimentieren im Gebinde. Zudem war das Levelling-Verhalten – das Verfließen der Paste und die Ausbildung einer homogenen Oberfläche nach dem Druckprozess – nicht optimal. Die Ni70-Paste erzeugte ein kuppelartiges Schichthöhen-Profil, das über die Oberkante der Isolatorschicht hinausragt (siehe Abbildung 16, rechts). Diese Kuppel über der Isolator-Oberkante steht im Gegensatz zur Unterfüllung, die beim organischen thermoelektrischen Schenkelmaterial PEDOT:PSS erzielt wird. Während die Einflussnahme auf das Fließverhalten von PEDOT:PSS begrenzt ist, bietet die selbst formulierte Nickelpaste hingegen Variationsmöglichkeiten. Durch eine Formulierungs-Versuchsreihe wurde die Kuppelbildung reduziert, so dass die eingedruckte Nickel-Paste nur noch einen geringeren Aufbau über der Oberkante des Isolatormaterials erzeugt. Nachfolgende Druckschritte, wie z.B. das Aufdrucken des oberen Verbindungsisolators profitieren von dieser Maßnahme. Des Weiteren wurde im Rahmen dieser Versuchsreihe das Eindruckverhalten der thermoelektrischen Schenkel beurteilt. Durch Verwendung von Schablonendruck konnten die Eindruckergebnisse gegenüber dem Siebdruck sogar noch verbessert werden (26).



**Abbildung 16: Querschnitt durch die Kavitäten in der Isolatorschicht. Das Höhenprofil rechts zeigt deutlich, dass eine Unter- und Überfüllung der Kavitäten auftritt. Verantwortlich sind ein geringer Feststoffanteil (PEDOT:PSS) und ein nicht optimiertes Fließverhalten der Nickelpaste.**



## Fließverhalten der Nickel-Druckpaste beim Eindruck in die Kavitäten der Isolatorschicht

Die Ni70-Paste diene als Referenz, um die Wirksamkeit der Modifikationen in der Formulierung bewerten zu können. Die Modifikationen (vgl. Tabelle 5) sollten zu einer Verbesserung hinsichtlich der elektrischen Leitfähigkeit und des Einfüllverhaltens führen.

**Tabelle 5: Versuchsreihe zur Optimierung des Fließverhaltens und der elektr. Leitfähigkeit der Nickelpaste**

	Nickel Pulver	Vale T255™			Mischung Alfa Aesar und Vale T255™			Alfa Aesar		
		keines	BYK 180	BYK 2155	keines	BYK 180	BYK 2155	keines	BYK 180	BYK 2155
Lösemittel	Additiv									
Cyclohexanon		P01	P02	P03	P10	P11	P12	P19	P20	P21
Cyclohexanon und Butylglykolacetat		P04	P05	P06	P13	P14	P15	P25	P26	P27
Cyclohexanone und Ethylhexylacetat		P07	P08	P09	P16	P17	P18	P22	P23	P24

Das erste Kriterium zur Qualitätsbeurteilung der Nickelpasten stellt der tatsächlich gemessene ohmsche Widerstand dar. Dieser war nur bei den Pastenformulierungen P01-P09 hinreichend, weshalb auch nur diese zur weiteren Bewertung herangezogen wurden. Das beim Händler Alfa Aesar bezogene Nickelpulver scheint für die Herstellung von leitfähigen Druckpasten weniger geeignet zu sein als das Produkt Vale T255™. Die größeren Partikeldurchmesser von bis zu 7 µm des Pulvers von Alfa Aesar im Gegensatz zu den bis zu 3 µm Durchmesser der Vale T255™-Partikel dürfen als der Hauptgrund angenommen werden.

Die thermoelektrischen Materialien müssen in die Öffnungen der Isolatorschicht (Kavitäten) eingebracht werden, um über den elektrischen Kontakt mit den zuvor gedruckten unteren Verbindungsleitern ein Thermopaar zu bilden (siehe Abbildung 7). Der Eindruck der Schenkelmateriale in die Öffnungen erfolgte zunächst mittels Siebdruck. Die Ergebnisse waren jedoch schlecht, da die Kavitäten nur zum Teil gefüllt werden konnten. Bessere Ergebnisse wurden mit dem Schablonendruck erzielt. Der Einfluss der Abstände zwischen den Kavitäten in der Isolatorschicht wurde ebenso bewertet.

**Tabelle 6: Visuell bewertete Qualität der Farbübertragung im Schablonendruck**

<b>Bewertungsmatrix</b>									
Pastenansatz	P01	P02	P03	P04	P05	P06	P07	P08	P09
Abstand der Öffnungen									
0,50 mm	+	--	--	++	+	0	-	--	--
1,00 mm	+	-	++	+	-	0	-	--	--
1,50 mm	+	-	0	+	-	-	--	0	--
Gesamtbewertung	+	-	0	++	-	0	--	-	--
Elektrische Leitfähigkeit	+	--	-	++	-	-	++	--	-

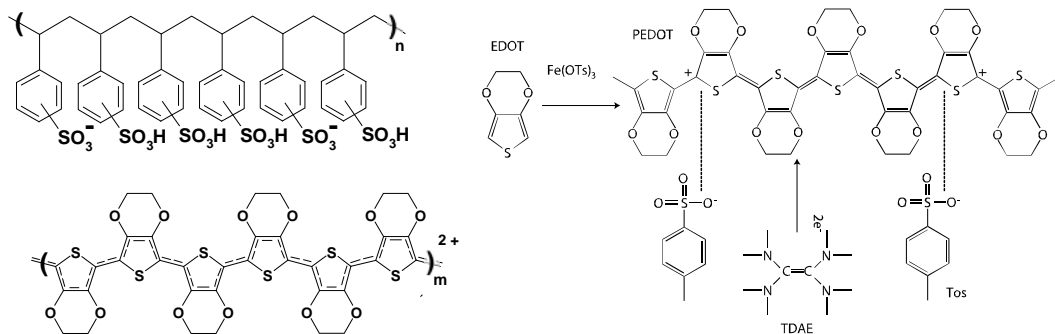
-- unbrauchbar; - nicht zufriedenstellend; 0 neutral; + gute Eigenschaften; ++ sehr gute Eigenschaften

In Tabelle 7 wurde die Vollständigkeit des Druckbildes und der Füllgrad der Vertiefungen in der Isolatorschicht bewertet. Das beste Ergebnis wurde mit den Pasten P01 und P04 erreicht. Beide Pasten weisen eine bessere elektrische Leitfähigkeit als die Referenzpaste Ni70 auf. Die Paste P07 zeigte ebenfalls eine gute elektrische Leitfähigkeit, wurde aber beim optischen Vergleich nicht gut bewertet. Genau gegenteilig verhält sich die Paste P03, die optisch bewertet gut abschneidet, allerdings in der elektrischen Leitfähigkeit hinter der Referenzpaste Ni70 liegt. Die Ergebnisse der Untersuchung des Einfüllverhaltens der Nickelpasten wurden während der 43. Konferenz des International Circle of Educational Institutes for Graphic Arts Technology and Management 2011 in Norrköping, Schweden präsentiert (26).

### 3.1.2. AP2 – Untersuchung der Verdruckbarkeit organischer Halbleiter

Die Forschungsaktivitäten an der Partnerhochschule Linköping (Schweden) widmen sich u.a. der Erkundung von funktionalen Polymeren und deren Verwendung in der organischen Elektronik. Am dortigen Abteilung ORGEL (= ORGAnic ELEctronics) ist der Projektmitarbeiter als Ph.D-Student eingeschrieben. Zum Forschungsschwerpunkt in Schweden gehört u.a. auch der Bereich thermoelektrischer Polymere. Im Frühjahr 2011 veröffentlichte die Arbeitsgruppe um Magnus Berggren und Xavier Crispin (Betreuer des Promotionsvorhabens) im renommierten Magazin "nature" einen Beitrag zur thermoelektrischen Performance von PEDOT-Tosylat, das in unterschiedlichen Oxidationsstufen untersucht wurde und sehr hohe Seebeck-Koeffizienten ( $> 500 \mu\text{VK}^{-1}$ ) erreichte (27). Ein weiteres interessantes Material ist das von Crispin, Bubnova et al. untersuchte TTF-TCNQ, dessen thermoelektrischen Eigenschaften auch in anderen Veröffentlichungen diskutiert wurde (28), (29). Während der Aufenthalte in Schweden erhielt der

Projektmitarbeiter die auf diesen Materialien (Abbildung 17) basierenden, im Unterauftrag für das Projekt angefertigten Pasten und konnte sie in seine gedruckten Strukturen einarbeiten und testen.



**Abbildung 17: Chemische Strukturen der organischen Materialien PEDOT:PSS (links) und PEDOT:Tosylat (rechts). Quellen: (27), (30)**

Im Labor der Universität Linköping wurden somit die in Stuttgart gedruckten ersten beiden Schichten des fünflagigen Aufbaus (siehe Abbildung 7) mit den thermoelektrischen Materialien PEDOT-Tosylat (PEDOT-Tos) und TTF-TCNQ komplettiert. Die erste Evaluierung der TEGs bestehend aus diesen Materialien konnte durch manuell eingefüllte Schenkel erfolgen. Beide Materialien sind nicht optimal im Siebdruck applizierbar, da die rheologischen Eigenschaften von PEDOT-Tos sowie von TTF-TCNQ nicht den Anforderungen an eine Siebdruckpaste entsprechen. Sie sind viel zu dünnflüssig. Zudem wird eine Nachbehandlung (Ausspülen von Eisen aus dem eingebrachten PEDOT-Tos) notwendig, ein Prozessschritt, der in einer "normalen" (grafischen) Maschinenkonfiguration nicht implementiert ist. Die Performance-Messungen an den Mustern erbrachten eine gegenüber den theoretisch zu erwartenden Werten eine viel zu geringe Leistung. Es konnte bisher nicht im Detail geklärt werden, worauf diese Diskrepanz zwischen Theorie und Realität begründet ist. Ein Erklärungsansatz ist, dass die vorgedruckten Silberleitbahnen (unterer Verbindungsleiter) durch die eingebrachten Chemikalien negativ beeinflusst werden. Aus Zeitgründen konnten diese Probleme nicht weiter untersucht werden.

Ein vollständig gedruckter und funktionsfähiger (wenngleich auch mit sehr schwacher Performance) TEG-Demonstrator, bestehend aus einer eigenen Nickelpaste und dem kommerziellen Produkt Clevios S V3 als Schenkel, konnte der Fachwelt während der Konferenz LOPE-C im Juni 2011 gezeigt werden. Die Ergebnisse wurden im Rahmen eines Fachvortrags präsentiert (31). Die Verdruckbarkeit von PEDOT:PSS ist moderat gut.

### 3.1.3. AP3 – Entwicklung eines optimierten Substrats

Im Produktportfolio des Projektpartners polifibra befinden sich einige Verbundmaterialien bestehend aus Polymer- und Metallfolie. Um möglichst viel Wärmeenergie in elektrische Energie wandeln zu

können, muss die thermische Ankopplung der TEGs an die Wärme- und Kältequelle optimiert werden. Durch die Verwendung von Verbundmaterialien wird die Wärmeleitfähigkeit des Substrats erhöht. Es stehen unterschiedliche Materialpaarungen und Materialparameter zur Auswahl. Eine abschließende Beurteilung, welche Kombination die besten Leistungsdaten ermöglicht, konnte nicht angestellt werden. Diese ist abhängig von der Produktionsweise – sei es nun ein kontinuierliches Rolle-zu-Rolle- oder ein intermittierendes bogenbasiertes Verfahren – und den thermischen Prozessschritten, die der TEG-Strukturierung nachfolgen müssen. Die Labortests ergaben, dass eine Mindestdicke des Verbundmaterials von 50 µm sinnvoll ist, um im Flachbettdruck eine unproblematische Verarbeitung zu gewährleisten. Bereits bei dieser Materialdicke sind die Druckparameter Siebdruckformdistanz und die Qualität des Vakuumschisches ausschlaggebend, ob eine gute Verarbeitung des Substrats möglich ist.

#### **3.1.4. AP4 – Findung einer optimierten Materialkombination**

Im Rahmen der Untersuchungen wurden zwei thermoelektrische Materialien gefunden, die bedingt gute Verdruckbarkeit und mäßige thermoelektrische Eigenschaften aufweisen, aber die prinzipielle Funktion eines drucktechnisch hergestellten TEGs exemplarisch demonstrieren. Anhand dieser zwei Materialien (Ni und PEDOT:PSS) werden typische Problemstellungen sichtbar, die auch für andere Materialkombinationen gültig sind, vor allem, wenn es in Zukunft gelingt, Druckpasten aus Materialien mit besseren thermoelektrischen Eigenschaften zu entwickeln. Diese Materialparameter betreffen vor allem die physikalischen und chemischen Eigenschaften wie z.B. die elektrische Leitfähigkeit, die Art und Dauer der Aushärtung, die Oxidationsneigung der Partikel in der Paste, die Größe und Form der Partikel sowie ihre Verteilung und die Sedimentationsneigung. Ein wichtiger Punkt ist die rheologische Optimierung der Pasten. Diese kann nur am konkreten Pastenansatz erfolgen, da unterschiedliche Partikel (Materialien) unterschiedliche Lösemittel, Additive und Bindemittel erfordern können.

#### **Isolatorschicht**

Die Isolatorschicht stellt gemäß dem Aufbau in Abbildung 7 die zentrale Druckschicht dar: sie bestimmt die Aufbauhöhe des TEG und die thermischen Verluste zwischen der warmen und kalten Seite des Generators. Erwünscht ist ein maximaler thermischer sowie elektrischer Widerstand. Zudem sollen die nachfolgenden Druckgänge auch bei hohem Aspektverhältnis zwischen Öffnungsbreite und Höhe der Schenkelöffnungen in der Isolatorschicht die vollständige Ausfüllung der Öffnungen (Kavitäten) mit den thermoelektrischen Materialien sowie einen guten elektrischen Kontakt zu den Verbindungsleitern auf dem Substrat gewährleisten. Hierfür ist die randscharfe

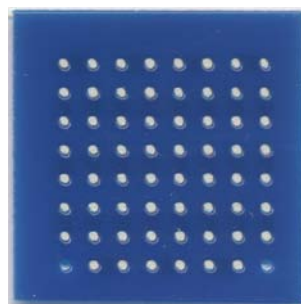
Strukturierung des Isolatorgitters (siehe Abbildung 18) essentiell. Diese randscharfe Übertragung des Druckbildes schließt mit ein, dass kein Isolatormaterial in den Kavitäten vorhanden ist.

Im Laufe des Projekts wurden verschiedene Druckpasten auf die Eignung getestet, als Isolatorschicht im gedruckten TEG zu fungieren. Da in der Regel alle Druckpasten Polymer-basiert sind, bestehen nur sehr marginale Unterschiede in den Wärmeleitfähigkeiten dieser Pasten. Entgegen der eigentlichen Erwartung an eine Druckfarbe, dass diese keine Lufteinschlüsse beim Druck- bzw. beim Aushärtvorgang zulässt, wären Lufteinschlüsse im Falle des Isolatormaterials sogar erwünscht, um hierdurch eine verminderte Wärmeleitfähigkeit zu erreichen. In die Evaluation unterschiedlicher Druckpasten wurde daher eine aufschäumende Farbe (engl.: puff ink) des Herstellers Printperfekt aufgenommen, die im Textildruck eingesetzt wird. Ein weiterer Ansatz war die Herstellung einer eigenen Druckfarbe auf Basis von Polystyrol. Diese zeigte zwar das erwünschte Schäumen während des Druckvorgangs, aber auch eine hohe Klebkraft, so dass die Verarbeitung der Farbe nicht gut war. Tabelle 8 zeigt die getesteten Materialien.

**Tabelle 8: Trockenfarbschichtdicke von ausgewählten Isolatormaterialien auf Substrat, einfach gedruckt**

Gewebetyp	Druckpaste		
	Printperfekt EX-TS	Polystyrol	SunChemical UV-Farbe
32-100 <sup>2</sup>	550µm	370µm	200µm

Die UV-härtende Druckfarbe CFSN 6052 zeigt im Vergleich zu den anderen Farben eine geringere Schichtdicke, hat aber den Vorteil der schnellen Strahlungshärtung. Hierdurch wird der mehrlagige Druck in zeitlich schneller Abfolge möglich, womit die Trockenfarbschichtdicke mit der Anzahl Druckvorgänge beliebig erhöht werden kann. Zudem weist diese UV-Farbe, die als Dielektrikum für den Gebrauch im Bereich der gedruckten Elektronik als Standardmaterial angeboten wird, eine gute Flexibilität und hervorragende elektrische Isolationseigenschaften auf.



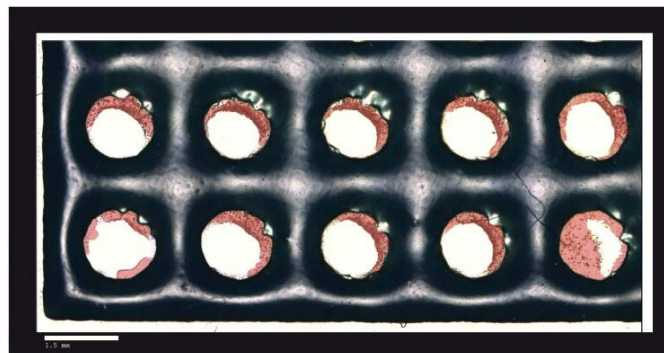
**Abbildung 18: Die mit UV-härtender Druckfarbe strukturierte Isolatorschicht mit Öffnungen (Kavitäten) für die thermoelektrischen Materialien.** **Bildquelle: (32)**

<sup>2</sup> Siebdruckgewebe werden nach folgendem Schema bezeichnet: n-d mit n = Fadenzahl pro cm und d = Fadendurchmesser in µm

Neben der Anzahl der Öffnungen pro Flächeneinheit sind die Öffnungsfläche und -tiefe wichtige Parameter bei der Herstellung der Isolatorschicht. Die Anzahl der Öffnungen bestimmt die Ausgangsspannung des TEG, da die Ausgangsspannung die Summe der in Reihe geschalteten Einzel-Thermopaare ist. Das bereits genannte Aspektverhältnis zwischen Öffnungsbreite bzw. Öffnungsfläche zur Tiefe der Öffnungen ist in zweierlei Hinsicht eine kritische Größe. Zum einen müssen die Öffnungen zuverlässig offen sein, um einen guten elektrischen Kontakt zwischen den thermoelektrischen Schenkelmaterialien und den Verbindungsleitern (oben sowie unten) zu gewährleisten. Andererseits muss aber auch die Öffnung selbst in den nachfolgenden Druckgängen durch thermoelektrische Materialien befüllbar sein. Es muss auf eine gute Abstimmung der Fließeigenschaften der Druckpaste und der Kavitäten bzw. des Isolatormaterials und des Aspektverhältnisses geachtet werden (siehe 3.1.1 Verbesserung des Fließverhaltens der Nickelpaste).

### **Verbesserung der Fließeigenschaften von Isolatormaterialien**

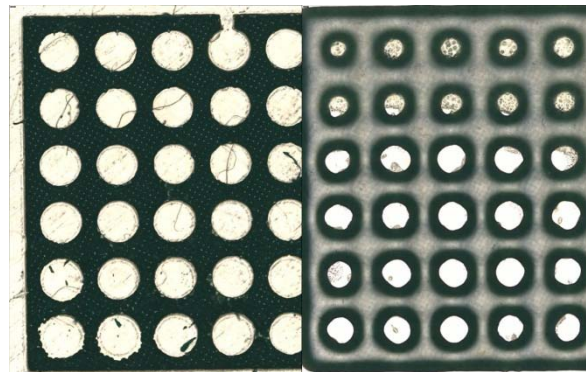
Neben den in Tabelle 8 untersuchten Materialien wurden weitere Druckfarben getestet, die ebenso wie die UV-Farbe von Sun Chemical die benötigte Isolationswirkung aufweisen. Darunter waren eine weitere UV-Farbe (Acheson) und eine Plastisolfarbe, die im Textildruck Einsatz finden. Die Pasten werden druckfertig geliefert, jedoch unterscheiden sie sich im Fließverhalten deutlich. In einer Abschlussarbeit (33) wurde die Optimierung der Materialien für die Herstellung der Isolatorschicht untersucht.



**Abbildung 19: Isolatorschicht gedruckt mit Sun Chemical UV-Farbe mit 3% Stellmittel (Gewebetyp 54-64). Die vermeintlich offenen Stellen im Isolator (Kavität) sind mit einer sehr dünnen, transparenten Schicht der UV-Farbe bedeckt. Zur besseren Sichtbarkeit wurden diese Bereiche im Bild eingefärbt. Quelle: (33)**

In (33) wurde vor allem die Kantengenauigkeit der offenen Flächen im Isolator (Kavität) betrachtet. Hierzu wurden unterschiedliche Gitterstrukturen erstellt, die sich in Abstand und Form der Kavitäten unterschieden. Zudem wurden zwei verschiedene Siebdruck-Gewebetypen verwendet. Alle drei untersuchten Farben (UV-Druckfarben von Acheson und Sun Chemical sowie eine Plastisolfarbe aus dem Bereich des Textildrucks) konnten in ihrem eigentlichen Lieferzustand nicht für

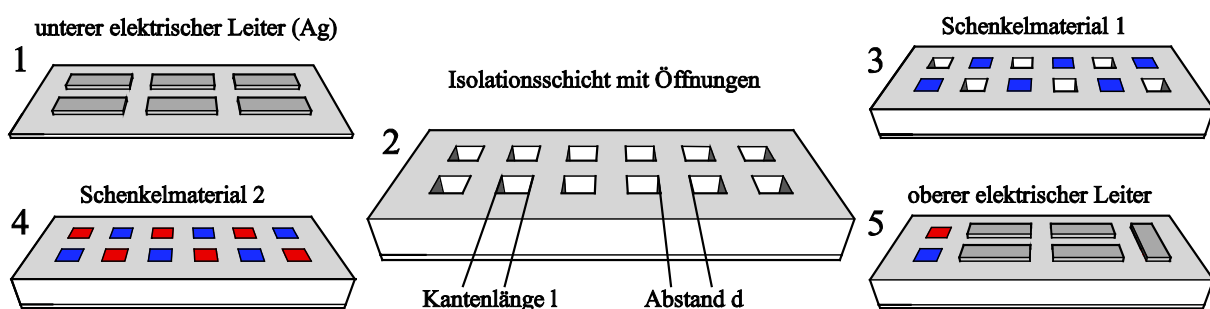
zufriedenstellende Ergebnisse sorgen, so dass die rheologischen Eigenschaften der Druckfarben mit einem sogenannten Stellmittel verändert wurden. Dieses Stellmittel - ein gängiges Hilfsmittel im Siebdruck - bewirkt eine Steigerung der Viskosität und beeinflusst ebenfalls die hier eher unerwünschte Thixotropie der Farbe. Durch die Viskositätserhöhung konnten die in Abbildung 19 abgebildeten transparenten, dünnen Farbfilme in den Kavitäten reduziert werden. Diese optisch schwer erfassbaren, sehr dünnen Farbfilme verhindern in den Kavitäten eine gute elektrische Kontaktierung der Schenkelmaterialien und der elektrischen Leiter.



**Abbildung 20: Qualitativer Vergleich zwischen Druckfarbe Acheson mit Stellmittelzugabe (links) und ohne. Es wird neben der besseren Öffnungsgüte der Kavitäten deutlich, dass die Oberfläche sowie die Flankenausbildung der Isolatorschicht sich in beiden Fällen unterscheiden. Quelle: (33)**

Unterschiedliche Grade der Stellmittelzugabe und deren Auswirkung auf die Übertragungsgenauigkeit der Kavitäten wurden optisch überprüft, (vgl. Abbildung 20). Alle drei untersuchten Druckfarben können die geforderte Bodenfreiheit und Kantenqualität liefern, jedoch unter unterschiedlichen prozentualen Stellmittelbeigaben und Druckparametern. Aus Produktionssicht sind UV-Farben vorzuziehen. Für die Verarbeitung aller drei Pasten bietet sich ein grobes Gewebe (54-64) an, da dieses eine noch ausreichend gute Auflösung bei der Strukturierung der offenen Flächen im Isolator bietet und gleichzeitig eine hohe Farbschichtdicke auf dem Substrat generiert (33).

### 3.1.5. AP5 – Optimierung der Drucktechnologie



**Abbildung 21: Fünflagiger (vertikaler) Aufbau eines gedruckten Thermogenerators.**

Schon sehr früh im Projekt hat man sich für den sog. vertikalen Aufbau des TEGs festgelegt, dessen aufeinanderfolgenden Assemblierungsschritte in Abb. 21 dargestellt sind. Die unterste Schicht auf dem Substrat (1) wird aus einem guten elektrischen Leiter (Silberpaste) gebildet. Auf diese Schicht wird ein thermisch sowie elektrisch isolierendes Material gedruckt (2). In dieser Isolatorschicht werden Öffnungen (Kavitäten) offen gelassen, die in den nachfolgenden Schritten (3) und (4) mit thermoelektrischen Materialien gefüllt werden. Die letzte Schicht bildet erneut ein guter elektrischer Leiter (5) (Silberpaste). Bereits im ersten Projektjahr erfolgte eine Untersuchung der dafür optimierten Druckformherstellung, da für die Schritte (2), (3) und (4) gedruckte Trocken-Farbschichtdicken im Bereich größer 100 µm gefordert sind. Im Siebdruck leistet zwar das Gewebe den Hauptbeitrag zur übertragbaren Pastenmenge, die Schablone spielt bei den hier vorzunehmenden Strukturierungen jedoch auch eine erhebliche Rolle. Die Untersuchung hatte zum Ziel, eine passende Emulsion für die Schablonenherstellung (mit einer sehr hohen Schablonenaufbaudicke) zu finden, eine Evaluierung der gebräuchlichen Gewebe vorzunehmen und den Einfluss verschiedener Faktoren auf die Schichterzeugung zu bewerten. Im Rahmen dieser breit angelegten drucktechnischen Untersuchung konnten die Schlüsselparameter der Schablonenherstellung (Siebdruck-Druckform) herausgearbeitet werden. Diese Untersuchung mündete in eine wissenschaftliche Veröffentlichung, die in der vierten Ausgabe (2011) des International Circular of Graphic Education and Research erschienen ist (34). Die in dieser Untersuchung gewonnen Erkenntnisse konnten für die weiterführenden Untersuchung bei der Erzeugung der Isolatorschicht sowie beim Druck der thermoelektrischen Schenkelmaterialien umgesetzt werden.

### **Beschichtungsmöglichkeit für hohe Emulsionsschichtdicken auf dem Gewebe**

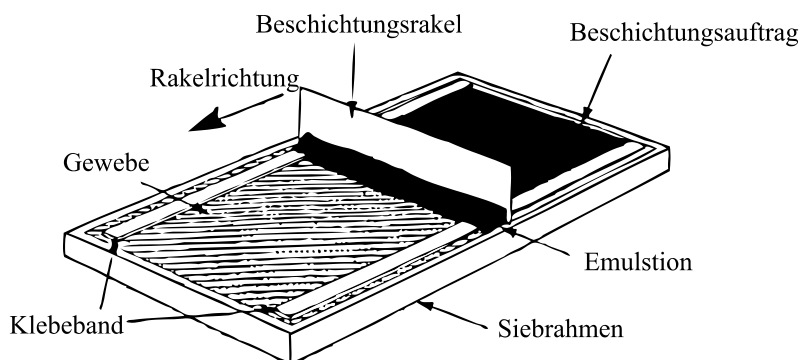
Für die Erzeugung hoher Schablonenaufbaudicken gibt es mehrere Möglichkeiten. Zum einen bieten sich sog. Kapillarfilme an, die auf das vorbereitete Gewebe des Drucksiebs appliziert werden. Diese Filme bestehen aus photosensitiver Emulsion, die auf einen Trägerfilm aufgebracht wurde. Der Vorteil dieser Kapillarfilme liegt in der Homogenität der Emulsionsfilme auf dem Trägermaterial und der Glätte auf der Druckformunterseite. Diese spiegelt sich in einem geringen Rauheitswert der Schablonenoberflächen wider. Nachteile sind in der gegenüber den klassischen Flüssig-Emulsionen geringeren Auflagenbeständigkeit, der komplizierteren Applizierung der Filme und der Kosten dieser zu sehen.





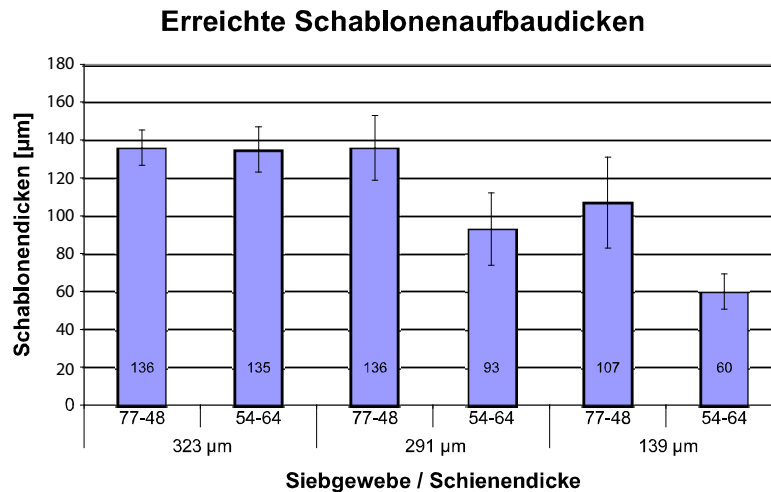
**Abbildung 22: Kapillarfilme werden auf das vorher angefeuchtete Gewebe auf die Druckseite des Siebs aufgerollt. Bei hohen Filmstärken wird das zusätzliche Verkleben mit einer speziellen Emulsion von der Rakelseite notwendig.** **Quelle: (35)**

Die zweite Möglichkeit, hohe Schablonenaufbaudicken zu erzeugen, besteht in der Verwendung von speziellen Dickschicht-Emulsionen, z.B. die in diesem Projekt verwendete S295HV von Fa. Kiwo. Die Emulsion ist von den Fließeigenschaften vergleichbar mit konventionellen Emulsionen, was einer Applizierung in einem Beschichtungsautomaten entgegenkommt. Allerdings müssen auch mit dieser Emulsion mehrere Beschichtungsvorgänge erfolgen, um eine gewisse Schablonenaufbaudicke zu erreichen. Diese Beschichtungsvorgänge müssen unter Umständen durch eine Zwischentrocknung im Trockenofen unterbrochen werden, so dass ein zeitlicher Aufwand entsteht.



**Abbildung 23: Beschichtungsvariante zur Herstellung von Dickschichtschablonen mit geringem zeitlichen Aufwand.** **Quelle: (35)**

Durch den Einsatz der in Abbildung 23 beschriebenen Beschichtungsvariante konnten Dickschichtschablonen mit geringerem zeitlichem Aufwand hergestellt werden als dies der Fall mit Beschichtungsautomaten wäre. Gerade bei Untersuchungen mit vielen unterschiedlichen Gewebetypen und vielen unterschiedlichen Druckformen kann durch eine schnelle Beschichtungsvariante viel Zeit eingespart werden.



**Abbildung 24:** Die erreichte Schablonenaufbaudicke unter Verwendung der in Abbildung 23 dargestellten Beschichtungsvariante. Der große Fehlerbalken vor allem beim 77-48 verdeutlicht inhomogene Schichtdicke der Schablone. Die „Schienendicke“ entspricht der Klebebanddicke aus Abbildung 23. Quelle: (33)

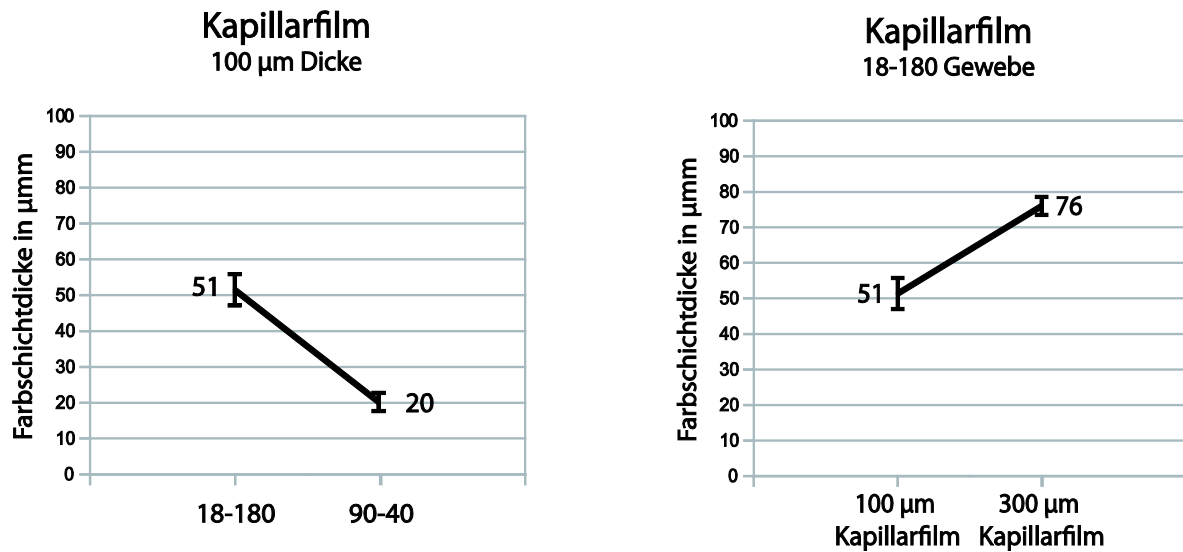
Die in Abbildung 23 dargestellte Beschichtungsvariante weist u.U. hohe Schwankungen bezüglich der erreichten Schablonenaufbaudicken auf. Bei Anwendungen, die eine gute Homogenität der Schablonenaufbaudicke voraussetzen, ist die Beschichtungsvariante nicht sinnvoll. In diesem Fall ist die Applizierung der Kopierschicht mittels Beschichtungsautomaten in mehreren Schritten zielführender, wenn auch zeitaufwändiger. Bei Laborversuchen, die eine große Anzahl an unterschiedlichen Druckformen bedingen, ist die Beschichtungsvariante nach Abbildung 23 vorteilhaft. Es fällt auf, dass die nominale Schichtdicke der Rakelaufgabe (in Abbildung 23 Klebeband genannt) nicht erreicht werden kann.

#### **Einfluss des Siebdruckgewebes auf die Schichtdicke der Isolatorstruktur**

Die Erzielung hoher Farbschichtdicken (Größenordnung > 100 µm) ist nicht nur beim Drucken der thermoelektrischen Schenkel wichtig. Durch eine gute räumliche und wärmeisolierende Trennung der heißen und kalten Seite des thermoelektrischen Generators kann der Temperaturgradient besser aufrecht erhalten bleiben. So ist eine möglichst dicke, thermische isolierende Schicht als Abstandhalter zwischen der heißen und der kalten Seite erstrebenswert. In Tabelle 8 wurden bereits die für die Isolierschicht untersuchten Druckfarben und die damit erzielten Farbschichtdicken aufgelistet.

Die umfassende Evaluierung der Einflussgrößen auf die im Siebdruck erzielbare Farbschichtdicke auf flexiblem Substrat fand im Rahmen einer Abschlussarbeit (34) statt. Zu den untersuchten Parametern gehörten die Schablonenschicht (Kapillarfilm oder Flüssig-Emulsion), die Gewebeeigenschaften Fadenanzahl bzw. Fadendicke sowie die Strukturbreite der zu übertragenen Bildinformation

(Druckvorlage). In sog. Haupteffekt-Diagrammen konnte der Einfluss der Parameter auf die Ausbildung der Trockenfarbschichtdicke auf dem Substrat dargestellt werden.



**Abbildungen 25 und 26:** Die Haupteffekt-Diagramme zeigen die Einflüsse der Parameter "Gewebeeigenschaften" und der "Schablonendicke". Es wird deutlich, dass eine sinnvolle Kombination beider Parameter zu einer maximalen Farbschichtdicke auf dem Substrate führt.

Der Vergleich der Haupteffekt-Diagramme zeigt deutlich den großen Einfluss des Gewebes auf die übertragene Farbschichtdicke. Die Erhöhung der Farbschichtdicken auf dem Substrat mit Hilfe einer extrem hohen Schablonenaufbaudicke ist begrenzt. Wie im rechten Diagramm dargestellt, wird durch eine Verdreifachung der Schablonendicke eine Erhöhung der Farbschichtdicke um 50% (1,5 x Ausgangswert) erreicht.

#### **Abhängigkeit des Gewebeeinflusses von der Strukturbreite der zu druckenden Elemente**

Der Einfluss des Schablonenträgers (Gewebe) auf die erzielbare Farbschichtdicke (Profilhöhe der Stege zwischen den Kavitäten) ist in den beiden Diagrammen in Abbildung 27 dargestellt. Die Diagramme zeigen Profillinien, die mit einem 3-D Mikroskop (Fa. alicona Typ Infinite Focus) von den Stegstrukturen, die die Kavitäten separieren (vgl. Abbildung 18), erstellt wurden. Zur besseren Vergleichbarkeit wurden die Profillinien der unterschiedlich breiten Stegstrukturen an der linken Flanke startend übereinander gelegt. Die Stegbreite variiert zwischen 0,25 µm und 1,00 µm. Die Abstände der Öffnungen (Kavitäten) haben einen Einfluss auf die Ausbildung der Höhe des Profilquerschnitts der Stege. Das gröbere Gewebe (54-64) erzeugt erwartungsgemäß eine höhere Farbschichtdicke.

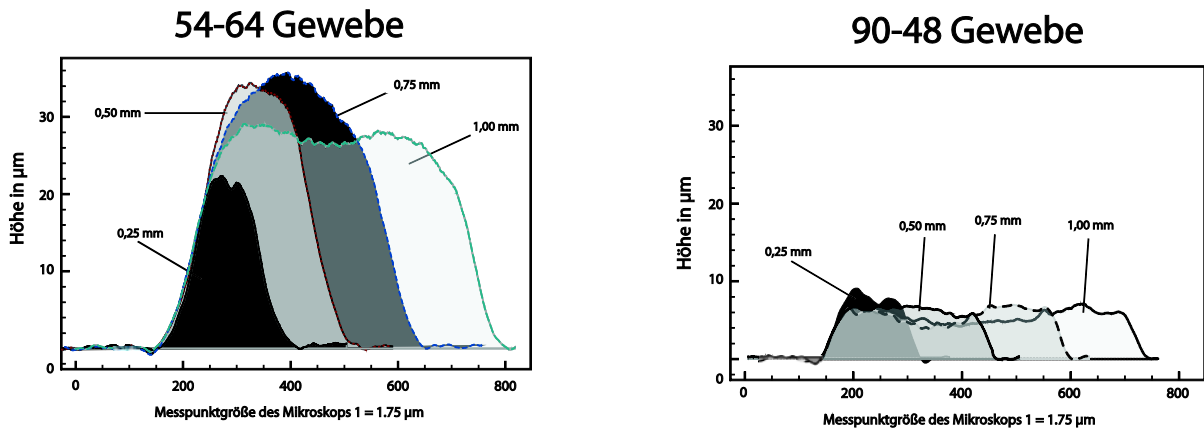


Abbildung 27: Einfluss des Siebdruck-Gewebes auf das Querschnittsprofil der Stege zwischen den Kavitäten.

Erwartungsgemäß wächst mit breiterer Grundfläche der Stege die Profilhöhe. Allerdings nur bis zum Gitterabstand von 0,75 mm. Beim feineren Gewebe (90-48) unterscheiden sich die Schichtdicken nur marginal. Hier verliert sich offenbar der Einfluss der Schablonenaufbaudicke.

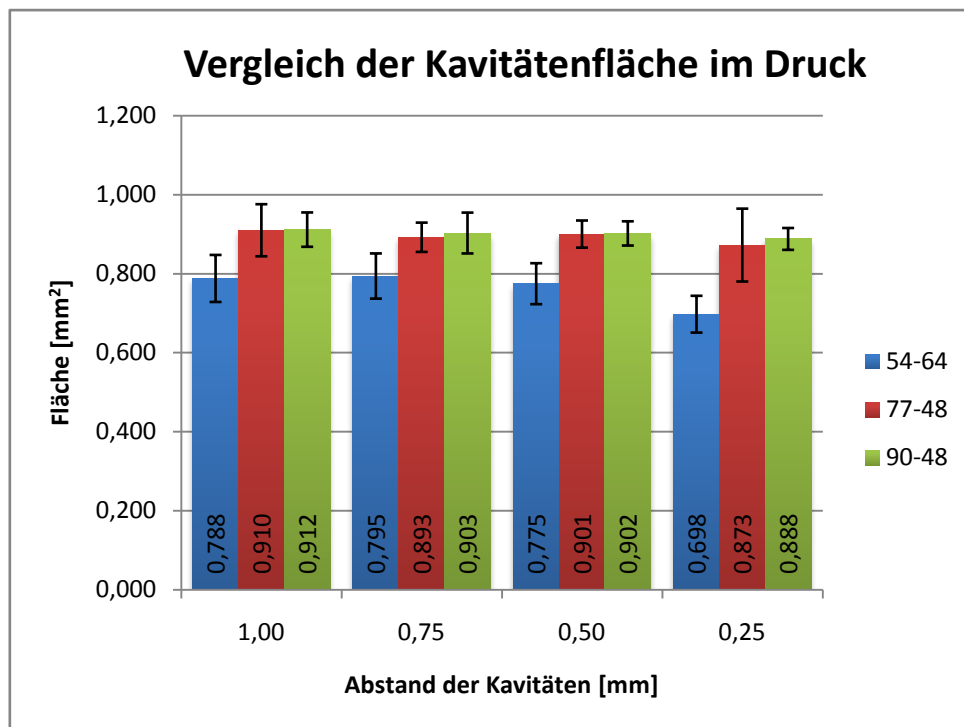


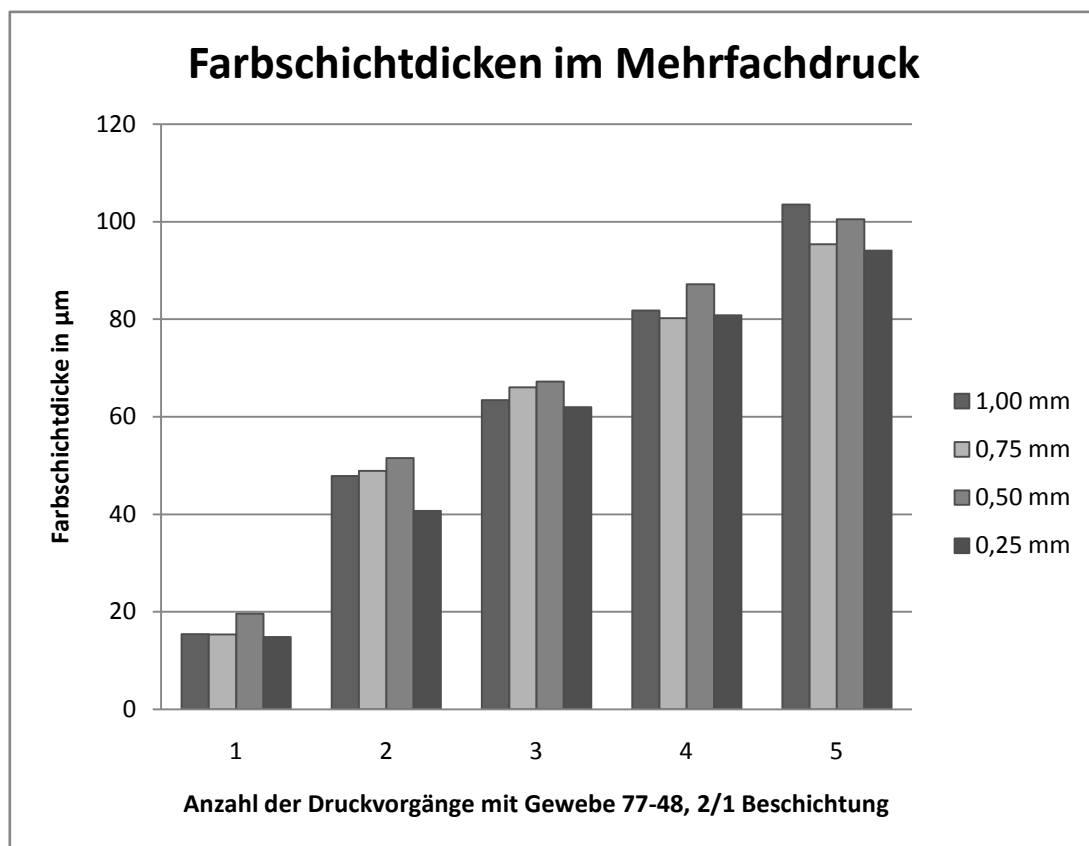
Abbildung 28: Das Diagramm zeigt den Einfluss der Gitterstruktur und des Gewebetyps auf die Reduzierung der offenen Flächen in der Isolatorschicht.

Die im Mikroskop ausgemessene offene Fläche der Kavitäten beschreibt den Einfluss der Stegverbreiterung durch „Auslaufen“ der Druckfarben. Je feiner die Abstände der Kavitäten sind, desto stärker ist das „Zulaufen“ der Böden der Kavitäten. In Abbildung 28 zeigt sich, dass bei der

geringsten Gitterstruktur (0,25 mm) und dem größten Siebgewebe die größte Abweichung von der nominellen Öffnungsfläche (= 1 mm<sup>2</sup>) zu messen ist. Diese Reduktion an sich beeinflusst das thermoelektrische Verhalten des TEG, da die wirksame Fläche der thermoelektrischen Materialien reduziert wird.

### Mehrfacher Übereinanderdruck zur Erhöhung der Isolatorschichtdicke

Je dicker die Isolatorschicht aufgebracht werden kann, desto größer wird der aufrecht zu erhaltende Temperaturgradient sein und desto besser die Performance des TEG. Deshalb wurde versucht, die Isolatorschicht durch mehrfachen Übereinanderdruck zu erhöhen, siehe Abbildung 29.

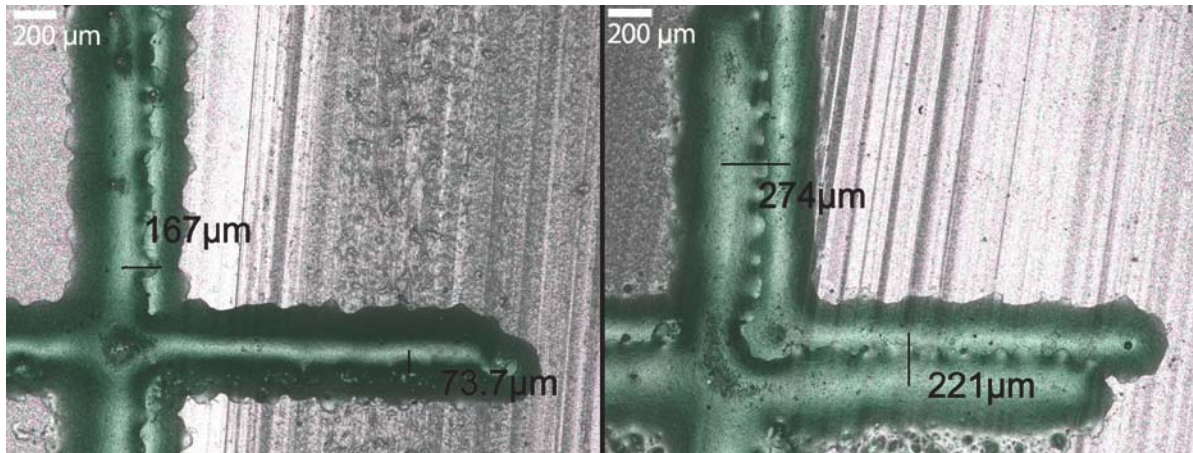


**Abbildung 29: Zunahme der Farbschichtdicke auf dem Substrat beim mehrfachen Übereinanderdruck mit dem Gewebetyp 77-48, 2/1 Beschichtung (2fach Rakelseite, 1fach Druckseite)**

Die Problematik des Übereinanderdrucks besteht darin, die darunter liegende Struktur exakt wieder zu treffen. Die Abweichung zwischen erstem und Wiederholungsdruck (Passerfehler) ist für eine Versuchsreihe in Tabelle 9 gemäß Abbildung 30 aufgeführt. Es fällt auf, dass auch der „gute“ Übereinanderdruck nicht zu 100% deckungsgleich ist. Dies liegt bei diesem Versuch in der manuellen Anlage des Substrats begründet. Bei einem industriellen Prozess kann der Passerfehler auf wenige Hundertstel Millimeter reduziert werden. Nachteilig ist jedoch, dass durch den Übereinanderdruck die offene Fläche in der Isolatorschicht nochmals reduziert wird.

**Tabelle 9: Mittelwerte und Standardabweichungen des zweifachen Übereinanderdrucks.**

Strukturabstand (Öffnungen) in mm	0,25		0,50		0,75		1,00	
Achsen	x	y	x	y	x	y	x	y
Mittelwert in $\mu\text{m}$	207	140	205	146	199	126	209	96
Standardabweichung in $\mu\text{m}$	17	41	24	38	25	21	18	28



**Abbildung 30: Mikroskopaufnahme eines guten zweifachen Drucks (links) und eines Drucks mit hohem Passerfehler (Verschiebungen in x- und y-Richtung anhand einer Passmarke)**

### 3.1.6. AP6 – Konzeption eines Herstellungsprozesses

Dieses Arbeitspaket wurde nicht in der geplanten Form bearbeitet, da bislang keine geeignete Materialkombination gefunden werden konnte. Ein Herstellungsprozess macht nur dann Sinn, wenn bereits die Materialeigenschaften der Verdruck- und Bedruckstoffe feststehen und ausgehend vom Druckprodukt die Produktion geplant werden kann. In den Labortests wurde gezeigt, dass die im Rahmen des Projektes entwickelte Ni-Paste gut im Flachbett-Siebdruck appliziert werden kann. Durch die Einstellung der Fließeigenschaften kann diese Druckpaste auch für den Rotationssiebdruck optimiert werden, der eine geringere Viskosität des Verdruckstoffs voraussetzt. Andererseits gibt es auch Maschinenkonfigurationen, die eine Rolle-zu-Rolle-Produktion mit Flachbett-Druckformen ermöglicht, so dass die Erkenntnisse aus dem Labor sehr gut in die Produktionsstätte übertragen werden kann. Hinsichtlich der organischen Materialien stehen noch größere Hürden einer Umsetzung in Produktionsumgebung im Weg. Die größte Hürde stellt der geringe Feststoffgehalt von z.B. PEDOT:PSS dar. Da dieser maximal bei etwa 2 % liegt, muss der thermoelektrische Schenkel bestehend aus PEDOT:PSS mehrfach übereinander gedruckt werden.

## Entwicklung eines mathematischen Modells für (gedruckte) TEGs

Anstatt eines Produktionsprozesses wurde ein theoretisches Modell zur Designoptimierung entwickelt. Bei vorgegebenen elektrischen und thermoelektrischen Parametern (z.B. nach Tabelle 10) können die geometrischen Eingangsgrößen ermittelt werden und umgekehrt. Zwei Beispiele sind in Tabelle 11 und Tabelle 12 aufgeführt. In Tabelle 11 sind die elektrischen Parameter durch die Anwendung vorgegeben und die geometrischen Parameter werden hiervon abgeleitet (21). Im Beispiel nach Tabelle 12 werden die geometrischen Eigenschaften des TEG vorausgesetzt und die maximal erreichbaren elektrischen Parameter an einem Beispiel der Materialpaarung TTF-TCNQ und PEDOT:Tosylat berechnet.

**Tabelle 10: In Veröffentlichungen genannte thermoelektrische Materialien für gedruckte TEGs.**

Materialien	$S$ ( $\mu\text{V K}^{-1}$ )	$\rho$ (Ohm cm)	$\lambda$ ( $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$ )
Nickel (Ni)	-19 [1]	$2.5 \times 10^{-2}$ [2]	90.7 [1]
TTF-TCNQ	-18 [3] – -48 [1]	$1 \times 10^{-3}$ [4]	0.34 (3) - 1 [1]
PEDOT:PSS	20 – 30 [6]	$2 - 3.3 \times 10^{-3}$	0.17 [7] – 0.2
PEDOT:Tosylat	40 [8]	$3.3 \times 10^{-3}$ [8]	~ 0.35 [8]
n-type $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Epoxy}$	-159 [5]	$12.5 \times 10^{-2}$ [5]	0.48 [5]
p-type $\text{Bi}_2\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3/\text{Epoxy}$	272 [5]	$6.9 \times 10^{-2}$ [5]	0.52 [5]
PET / PA 6.6	–	–	0.24 [9] / 0.24 [10]

[1] (28); [2] (36); [3] (37); [4] (38 S. 23); [5] (6); [6] (39); [7] (40); [8] (27); [9] (41 S. 38); [10] (42) zitiert in (43 S. 17)

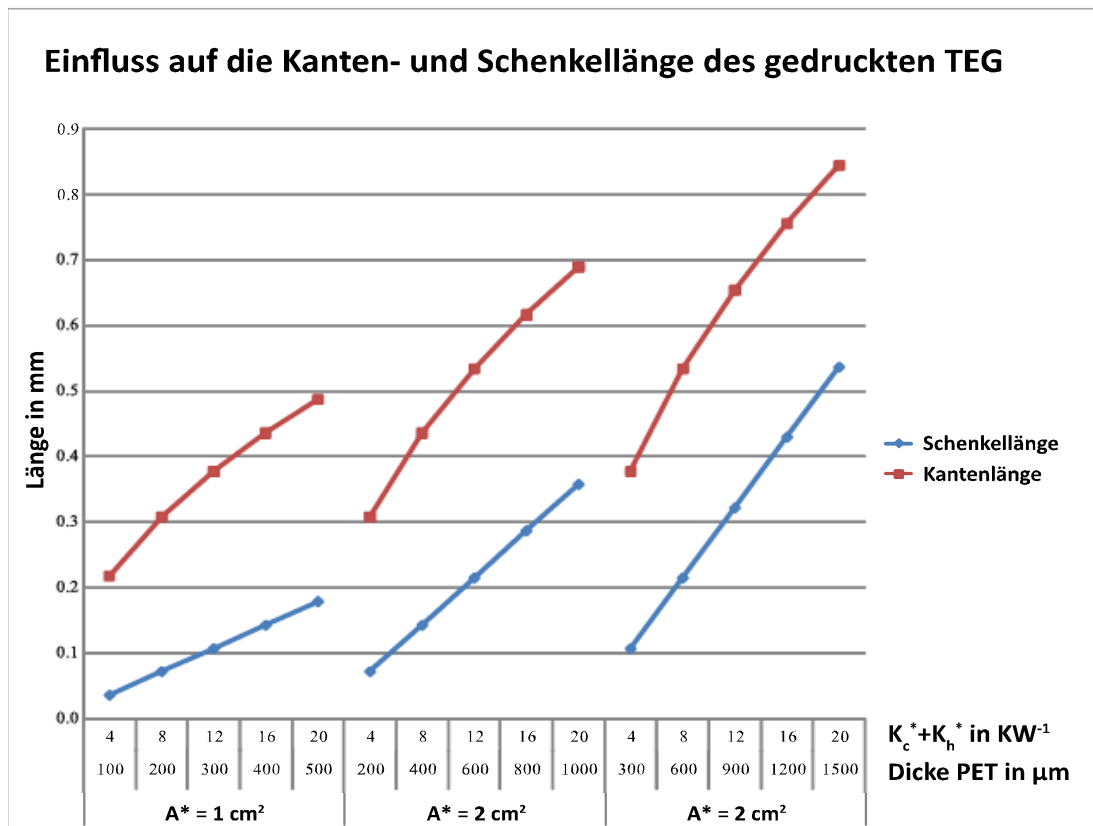
**Tabelle 11: Optimierte Design-Parameter unter der Verwendung von  $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Epoxy}$  and  $\text{Bi}_2\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3/\text{Epoxy}$ .**

<u>Eingangswerte</u>		<u>Berechnete Werte</u>	
Spannung $U_{last}$	0.5 V	Schenkellänge $l$	101 $\mu\text{m}$
Power $P_{last}$	1 mW	Anzahl der Thermopaare $m$	1536
Lastwiderstand $R_{last}$	250 Ohm	Querschnittsfläche	des 1.23 $\text{mm}^2$
Strom $I$	2 mA	TEG-Fläche $A_g$	150.7 $\text{cm}^2$
Untere Temperatur $T_0$	27 °C	Thermischer Widerstand $K_g$	0.0539 $\text{KW}^{-1}$
Obere Temperatur $T_1$	30 °C	Thermischer Widerstand $K_c+K_h$	0.0551 $\text{KW}^{-1}$
Thermischer Widerstand $K_c^*+K_h^*$ für die Fläche $A^* = 1 \text{ cm}^2$	8 $\text{KW}^{-1}$	Thermischer Widerstand von PA 6.6, Dicke = 200 $\mu\text{m}$ , $A = A_g$	0.0553 $\text{KW}^{-1}$

**Tabelle 12: Optimierte elektrische Parameter unter Verwendung von TTF-TCNQ ( $S = -48 \mu\text{VK}^{-1}$ ,  $\rho = 1 \times 10^{-3} \text{ Ohm cm}$ ,  $\lambda = 0.35 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ) und PEDOT:Tosylat ( $S = 40 \mu\text{VK}^{-1}$ ,  $\rho = 3.3 \times 10^{-3} \text{ Ohm cm}$ ,  $\lambda = 0.34 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ).**

<u>Eingangswerte</u>		<u>Berechnete Werte</u>	
Schenkellänge $l$	200 $\mu\text{m}$	Anzahl der Thermopaare $m$	1875
Schenkelfläche $A_{leg}$	1 $\text{mm}^2$	Ohm'scher Widerstand TEG $R_g$	16,1 Ohm
TEG-Fläche $A_g$	150 $\text{cm}^2$	Lastwiderstand $R_{load}$	16,7 Ohm
Untere Temperatur $T_0$	27 $^\circ\text{C}$	Spannung unter Last $U_{last}$	0,126 V
Obere Temperatur $T_1$	30 $^\circ\text{C}$	Elektrischer Strom $I$	6,6 mA
		Leistung an der Last $P_{last}$	0,95 mW
		Thermischer Widerstand $K_c+K_h$	0,1413 $\text{KW}^{-1}$
		Thermischer Widerstand von PET, Dicke = 200 $\mu\text{m}$ , $A = A_g$	0,1472 $\text{KW}^{-1}$

In Abbildung 31 sind die Ergebnisse der Rechnung für die Materialpaarung TTF-TCNQ und PEDOT:Tosylat grafisch aufgetragen.



**Abbildung 31: Das Diagramm zeigt die Abhängigkeit der geometrischen Parameter Kanten- und Schenkellänge der thermoelektrischen Materialien ( $a$  und  $l$ ) vom thermischen Widerstand  $K_c^*+K_h^*$ , der entsprechenden Fläche  $A^*$  und der entsprechenden Substratdicke (PET).**



## Literaturverzeichnis

1. **Hng, Huey Hoon.** Harvesting Waste Energy - Nanostructured Thermoelectric Materials. [Online] 04 16, 2012. [Cited: 10 24, 2012.] <http://www.azonano.com/article.aspx?ArticleID=2996>.
2. **Punt, Wladimir.** Micropelt Download Pages. [Online] 2012. [Cited: 10 29, 2012.] [http://www.micropelt.com/down/micropelt\\_energyharvesting\\_june\\_2012.pdf](http://www.micropelt.com/down/micropelt_energyharvesting_june_2012.pdf).
3. **Albert-Ludwigs-Universität Freiburg.** Micro Energy Harvesting. [Online] [Cited: 10 23, 2012.] <http://www.meh.uni-freiburg.de/>.
4. *Small Thermoelectric Generators.* **Snyder, G. J.** 2008, Interface, p. 54.
5. *New high density micro structured thermogenerators for stand alone sensor systems.* **Bottner, H., et al.** 2007. Proc. 26th Int. Conf. Thermoelectrics ICT 2007. pp. 306-309.
6. **Chen, A., Madan D. Koplów M. Wright P. Evans J.** Dispenser Printed Thermoelectric Energy Generators. *Dispenser Printed Thermoelectric Energy Generators.* 2010.
7. *Thermoelectric Materials, Phenomena, and Applications: A Bird's Eye View.* **Tritt, T. M. and Subramanian, M.A.** March 2006, MRS BULLETIN, Vol. 31, pp. 188-198.
8. **Czichos, H., [ed.].** *Hütte: Die Grundlagen der Ingenieurwissenschaften.* Berlin : Springer, 1989. Vol. 29.
9. *Overview of Thermoelectric. Power Generation. Technologies in Japan.* **Kajikawa, Takenobu.** Camden Yards, Baltimore, MD : U.S. Department of Energy, 2012. Proceedings of 3rd Thermoelectrics Applications Workshop 2012.
10. *Thermoelectrics with earth abundant elements: High performance p-type PbS nanostructured with SrS and CaS.* **Zhao, L.-D., He J. Kanatzidis M. G. Dravid V. P. Wu C.-I. Hogan T. P. Zhou X. Uher C.** 18, 2012, Journal of the American Chemical Society, Vol. 134, pp. 7902-7912.
11. **Hendricks, T., Choate W.T.** *Engineering scoping study of thermoelectric generator systems for industrial waste heat recovery.* US Department of Energy, Washington, D.C. 2006. Tech. rep.
12. **Deutsche Bundesregierung.** Weltweit einzigartige Infrastruktur zur Erforschung organischer gedruckter Elektronik. [Online] [Cited: 10 26, 2012.] <http://www.hightech-strategie.de/de/2629.php>.
13. **Potje-Kamloth, Dr. Karin.** Organische Thermoelemente zur autarken Energieversorgung. [Online] 12 31, 2011. [Cited: 10 26, 2012.] <https://www.imm-mainz.de/index.php?id=2077>.
14. **KIT-Innovationsmanagement.** Strom aus Kunststoff erzeugen. [Online] [Cited: 10 26, 2012.] [http://techtransfer.ima.kit.edu/ResearchToBusiness/index.php?option=com\\_content&view=article&id=479&Itemid=55&lang=de](http://techtransfer.ima.kit.edu/ResearchToBusiness/index.php?option=com_content&view=article&id=479&Itemid=55&lang=de).
15. *Development of flexible micro thermoelectric generators.* **Glatz, Wulf.** s.l. : ToÿnningDer Andere Verlag, 2008.
16. *Coin-size coiled-up polymer foil thermoelectric power generator for wearable electronics.* **Weber, J., et al.** 1, 2006, Sensors and Actuators A: Physical, Vol. 132, pp. 325-330. The 19th European Conference on Solid-State Transducers. ISSN: 0924-4247 DOI: DOI: 10.1016/j.sna.2006.04.054.
17. *Printed thick-film thermocouple sensors.* **Duby, S., Ramsey, B. J. and Harrison, D. J.** 6, 2005, Electronics Letters, Vol. 41, pp. 312-314. DOI: 10.1049/el:20057988.
18. *Thick-film thermoelectric microgenerators based on nickel-, silver- and PdAg-based compositions.* **Markowski, P., et al.** 2007. Proc. th Int Electronics Technology Spring Seminar. pp. 223-228. DOI: 10.1109/ISSE.2007.4432852.
19. *Thick film thermoelectric energy harvesting systems for biomedical applications.* **Koplów, M., et al.** 2008. Proc. 5th Int. Summer School and Symp. Medical Devices and Biosensors ISSS-MDBS 2008. pp. 322-325. DOI: 10.1109/ISSMDBS.2008.4575084.
20. *Optimization and fabrication of thick flexible polymer based micro thermoelectric generator.* **Glatz, Wulf, Muntwyler, Simon and Hierold, Christofer.** 1, 2006, Sensors and Actuators A: Physical, Vol. 132, pp. 337-345. The 19th European Conference on Solid-State Transducers. ISSN: 0924-4247 DOI: DOI: 10.1016/j.sna.2006.04.024.
21. **Willfahrt, Andreas and Steiner, Erich.** *Model for Calculation of Design and Electrical Parameters of Thermoelectric Generators.* 2012. unpublished.

22. *Planar and three-dimensional thick-film thermoelectric microgenerators*. **Markowski, Piotr and Dzedzic, Andrzej**. 6, 2008, *Microelectronics Reliability*, Vol. 48, pp. 890-896. Thermal, Mechanical and Multi-physics Simulation and Experiments in Micro-electronics and Micro-systems (EuroSimE 2007). ISSN: 0026-2714 DOI: DOI: 10.1016/j.microrel.2008.03.008.
23. *Optimization of thermoelectric properties of type-VIII clathrate Ba8Ga16Sn30 by carrier tuning*. **Saiga, Y., et al.** 1, 2010, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 507, pp. 1-5. ISSN: 0925-8388 DOI: 10.1016/j.jallcom.2010.07.121.
24. **Nolas, George S. ; Sharp, Jeffrey ; Goldsmid Hiroshi J.** *Thermoelectrics : basic principles and new materials developments*. Berlin : Springer, 2001. In Unibib Stuttgart. ISBN: 3-540-41245-X.
25. **Stöcker, Horst.** *Taschenbuch der Physik : Formeln, Tabellen, Übersichten*. Thun : Deutsch, 1994. pp. --.
26. *Screen printing into cavities of a thick insulating layer as a part of a fully printed thermoelectric generator*. **Willfahrt, Andreas, Witte, Jochen and Hübner, Gunter**. Norrköping : International Circle of Educational Institutes for Graphic Arts Technology and Management, 2011. Proceedings of the 43rd conference of the International Circle of Educational Institutes for Graphic Arts Technology and Management. pp. 63-71.
27. *Optimization of the thermoelectric figure of merit in the conducting polymer poly(3,4-ethylenedioxythiophene)*. **Bubnova, O., Khan Z.U. Malti A. Braun S. Fahlman M. Berggren M. Crispin X.** 2011, *Nature Materials*, Vol. 10, pp. 429-433.
28. *Organic thermogenerators for energy autarkic systems on flexible substrates*. **Wüsten, Jens and Potje-Kamloth, Karin**. 13, 2008, *Journal of Physics D: Applied Physics*, Vol. 41, p. 135113.
29. *Anisotropic thermoelectric power of TTF-TCNQ*. **Kwak, J.F., et al.** 6, 1975, *Solid State Communications*, Vol. 16, pp. 729-732. ISSN: 0038-1098 DOI: 10.1016/0038-1098(75)90062-9.
30. **Heraeus.** Datenblatt Clevios S V3. [Online] [Cited: 10 23, 2012.] [http://clevios.com/media/webmedia\\_local/media/datenblaetter/81076834\\_Clevios\\_S\\_V3\\_20101222.pdf](http://clevios.com/media/webmedia_local/media/datenblaetter/81076834_Clevios_S_V3_20101222.pdf).
31. *Screen printed thermoelectric generator in a five layers vertical setup*. **Willfahrt, Andreas, et al.** s.l. : OE-A, 2011. Proceedings of Large-Area, Organic and Polymer Electronics Convention 2011 (LOPE-C 11). pp. 196-200.
32. **Horn, P.** *Ausgestaltung der Isolatorschicht eines gedruckten thermoelektrischen Generators im Siebdruck unter Berücksichtigung unterschiedlicher Gewebearten, sowie die Erhöhung der Schichtdicke durch den mehrfachen Übereinanderdruck von funktionellen Schichten*. Hochschule der Medien Stuttgart. 2011. Tech. rep.
33. **Toniutti, Florian.** *Untersuchung zur Abhängigkeit der Schichtdicke von Schenkelabstand und Schenkelöffnung in einer Isolatorschicht eines gedruckten Thermoelektrischen Generators*. Stuttgart : Hochschule der Medien Stutt, 2011. Bachelorthesis.
34. **Willfahrt, Andreas, Stephens, John and Hübner, Gunter.** Optimising Stencil Thickness and Ink Film Deposit. *The International Circle of Educational Institutes for Graphic Arts, Technology and Management*. 4 2011, pp. 6-17.
35. *Fundamentals of Screens for Electronics Screen Printing*. **Hobby, A.** 4, 1990, *Circuit World*, Vol. 16, pp. 16-28.
36. **Creative Materials.** Fast Curing Nickel Conductive Ink . [Online] [Cited: 08 27, 2012.] [http://server.creativematerials.com/datasheets/DS\\_116\\_25.pdf](http://server.creativematerials.com/datasheets/DS_116_25.pdf).
37. *Thermoelectric Properties of Organic Charge-Transfer Compounds*. **Itahara, H., Maesato M. Asahi R. Yamochi H. Saito G.** 7, 2009, *Journal of Electronic Materials*, Vol. 38, pp. 1171-1175.
38. **Salameh, B.** *Electron Spin Resonance Investigations of Organic Spin Chains and Two-Dimensional Organic Conductors*. Stuttgart University. 2005. Ph.D. dissertation.
39. *Promising Thermoelectric Properties of Commercial PEDOT:PSS Materials and Their Bi2Te3 Powder Composites*. **Zhang, B., et al.** 11, 2010, *ACS Applied Materials & Interfaces*, Vol. 2, pp. 3170-3178. DOI: 10.1021/am100654p.

40. *Thermoelectric Performance of Poly(3,4-Ethylenedioxy-thiophene)/Poly(Styrenesulfonate) Pellets and Films.* **Liu, Congcong, et al.** s.l. : Springer Boston, 2011, Journal of Electronic Materials, Vol. 40, pp. 648-651. 10.1007/s11664-010-1494-8. ISSN: 0361-5235.
41. **Osswald, T. and Hernández-Ortiz, J.P.** *Polymer Processing: Modeling and Simulation.* Munich : Hanser, 2006.
42. **Crawford, R. J.** *Plastics Engineering.* Oxford : Butterworth-Heinemann, 1998.
43. **Algaer, E.** *Thermal Conductivity of Polymer Materials Reverse Nonequilibrium Molecular Dynamics Simulations.* Technische Universität Darmstadt. 2010. Ph.D. dissertation.
44. **Moser, Christian.** *Drucken elektronischer Komponenten im Siebdruckverfahren.* Hochschule der Medien Stuttgart. 2011. Tech. rep.
45. *New Physical Model for Thermoelectric Generators.* **Freunek, Michael, et al.** s.l. : Springer US, 2009, Journal of Electronic Materials, Vol. 38, pp. 1214-1220. ISSN: 0361-5235 DOI: 10.1007/s11664-009-0665-y.
46. **Freunek, M.** *Untersuchung der Thermoelektrik zur Energieversorgung autarker Systeme.* Freiburg University. 2010. Ph.D. dissertation.
47. **Caltech\University.** Brief History of Thermoelectrics. *Brief History of Thermoelectrics.*
48. *Printed and Electrochemically Gated, High-Mobility, Inorganic Oxide Nanoparticle FETs and Their Suitability for High-Frequency Applications.* **Dasgupta, Subho, et al.** s.l. : WILEY-VCH Verlag, 2012, Advanced Functional Materials, pp. n/a--n/a. ISSN: 1616-3028 DOI: 10.1002/adfm.201200951.
49. **Sefar.** *Siebdruckhandbuch.* Thal : s.n., 2011.
50. **Dynamesh Inc.** Chromaline - Versatile capillary films from an industry leader. [Online] [Cited: 10 29, 2012.] <http://www.dynamesh.com/products/emulsion/chromaline-capillary-film>.